

# Влияние термической обработки на термоэлектрическую добротность кремния, легированного методом ядерной трансмутации

Г. П. Гайдар

Институт ядерных исследований НАН Украины,  
г. Киев, 03028, Украина, e-mail: [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)

Поступила в редакцию 09.05.2020

После доработки 03.06.2020

Принята к публикации 05.06.2020

Исследованы особенности влияния термической обработки на электрические и термоэлектрические характеристики кристаллов кремния, легированных примесью фосфора методом ядерной трансмутации и (для сравнения) обычным металлургическим способом. Установлено, что для получения оптимальных значений термоэлектрической добротности  $Z_a$  в кристаллах  $n$ -Si, легированных методом ядерной трансмутации, необходимо подвергать их отжигу при температуре 1100–1200°C в течение 2 ч, тогда как для обычных кристаллов  $n$ -Si следует использовать отжиг той же длительности, но при более низкой температуре. В обоих случаях более высокие значения термоэлектрической добротности получены при охлаждении кристаллов от температуры отжига до комнатной температуры со скоростью 1°C/мин.

*Ключевые слова:* кремний, ядерная трансмутация, термическая обработка, термоэдс, анизотропия термоэдс, термоэлектрическая добротность

УДК 621.315.592

DOI: 10.5281/zenodo.4299764

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время термоэлектрические явления получают все более широкое практическое применение. Основной задачей термоэлектричества является поиск материалов с высокими значениями безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$ , которая зависит от коэффициента Зеебека, удельной электропроводности, коэффициента теплопроводности и абсолютной температуры.

Возможности прямого преобразования тепловой энергии в электрическую на основе эффектов, которые возникают в твердых телах, уже давно привлекают внимание исследователей и разработчиков различной аппаратуры. За последние годы в области термоэлектрического преобразования достигнут существенный прогресс: развита физика термоэлектрических явлений; получены принципиально новые результаты при разработке термоэлектрических материалов; найдены новые типы термоэлементов; разработаны методы расчета и оптимизации термоэлектрических приборов [1–3]. Термоэлектрические явления получают все более широкое практическое применение. На их основе созданы термоэлектрические генераторы с уникальными параметрами, используемые в космосе, под водой и в наземной (труднодоступной для обслуживания) аппаратуре; сконструированы генераторы с ядерными источниками тепла и т.п. Все более широко используется и термоэлектрическое охлаждение. Малые габаритные размеры, практически неограниченный ресурс работы, высокая надежность

термоэлектрических холодильников являются определяющими при их использовании в сверхвысокочастотной и инфракрасной технике, приборостроении, электронике, медицине и биологии [4]. Различны применения термоэлектричества и в измерительной технике: калориметрии, термометрии, пирометрии, электроизмерительной технике, метрологии.

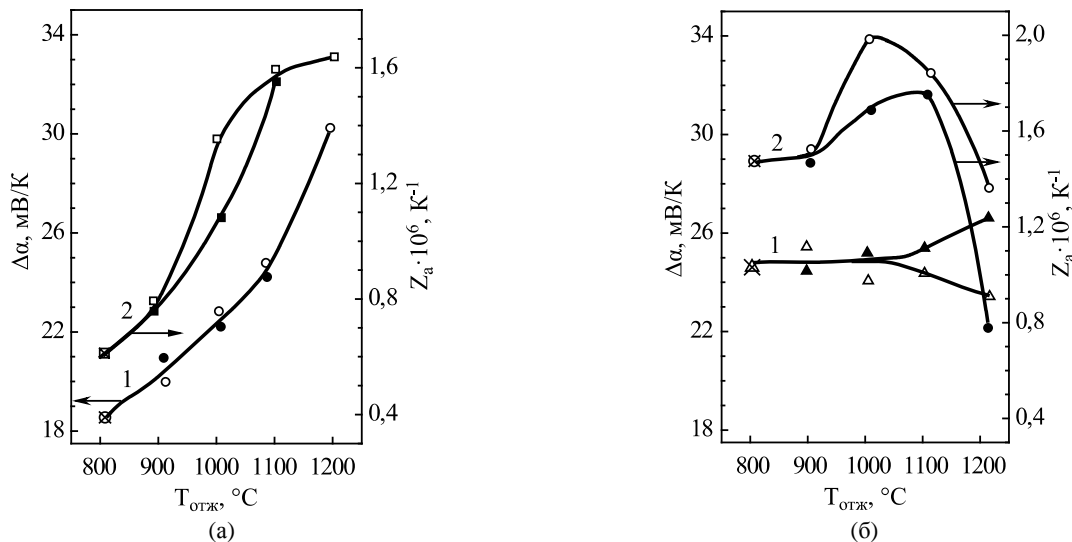
В последние годы вопрос о повышении эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую приобрел особое значение в связи с ощутимой нехваткой ископаемых видов топлива и промышленными выбросами в атмосферу большого количества вредных газов. Эти газы существенно загрязняют окружающую среду, повреждают озоновый слой Земли и вызывают глобальные изменения климата.

Примерно 90% мировой мощности генерируется тепловыми двигателями, которые используют сжигание ископаемого топлива в качестве источника тепла и, как правило, работают на 30–40% эффективности, так, что примерно 15 тераватт тепла теряется в окружающую среду. Термоэлектрические модули могут преобразовать часть этого потеряннного тепла в электричество.

Мерой эффективности термоэлектрических преобразователей является безразмерная термоэлектрическая добротность  $ZT$  [5]:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \chi, \quad (1)$$

где  $\alpha$  (В·К<sup>-1</sup>) – коэффициент Зеебека (дифференциальная термоэдс);  $\sigma$  (Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>) – удельная электропроводность материала;  $\chi$  (Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) –



**Рис. 1.** Зависимости анизотропии термоэдс  $\Delta\alpha$  (1) и термоэлектрической добротности  $Z_a$  (2) от температуры отжига для трансмутационно легированных (а) и обычных (б) кристаллов  $n$ -Si. Светлые значки –  $v_{\text{охл}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; темные –  $v_{\text{охл}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

коэффициент теплопроводности;  $T$  (К) – рабочая температура или средняя температура  $(T_1 + T_2)/2$  преобразователя,  $T_1$  и  $T_2$  – температуры его холодного и горячего контактов соответственно.

Величину  $Z$ , имеющую размерность обратной температуры ( $\text{K}^{-1}$ ), которая зависит только от физических свойств материала преобразователя, иногда также называют термоэлектрической добротностью материала, или числом Иоффе [5]. Формула Иоффе (1) отражает тот факт, что при данной разности температур производство электричества будет происходить тем эффективнее, чем больше термоэдс и ниже непродуктивные потери тепла в преобразователе (омические и за счет теплопроводности). Следовательно, хороший термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность.

Термоэдс и проводимость определяются только электронными свойствами материала, поэтому их иногда удобно объединять в величину  $P = \alpha^2 \sigma$  ( $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), которую называют коэффициентом термоэлектрической мощности или фактором мощности. Теплопроводность  $\chi$  состоит из суммы электронного и решеточного вклада. Таким образом, чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна быть как можно большей при наименьшей теплопроводности. Однако увеличение проводимости сопровождается не только ростом электронной теплопроводности, но обычно и уменьшением термоэдс, так что оптимизировать величину  $ZT$  оказывается достаточно сложно.

Термоэлектрическая добротность является весьма удобным параметром для сравнения потенциальной эффективности преобразо-

вателей, использующих различные материалы, так как она непосредственно связана с коэффициентом полезного действия (кпд) устройства [5]. Значения  $ZT = 1$  при 300 К считаются сегодня вполне приемлемыми. Увеличение добротности до 2–3 привело бы к возрастанию кпд термоэлектрических преобразователей примерно до 20% и к резкому расширению области их применения, а величина  $ZT$  около 3–4 представляется достаточной для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами обычной конструкции [5].

Поскольку параметры в формуле (1), как правило, взаимосвязаны, то в течение последних десятилетий ученые прилагали значительные усилия, пытаясь решить сложнейшую задачу повышения эффективности термоэлектрических преобразователей ( $ZT > 1$ ) (см, например, [6, 7]). Если рассмотреть термоэлектрическую добротность наиболее используемых и перспективных материалов или безразмерную термоэлектрическую добротность [8, 9], то становится понятным, что для всех материалов  $ZT < 2$  даже при повышенных температурах (см., например, рис. 1 в работе [8]).

Сегодня рассматривают несколько основных стратегий оптимизации добротности: увеличение коэффициента термоэлектрической мощности  $\alpha^2 \sigma$  с помощью оптимального (обеспечивающего максимальное значение  $ZT$ ) уровня легирования объемных материалов [10] (хорошими термоэлектрическими материалами являются сильно легированные полупроводники с концентрацией электронов  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ); модификацию химического состава материала путем изготовления его твердых растворов и сплавов или

путем выращивания новых химических соединений на его основе (например, в образцах  $\text{Ti}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$   $ZT$  выросла в два раза по сравнению с исходным  $\text{PbTe}$  [11]); использование пространственно неоднородных материалов, размеры неоднородностей которых сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов (то есть путем уменьшения теплопроводности вследствие рассеяния фононов на неоднородностях или на границах зерен [12–14]). Такие подходы могут обеспечить достижение более высоких значений факторов мощности и термоэлектрических добротностей, чем у традиционных однородных материалов, однако в настоящее время остаются все еще невыясненными многие аспекты влияния микроструктуры, химического состава, способа легирования на термоэлектрические характеристики. Поэтому важно продолжать исследования, направленные на поиск путей оптимизации термоэлектрической добротности.

Для всех некубических кристаллов, вообще говоря, характерна анизотропия большинства кинетических явлений, тогда как анизотропия термоэдс – явление довольно редкое и требует специфических условий для своего возникновения [15, 16], а именно: а) наличия нескольких механизмов анизотропного рассеяния при одной группе носителей заряда с анизотропной эффективной массой; б) наличия нескольких видов носителей заряда, из которых хотя бы один обладает анизотропией эффективных масс; в) увлечения фононами носителей с анизотропной эффективной массой.

Механизм возникновения анизотропии термоэдс  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ , связанный с наличием нескольких механизмов рассеяния, практического интереса не представляет. В этом случае значения  $\Delta\alpha$  не могут превышать 25 мкВ/К [15].

Наличие нескольких видов носителей заряда позволяет получить более высокие значения анизотропии термоэдс (около 200–300 мкВ/К) [16]. К тому же этот механизм дает возможность относительно просто оптимизировать термоэлектрически анизотропный материал с целью получения наиболее высоких значений анизотропии термоэдс (которой определяется чувствительность анизотропного термоэлемента к  $\Delta T$ ) и термоэлектрической добротности  $Z_a$ . Однако и эти значения  $\Delta\alpha$  не являются достаточно высокими для эффективной работы анизотропных термоэлементов.

Механизм возникновения анизотропии термоэдс, связанный с увлечением электронов фононами, реализуется в кремнии (вообще говоря, термоэлектрически изотропном материале) нарушением при сильной одноосной

упругой деформации эквивалентности эллипсоидов энергии в  $k$ -пространстве. Этот механизм, несомненно, представляет практический интерес, так как в данном случае в  $n$ -Si при приемлемых значениях термоэлектрической добротности  $Z_a$  можно получить значения анизотропии термоэдс порядка  $2 \times 10^4 - 4 \times 10^4$  мкВ/К.

Выражение для термоэлектрической добротности анизотропного материала  $Z_a$  (которой определяется КПД термоэлемента и другие его важные характеристики) можно записать, согласно [17]:

$$Z_a = \frac{\sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}} \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2}{2\chi}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\alpha_{\perp}$  – соответственно удельная электропроводность и термоэдс вдоль ( $\parallel$ ) и поперек ( $\perp$ ) длинной оси изоэнергетического эллипсоида;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности. Из (2) непосредственно следуют пути оптимизации  $Z_a$ . Добротность можно повысить либо за счет уменьшения теплопроводности, либо за счет увеличения анизотропии термоэдс  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ , либо же за счет увеличения как  $\sigma_{\parallel}$ , так и  $\sigma_{\perp}$ .

В работе [18] было показано, что отжиг  $n$ -Si в течение 2 ч при температурах  $\sim 1000-1100^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию в объеме этих кристаллов высокотемпературных термодоноров с концентрацией порядка концентрации легирующей примеси (фосфора), а при отжиге трансмутационно легированных кристаллов при  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч термоэлектрические характеристики резко возрастают [19]. Эти данные позволяют предположить, что, отжигая кристаллы  $n$ -Si при температурах  $900-1200^{\circ}\text{C}$ , можно достичь оптимальных значений термоэлектрической добротности  $Z_a$ . Необходимо было проверить сделанное предположение.

Цель данной работы – установление особенностей влияния термической обработки на электрические и термоэлектрические характеристики кристаллов кремния, легированных методом ядерной трансмутации и обычным металлургическим способом, а также в выявлении путей оптимизации термоэлектрической добротности таких кристаллов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперимент проводили на образцах, изготовленных из двух слитков, один из которых был легирован примесью фосфора ( $n_e \approx 5,8 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) методом ядерной трансмутации при облучении кремния потоком тепловых нейтронов (в соответствии с ядерной реакцией  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}$ ; период полураспада промежуточного продукта –

$\beta$ -радиоактивного изотопа  $^{31}\text{Si}$  – составляет 2,62 ч). Другой слиток легирован в процессе выращивания примесью фосфора через расплав ( $n_e \approx 8 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Следует заметить, что реакция трансмутации ( $n, \gamma$ ) при взаимодействии тепловых нейтронов с кремнием реализуется для всех его природных изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92,18%),  $^{29}\text{Si}$  (4,70%) и  $^{30}\text{Si}$  (3,12%), однако только вышеуказанная реакция приводит к образованию примесных атомов фосфора.

После выведения ориентации (обеспечивающей в дальнейшем подготовку образцов с длинной осью в направлении [001]) все образцы проходили одновременный отжиг в тождественных условиях при температурах отжига  $T_{\text{отж}} = 900, 1000, 1100, 1200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 2$  ч. От каждой температуры отжига образцы, изготовленные из обоих слитков, охлаждались до комнатной температуры с применением двух скоростей  $v_{\text{охл}}$ : 1 и  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ . До проведения указанных термоотжигов трансмутационно легированные и обычные кристаллы  $n$ -Si проходили технологический отжиг при  $T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (в дальнейшем эти кристаллы будут называться «исходными»). Удельная электропроводность  $\sigma$ , подвижность  $\mu$  и концентрация носителей заряда  $n_e$  определялись по измерениям эффекта Холла и удельного сопротивления.

На образцах трансмутационно легированных и обычных, изготовленных описанным способом, всякий раз при 77 К измерялись зависимости удельного сопротивления от давления  $\rho = \rho(X)$ , а при 85 К – зависимости термоэдс от давления  $\alpha = \alpha(X)$ , где  $X$  – механическое напряжение сжатия (используемое для упругой одноосной деформации кристалла), приложенное в направлении тока  $j$  (при измерениях  $\rho = \rho(X)$ ) или градиента температуры  $\nabla T$  (при измерениях  $\alpha = \alpha(X)$ ), то есть эксперименты проводили в условиях  $\vec{X} \parallel \vec{j}, \nabla T \parallel [001]$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используя результаты экспериментов с трансмутационно легированными и обычными кристаллами  $n$ -Si, ожигавшимися при  $800 \leq T_{\text{отж}} \leq 1200^\circ\text{C}$  и охлаждавшимися от температуры отжига до 300 К с двумя разными скоростями, были рассчитаны (по методике, предложенной в [19]) значения анизотропии термоэдс  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  и значения продольной  $\sigma_{\parallel}$  и поперечной  $\sigma_{\perp}$  составляющих электропроводности ( $\sigma_{\parallel} = 1/\rho_{\parallel} = 1/\rho_{\infty}$ ,  $\sigma_{\perp} = 0,5(3\sigma_0 - \sigma_{\parallel})$ ). Для  $\rho(X)$ ,  $\alpha(X)$  и  $\sigma(X)$  приняты подындесы  $\infty$  или 0 в зависимости от того, измеряются ли эти параметры при значениях  $X$ , выводящих эти функции на

насыщение ( $X \rightarrow \infty$ ), или же измеряются в отсутствие механического напряжения на кристалле (при  $X = 0$ ). Результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2. Самая низкая температура отжига  $800^\circ\text{C}$  соответствовала исходному состоянию образцов.

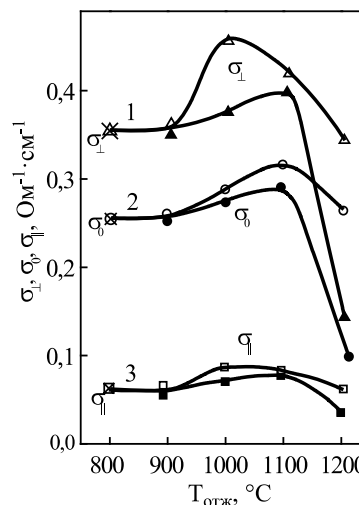


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma_0$  (2) и составляющих вдоль  $\sigma_{\parallel}$  (3) и поперек  $\sigma_{\perp}$  (1) длинной оси изоэнергетического эллипсоида от температуры отжига для обычных кристаллов  $n$ -Si. Светлые значки –  $v_{\text{охл}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; темные –  $v_{\text{охл}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Кроме того, были проведены измерения теплопроводности образцов, прошедших вышеуказанную термообработку. Результаты этих экспериментов показали, что изменения теплопроводности лежат в пределах погрешности эксперимента. Поэтому в дальнейшем будем считать, что  $\chi = \text{const}$ .

Совокупность полученных данных обеспечила возможность рассчитать величину термоэлектрической добротности  $Z_a$  для трансмутационно легированных (рис. 1а, кривые 2) и обычных кристаллов кремния (рис. 1б, кривые 2).

Из представленных на рис. 1 зависимостей  $\Delta\alpha$  от  $T_{\text{отж}}$  следует, что анизотропия термоэдс трансмутационно легированных кристаллов кремния (в отличие от обычных) с повышением температуры отжига только возрастает. Причина такого возрастания состоит в следующем.

При облучении монокристаллов кремния потоком медленных нейтронов определенное количество атомов кремния превращается в атомы фосфора, равномерно распределенные по объему кристалла. Однако вследствие сильного взаимодействия нейтронов с атомами Si атомы фосфора размещаются в основном в междоузлиях. Для того чтобы все (или, по крайней мере, большинство) атомов фосфора (полученных в результате облучения нейтронами) оказались в узлах кристаллической

решетки и могли проявлять электрическую активность, необходим специальный технологический отжиг (при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч). Однако и после технологического отжига в объеме трансмутационно легированных кристаллов остаются радиационные дефекты с размерами порядка  $\lambda_{\text{ф}}/4$  ( $\lambda_{\text{ф}}$  – длина волны фонона), о чем свидетельствуют низкие термоэлектрические характеристики этих кристаллов. Причем в совокупности этих дефектов имеются дефекты разной природы, с разными энергиями диссоциации. Поэтому при термообработке каждая группа дефектов (примерно с одинаковой энергией диссоциации) отжигается при своей (определенной) температуре. При этом уменьшается концентрация рассеивающих центров для фононов (однородность распределения примеси при этом не нарушается), вследствие чего анизотропия термоэдс возрастает. Выбор относительно короткого времени отжига связан с тем, что при увеличении длительности термообработки образуются также акцепторные центры, приводящие к уменьшению концентрации носителей в зоне проводимости.

С увеличением температуры отжига термоэлектрическая добротность возрастает как в трансмутационно легированных, так и в обычных кристаллах кремния (см. рис. 1). В трансмутационно легированных кристаллах возрастание  $Z_a$  обеспечивается в основном повышением анизотропии термоэдс  $\Delta\alpha$ . Термодоноры, обуславливающие увеличение продольной  $\sigma_{\parallel}$  и поперечной  $\sigma_{\perp}$  составляющих электропроводности в области  $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ , изменяют лишь «крутизну» зависимости  $Z_a$  от  $T_{\text{отж}}$ . В обычных же кристаллах картина совершенно иная. Анизотропия термоэдс этих кристаллов при термообработке практически не изменяется (рис. 1б, кривые 1), и возрастание  $Z_a$  обусловлено исключительно повышением  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  (рис. 2), связанным с образованием при  $T_{\text{отж}} = 1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  мелких донорных уровней. Снижение  $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$ , а следовательно, и  $Z_a$  при  $T_{\text{отж}} = 1200^{\circ}\text{C}$  связано как с образованием акцепторных центров, так и с возможным разрушением термодоноров при этих температурах. Отсутствие спада  $Z_a$  в трансмутационно легированных кристаллах объясняется резким возрастанием анизотропии термоэдс при  $T_{\text{отж}} = 1200^{\circ}\text{C}$  и одновременным снижением  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Выявлены пути оптимизации значений термоэлектрической добротности в кристаллах

$n\text{-Si}$ , легированных двумя принципиально разными способами, что может быть полезным для практического использования. Показано, что для получения оптимальных значений термоэлектрической добротности в кристаллах кремния, легированных методом ядерной трансмутации, необходимо подвергать их отжигу при  $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, тогда как для обычных кристаллов  $n\text{-Si}$  следует использовать отжиг той же длительности, но при более низкой температуре  $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ . И в тех и в других кристаллах более высокие значения  $Z_a$  получаются при охлаждении от температуры отжига до комнатной температуры со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

2. Выявлено, что термообработка по-разному влияет на электрические и термоэлектрические характеристики  $n\text{-Si}$ . Это свидетельствует о том, что ответственность за изменение упомянутых величин несет образование (разрушение) дефектов разной природы. Различия в характеристиках образцов, охлаждавшихся с разными скоростями, обусловлены, вероятно, релаксационными процессами, хотя не исключено, что при медленном охлаждении часть дефектов, диссоциировавших при отжиге, успевает снова возникать.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Li J.-F., Tanaka S., Umeki T., Sugimoto S., et al. Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process. *Sensor. Actuat. A-Phys.* 2003, **108**(1–3), 97–102. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(03\)00369-8](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(03)00369-8)
- Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. *Термоэлектричество*. Т. IV. *Функционально-градиентные термоэлектрические материалы*. Киев–Черновцы: Институт термоэлектричества, 2012. 180 с.
- Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* 2007, **19**(8), 1043–1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
- Анатычук Л.И. *Термоэлектричество*. Том 2. *Термоэлектрические преобразователи энергии*. Киев–Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. 376 с.
- Иоффе А.Ф. *Полупроводниковые термоэлементы*. Москва–Ленинград: Изд. АН СССР, 1960. 188 с.
- Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**(22), 222112(3). <https://doi.org/10.1063/1.2745218>
- Zhu T.J., Liu Y.Q., Zhao X.B. Synthesis of PbTe thermoelectric materials by alkaline reducing chemical routes. *Mater. Res. Bull.* 2008, **43**(11), 2850–2854. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.001>
- Ohta H. Thermoelectrics based on strontium titanate. *Mater. Today.* 2007, **10**(10), 44–49. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70244-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70244-4)

9. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bull.* 2006, **31**(3), 188–198. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
10. Brandt N.B., Kulbachinskii V.A. Pressure spectroscopy of impurity states and band structure of bismuth telluride. *Semiconduct Sci Technol.* 1992, **7**(7), 907–911. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/7/7/006>
11. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science.* 2008, **321**(5888), 554–557. doi: 10.1126/science.1159725
12. Kim D.-H., Mitani T. Thermoelectric properties of fine-grained Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys. *J. Alloy. Compd.* 2005, **399**(1–2), 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.021>
13. Toprak M.S., Stiewe C., Platzek D., Williams S., et al. The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb<sub>3</sub>. *Adv. Funct. Mater.* 2004, **14**(12), 1189–1196. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400109>
14. Stiewe C., Bertini L., Toprak M., Christensen M., et al. Nanostructured Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>(Sb<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>3</sub> skutterudites: Theoretical modelling, synthesis and thermoelectric properties. *J. Appl. Phys.* 2005, **97**(4), 044317 (7). <https://doi.org/10.1063/1.1852072>
15. Баранский П.И., Буда И.С., Даховский И.В. *Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках*. Киев: Наукова думка, 1987. 272 с.
16. Гайдар Г.П. Механізми формування анізотропії термоелектричних і термомагнітних явищ у багатодолинних напівпровідниках. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013, **14**(1), 7–20.
17. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Справочник. Киев: Наукова думка, 1979. 768 с.
18. Capper P., Jones A.W., Wallhouse E.J., Wilkes J.G. The effects of heat treatment on dislocation-free oxygen-containing silicon crystals. *J. Appl. Phys.* 1977, **48**(4), 1646–1655. <https://doi.org/10.1063/1.323847>
19. Gaidar G.P., Baranskii P.I. Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals. *Physica B.* 2014, **441**, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.02.011>

### Summary

In this work, the features of the influence of thermal treatment on the electrical and thermoelectric characteristics of silicon crystals doped with a phosphorus impurity by the nuclear transmutation method and (for comparison) by a usual metallurgical method are investigated. It was established that in order to obtain the optimal values of the thermoelectric figure of merit  $Z_a$  in  $n$ -Si crystals doped with nuclear transmutation, it is necessary to anneal them at 1100°C–1200°C for 2 h, whereas for ordinary  $n$ -Si crystals, annealing of the same duration should be used, but at a lower temperature. In both cases, higher values of the thermoelectric figure of merit were obtained by cooling the crystals from the annealing temperature up to the ambient one at a rate of 1 C/min.

**Keywords:** silicon, nuclear transmutation, thermal treatment, thermo-emf, thermo-emf anisotropy, thermoelectric figure of merit