

Термоэлектрические свойства твердого раствора n - $\text{Mg}_2(\text{SiGe})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$

© Г.Н. Исаченко^{1,2}, А.Ю. Самунин¹, П.П. Константинов¹, А.А. Касьянов², А. Масалимов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: g.isachenko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Высокие значения термоэлектрической добротности ($ZT = 1.5$) в твердых растворах $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ обусловлены низкой теплопроводностью и сложной зонной структурой, оптимальной при соотношении компонентов твердого раствора 40% Mg_2Si на 60% Mg_2Sn . Однако присутствие в большой концентрации станида магния ухудшает механические характеристики и снижает химическую стабильность материала, ограничивая возможность его применения при высоких температурах. Силицид магния обладая более высокой стабильностью, проигрывает в термоэлектрической добротности. В твердых растворах со стороны силицида магния ZT значительно ниже, составляет величины ~ 1 . Возможность повысить ZT в твердом растворе $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ при дополнительном включении небольшого количества Mg_2Ge исследовано в данной работе. Образцы твердого раствора $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($x < 0.03$) приготовлены методом горячего прессования. Измерены температурные зависимости коэффициента термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Показано увеличение термоэлектрической добротности до $ZT = 1.1$ при 800 К в твердом растворе $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.02}\text{Sn}_{0.2}(\text{Sb})$.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47548.06

1. Введение

В настоящее время активно исследуются материалы, которые должны придти на смену используемым сейчас в термоэлектрических генераторах. По сей день в термоэлектрических генераторах применяются материалы на основе теллурида свинца, разработанные более полувека назад. Для широкого распространения термоэлектрических преобразователей необходимы эффективные, доступные и дешевые материалы.

Основная проблема в том, что термоэлектрический материал для практического применения должен соответствовать большому числу критериев. Часть параметров, таких как электропроводность (σ), коэффициент термоэдс (α) (Seebeck coefficient) и теплопроводность (κ) объединяются в показатель термоэлектрической добротности $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (figure-of-merit), который определяет КПД термоэлектрического устройства. Термоэлектрическая добротность используемых в настоящее время материалов составляет величину ~ 1 . Другим важным параметром является стабильность материала, предназначенного работать как при высоких температурах, так и при больших перепадах температур. Коммерческое использование подразумевает дешевые материалы, простую технологию производства, а также безвредность и безопасность для людей и окружающей среды. К таким материалам можно отнести силицид магния, а также твердые растворы на его основе. Кремний и магний — широко распространенные материалы на Земле.

Результаты исследований последних лет показали, что при определенной технологии получения и опти-

мальном легировании параметр ZT твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ достигает значений ~ 1.5 для материалов с электронным типом проводимости [1,2]. Результаты исследования термоэлектрических свойств этих твердых растворов с дырочным типом проводимости гораздо скромнее. Термоэлектрическая добротность составляет всего 0.5 [3,4]. Для обоих типов проводимости твердые растворы со стороны станида магния имеют более высокую термоэлектрическую добротность. Для электронного полупроводника причиной служит особенность структуры зоны проводимости этих твердых растворов, когда минимумы двух подзон в точке X зоны Бриллюэна накладываются друг на друга, что приводит к увеличению плотности состояний и в результате положительно сказывается на термоэлектрических характеристиках и добротности [5]. В случае дырочного полупроводника максимум валентной зоны располагается в центре зоны Бриллюэна и междолинного вырождения, приводящего к повышению эффективности в сплавах n -типа проводимости, нет. Положительным моментом является отношение подвижности электронов к подвижности дырок, которое близко к 1 в станиде магния и в твердых растворах, обогащенных им, что обеспечивает повышение параметра ZT в твердых растворах со стороны станида магния [6]. Однако слабая стабильность материала, содержащего большую долю олова, ставит под вопрос возможность практического использования таких материалов.

Силицид магния имеет высокую температуру плавления (1085°C), а значит, твердые растворы, обогащенные им, выдерживают более высокие температуры, но они

Параметры образцов

Номер образца	Состав	Концентрация n , 10^{20} см^{-3}	Термоэдс S , мкВ/К	Электропроводность σ , См/м	Теплопроводность κ , Вт · К ⁻¹ · м ⁻¹	Подвижность μ , см ² · В ⁻¹ · с ⁻¹
1	Mg ₂ (Si _{0.8} Sn _{0.2}) _{0.99} Sb _{0.01}	1.2	-88	6.17	3.9	51
2	Mg ₂ (Ge _{0.02} Si _{0.8} Sn _{0.18}) _{0.99} Sb _{0.01}	0.94	-106	5.41	3.1	57
3	Mg ₂ (Ge _{0.03} Si _{0.8} Sn _{0.17}) _{0.99} Sb _{0.01}	1.08	-95	6.87	3.8	63

при этом уступают по термоэлектрической добротности сплавам, содержащим олово. Хотя ZT и превышает 1 в таких твердых растворах, но это происходит за счет сдвига максимума к высоким температурам благодаря широкой запрещенной зоне и пятикратному преобладанию подвижности электронов над подвижностью дырок [7]. Вместе с тем при низких температурах ZT уступает оловянно-германиевому твердому раствору, что сказывается на среднем значении термоэлектрической добротности, которое важно в термоэлектрическом устройстве.

Увеличения термоэлектрической добротности добиваются или улучшением электронных характеристик через модификацию зонной структуры и электронного спектра, или за счет снижения решеточной теплопроводности. Как было сказано выше, в твердых растворах со стороны силицида магния оптимизация электронного спектра затруднена, поэтому в данной работе мы исследуем возможность снижения теплопроводности. Чистый силицид магния имеет высокую теплопроводность, но с растворением 20% станнида магния теплопроводность резко снижается, с 8 до 3 Вт/м · К. Дополнительное снижение теплопроводности возможно при образовании квазитройных твердых растворов [8]. Теоретические расчеты показывают возможность такого снижения, но величина будет незначительна [9]. Для того чтобы экспериментально подтвердить или опровергнуть эти результаты, были исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора Mg₂Si_{0.8}Sn_{0.2}, легированного сурьмой, с замещением части олова германием (до 3%).

2. Эксперимент

Для получения образцов исходные компоненты взвешивались в соответствии со стехиометрической формулой Mg₂(Si_{0.8-x}Ge_xSn_{0.8})_{0.99}Sb_{0.01}, где $x < 0.03$. Компоненты в тигле из пиролитического нитрида бора помещались в кварцевый реактор, заполненный аргоном. Дистанционный нагрев осуществлялся за счет высокочастотного электромагнитного поля генератора. Материал разогревался до температуры синтеза $\sim 1000^\circ\text{C}$, после чего следовало естественное охлаждение. Таким способом получались слитки необходимого состава. Образцы для исследований изготавливались из полученных слитков методом горячего прессования. Слитки дробились и размальзовались в планетарной шаровой мельнице до размеров зерна < 100 нм. Затем порошок

помещался в пресс-форму, где компактировался при температуре 800°C и давлении ~ 500 кг/см² в течение 10 мин. В результате формировалась шайба диаметром 20 мм, высотой 7–10 мм, из которой вырезались образцы правильной формы $7 \times 7 \times 17$ мм для измерения термоэлектрических свойств.

Рентгенофазовый анализ показал однородность полученных образцов. Использование инертной атмосферы в процессе размола порошка и прессование в вакууме позволили минимизировать окисление магния и в результате на рентгенограмме не наблюдались следы MgO.

Измерения термоэлектрических свойств при комнатной температуре проводились на оригинальных измерительных установках. Теплопроводность в этом случае измерялась сравнительным методом относительно кварца. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом. По измерению коэффициента Холла определялись концентрация свободных носителей и холловская подвижность. Результаты измерений сведены в таблицу.

Измерение термоэлектрических характеристик в интервале температур от 300 до 800 К проводилось на установке, позволяющей регистрировать одновременно все три параметра. Измерительные зонды помещались в сквозные отверстия, предварительно просверленные в образце. Теплопроводность в этом случае измерялась абсолютным стационарным методом. Результаты измерений представлены на рис. 1–3.

3. Результаты

Согласно стехиометрической формуле, количество активной легирующей примеси во всех образцах одинаково, но наблюдается небольшой разброс в концентрации свободных электронов, которая в среднем составила $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Можно отметить, что с увеличением концентрации германия увеличивается подвижность электронов. Возможно, даже незначительное присутствие германия оказывает влияние на электронную структуру в твердом растворе. Наибольшее значение подвижности электронов среди соединений магния с элементами VI группы как раз принадлежит германиду магния (530 против 400 и 320 см²/В · с в Mg₂Si и Mg₂Sn соответственно).

Из рис. 1 видно, что коэффициент термоэдс растет во всем температурном диапазоне измерений и не достигает своего максимального значения. Для того чтобы сдвинуть максимум коэффициента термоэдс к низким

температурам, необходимо понижать уровень легирования и снижать концентрацию свободных электронов.

Поведение кривых электропроводности (рис. 2) характерно для образцов, полученных по данной технологии [10]. Небольшой рост с последующим снижением связан с перераспределением механизмов рассеяния. Рассеяние на границах зерен при низких температурах преобладает в образцах, полученных из наноразмерного порошка. Невысокие значения электропроводности ухудшают термоэлектрические характеристики таких образцов при низких температурах и снижают термоэлектрическую добротность.

Применительно к твердым растворам снижение теплопроводности пропорционально разности масс основного

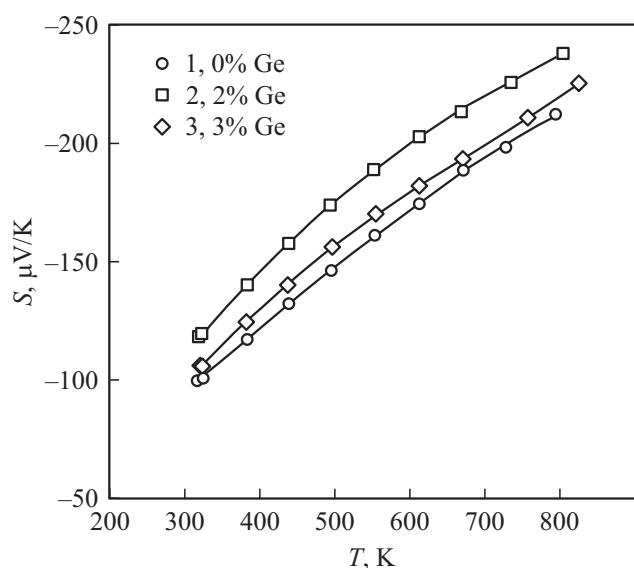


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоэдс S для образцов 1–3.

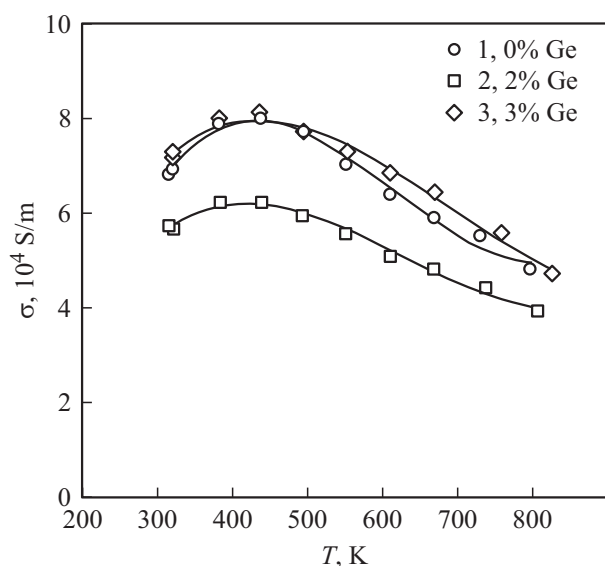


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента электропроводности σ для образцов 1–3.

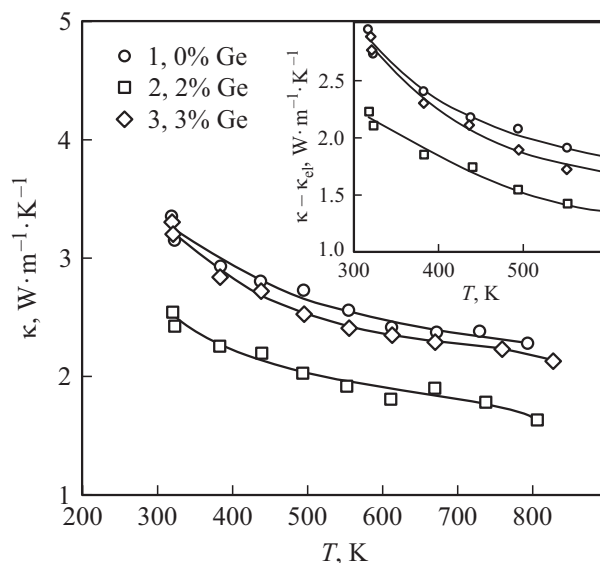


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности κ для образцов 1–3. На вставке — решеточная теплопроводность.

и замещающего ионов твердого раствора [11]. В системе твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn снижение теплопроводности при образовании твердого раствора будет наибольшим. Включение в кристаллическую структуру третьего компонента создает дополнительное разупорядочение в цепочке атомов и снижает теплопроводность. Как видно из эксперимента (рис. 3), корреляции между количеством германия и теплопроводностью не наблюдается. Минимальная теплопроводность достигается в образце, содержащем 2% Ge. При увеличении концентрации до 3% теплопроводность образца становится равной теплопроводности нелегированного образца. Снижение теплопроводности всех образцов происходит одинаково с ростом температуры.

Электронная теплопроводность (κ_{el}) в сильнолегированном полупроводнике дает существенный вклад в общую κ , а поскольку значение электропроводности исследуемых образцов различается, то для сравнения решеточной теплопроводности необходимо ее учесть. Электронная теплопроводность подчиняется закону Видемана–Франца и пропорциональна числу Лоренца, коэффициенту электропроводности и температуре. При расчете числа Лоренца предполагалось рассеяние на акустических фоновых. Уровень Ферми определялся из значений коэффициента термоэдс. Зависимость теплопроводности за вычетом электронной составляющей ($\kappa - \kappa_{el}$) приведена на вставке к рис. 3. Видно, что характер поведения решеточной теплопроводности образцов и относительное положение кривых не меняются. Таким образом, можно сказать, что введение дополнительной изовалентной примеси приводит к снижению теплопроводности, но только в ограниченном диапазоне концентраций.

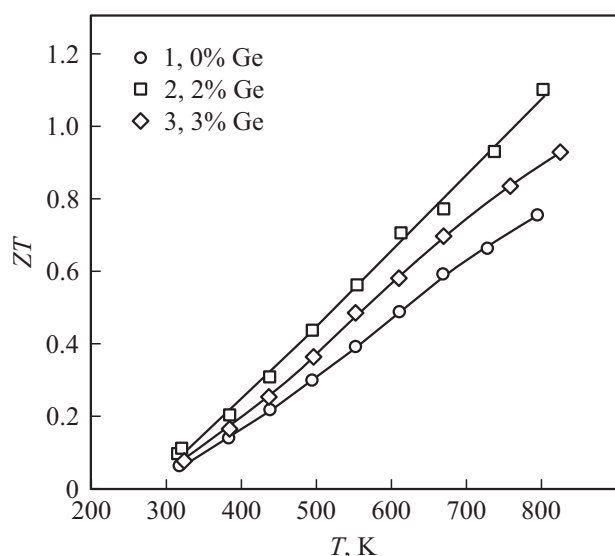


Рис. 4. Температурная зависимость термоэлектрической добротности ZT для образцов 1–3.

Термоэлектрическая добротность для исследуемых образцов приведена на рис. 4. Из-за более низкой теплопроводности, несмотря на минимальную электропроводность, термоэлектрическая добротность образца 2 достигает 1.1 при 800 К за счет более высокой подвижности электронов и чуть меньшей решеточной теплопроводности. Видно, что даже малое количество германия в твердом растворе приводит к увеличению ZT .

4. Заключение

Проведено исследование термоэлектрических свойств твердого раствора $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$, легированного сурьмой, с малым замещением олова германием. Показано что присутствие германия влияет на термоэлектрические свойства. Происходит увеличение подвижности электронов. Наблюдается снижение теплопроводности, но только при малых концентрациях германия. На образце, легированном германием, наблюдался рост максимального значения термоэлектрической добротности в 1.5 раза, достигнуто значение 1.1 при 800 К. Однако теплопроводность возвращается к значениям, характерным для нелегированного образца, при увеличении концентрации германия. Похожая картина наблюдается при изовалентном замещении атомов магния. В этом случае теплопроводность снижается максимально при концентрациях посторонней примеси $\sim 1\%$, а затем начинает расти с ростом количества примеси.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за помощь в рентгенофазовом анализе и Е.П. Заяц за помощь в измерении термоэлектрических свойств. Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 17-08-01302-а и частично при поддержке грантом правительства Российской Федерации 074-U01.

Список литературы

- [1] N.A. Khan, N. Vlachos, T. Kyratsi. *Scripta Materialia*, **69** (8), 606 (2013).
- [2] P. Gao, I. Berkun, R.D. Schmidt, M.F. Luzenski, Xu Lu, P.B. Sarac, E.D. Case, T.P. Hogan. *J. Electron. Mater.*, **43**, 1790 (2013).
- [3] G.N. Isachenko, A.Yu. Samunin, E.A. Gurieva, M.I. Fedorov, D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, M.D. Kamolova. *J. Electron. Mater.*, **45** (3), 1982 (2016).
- [4] Q. Zhang, L. Cheng, W. Liu, Y. Zheng, X. Su, H. Chi, H. Liu, Y. Yan, X. Tang, C. Uher. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (43), 23576 (2014).
- [5] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 166601 (2012).
- [6] Г.Н. Исаченко, В.К. Зайцев, М.И. Федоров, А.Т. Бурков, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, М.В. Ведерников. *ФТТ*, **51** (9), 1693 (2009).
- [7] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov. *Phys. Rev. B*, **74**, 45207 (2006).
- [8] J. Mao, H.S. Kim, J. Shuai, Z. Liu, R. He, U. Saramadu, Fei Tian, W. Liu, Z. Ren. *Acta Materialia*, **103**, 633 (2016).
- [9] М.И. Федоров, В.К. Зайцев, Г.Н. Исаченко, Л.В. Бочков. *Сб. тр. XIV конф. „Термоэлектрики их применения“* (Санкт-Петербург, 2015) с. 49.
- [10] А.Ю. Самунин, В.К. Зайцев, Д.А. Пшеней-Северин, П.П. Константинов, Г.Н. Исаченко, М.И. Федоров, С.В. Новиков. *ФТП*, **58** (8), 1479 (2016).
- [11] P.G. Klemens. *Phys. Rev.*, **119** (2), 507 (1960).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of $n\text{-Mg}_2(\text{SiGe})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ solid solution

G.N. Isachenko^{1,2}, A.Yu. Samunin¹, P.P. Konstantinov^{1,2}, A.A. Kasyanov², A. Masalimov²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract A low thermal conductivity and a complex band structure, optimal at the ratio of solid solution components 40% Mg_2Si to 60% Mg_2Sn result in high values of the figure-of-merit ($ZT = 1.5$) in the Mg_2Si – Mg_2Sn . However, the presence of magnesium stannide in large quantity impairs mechanical properties and chemical stability of the material restricting its application at high temperatures. Magnesium silicide has a higher stability, but loses in figure-of-merit. The figure-of-merit is much lower in Mg_2Si -rich solid solutions ($ZT = 1$). The possibility of increasing ZT in the solid solution $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ with additional inclusion of Mg_2Ge in small quantity was investigated in this paper. Samples of the solid solution $Mg_2(Si_{1-x}Ge_x)_{0.8}Sn_{0.2}$ ($x < 0.03$) were prepared by hot pressing. The temperature dependences in the 300–800 K range of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured. An increase in the thermoelectric figure-of-merit to $ZT = 1.1$ is shown at $T = 800$ K in the solid solution $Mg_2Si_{0.78}Ge_{0.02}Sn_{0.2}(Sb)$.