

03,12

Термоэлектрические свойства твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn n -типа в зависимости от размера зерна

© А.Ю. Самунин^{1,2}, В.К. Зайцев¹, Д.А. Пшеная-Северин^{1,3}, П.П. Константинов¹, Г.Н. Исаченко^{1,2}, М.И. Фёдоров^{1,2}, С.В. Новиков^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.u.samunin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2016 г.)

Исследовано влияние размера зерна на термоэлектрические параметры прессованного твердого раствора состава $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$. Определены коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность и коэффициент Холла. Показано, что размер зерна вплоть до наноразмеров приводит к уменьшению подвижности в области низких температур и специфической температурной зависимости электропроводности и не вызывает уменьшения термоэдс. Установлено, что размер зерен не влияет на термоэлектрическую эффективность изученного твердого раствора в области рабочих температур.

В настоящее время установлено, что термоэлектрики n - и p -типа на основе твердых растворов соединений Mg_2B^{IV} (B^{IV} — Si, Ge, Sn) относятся к наиболее перспективным материалам для среднетемпературного интервала (300–900 К) [1–3]. Так, найдено, что в твердых растворах Mg_2Si-Mg_2Sn n -типа безразмерная добротность ZT ($Z = S^2\sigma/\kappa$, где S — термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность, T — абсолютная температура) может достигать величины, равной 1.4 при $T = 800$ К [4]. Кроме того, эти термоэлектрики отличаются дешевизной, не содержат дефицитных и токсичных компонентов, экологически безопасны.

В последнее время в ряде работ показано, что одним из возможных путей повышения эффективности является наноструктурирование термоэлектрика [5–7]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния размера зерна на термоэлектрические параметры твердого раствора состава $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$. Размер зерна варьировался от 5 нм до 3 мкм. Также были измерены некоторые термоэлектрические параметры монокристалла данного твердого раствора.

Образцы были получены прямым сплавлением компонентов. Размер кристаллических зерен при этом составлял 2–3 мкм. Для получения мелких зерен синтезированный материал размалывался в инертной атмосфере. Нужные фракции отбирались просеиванием через сито. Наноразмерные зерна были получены размолем в планетарной шаровой мельнице фирмы FRITSCH в инертной атмосфере. Анализ размера зерна, проведенный на сканирующем электронном микроскопе, показал, что размол в мельнице позволяет получить порошок с размером зерна до 5 нм [8]. Из полученных порошков под давлением 300–400 кг/см² прессовались

шайбы диаметром 20 мм с толщиной 8 мм, температура прессования 1073 К. Рентгеновский анализ показал, что содержание MgO в прессованных нано- и микропорошковых образцах не превышало 5%. А в монокристаллических и литых образцах MgO не наблюдался. Монокристалл был выращен из синтезированного материала методом Бриджмена. Образцы для измерений S , σ и κ имели размер 8 × 8 × 17 мм. Измерения зависимостей этих параметров в интервале температур 77–900 К осуществлялись одновременно на одной установке [2]. При комнатной температуре измерения κ проводились абсолютным методом, электропроводность измерялась четырехзондовым методом. Измерения термоэдс проводились при перепаде температур 10 К.

Коэффициент Холла измерялся на пластинках размером 7 × 17 × 1.5 мм на переменном токе с компенсацией неэквипотенциальности зондов [9].

Свойства образцов при комнатной температуре представлены в таблице.

Температурные зависимости свойств исследованных образцов приведены на рис. 1–4.

Представленные результаты показывают, что размер зерна вплоть до 5 нм не оказывает заметного влияния на температурные зависимости термоэдс (рис. 1), в то же время наблюдается сильное влияние размера зерна на проводимость при температурах ниже 400 К (рис. 4). При понижении температуры наблюдается сильное уменьшение электропроводности, связанное, как показывает рис. 5, с уменьшением подвижности.

Для анализа причин повышения электропроводности с температурой в наноструктурированных образцах оценим длину свободного пробега электронов и сравним ее с размером зерен. В n - $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ при концентрации

Свойства образцов состава $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ при температуре 300 К

Номер образца	Микроструктура	Термоэдс, $\mu V/K$	Проводимость, S/cm	Теплопроводность, $W/(m \cdot K)$	Концентрация носителей $N, 10^{20} cm^{-3}$
1	Монокристалл	-100	2250	—	—
2	Литой образец (зерно 1–3 mm)	-90	1650	4.5	1.7
3	Прессованный образец (0.1–0.14 mm)	-75	1400	3.84	1.4
4	Прессованный образец (0.04–0.1 mm)	-70	2128	3.96	1.9
5	Прессованный образец ($\leq 70 nm$)	-85	600	3.76	1.11

носителей до $2 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ и температуре вблизи и ниже комнатной основной вклад в проводимость образца вносят легкие электроны из нижней зоны проводимости. Эффективная масса плотности состояний легких электронов по данным работы [2] равна $m_d = 0.5m_0$. Основными механизмами рассеяния являются рассеяние на

акустических фонах, ионизированных атомах примеси и рассеяние на точечных дефектах в твердых растворах. Если использовать известное из литературы значение статической диэлектрической проницаемости 20 [10], то для определения параметров акустического рассеяния и рассеяния на точечных дефектах можно использо-

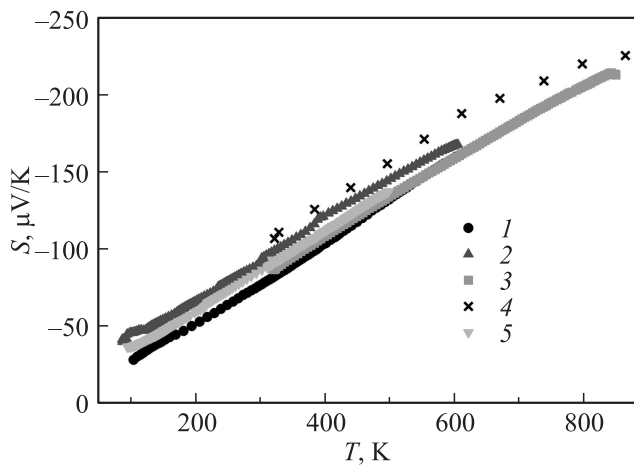


Рис. 1. Зависимость термоэдс от температуры. Номера кривых здесь и далее соответствуют номерам образцов в таблице.

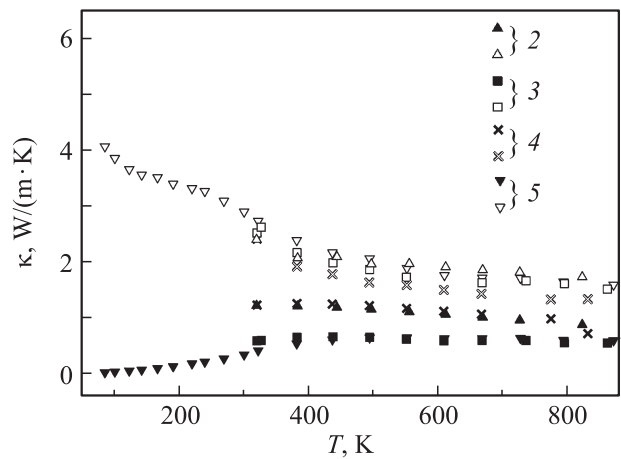


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности: электронной (темные символы) и решеточной (светлые символы).

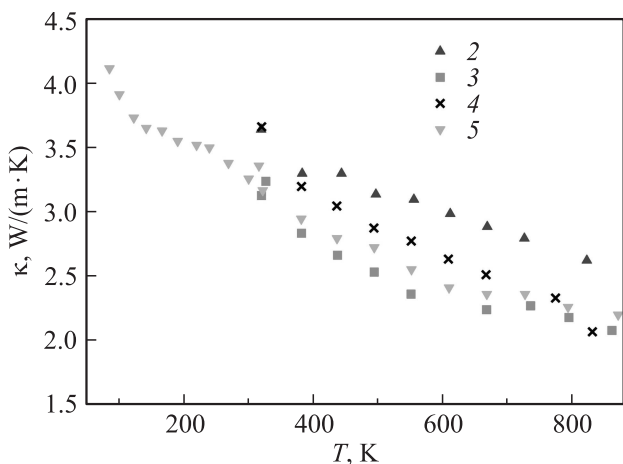


Рис. 2. Температурные зависимости общей теплопроводности.

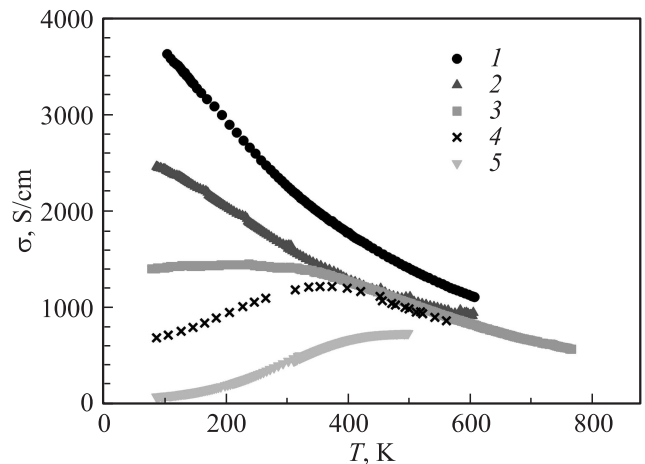


Рис. 4. Зависимость электропроводности от температуры.

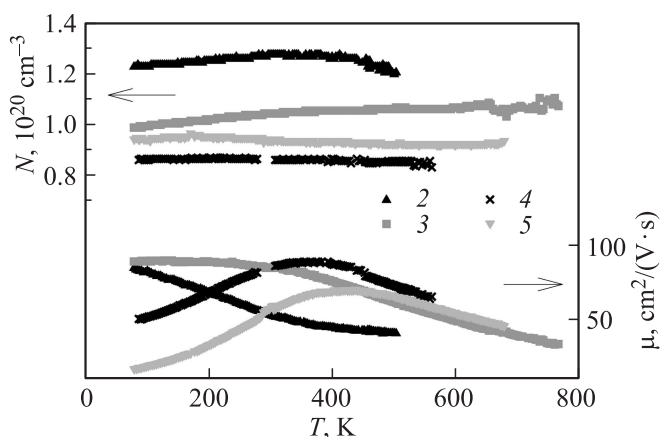


Рис. 5. Зависимости концентрации носителей заряда (электронов) и подвижности от температуры.

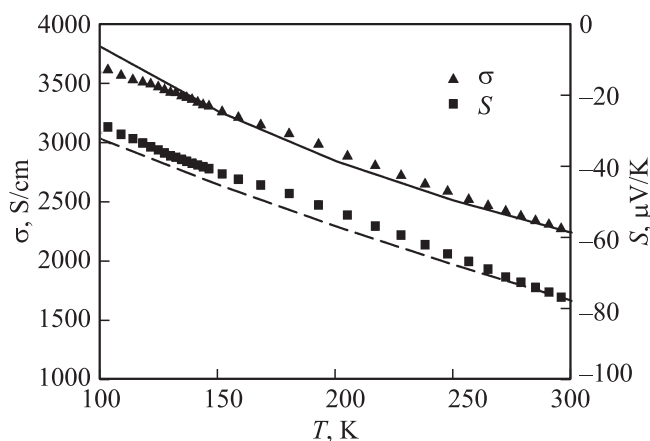


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности σ и термоэдс S в монокристалле $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет.

вать температурные зависимости электропроводности и термоэдс монокристаллического образца $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$. При комнатной температуре электропроводность и термоэдс монокристаллического образца были равны $2250 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $-77 \mu\text{V/K}$ соответственно. При 100 К электропроводность увеличивалась до $3600 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых приведено на рис. 6. На основе экспериментальных данных были получены концентрация $0.75 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ и длины свободного пробега $l = 12$ и 20nm при 300 и 100 К соответственно. В области рабочих температур вблизи 850 К длина свободного пробега уменьшается до 6 нм. Близкое значение ($l = 4 \text{nm}$) было получено в работе [11].

Влияние рассеяния на границах зерен оказывается существенным, когда длины свободного пробега становятся сравнимыми с размером зерна. В простейшей модели рассеяние на границах учитывается путем введения дополнительного механизма рассеяния с постоянной длиной пробега, равной размеру зерна. Для акустического

рассеяния и рассеяния на точечных дефектах длина свободного пробега не зависит от энергии, поэтому подвижность в присутствии граничного рассеяния уменьшится в $(1 + l/L)$ раз [12]. При низких температурах возрастает роль рассеяния на ионизированных примесях, имеющего другую энергетическую зависимость, но одновременно увеличивается степень вырождения носителей, поэтому указанное соотношение остается справедливым. Таким образом, для уменьшения подвижности, например, в 5 раз размер зерна должен быть в 4 раза меньше длины свободного пробега, т. е. около 5 нм.

Как показали результаты измерений (рис. 4), в образце с размерами зерен порядка 5 нм электропроводность снижается примерно в 25 раз. Поскольку концентрация остается постоянной, это указывает на снижение подвижности. При таком снижении подвижности длина свободного пробега должна быть порядка нанометра. Поэтому, по-видимому, преобладающим будет рассеяние на неоднородностях внутри зерна. Одной из причин сильной внутризеренной неоднородности может являться деформация решетки в процессе размола, которая может сильно увеличиваться с уменьшением размера зерна. О сильной дефектности свидетельствует также особенность, наблюдаемая на температурной зависимости теплопроводности при $T < 300 \text{K}$ (рис. 3).

Известно, что характерной особенностью сильноупорядоченных материалов является одновременный рост электропроводности и термоэдс. Такие зависимости, например, наблюдаются в материалах со сложной кристаллической структурой на основе бора и высших боридов [13], высшего силицида марганца [14] и дисилицида хрома [15].

При повышении температуры влияние дефектности зерен и размера зерна на термоэлектрические параметры уменьшается (рис. 1–5). При $T > 300 \text{K}$ размер зерен не влияет на термоэлектрическую эффективность твердых растворов с составом вблизи Mg_2Si в области рабочих температур (рис. 7).

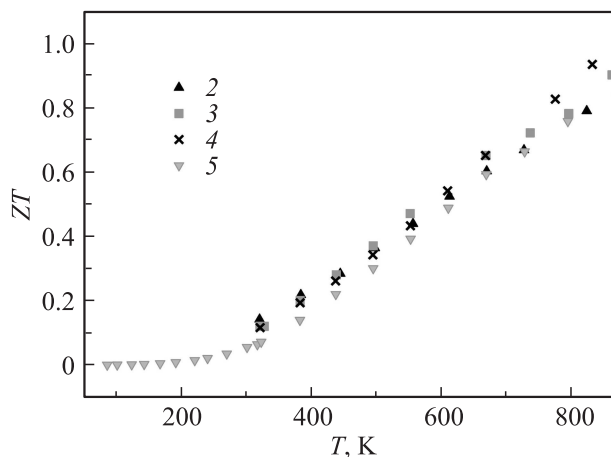


Рис. 7. Зависимость термоэлектрической эффективности от температуры.

Возможно также влияние пленки MgO на границах зерен, вклад которых в рассеяние может увеличиваться с уменьшением размера зерна.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что уменьшение размеров зерна вплоть до наноразмеров не приводит к уменьшению термоэдс. Оно приводит к уменьшению подвижности в области низких температур и специфической температурной зависимости электропроводности. Размер зерен не влияет на термоэлектрическую эффективность для составов твердых растворов вблизи Mg_2Si в области рабочих температур. Необходимо также отметить, что наноструктурирование благоприятно сказывается на физико-химических и механических свойствах рассматриваемого термоэлектрика, приводя к существенному повышению устойчивости, окислению и повышению механической прочности.

Авторы выражают благодарность А.Т. Буркову за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva. In: Thermoelectrics handbook. Macro to nano-structured materials. CRC Press, N.Y. (2006). Ch. 29.
- [2] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Yu. Samunin, M.V. Vedernikov. Phys. Rev. B **74**, 045 207 (2006).
- [3] Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, T. M. Tritt. Appl. Phys. Lett. **93**, 102 109 (2008).
- [4] A.U. Khan, N. Vlachos, Th. Kyratsi. Scripta Mater. **69**, 606 (2013).
- [5] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. Energy Environ. Sci. **2**, 466 (2009).
- [6] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 8616 (2009).
- [7] L.P. Bulat, D.A. Pshenai-Severin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M. Lavrentev, A. Sorokin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. In: The delivery of nanoparticles / Ed. A.A. Hashim. InTech (2012). Ch. 21; <http://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles/bulk-nanocrystalline-thermoelectrics-based-on-bi-sb-te-solid-solution>
- [8] E. Hatzikraniotis, G.S. Polymeris, C.B. Lioutas, A. Burkov, E.-C. Stefanaki, A. Samunin, G. Isachenko, M.I. Fedorov, K.M. Paraskevopoulos. MRS Proc. **1642** (2014); doi: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.445>
- [9] Б.Ф. Грызунов, П.П. Константинов. ПТЭ **5**, 225 (1972).
- [10] D. McWilliams, D.W. Lynch. Phys. Rev. **130**, 2248 (1963).
- [11] N. Satyala, D. Vashace. Appl. Phys. Lett. **100**, 073 107 (2012).
- [12] H.J. Goldsmid. Introduction to thermoelectricity. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2010). 242 p.
- [13] О. А. Голикова. УФН **158**, 581 (1989).
- [14] В.К. Зайцев, В.И. Тарасов, А.А. Адилбеков. ФТТ **17**, 2, 581. (1975).
- [15] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко. ЖТФ **83**, 2, 141 (2013).