

Формирование мелкодисперсного термоэлектрика $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при электроимпульсном плазменном спекании

© М.В. Дорохин,¹ М.С. Болдин,¹ Е.А. Ускова,¹ А.В. Боряков,² П.Б. Демина,¹ И.В. Ерофеева,^{1,¶} А.В. Здоровейщев,¹ В.Е. Котомина,¹ Ю.М. Кузнецов,¹ Е.А. Ланцев,¹ А.А. Попов,¹ В.Н. Трушин¹

¹ Научно-исследовательский физико-технический институт Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

¶ e-mail: irfeya@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 мая 2021 г.

В окончательной редакции 5 августа 2021 г.

Принято к публикации 6 августа 2021 г.

Проведено исследование кинетики диффузионных процессов, происходящих при формировании наноструктур поликристаллического $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.20, 0.35$) методом электроимпульсного плазменного спекания в интервале температур 20–1200°C. На основе комплексного исследования микроструктуры и фазового состава образцов с размерами частиц от 150 nm до 100 μm совместно с анализом экспериментальных карт спекания изучен механизм формирования твердого раствора Si–Ge. Показано, что при выбранных режимах спекания размер зерен сформированного SiGe соответствует размеру частиц исходного порошка.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, SiGe, термоэлектрические характеристики, термоэлектрическая эффективность ZT.

DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51763.152-21

Введение

В последние два десятилетия большое внимание уделяется созданию и изучению наноструктурированных и мелкодисперсных термоэлектрических материалов [1–8]. Особое место среди них занимают соединения на основе кремния и германия — $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [1,4–7]. Они уникальны тем, что Si и Ge, неограниченно растворяясь друг в друге, образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения с плавно изменяющейся шириной запрещенной зоны и подчиняющейся закону Вегарда постоянной решетки [9]. По сравнению с термоэлектриками из керамических соединений [2,8] полупроводниковый SiGe обладает рядом преимуществ: высокой механической прочностью, радиационной и высокотемпературной устойчивостью, малой летучестью, отсутствием токсичности и наличием хорошо отработанных, достаточно простых методов получения. Кроме этого, в научном сообществе существует высокий уровень понимания электронных свойств в объемном $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Нанополукристаллический термоэлектрик $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, как правило, готовится либо из порошков, либо методом горячего прессования [3,4], либо методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [5–8]. Однако, в известных публикациях в основном проводится изучение термоэлектрических свойств уже готовых наноструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а сам процесс формирования материала при спекании детально не рассматривается. К тому же широко распространено изготовление нанополукристаллического Si–Ge из порошка, полученного размолом предварительно сформированного материала

SiGe [4,10], поэтому исследование механизма формирования нано- и мелкодисперсного твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ непосредственно в процессе спекания смеси порошков Si и Ge является, на наш взгляд, актуальным. Примененный в настоящей работе метод ЭИПС обладает уникальными возможностями использования широких диапазонов температуры, прикладываемого давления и продолжительности спекания для управляемого синтеза различных полукристаллических мелкозернистых материалов [11]. В последнее время ЭИПС занимает значимое место в технологиях получения термоэлектриков из новых материалов.

Для проведения исследования использовались образцы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием германия в 20 и 35 at.%. Выбор таких составов связан с решением задачи улучшения термоэлектрических характеристик $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, в частности, уменьшения коэффициента теплопроводности и повышения основного характеризующего параметра для термоэлектриков — безразмерного коэффициента термоэлектрической добротности ZT. Значение $x = 0.35$ является более предпочтительным для использования, так как позволяет снизить требования к точности задания состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: отклонение в содержании Ge в любую сторону на величину до 2 at.% не приводит к существенному изменению значений параметров, входящих в ZT [12]. Оба состава — $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ — характеризуются достаточно низким коэффициентом теплопроводности ($\sim 20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) [12]. Подчеркнем, что тенденцией последних лет является все более частое отклонение от „классического“ состава $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ для

термоэлектриков, причем как в сторону увеличения Ge, так и в сторону его уменьшения. В частности, можно отметить работу [13], в которой исследовался наноструктурированный кремний, который характеризовался сопоставимыми с $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ значениями коэффициента теплопроводности.

Проведенное комплексное исследование механизма формирования мелкодисперсного $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ включало подробное изучение экспериментальных карт спекания, записывающихся автоматически в режиме реального времени (t) в течение электроимпульсного плазменного спекания, в сопоставлении с данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского микроанализа (РМА) поверхности и рентгенофазового анализа (РФА) спеченных образцов. Карты спекания содержат происходящие изменения значений тока, пропускаемого через графитовую пресс-форму, напряжения между электродами, внешнего давления (нагрузки пресса), температуры нагрева (T), уровня вакуума, уплотнения (усадки) порошка (L) и скорости усадки (S) — первой производной от усадки по времени. Об эффективности спекания свидетельствует величина усадки порошка — изменение высоты материала, размещенного в пресс-форме, под воздействием усилия сжатия и разогрева. Основными параметрами, влияющими на уплотнение порошка и синтез твердого раствора, являются температура и продолжительность процесса, поэтому в работе рассматривались зависимости T , L и S от времени при различных режимах спекания—синтеза $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Особое внимание уделялось также условиям приготовления порошка.

1. Методика эксперимента

Синтез $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводился спеканием смеси крупнозернистых или мелкодисперсных порошков Si и Ge на установке ЭИПС DR. SINTER model SPS-625 System в вакууме 6 Па под приложенным давлением пресса 70 ± 5 МПа в интервале температур от комнатной до 1200°C . Принцип работы установки подробно описан в [14]. Температура нагрева контролировалась по измерениям температуры внешней поверхности пресс-формы оптическим пирометром Chino IR—AHS2, в соответствии с конструкцией установки начиная с $T_{\text{pir}} = 570^\circ\text{C}$. После достижения 570°C (включение пирометра) скорость нагрева для всех образцов составляет $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (скорость контролировалась по показаниям пирометра). До включения пирометра скорость нагрева не контролируется, длительность начального нагрева у разных образцов может быть разной. Давление пресса поддерживалось постоянным в течение всего процесса спекания до окончания разогрева.

Значения температуры в области спекания (T_{sin}) контролировали с помощью термпары K -типа в рамках тестовых опытов. По методикам [14,15] при обработке данных проводился пересчет показаний пирометра на

температуру внутри пресс-формы по эмпирической формуле

$$T_{\text{sin}} = 1.215 \cdot T_{\text{pir}} - 73 \text{ К.} \quad (1)$$

Далее за температуру процесса спекания принимаются пересчитанные из показаний пирометра значения T_{sin} .

Усадка материала измерялась прецизионным dilatометром, входящим в состав установки, с точностью $\pm 4 \mu\text{m}$, при этом учитывалось расширение самой пресс-формы при нагреве. Отметим, что величина усадки зависит от массы спекаемого порошка. В силу того что масса порошка для различных образцов отличалась, для корректного сопоставления между образцами величина усадки рассчитывалась с учетом поправочного коэффициента

$$L = L_d \cdot \mu, \quad (2)$$

где L_d — показания усадки по dilatометру, $\mu = m_0/m$, m — масса порошка, а m_0 — нормировочный коэффициент — масса порошка № 4, которая составляла 15 г. Здесь учитывалось, что усадка порошка пропорциональна его массе.

Микроструктура, морфология полированной поверхности образцов и размеры зерен изучались на растворяемом электронном микроскопе высокого разрешения Jeol JSM с использованием приставки X-Max^N 20 (Oxford Instruments) в режимах SED (вторичные, низкоэнергетичные электроны) или BED (отраженные, обратнорассеянные электроны). Состав рассчитывался методом фундаментальных параметров, реализованным на базе программного обеспечения системы микроанализа. При определении состава использовались линии Si K_{α} , Ge K_{α} , Ge L_{α} .

Смесь порошков в заданных соотношениях готовилась размолотом крошки монокристаллов Si и Ge. При получении порошков с размером зерна 50–100 μm размол проводился на вибромельнице FRITSCHE Analysette 3 Pro. Для получения 5–10 μm , а также мелкодисперсных порошков после предварительного сухого помола крошки мельницей FRITSCHE Analysette 3 Pro крупнозернистый порошок подвергался основному „мокрому“ размолу в этиловом спирте и атмосфере инертного газа Ar в планетарной мельнице FRITSCHE Pulverisette 6 мелющими шарами в стакане из стабилизированного диоксида циркония. Согласно данным рентгенофазового анализа, исходные порошки во всех случаях представляли собой смесь Ge и Si с размером частиц, зависящим от условий размолы. Высушенный порошок также в атмосфере аргона перегружался в графитовую пресс-форму, которая затем размещалась в установке для спекания. Для каждого используемого значения x было приготовлено несколько серий образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, которые отличались размером зерна порошка и условиями спекания, а именно общей длительностью процесса спекания 700–900 с и конечной температурой спекания 800–1190 $^\circ\text{C}$. Варьировались время (1, 6 h) и скорость (150 и/или 250 rpm) размолы порошка, в ряде случаев применялся дополнительный размол в течение часа со скоростью 450 rpm. Режимы

Параметры полученных методом ЭИПС структур: номинальный состав, условия размолла, средний размер частиц исходного порошка (a_p), плотность спеченных образцов ρ/ρ_0 , максимальная температура спекания (T_{sin}), измеренное значение коэффициента термоэлектрической добротности (ZT)

№ образца	Номинальный состав	Условия размолла	$a_p, \mu m$	ρ/ρ_0	$T_{sin}, ^\circ C$	ZT (при $T = 490^\circ C$)
1	$Si_{0.8}Ge_{0.2}$	Вибромельница	50–100	0.81	1190	0.08
2	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница	50–100	0.94	1190	0.07
3	$Si_{0.8}Ge_{0.2}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 1 h	5–10	0.82	1105	0.136
4	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	~ 0.5	0.97	1190	0.01
5	$Si_{0.8}Ge_{0.2}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	~ 0.5	0.95	1170	—
6	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	0.5	0.97	1190	0.54
7	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	0.5	0.68	825	—
8	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	0.5	0.88	1020	—
9	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	0.5	0.92	1140	—
10	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h	0.5	0.95	1170	—
11	$Si_{0.65}Ge_{0.35}$	Вибромельница + шаровая мельница 250 rpm, 6 h +450 rpm, 1 h	0.15–0.25	0.98	1190	0.63

Примечание. ρ_0 — значение плотности монокристаллического $Si_{1-x}Ge_x$ с заданным составом, рассчитанное по данным работы [16]. Плотность измерялась методом гидростатического взвешивания.

размолла влияют на средний размер частиц порошка. Последний оценивался по электронно-микроскопическим изображениям: значение среднего размера вычислялось путем усреднения по измерениям размеров 200 частиц. Перечень исследованных структур представлен в таблице. Образцы № 6–10 изготовлены спеканием порошка одного размолла, но с варьированием максимальной температуры спекания. Данный эксперимент был выполнен с целью исследования структуры образцов на различных стадиях спекания.

Коэффициент термоэлектрической добротности ZT определяется по формуле [17]:

$$ZT = \alpha^2 / \rho \lambda \cdot T, \quad (3)$$

где α — коэффициент Зеебека, ρ — удельное сопротивление, λ — коэффициент теплопроводности, T — средняя температура.

Коэффициент Зеебека измерялся путем создания контролируемого градиента температур вдоль структуры.

Образец укладывается на два графитовых столика, нагрев которых контролируется температурными регуляторами. Измерения термо-эдс происходит с помощью термопар, закрепленных на противоположных гранях структуры. Термопары позволяют дополнительно фиксировать температуры на гранях. Удельное сопротивление рассчитывалось с учетом геометрических размеров образца по результатам измерения электросопротивления. Сопротивление измерялось по стандартной четырехконтактной схеме с использованием калибратора-мультиметра Keithley-2400.

Коэффициент теплопроводности измерялся методом стационарного теплового потока. Принцип метода заключается в сравнении распределения теплового потока на исследуемой структуре и на эталонных образцах. В эксперименте в качестве эталонов использовались кварцевые стекла.

Измерения проводились в вакууме в интервале температур 50–500°С. Дополнительно с методиками измере-

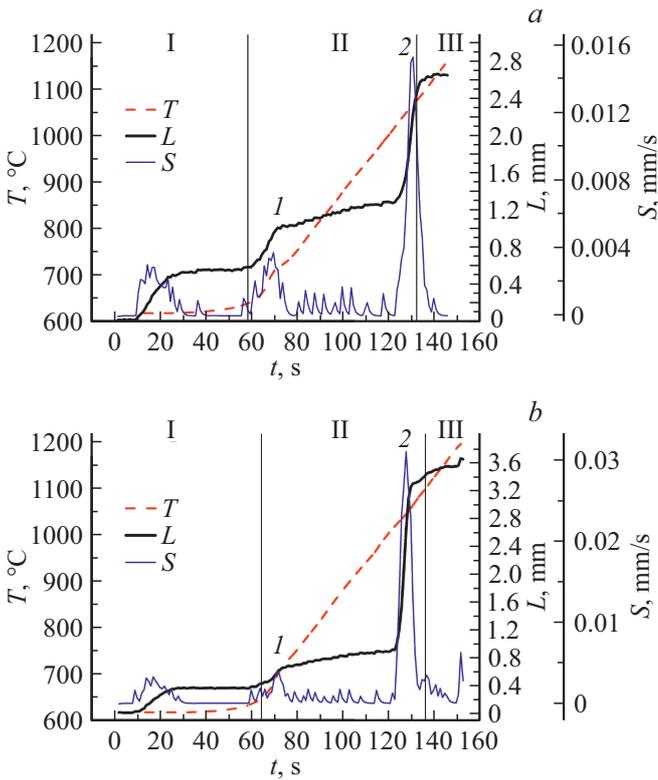


Рис. 1. Зависимости температуры, усадки и скорости усадки от времени в образцах с крупным размером зерна: а — № 1, б — №2 (см. таблицу).

ния термоэлектрических параметров можно ознакомиться в [5–7].

2. Результаты и их обсуждение

По записанным картам спекания построены графики зависимостей параметров процесса ЭИПС от времени. Зависимости $L(t)$, $S(t)$ и $T(t)$, типичные для каждого режима размола, изображены на рис. 1, 2. Кривые спекания образцов из крупнозернистого порошка с размером частиц $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ приведены на рис. 1. Для мелкозернистого порошка со средним размером частиц $0.15\text{--}1\ \mu\text{m}$ данные представлены на рис. 2. При рассмотрении рис. 1 и 2 видно, что при всех различиях кривые имеют общее свойство: зависимости $L(T)$ и $S(T)$ для всех структур по виду изменений условно можно разделить на три температурных интервала: I — от комнатной температуры до $600 \pm 30^\circ\text{C}$, II — от 630 до $\sim 950^\circ\text{C}$, III — от 950°C и выше, до конца процесса.

2.1. Интервал I — от комнатной температуры до 630°C

При низких температурах на зависимости $L(t)$ у всех образцов наблюдается участок незначительного изменения L , свидетельствующий о том, что усадка

происходит слабо. Низкая скорость усадки особенно заметна для образцов 1 и 2 (рис. 1), изготовленных из крупнозернистого порошка (см. таблицу).

Электронно-микроскопические снимки поверхности этих крупнозернистых образцов показывают слабое перемешивание Ge и Si даже после спекания при высоких температурах. В случае крупнозернистого образца 3 с

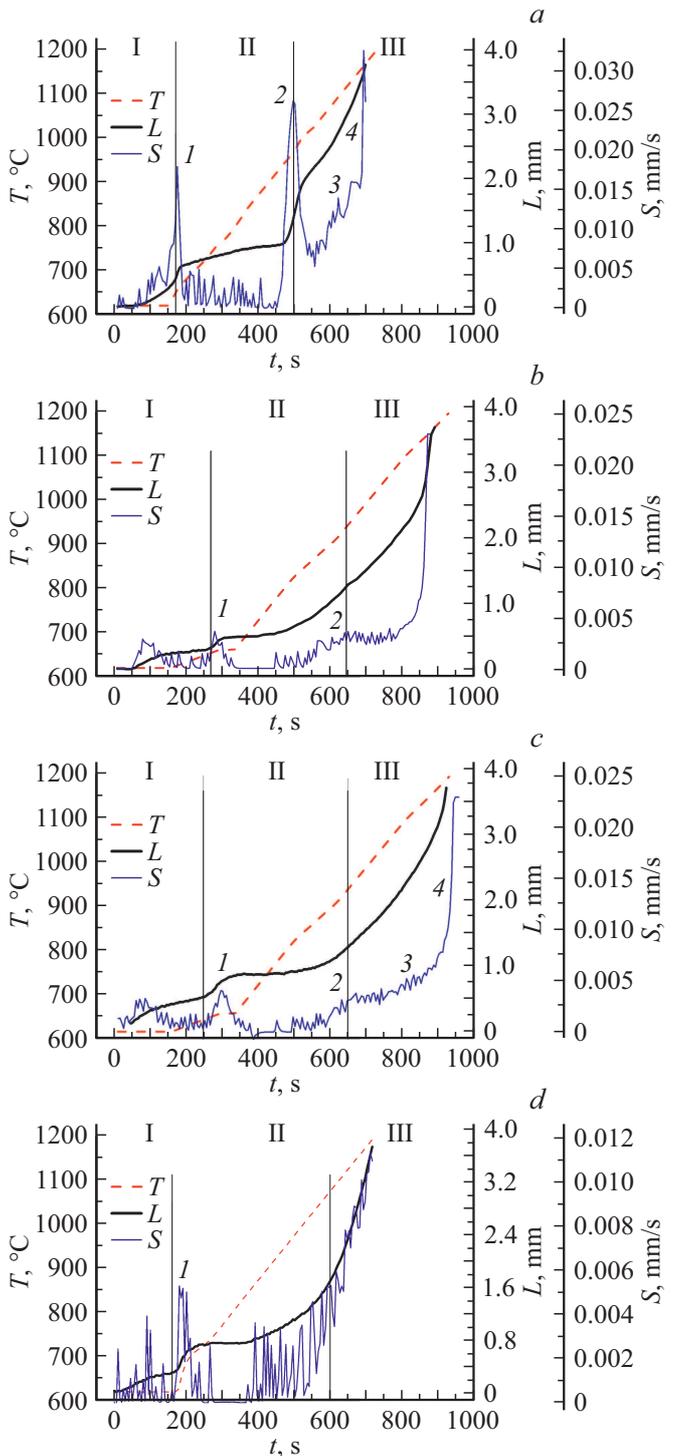


Рис. 2. Временные зависимости скорости усадки образцов: а — № 4, б — № 5, с — № 6, д — № 11 (см. таблицу).

размером частиц на порядок меньшим (см. таблицу) однородное перемешивание материала при спекании тоже не происходит. Однако, как следует из электронно-микроскопического снимка (рис. 3, *a*), наряду с припеканием одноименных частиц Si–Si (темные области) и Ge–Ge (светлые области) наблюдается взаимодействие разных частиц — кремния и германия (отдельные области темно-серого цвета). Необходимо отметить, что размер зерен остается таким же, как в исходном порошке, и видно большое количество пор (области черного цвета). Вместе с тем сформированный образец представляет собой цельный, механически прочный материал. Результаты СЭМ согласуются с рентгенограммами перечисленных образцов, на которых, как и в случае исходного порошка (рис. 4, *a*), присутствуют только отдельные линии несвязанных Ge и Si.

Таким образом, малую усадку (~ 0.1 mm) в крупнозернистых образцах при низких температурах спекания можно объяснить слабым диффузионным перемешиванием частиц Ge и Si. Сформированные низкотемпературные образцы имеют сравнительно высокое удельное сопротивление (на уровне $10^3 \Omega \cdot m$ при комнатной температуре), что, по-видимому, связано с влиянием потенциальных барьеров на гетеропереходах Si/Ge на электронный транспорт. Вследствие высокого удельного сопротивления максимальная величина ZT для таких структур не превышает значений 10^{-2} – 10^{-3} (см. таблицу).

Максимум I на кривой S в точке окончания I интервала (рис. 1, 2) является приборной особенностью установки спекания — захватом обратной связи пирометром — и обусловлен изменением тока при выходе на значение $T_{pir} \approx 570^\circ C$ при включении пирометра (в контрольных опытах по измерению температуры с помощью термопары этот максимум отсутствует).

2.2. Интервал II — от 630 до 950°C

При температурах выше $T \approx 450^\circ C$ для Ge и $\approx 600^\circ C$ для Si любое приложенное давление создает пластическую деформацию [18], начинается дополнительное движение и размножение дислокаций, поэтому во втором температурном интервале уплотнение порошка может осуществляться одновременно и взаимно независимо как путем диффузии атомов, так и за счет пластической деформации. Наряду с диффузией атомов в объеме и ускоренной диффузией по границам зерен, происходит зернограничное проскальзывание частиц Ge и Si [19,20]. В целом эти факторы приводят к ускорению L по сравнению с усадкой в интервале I (рис. 1 и 2).

Согласно нашим теоретическим результатам и результатам модельного эксперимента по электроимпульсному спеканию пластин монокристаллических Ge и Si [21], твердофазная взаимная диффузия атомов в диффузионной зоне в интервале $T = 620$ – $900^\circ C$ имеет ускоренный характер с энергиями активации $E_a = 0.33$ eV для Ge и $E_a = 0.25$ eV для Si. Это на порядок меньше значений

E_a объемной диффузии атомов в монокристалле в обычных условиях [22], но удовлетворительно согласуется с параметрами миграции вакансий в Ge и Si [22], что важно, если принять во внимание вакансионный механизм взаимной диффузии элементов. Глубина проникновения атомов Si в германий оказывается по результатам [21] в несколько раз большей, чем для атомов Ge в кремний. Перенеся эти данные на порошковый материал, можно заключить, что диффузия атомов кремния и германия в области контакта также должна иметь ускоренный характер и во II интервале спекания привести к образованию твердого раствора. Действительно, после спекания при $T_{sin} = 825^\circ C$ в отдельных локальных областях мелкодисперсного образца (№ 7, см. таблицу) обнаружен сформировавшийся твердофазный $Si_{1-x}Ge_x$ с содержанием Ge по данным РМА от 15 до 80 at.%. На электронно-микроскопическом снимке этого образца (рис. 3, *b*) видно, что многие мелкие частицы „припеклись“ к более крупным и образуют конгломераты, состоящие из 10 частиц и более (выделено в рамку, рис. 3, *b*). Они имеют разную в основном вытянутую многоугольную форму и большой разброс по размерам — от 10–100 nm до нескольких микрометров. Большая разница в размерах наночастиц обуславливает, очевидно, неравномерность фронта диффузии, приводящую к обнаруженному большому разбросу в составе SiGe. Вследствие малой объемной доли твердого раствора в спеченном материале дифрактограмма рентгеноструктурного анализа по-прежнему представляет собой только линии Si и Ge (рис. 4, *b*).

На заключительном этапе II интервала при температурах, приближающихся к $T \approx 930$ – $950^\circ C$, на кривых скорости усадки появляется максимум (рис. 1 и 2, особенность 2). Положение максимума хорошо соответствует температуре плавления германия $T_{mel} = 938^\circ C$ [9], и это позволяет связать его наличие с плавлением не связанного в твердый раствор германия. При плавлении происходит скачкообразное уменьшение удельного объема Ge — фазовый переход I рода, — что проявляется в резком увеличении усадки $L(t)$ (рис. 1, *a, b* и 2, *a*). Далее спекание происходит с участием жидкой фазы.

Важно отметить, что наличие, а также величина максимума $S(t)$ вблизи температуры плавления Ge определяются размером частиц порошка. Особенно сильные максимумы (особенность 2) характерны для образцов с крупным размером частиц (рис. 1). Это, очевидно, обусловлено сравнительно небольшим, как показано выше, взаимодействием Ge и Si в этих образцах при низких температурах, вследствие чего значительная часть германия оказывается не связанной с кремнием в твердый раствор.

Значительное уменьшение размеров частиц (< 250 nm, образец № 11, см. таблицу) изменяет условия перемешивания Ge и Si в процессе спекания. В этом случае большинство частиц Ge и Si растворено друг в друге, поэтому величина характерного пика 2 на

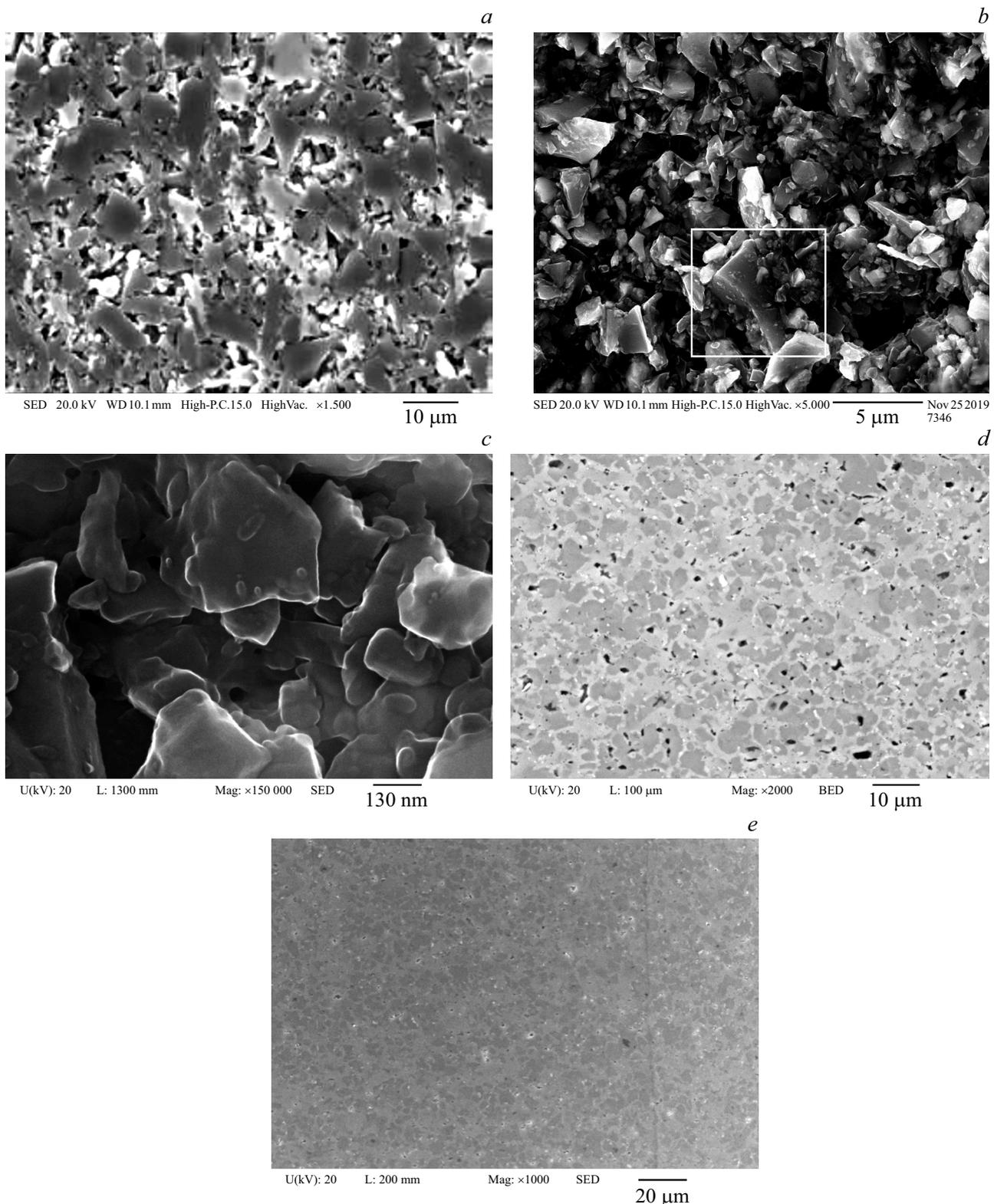


Рис. 3. Микроскопическое изображение поверхности образца после спекания, полученное в режимах SED и BED: *a* — № 6, *b* — № 7; *c* — № 9, *d* — № 10; *e* — № 11 (см. таблицу). *d* — светло-серые области — $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$, темно-серые — $\text{Si}_{0.89}\text{Ge}_{0.11}$, черные — поры; *e* — светло-серые области — $\text{Si}_{0.64}\text{Ge}_{0.36}$, темно-серые — $\text{Si}_{0.74}\text{Ge}_{0.26}$.

кривой $S(t)$ на границе II и III интервалов существенно уменьшается (рис. 2, *d*).

Большой относительно образца № 11 средний размер (~ 500 nm) частиц порошка представляет, по-видимому,

„пограничную“ ситуацию, при которой появление максимума на $S(t)$ определяется долей нерастворенного Ge: при достаточно высокой доле он наблюдается (рис. 2, *a*), а при сравнительно низкой — отсутствует (рис. 2, *b, c*). Для таких структур наличие максимума 2 зависит не только от флуктуации размеров частиц, но и главным образом от режима разогрева. Например, различие между образцами № 4 и № 6 при прочих равных условиях (см. таблицу) заключается в совокупной длительности спекания в I и II интервалах (рис. 2, *a* и *c* для образцов № 4 и № 6 соответственно). При быстром, особенно в I интервале, разогреве (450 s для образца № 4) меньшее число частиц германия может успеть установить диффузионный контакт с Si, и плавление Ge происходит более интенсивно (рис. 2, *a*). При длительном начальном разогреве (650 s для образца № 6) на зависимостях $S(t)$ особенность 2 сглажена (рис. 2, *c*), что свидетельствует о малом содержании свободного Ge. Изложенные выше соображения согласуются с результатами спекания образца № 5, отличавшегося составом (см. таблицу), но имевшего такие же размеры частиц и спекавшегося также в течение 650 s (до окончания II интервала). Для этого образца максимум 2 на зависимости $S(t)$ также отсутствует (рис. 2, *b*).

При измерениях термоэлектрических параметров $Si_{1-x}Ge_x$ было установлено [7], что лучшие значения они имеют при большой длительности I и II периодов с диффузионным перемешиванием Si и Ge. Таким образом, при одинаковых размерах частиц продолжительность начальных периодов спекания играет важную роль в процессе твердофазного формирования термоэлектрика SiGe.

2.3. Интервал III — от 950°С и выше

В III интервале наблюдается повышенное возрастание усадки, что соответствует спеканию с участием жидкой фазы расплавленного Ge и образующегося твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$. Состав и состояние последнего определяются температурой перехода Si через кривую солидуса фазовой диаграммы Ge—Si [9].

В присутствии жидкой фазы, с одной стороны, облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга, что позволяет создавать новые контактные поверхности Si и Ge. С другой стороны, существенно увеличивается скорость само- и гетеродиффузии атомов. Оба фактора ускоряют образование твердого раствора [23,24] и с повышением температуры развивают процесс усадки материала (рис. 2, интервал III).

При спекании до максимальной температуры 1020°С (образец № 8), примерно равной 0.85 от температуры плавления (T_{mel}) $Si_{0.65}Ge_{0.35}$, германий полностью расходуется на формирование твердого раствора, что подтверждается отсутствием на рентгенограммах отдельных линий, связанных с Ge; кроме того, на рентгенограмме впервые появляется линия твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$

(рис. 4, *c*). Линии, относящиеся к Si, по-прежнему фиксируются, но их интенсивность по мере повышения максимальной температуры спекания уменьшается, а линии SiGe сдвигаются в сторону увеличения содержания кремния (рис. 4, *d, e*). При $T_{sin} = 1190^\circ\text{C}$ интенсивность линий кремния находится на пороге обнаружения (рис. 4, *f*): материал как результат взаимной диффузии представляет собой целиком твердый раствор.

Полученные результаты РФА хорошо согласуются с электронно-микроскопическими снимками: в высокотемпературных образцах с $T_{sin} = 1140\text{--}1170^\circ\text{C}$ зерна $Si_{1-x}Ge_x$ имеют сложную форму со „сглаженными“ углами (рис. 3, *c*), что свидетельствует о большем, чем во II интервале, диффузионном взаимодействии зерен твердого раствора между собой и с частицами кремния и о наличии в момент спекания жидкой фазы $Si_{1-x}Ge_x$ (рис. 3, *d*).

Температура 1140°С находится вблизи значения $0.85T_{mel}$ кремния, при котором формирование структуры спекаемого материала завершается [19]. В образце № 9, спеченном до $T_{sin} = 1140^\circ\text{C}$, обнаружено формирование двух составов твердого раствора: образовавшийся $Si_{1-x}Ge_x$ имеет по данным РМА фазы с $x = 0.40 \pm 0.01$ и 0.18 ± 0.01 . После спекания до 1190°С обнаружено, что материал (образец № 6) состоит из дискретных фаз $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ и $Si_{0.74}Ge_{0.26}$ (рис. 3, *e*). Анализ тонкой структуры линии РФА этого образца показал, что ее можно представить в виде суммы двух составляющих, соответствующих SiGe с несколько различающимися составами. При этом фазы с „промежуточными“ x отсутствуют. Это соответствует диаграмме состояния системы Ge—Si для случая неравновесного, как в нашем эксперименте, остывания материала после спекания.

Можно предположить, что образование твердого раствора SiGe двух дискретных составов является характерным свойством материала, сформированного методом ЭИПС из мелкодисперсного порошка. Высокая максимальная температура спекания обуславливает пребывание твердых растворов при спекании в двух фазовых состояниях — жидком и твердом. Например, при температуре 1190°С материал состава $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ с $T_{sin} = 1180^\circ\text{C}$ находится в жидком состоянии, а материал $Si_{0.74}Ge_{0.26}$ с $T_{mel} = 1237^\circ\text{C}$ — в твердом.

Представленное предположение подтверждается тем, что при температуре выше $T = 1140^\circ\text{C}$ в ряде случаев теряется механическая устойчивость системы и начинается дополнительное резкое изменение линейных размеров образца, вызванное в том числе частичным выдавливанием спекаемого материала из пресс-формы; в этом интервале наблюдается наибольшее изменение величины L за все время спекания.

Повышение предельной температуры спекания приводит одновременно к дальнейшему уменьшению количества пор (ср. рис. 3, *d* и *e*) и очень быстрой усадке (рис. 2, участок 4). Высокотемпературные образцы имеют достаточно большую относительную плотность (~ 0.97) и хорошие термоэлектрические параметры: коэффициент

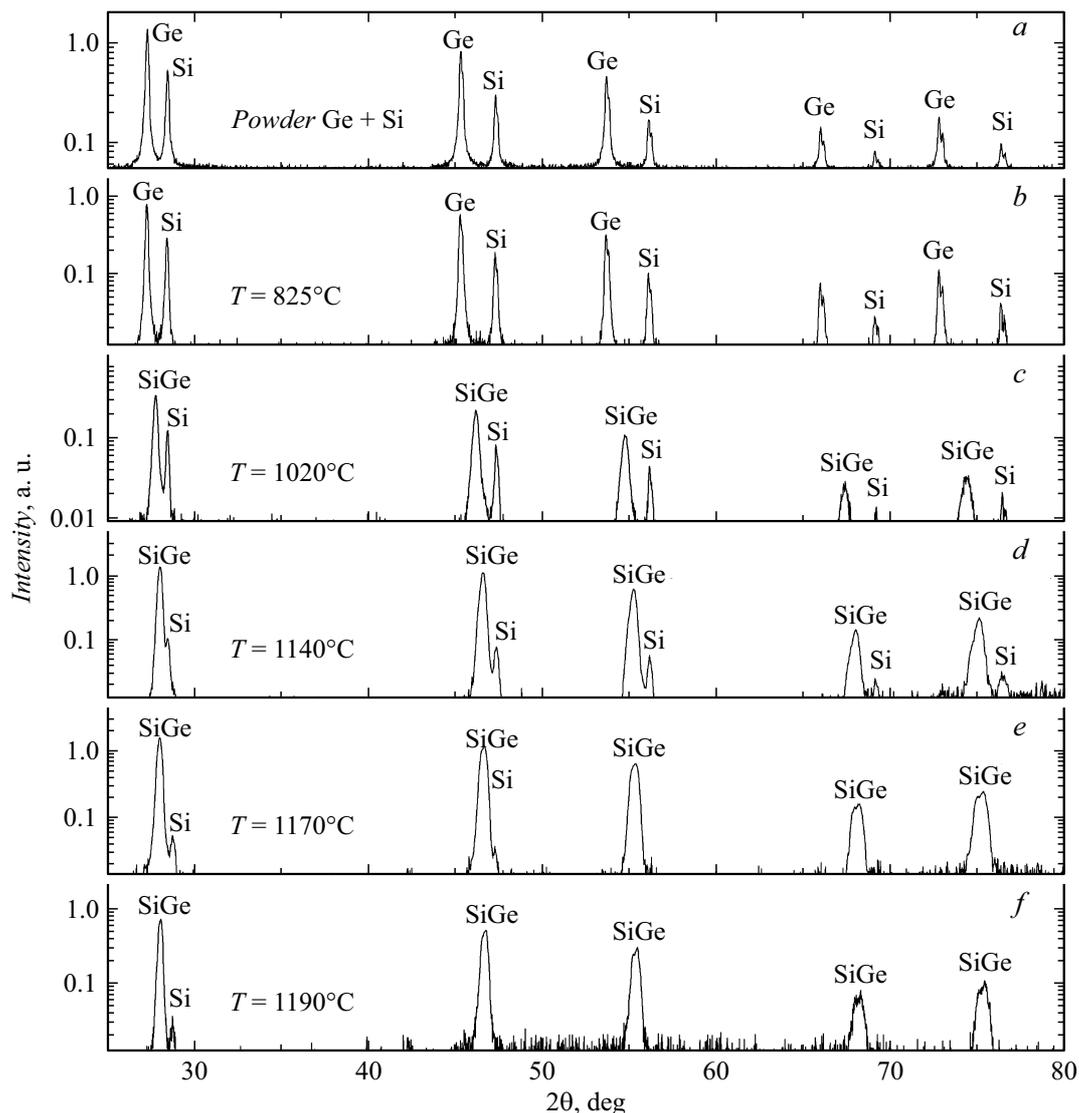


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции структур Si–Ge, сформированных при различных значениях максимальной температуры спекания: *a* — исходный порошок после размолла перед спеканием, *b–f* — образцы № 7–11 (см. таблицу).

Зеебека $\approx 490 \mu\text{V/K}$, проводимость $\approx 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, коэффициент теплопроводности $\approx 2.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, максимальное полученное значение ZT составляет 0.63 (при температуре измерения 490°C) [7].

Заключение

Таким образом, в результате проведенного комплексного анализа кинетики уплотнения смеси порошков Si–Ge в процессе электроимпульсного плазменного спекания и данных рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии спеченных образцов рассмотрен механизм формирования нано- и мелкодисперсного твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. В основу механизма положено явление взаимной диффузии атомов кремния и

германия, проходящей в зависимости от температурного интервала спекания в твердой или жидкой фазах.

Установлено, что структура и фазовый состав сформированного $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ связаны с равномерностью перемешивания компонентов в процессе спекания, которая, в свою очередь, зависит от дисперсности порошка, максимальной температуры спекания и общей длительности процесса. Подобное подробное исследование процессов, происходящих при ЭИПС полупроводниковых материалов, проведено впервые.

Благодарности

Авторы выражают благодарности проф., д.ф.-м.н. В.Н. Чувильдееву и с.н.с., д.ф.-м.н. А.В. Нохрину за полезное обсуждение результатов.

Финансирование работы

Работа проводилась при поддержке фонда РФФИ (проекты 20-38-70063 и 20-32-90032-Аспиранты).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Bo Yu, M. Zebajadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren. *Nano Lett.*, **12**, 2077 (2012).
- [2] Л.П. Булат, Л.В. Бочков, И.А. Нефедова, Р. Ахыска. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, **4** (92), 48 (2014).
- [3] N. Mingo, D. Hauser, N.P. Kobayashi M. Plissonnier, A. Shakouri. *Nano Lett.*, **9**, 11 (2009).
- [4] Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга, А.Н. Кириченко, С.А. Тарелкин, В.В. Аксененков, Е.В. Татьяна, В.Д. Бланк. *ФТТ*, **57** (3), 590 (2015).
- [5] И.В. Ерофеева, М.В. Дорохин, А.В. Здоровейщев, Ю.М. Кузнецов, А.А. Попов, Е.А. Ланцев, А.В. Боряков, В.Е. Котомина. *ФТП*, **52** (12), 1455 (2018).
- [6] М.В. Дорохин, П.Б. Демина, И.В. Ерофеева, А.В. Здоровейщев, Ю.М. Кузнецов, М.С. Болдин, А.А. Попов, Е.А. Ланцев, А.В. Боряков. *ФТП*, **53** (9), 1182 (2019).
- [7] М.В. Дорохин, П.Б. Демина, И.В. Ерофеева, А.В. Здоровейщев, Ю.М. Кузнецов, Е.А. Ускова, М.С. Болдин, Е.А. Ланцев, А.А. Попов, В.Н. Трушин. *Мат. XXIV Межд. симп. „Нанозфизика и нанозлектроника“* (Нижний Новгород, Россия, 2020), т. 2, с. 551.
- [8] В.А. Кульбачинский. *Российские нанотехнологии*, **14** (7–8), 30 (2019). DOI: 10.21517/1992-7223-2019-7-8-30-42.
- [9] М.Г. Кекуа, Э.В. Хуцишвили. *Твердые растворы полупроводниковой системы германий–кремний* (Мецниереба, Тбилиси, 1985).
- [10] J. Han, T. Jiang, J. Li, Y. Xiang. *Method for preparing SiGe thermoelectric*. CN 108258110 A (Китай, 2018).
- [11] M. Tokita. In *Handbook: Advanced Ceramics* (Academic Press, 2013), Chapter 11.2.3, p. 1149.
- [12] H. Stöhr, W. Klemm. *Anorgang. Algem. Chem.*, **241** (4), 305 (1939).
- [13] P.K. Gogna, J.P. Fleurial, S.K. Bux, R.B. Kaner, R.G. Blair, H. Lee, G. Chen, M.S. Dresselhaus. *J. Adv. Functional Mater.*, **19**, 2445 (2009).
- [14] М.С. Болдин. *Дис. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия* канд. физ.-мат. наук. (Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019).
- [15] В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Я.Г. Дятлова, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян. *Журн. неорган. химии*, **60**(8), 1088 (2015).
- [16] F. Schaffler, in *Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons, Inc., NY., 2001), p. 149.
- [17] C. Gayner, K.K. Kar. *Prog. Mat. Scienc*, **83**, 330 (2016).
- [18] Р.Г. Родес. *Несовершенства и активные центры в полупроводниках*, пер. с англ. п/ред. С.С. Горелика. (Металлургия, М., 1968).
- [19] Б.А. Калинин. *Физическое материаловедение*, под общей ред. Б.А. Калина. Том 4. Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев *Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование* (МИФИ, Москва, 2008).
- [20] Я.Е. Гегузин. *Физика спекания* (Наука, М., 1984).
- [21] Yu. Kuznetsov, M. Bastrakova, M. Dorokhin, I. Erofeeva, P. Demina, E. Uskova, A. Popov, A. Boryakov. *AIP Advances*, **10**, 065219 (2020) DOI:10.1063/5.0011740
- [22] H.N. Silvestri, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E.E. Haller. *Semicond. Sci. Tech.*, **21**, 758 (2006). <http://doi.org/10.1088/0268-1242/21/6/008>
- [23] В.А. Ивенсен. *Феноменология спекания и некоторые вопросы теории* (Металлургия, М., 1985).
- [24] W.J. Huppmann. In: Kuczynski G.C. (eds) *Sintering and Catalysis. Materials Science Research* (Springer, Boston, 1975), v. 10, p. 312.