

Применение метода Бриджмена для получения термоэлектрического кремния, легированного германием и фосфором

М. В. Дорохин, Ю. М. Кузнецов, П. Б. Демина, И. В. Ерофеева,
А. В. Здравейщев, М. В. Ведь, Д. А. Здравейщев, А. Ю. Завражнов,
И. Н. Некрылов, С. М. Пещерова, Р. В. Пресняков, Н. В. Сахаров

Исследованы слитки сильнолегированного кремния Si:P, выращенные методом направленной кристаллизации Бриджмена, с небольшой (до 5 ат. %) долей примеси германия. В диапазоне температур 50 – 800 °С измерены основные термоэлектрические параметры материала: коэффициент Зеебека, удельная электропроводность и коэффициент теплопроводности. По результатам измерений рассчитано значение коэффициента термоэлектрической добротности, определяющее величину КПД термоэлектрического преобразования. Исследование электрических свойств показывает, что фосфор из соединения SiP внедряется в решётку в качестве легирующей примеси и создаёт высокую концентрацию электронов проводимости. Химический анализ слитков показал наличие в них дополнительных фоновых примесей, концентрация и состав которых варьируются по объёму образца. Несмотря на наличие примесей, материал демонстрирует высокие термоэлектрические характеристики, а КПД находится на уровне лучших мировых результатов. Рассмотрен дальнейший потенциал для оптимизации термоэлектрических характеристик за счёт возможности формирования мелкозернистой поликристаллической структуры.

Ключевые слова: кремний, метод Бриджмена, термоэлектрические преобразователи энергии, легирование.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-9-26-35

Введение

Термоэлектрические материалы являются основой компактных автономных источников электрической энергии для работы в труднодоступных регионах, а также в условиях космоса. В основу работы термоэлектрического генератора положено преобразование тепловой энергии в электрическую вследствие возникновения эффекта Зеебека — появления разности потенциалов между концами материала, имеющими разную температуру. Термоэлектродгенераторы могут широко использоваться в технологических, химических и др. процессах, которые сопровождаются выделением бросового тепла [1 – 3].

Основными факторами, определяющими промышленное использование того или иного матери-

ала как основы термоэлектродгенератора, являются величина КПД и себестоимость. Первое определяется безразмерным параметром — термоэлектрической добротностью ZT :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa T}, \quad (1)$$

где σ — электропроводность, α — коэффициент Зеебека $\alpha = \varepsilon/\Delta T$, ε — величина термоэдс, ΔT — разница температур на “горячем” и “холодном” концах материала; κ — коэффициент теплопроводности; T — среднее значение между температурами “горячего” и “холодного” концов материала.

Себестоимость определяется стоимостью получения материала с необходимыми уровнем легирования и степенью очистки от вредных примесей. Перспективным для использования в качестве тер-

моэлектрического генератора для высоких температур (от 600 °С) долгое время считали твёрдый раствор $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$, легированный атомами фосфора или бора [4 – 7]. Наличие германия в твёрдом растворе обеспечивает существенное понижение коэффициента теплопроводности [8], что позволяет получить высокие значения ZT , а высокое совершенство технологических процессов для кремниевых структур позволяет создать уровень легирования, необходимый для получения максимальных значений произведения $\alpha^2\sigma$.

Дальнейшее снижение себестоимости материала возможно за счёт полного отказа от дорогостоящего германия и использования только кремния, произведённого с применением наиболее дешёвой технологии. Понижение коэффициента теплопроводности при этом достигается, например, формированием ультрамелкозернистой поликристаллической структуры, в которой рассеяние фононов на границах зёрен затрудняет теплоперенос [9 – 11].

Цель настоящей работы — поиск методов синтеза эффективных термоэлектрических материалов на основе металлургического кремния, получение сильнолегированного фосфором металлургического кремния с низкой концентрацией германия, имеющего достаточно высокие значения фактора мощности и коэффициента термоэлектрической добротности, для термоэлектрических применений. Для достижения данной цели был выбран метод Бриджмена, который позволяет легировать слитки фосфором до высоких концентраций за счёт приготовления послышной шихты. Основными задачами работы являются измерение и анализ термоэлектрических характеристик кремния и сопоставление результатов с данными аналогичных работ по синтезу термоэлектрического кремния с применением иных технологий.

Методика эксперимента

Исследованы слитки поликристаллического кремния, легированного фосфором до концентрации 0,4 ат. %, выращенные вертикальным методом Бриджмена в вакуумной электропечи РЕДМЕТ-10М. В качестве исходных материалов использован очищенный направленной кристаллизацией металлургический кремний (кремний плавки №873 от 1999 г., проведённой на ЗАО “Кремний”, Иркутская область, г. Шелехов), кристаллический германий ГДГ-50 в порошке фракции ~ 1 – 10 мкм, кремний марки КЭФ-7 в порошке ~ 1 – 10 мкм и фосфид кремния SiP кристаллический фракции 0,1 – 1 мм.

Порошки кремния и германия получены измельчением в ступке карбида вольфрама.

Проблема легирования чистого кремния смесью фосфора с помощью монофосфида кремния SiP заключается в инконгруэнтной сублимации данной фазы при нагревании, то есть в ее разложении с образованием паров фосфора P_2 , P_4 , которые уносятся из реактора до расплавления кремния. По оценкам в программном комплексе “Селектор” (ИГХ СО РАН) в инертной атмосфере при давлении 20 кПа сублимация SiP начинается при температуре 1050 °С, а в условиях среднего вакуума (0,1 Па) – при 610 °С. Еще более интенсивное разложение SiP имеет место выше 1140 °С, для предотвращения которого уже требуется > 2000 кПа. При получении слитка в вакуумной электропечи такие величины можно сравнить лишь с термическими напряжениями в уже растущем кристалле.

С целью предотвращения неконтролируемой возгонки, температура жидкого растворителя была уменьшена до $T < 1140$ °С. Для того, чтобы образование расплава стало возможным уже при таких температурах, была сформирована шихта $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, непрерывно подпитываемая чистым кремнием по мере роста температуры в интервале 938 – 1415 °С. Границы интервала задаются температурами плавления чистых Ge и Si, соответственно.

Для создания указанных условий шихту для легирования готовили послойно: 1) на дно тигля из стеклоуглерода марки СУ-2000 размещали навеску кристаллического SiP (6,02 г), 2) кусочки SiP присыпали сверху порошковой смесью 1 из 10 масс. % Si и 90 масс. % Ge (1,05 г и 9,47 г, соответственно), 3) выше была засыпана порошковая смесь 2 из 40 масс. % Si и 60 масс.% Ge (6,18 г и 9,26 г, соответственно), 4) еще выше — порошок Si (31,16 г) и на самом верху размещали слиток металлургического кремния (159 г). Масса загруженной шихты составляла 222,14 г. Фактическое содержание Ge в исходной загрузке составило 8,43 масс. %, фосфора — 1,74 масс. %.

В результате плавления шихты и её вертикально направленной кристаллизации методом Бриджмена со скоростью 2,2 мм/ч был сформирован слиток сильнолегированного кремния *n*-типа проводимости с небольшим содержанием Ge. Масса слитка без учёта тигля составила 217,6 г.

Слиток разрезали на пластины толщиной 5 мм, из которых вырезали прямоугольные образцы для исследования. Приповерхностную область образца, содержащую загрязнения, удаляли путём травления ионами Ar^+ с энергией 1 кэВ.

Исследования состава выращенных образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на комплексе Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия) при $Mg K_{\alpha}$ или $Al K_{\alpha}$ -излучении. Диаметр области анализа составлял 3 мм. Предельная обнаруживаемая концентрация элементов определялась соотношением сигнал/шум на фотоэлектронных спектрах и составляла 0,1 – 1 ат. %.

Также состав исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDS) с использованием микроанализатора INCA Energy 300 (Oxford Instruments), интегрированного в сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6490. Для выполнения полуколичественного анализа химического состава использовали аналитические линии SiK_{α} и GeK_{α} . Исследование проводили при ускоряющем напряжении электронов 30 кВ. Для вычисления концентраций элементов использовали программное обеспечение, входящее в систему INCA Energy и реализующее метод расчета XPP (eXponential Pouchou Pichoir). Анализ выполняли в режиме интегрального сбора сигнала с участка анализа 250×250 мкм², а также в режиме сбора сигнала “из точки” (размер области генерации характеристического излучения ~ 1 мкм²).

В табл. 1 представлены результаты анализа состава на 6 вырезанных образцах.

Таблица 1

Содержание элементов в образцах

Table 1

Content of elements in ingot samples

№ образца	Концентрация ат. %		Примеси*
	Si	Ge	
1	95	3	P, Mg
2	94	4	P, Ca
3	96	3	P
4	96	2	P, Cr
5	95	3,5	P, Mg
6	93	5	P, Mg, Mo

* концентрация выше предела обнаружения.

В спектрах, набранных с каждого участка анализа, зарегистрировано наличие легирующей примеси фосфора на уровне 1 ат. %. Помимо фосфора в образцах присутствуют химические элементы, концентрация которых близка к пределу обнаружения методики EDS (0,1 %). Фоновая примесь в такой концентрации не оказывает значительного влияния на термоэлектрические характеристики.

Методики измерений

В работе представлены результаты исследований электрических и термоэлектрических свойств образцов слитка. Концентрацию носителей и подвижность при комнатной температуре в синтезированных образцах рассчитывали по результатам измерения эффекта Холла. Для измерения по стандартной методике в геометрии Ван-дер Пау к образцам припаивали омические контакты на основе Sn:Sb.

При анализе термоэлектрических характеристик определяли коэффициенты, входящие в формулу (1) для ZT . Измерения выполнены в диапазоне температур от комнатной до 800 °С в вакууме с давлением остаточных паров 1,3 мПа для уменьшения отвода тепла от нагретых областей образца окружающей средой [4].

Для измерения термоэдс и удельного сопротивления на поверхность образца на два противоположных конца наносили металлические омические контакты на основе Ti/Au. В режиме измерения термоэдс образец Si располагался разными концами на двух печах, разность температур которых устанавливали с помощью терморегулятора ОВЕН ТРМ101 $\Delta T = 10$ °С и контролировали термопарами К-типа, закреплёнными непосредственно на противоположных гранях образца. Величину термоэдс измеряли на автоматизированной системе сбора данных L-CARD E14-140MD. Термоэлектрическое напряжение регистрировали с одноименных концов термопар (хромель-хромель, алюмель-алюмель), что позволяло учесть “паразитную” составляющую термоэдс подводящих проводов. Каждый шаг измерения по температуре составлял 50 °С. Дополнительные слагаемые “паразитных” термоэдс, в том числе, возникающие на контактах Au/хромель или Au/алюмель, а также связанных с наличием поперечных градиентов температуры на образце учитывали автоматически за счёт поочерёдной смены знака температурного градиента (“смена горячего и холодного концов местами”) и измерением при нулевом градиенте температур.

По результатам измерений термоэдс и температур концов образца рассчитывали значения коэффициента Зеебека:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta T}, \quad (2)$$

где ε — величина термоэдс, ΔT — разность температур между горячим и холодным концами образца.

При записи температурной зависимости сопротивления температуры двух печек выравнивали так, чтобы концы образца находились при одинаковой температуре. Величину электросопротивления измеряли стандартным четырёхзондовым методом с помощью калибратора-мультиметра Keithley 2400. С учётом известных геометрических размеров вычисляли удельное сопротивление ρ каждого образца из серии. Значение коэффициента теплопроводности определяли методом стационарного теплового потока [12]. Измерение выполняли с использованием эталонных образцов с известным значением κ . Измеряемый образец помещали между двумя эталонами таким образом, чтобы все материалы находились в плотном тепловом контакте [12]. Между нижним краем нижнего эталона и верхним краем верхнего эталона задавали постоянную разность температур (то есть постоянный тепловой поток). Согласно [12], в этом случае изменение значения температуры на границах эталон/образец и образец/эталон зависит от соотношения коэффициентов теплопроводности.

Из экспериментально полученных и рассчитанных значений σ , α и κ для каждой температуры измерения по формуле (1) рассчитывался коэффициент термоэлектрической добротности.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлены значения концентрации и подвижности носителей заряда, рассчитанные по результатам измерения эффекта Холла. Все образцы из слитка характеризуются электронным типом проводимости с концентрацией носителей заряда, лежащей в диапазоне $(1 - 2,5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку исходные слитки были слабо легированы донорной примесью, повышение кон-

центрации до уровня 10^{20} см^{-3} связывается с легированием материала примесью фосфора из SiP в процессе формирования слитка. В табл. 2 приведена оценка концентрации электрически активной примеси в кремнии, которая соответствует концентрации электронов проводимости, отнесённой к числу атомов в единице объёма (параметр N_A). Полученные значения 0,2 – 0,5 ат. % несколько ниже заданной концентрации вводимой примеси фосфора, что можно объяснить неполной активацией примеси, частичной возгонкой SiP и также возможным испарением растворённого в расплаве фосфора. По мере продвижения фронта кристаллизации усиливается несоответствие накапливающегося в расплаве содержания фосфора и фиксированного давления в камере для выращивания (20 кПа). Тем не менее, наличие высокой концентрации электронов проводимости в образце однозначно связывается с введением в шихту лигатуры фосфида кремния.

В слитке происходит немонотонное изменение значений концентрации фосфора от образца к образцу в направлении роста кристалла, связанное, вероятно, с чрезмерно высокой скоростью кристаллизации, приведшей к захвату примесей P и Ge растущей поверхностью. Так, образцы, вырезанные из нижней части слитка, характеризуются более высокой концентрацией носителей, что вероятно связано с более высоким содержанием фосфора. Наибольшая концентрация фосфора и германия получены для образца, вырезанного на небольшом расстоянии от дна тигля.

На рис. 1а – 1д приведены температурные зависимости удельной электропроводности $\rho(T)$, коэффициента Зеебека $\alpha(T)$, коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ и параметра ZT . Данные представлены для части образцов, для остальных

Таблица 2

Расчёт концентрации свободных носителей заряда по данным измерений методом эффекта Холла

Table 2

Calculation of the carrier concentration according to measurements by the Hall effect method

№ образца	Удельное сопротивление, ρ , $10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Концентрация носителей заряда, n , 10^{20} см^{-3}	Количество электрически активного фосфора, N_A , ат.%	Подвижность носителей заряда, μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
1	6,1	2,55	0,51	39,9
2	6,9	1,92	0,38	47,2
3	7,8	1,54	0,31	51,9
4	10,4	1,11	0,22	54,0
5	10,3	1,06	0,21	56,9
6	10,2	1,09	0,22	56,0

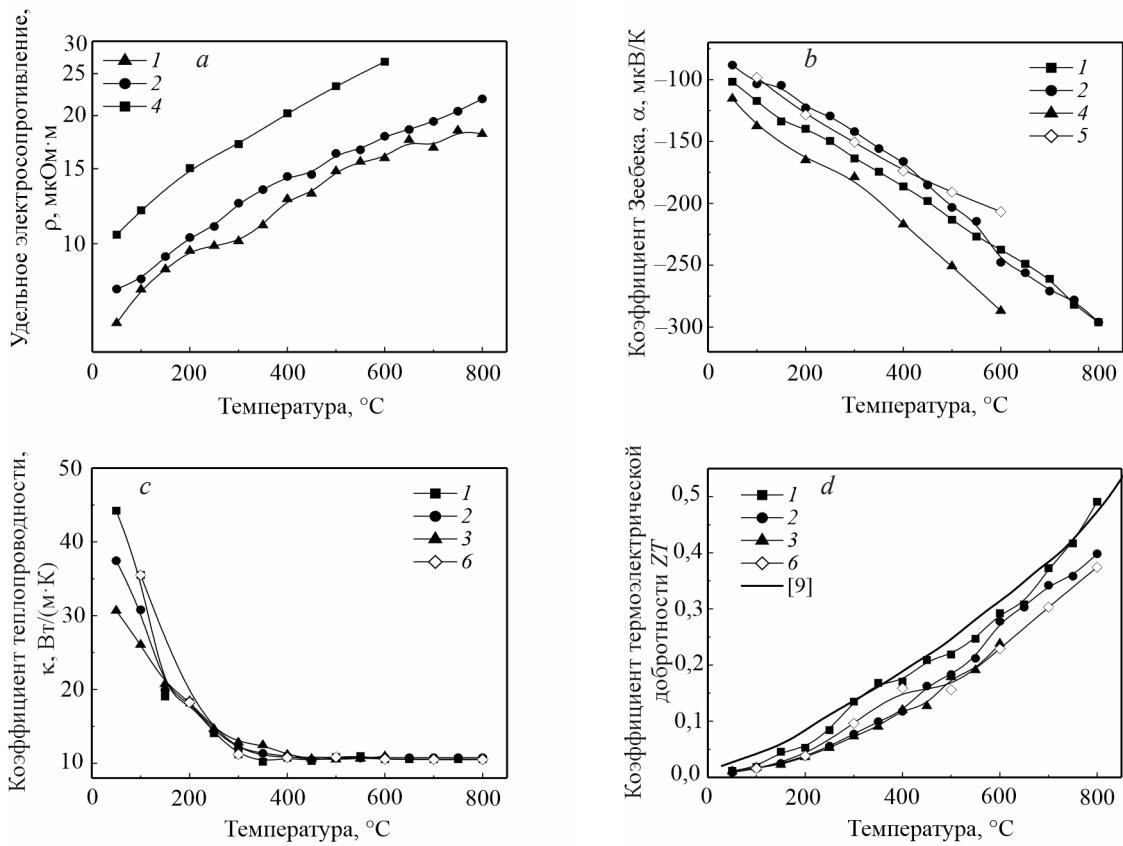


Рис. 1. Температурные зависимости: *a* — удельного сопротивления, измеренные для образцов 1, 2 и 4; *b* — коэффициента Зеебека, измеренные для образцов 1, 2, 4 и 5; *c* — коэффициента теплопроводности, измеренные для образцов 1, 2, 3 и 6; *d* — коэффициента термоэлектрической добротности, измеренные для образцов 1, 2, 3 и 6, сплошная линия соответствует температурной зависимости ZT кремния из [9]. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Fig. 1. Temperature dependences of: *a* — resistivity measured for samples 1, 2 and 4; *b* — Seebeck coefficient measured for samples 1, 2, 4 and 5; *c* — thermal conductivity measured for samples 1, 2, 3 and 6; *d* — thermoelectric figure of merit measured for samples 1, 2, 3 and 6, the solid line corresponds to the temperature dependence of ZT of silicon obtained in [9]. Curve numbers correspond to sample numbers.

образцов из серии данные не приведены, поскольку значения термоэлектрических коэффициентов для этих образцов близки.

Температурная зависимость сопротивления (рис. 1*a*) во всех случаях носит металлический характер: сопротивление повышается с ростом температуры во всём исследованном диапазоне температур 25 – 800 °С. Измеренные значения удельного сопротивления хорошо соответствуют результатам измерения концентрации носителей. Так, для образцов группы 1 – 3 (из нижней части тигля) сопротивление меняется в пределах $(6 - 22) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, а для образцов 4 – 6 (из верхней части тигля) — в пределах $(10 - 33) \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Наименьшее сопротивление характерно для об-

разца 1 с наибольшей концентрацией носителей. Наибольшее — для образцов 4 – 6 с наименьшей концентрацией (между собой значения ρ для образцов 4 – 6 практически не отличаются).

Коэффициент Зеебека исследованных структур (рис. 1*b*) является типичным для сильнолегированного кремния, как по виду температурной зависимости, так и по величине полученных значений [4 – 11]. Имеет место монотонное увеличение по абсолютной величине коэффициента Зеебека с ростом температуры от ~ 100 до 300 мкВ/К. При этом зарегистрировано различие между значениями α для разных образцов. Указанное различие вероятно связано с влиянием примесей на величину коэффициента Зеебека. Так, повышение концентрации

Таблица 3

Термоэлектрические параметры исследованных образцов, соответствующие наибольшему рассчитанному значению ZT (полученные при максимальной температуре измерений)

Table 3

Thermoelectric parameters of the studied samples corresponding to the highest calculated ZT value (obtained at the maximum measurement temperature)

№ образца	Коэффициент Зеебека, α , мкВ/К	Удельная электропроводность, ρ , 10^{-6} Ом·м	Коэффициент теплопроводности, κ , Вт/(м·К)	Термоэлектрическая добротность ZT
1	-294	19	10,5	0,49
2	-294	22	10,5	0,4
3	-280	21	10,5	0,38
4	-340	31	10,5	0,38
5	-260	31	10,5	0,22
6	-340	31	10,5	0,38

фосфора приводит к снижению α (рис. 1*b*, кривые 1, 2 и 4), что является общеизвестным фактом [13]. Помимо этого, даже для образцов с близким уровнем легирования величина α может различаться (рис. 1*b*, кривые 4 и 5), что возможно из-за влияния “фоновых” примесей на величину термоэдс (табл. 1).

Таким образом, наличие неконтролируемых “фоновых” примесей оказывает влияние на незначительные флуктуации коэффициента Зеебека, концентрации носителей и подвижности от образца к образцу. Однако взаимосвязь между видом и концентрацией примесей и указанными параметрами не была выявлена в силу незначительности флуктуаций. Обсуждение влияния примесей в синтезированном материале на термоэлектрические характеристики не представляет интереса в силу малости такого влияния, а также из-за невозможности прецизионного контроля примесного фона.

На рис. 1*c* представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности, измеренные для различных образцов. Часть данных не представлена, так как значения коэффициента κ для разных образцов очень близки.

С ростом температуры величина коэффициента теплопроводности монотонно уменьшается, что, как и в случае остальных параметров, является типичным поведением материалов на основе кремния [14]. Отметим, что по сравнению с объёмным монокристаллическим кремнием, данные для которого представлены, например, в [14], в рассматриваемом случае значение коэффициента теплопроводности примерно в 3,5 раза ниже во всём диапазоне температур. Снижение возможно из-за того, что образцы имеют поликристаллическую

структуру, в которой фонное рассеяние на границах зёрен обуславливает снижение коэффициента теплопроводности.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [15], в которой исследовали теплопроводность нанокристаллического сильнолегированного кремния. Согласно [4 – 11], снижение размера зерна до нанометровых масштабов (и соответствующее повышение количества границ рассеяния) может обеспечить ещё большее уменьшение коэффициента теплопроводности. Также некоторое снижение коэффициента теплопроводности может быть связано с формированием твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} с низким содержанием Ge. Фоновые примеси, выявленные в составе образцов, не оказывают существенного влияния на величину κ .

Результирующая комбинация термоэлектрических параметров в исследованных структурах обеспечивает получение сравнительно высоких значений коэффициента ZT (температурная зависимость представлена на рис. 1*d*). Для всех образцов были получены близкие значения термоэлектрической добротности. Как отмечалось ранее, наличие в отдельных участках слитка фоновых примесей не оказывает существенного влияния на итоговую величину термоэлектрической добротности. Сводная информация о термоэлектрических параметрах образцов, измеренных при наибольшей температуре, представлена в табл. 3.

Наибольшее полученное значение ZT при температуре 800 °C составило 0,49. На рис. 1*d* приведены значения коэффициента ZT , полученные в работе [9] и являющиеся, насколько нам известно, мировым рекордом для чистого кремния (содержащего в составе только атомы легирующей при-

меси). Термоэлектрический кремний в работе [9] был получен из отходов кремния, подвергнутых очистке, размолу в наноразмерный порошок, который затем спекался методом электроимпульсного плазменного спекания. Видно, что полученные в работе значения достаточно близки к величинам, представленным в работе [9]. Анализ и сопоставление работ показал, что более высокие значения ZT достигаются, преимущественно, за счёт существенного снижения коэффициента теплопроводности при формировании ультрамелкозернистой поликристаллической структуры. Исследованные в настоящей работе структуры имеют потенциал для оптимизации за счёт управления размером зерна в поликристаллической структуре.

Выводы

Получены и исследованы слитки сильнолегированного поликристаллического кремния.

Показано, что легирование фосфором из SiP обеспечивает получение концентрации носителей на уровне 10^{20} см⁻³, что обеспечивает термоэлектрические характеристики материала на уровне лучших мировых результатов. Особенности формирования слитков при этом позволяют несколько снизить величину коэффициента теплопроводности по сравнению с монокристаллическими образцами кремния. В результате коэффициент термоэлектрической добротности образцов может достигать значений на уровне 0,5, что представляется хорошим результатом с учётом низкой себестоимости технологического процесса.

Использованный метод выращивания поликристаллического кремния имеет значительный потенциал для применения при создании термоэлектрических преобразователей энергии.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0729-2020-0060 (в части выполнения электрических и термоэлектрических измерений) и государственного задания №0284-2021-0004 (в части формирования образцов для исследования).

Литература/References

1. Gayner C., Kar K.K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in materials science*, 2016, v. 83, pp. 330 – 382. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.002.
2. Candolfi C., El Oualid S., Ibrahim D., Misra S., El Hamouli O., Leon A., Dauscher A., Masschelein P., Gall P., Gougeon P., Semprimoschnig C., Lenoir B. Thermoelectric materials for space applications. *CEAS Space Journal*, 2021, v. 13, pp. 325 – 340. DOI: 10.1007/s12567-021-00351-x.
3. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней. *Физика и техника полупроводников*, 2017, Т. 51, вып. 7, с. 948-951. DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44650.36
4. Ivanova L.D. Thermoelectric Materials for Different Temperature Levels. *Semiconductors*, 2017, v. 51, no. 7, pp. 909 – 912.
5. Murugasami R., Vivekanandhan P., Kumaran S., Suresh Kumar R., John Thar T. Thermoelectric power factor performance of silicon-germanium alloy doped with phosphorus prepared by spark plasma assisted transient liquid phase sintering. *Scripta Materialia*, 2018, v. 143, pp. 35 – 39. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.048.
6. Yu B., Zebarjadi M., Wang H., Lukas K., Wang H., Wang D., Opeil C., Dresselhaus M., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites. *Nano Letters*, 2012, v. 12, pp. 2077 – 2082. DOI: 10.1021/nl3003045.
7. Li H., Jing H., Han Y., Lu G.-Q., Xu L. Influences of milling media on the fabricating process and thermoelectric properties of silicon germanium alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, v. 143, pp. 400–406. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.019
8. Bernard-Granger G., Soulier M., Ihou-Mouko H., Navone C., Boidot M., Leforestier J., Simon J. Microstructure investigations and thermoelectrical properties of a P-type polycrystalline higher manganese silicide material sintered from a gas-phase atomized powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, v. 618, pp. 403 – 412. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.164
9. Yonenaga I., Akashi T., Goto T. Thermal and electrical properties of Czochralski grown GeSi single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, v. 62, no. 7, pp. 1313 – 1317. DOI: 10.1016/S0022-3697(01)00026-9.
10. Liu Z., Zhang Q., Wolff U., Blum C.G.F., He R., Bahrami A., Beier-Ardizzon M., Reimann C., Friedrich J., Reith H., Schiering G., Nielsch K. High-performance n-type Ge-free silicon thermoelectric material from silicon waste. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, v. 13, pp. 47912 – 47920. DOI: 10.1021/acami.1c12200.
11. Hea R., Heyn W., Thiel F., Perez N., Damm C., Pohl D., Rellinghaus B., Reimann C., Beier M., Friedrich J., Zhu H., Ren Z., Nielsch K., Schiering G. Thermoelectric properties of silicon and recycled silicon sawing waste. *Journal of Materiomics*, 2019, v. 5, no. 1, pp. 15 – 33. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.11.004.
12. Duran S.S.F., Zhang D., Lim W.Y.S., Cao J., Liu H., Zhu Q., Tan C.K.I., Xu J., Loh X.J., Suwardi A. Potential of recycled silicon and silicon-based thermoelectrics for power generation. *Crystals*, 2022, v. 12, p. 307. DOI: 10.3390/cryst12030307
13. Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. Плавленный кварц как образцовый

- материал при измерении теплопроводности. Физика твёрдого тела, 1960, т. 2, с. 738.
- Devyatkova E.D., Petrov A.V., Smirnov I.A., Moyzhes V.Ya. Plavlennyj kvarts kak obrazcovyj material pri izmerenii teploprovodnosti [Fused quartz as a reference material for thermal conductivity measurements]. Fizika Tverdogo Tela [Physics of the Solid State], 1960, v. 2, p. 738.
13. Цидильковский И.М. Термомагнитные явления в полупроводниках. М.: Наука, 1960, 396 с.
- Tsidilkovsky I.M. Termomagnetniye yavleniya v poluprovodnikah [Thermomagnetic phenomena in semiconductors], Moscow, Nauka Publ., 1960, 396 p. (In Russ.).
14. Glassbrenner C.J., Slack G.A. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point. Physical Review, 1964, v. 134, art. A1058. DOI: 10.1103/PhysRev.134.A1058
15. Zhu T., Yu G., Xu J., Wu H., Fu C., Liu X., He J., Zhao X. The role of electron–phonon interaction in heavily doped fine-grained bulk silicon as thermoelectric materials. Advanced Electronic Materials, 2016, v. 2016, art. 1600171. DOI: 10.1002/aelm.201600171.

Статья поступила в редакцию — 28.11.2022 г.
после доработки — 14.12.2022 г.
принята к публикации — 15.12.2022 г.

Дорохин Михаил Владимирович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, специалист в области разработки новых функциональных полупроводниковых материалов. E-mail: dorokhin@nifti.unn.ru.

Кузнецов Юрий Михайлович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), младший научный сотрудник, специалист в области исследования термоэлектрических свойств различных материалов. E-mail: y.m.kuznetsov@unn.ru.

Демина Полина Борисовна — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), младший научный сотрудник, специалист в области полупроводниковой спектроскопии. E-mail: demina@phys.unn.ru.

Ерофеева Ирина Викторовна — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области синтеза полупроводниковых термоэлектриков. E-mail: irfeva@mail.ru

Здоровейцев Антон Владимирович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области вакуумного электронно-лучевого испарения. E-mail: zdorovei@nifti.unn.ru.

Ведь Михаил Владиславович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, специалист в области обработки полупроводниковых термоэлектриков. E-mail: ved@nifti.unn.ru.

Здоровейцев Даниил Антонович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3), студент, специалист в области исследования электрофизических свойств материалов. E-mail: daniel.zdorov@gmail.com.

Завражнов Александр Юрьевич — Воронежский государственный университет (394018 Воронеж, Университетская площадь, 1), доктор химических наук, доцент, профессор каф. неорганической химии ВГУ, специалист в области химии твердого тела и неорганической химии. E-mail: alzavr08@rambler.ru.

Некрылов Иван Николаевич — Воронежский государственный университет (394018 Воронеж, Университетская площадь, 1), ассистент кафедры общей и неорганической химии ВГУ, специалист в области химии твердого тела и неорганической химии. E-mail: nekrylovchem@yandex.ru.

Пещерова Светлана Михайловна — Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1 «А»), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физики конденсированного состояния и материаловедения. E-mail: spescherova@mail.ru.

Пресняков Роман Валерьевич — Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1 «А»), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области физики конденсированного состояния и роста кристаллов. E-mail: ropr@igc.irk.ru.

Сахаров Никита Владимирович — Научно-исследовательский физико-технический институт Федерального государственного автономного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп.3), младший научный сотрудник, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru.

The use of the Bridgman method to obtain thermoelectric silicon doped with germanium and phosphorus

M. V. Dorokhin, Yu. M. Kuznetsov, P. B. Demina, I. V. Erofeeva,
A. V. Zdoroveyshchev, M. V. Ved', D. A. Zdoroveyshchev, A. Yu. Zavrzhnov,
I. N. Nekrylov, S. M. Peshcherova, R. V. Presnyakov, N. V. Sakharov

Heavily donor or acceptor doped metallurgical silicon is a promising candidate as a high-temperature thermoelectric energy converter due to the extremely low cost of its fabrication. The problem of silicon-based thermoelectric materials is the high value of the thermal conductivity; however, modern technologies offer several options for solving this problem at once. In the present work, silicon ingots heavily doped using Si:P compound were grown by the Bridgman directional crystallization method with a small (up to 5 at. %) germanium impurity fraction. The main thermoelectric parameters of the material were measured in a wide temperature range (50 – 800 °C). These are Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity. Based on the measurement results, the value of the thermoelectric figure of merit was calculated. The latter determines the value of the thermoelectric conversion efficiency. The study of electrical properties shows that phosphorus from the SiP compound is introduced into the lattice as a dopant and creates a high concentration of conduction electrons. The chemical analysis of the ingots showed the presence of additional background impurities, the concentration and composition of these impurities vary over the bulk of the sample. Despite the presence of impurities, the material demonstrates relatively high thermoelectric characteristics, and the efficiency is at the level of the best world results. A further potential for optimizing thermoelectric characteristics due to the possibility of a fine-grained polycrystalline structure formation is discussed.

Keywords: silicon, Bridgemen method, thermoelectric energy converters, doping.

Dorokhin Mikhail — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), Dr Sci (Phys-Math), associate professor, leading researcher, specialist in the development of new functional semiconductor materials. E-mail: dorokhin@nifti.unn.ru.

Kuznetsov Yuriy — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), junior researcher, specialist in the field of research of thermoelectric properties of various materials. E-mail: y.m.kuznetsov@unn.ru.

Demina Polina — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), junior researcher, semiconductor spectroscopy specialist. E-mail: demina@phys.unn.ru.

Erofeeva Irina — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), PhD (Phys-Math), researcher, specialist in the field of synthesis of semiconductor thermoelectrics. E-mail: irfeya@mail.ru.

Zdoroveyshchev Anton — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in the field of vacuum electron-beam evaporation. E-mail: zdorovei@nifti.unn.ru.

Ved' Mikhail — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), PhD (Phys-Math), junior researcher, specialist in processing of semiconductor thermoelectrics. E-mail: ved@nifti.unn.ru.

Zdoroveyshchev Daniil — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), student, specialist in the field of research of electrophysical properties of materials. E-mail: daniel.zdorov@gmail.com.

Zavrzhnov Alexander — Voronezh State University (394018 Voronezh Universitetskaya pl. 1), PhD in Chemistry, associate professor, professor at the Inorganic chemistry chair, specialist in solid state and inorganic chemistry. E-mail: alzavr08@rambler.ru.

Nekrylov Ivan — Voronezh State University (394018 Voronezh, Universitetskaya pl. 1), assistant of the department, specialist in solid state and inorganic Chemistry. E-mail: nekrylovchem@yandex.ru.

Peshcherova Svetlana — Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, (664033 Irkutsk, 1A Favorsky str., Russia), PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in condensed matter physics, materials science. E-mail: spescherova@mail.ru.

Presnyakov Roman — Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, (664033 Irkutsk, 1A Favorsky str., Russia), PhD (Phys-Math), researcher, specialist in condensed matter physics, crystal growth. E-mail: ropr@igc.irk.ru.

Sakharov Nikita — Research Institute of Physics and Technology of the Lobachevsky State University (603022 Nizhny Novgorod, Gagarina Ave., 23, bd. 3), PhD (Phys-Math), junior researcher, specialist in electron microscopy. E-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru.