

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ ($X=0.3, 0.4$) p-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

Исаченко Г.Н.^{1,2}, Самунин А.Ю.¹, Федоров М.И.^{1,2},
Пшеная-Северин Д.А.^{1,3}, Константинов П.П.¹, Бочков Л.В.¹, Голубков
С.С.², Камолова М.Д.²

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

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, ³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

Введение

Силицид магния и твердые растворы на его основе n-типа проводимости обладают высоким значением термоэлектрической добротности (Z), по последним данным значение безразмерной термоэлектрической добротности достигает $ZT \sim 1.4$ [1]. Такие высокие значения в основном обусловлены особенностями зонной структуры, оптимальными для термоэлектрического материала [2]. С другой стороны, термоэлектрическая добротность в твердых растворах p-типа проводимости не превышает 0.5 [3,4], и использование материала с такими свойствами в паре с высокоэффективным n- Mg_2Si - Mg_2Sn для создания силицидного термоэлектрического генератора неоправданно. Поэтому необходимо увеличить ZT твердых растворов p-типа Mg_2Si - Mg_2Sn .

В последнее время появилось много работ, где было показано, что возможно добиться увеличения термоэлектрической добротности получением объемного материала из порошка с размером зерен в несколько нанометров [5,6]. Границы зерен создают дополнительные центры рассеяния и по-разному рассеивают фононы и электроны, в результате наблюдается выигрыш в ZT .

Согласно теоретическим расчётам применительно к твердым растворам Mg_2Si - Mg_2Sn p-типа проводимости можно ожидать увеличения термоэлектрической добротности на 20% [7]. Для того, чтобы экспериментально это подтвердить из порошка с размером зерен в несколько нанометров были приготовлены образцы твердых растворов $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ и $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, и измерены их термоэлектрические свойства.

Получение образцов

Твердые растворы получают путем прямого сплавления исходных компонентов, взятых в нужных пропорциях. Синтез происходил в тигле из нитрида бора в атмосфере аргона. Непосредственный нагрев осуществлялся индукционным полем высокочастотного генератора ВЧГ-25/440. После полученный слиток размалывается в порошок необходимого размера, а затем прессуется в вакууме при температуре 600°C. Свойства образцов, полученных из порошка с размером зерна в 100мкм, мало отличаются от свойств поликристаллического образца, полученного прямым сплавлением [8]. Однако, полученный наноструктурированный образец из сильнолегированного слитка твердого раствора по данной методике оказался высокоомным и по свойствам был близок к нелегированному материалу. Поэтому технологию приготовления пришлось видоизменить.

На первом этапе синтезировались по отдельности основной состав твердого раствора и соединение с легирующим компонентом. Затем в планетарно-шаровой мельнице в инертной среде происходил размол основного твердого раствора совместно с лигатурой. После из полученного порошка методом горячего прессования получались образцы твердых растворов для исследований. Данный метод позволил решить проблему «ухода» примеси при попытке получить наноструктурированный материал из слитка, легированного непосредственно в процессе прямого сплавления в ВЧГ.

Используемая технология способствовала также получению однофазного твердого раствора. При их получении из расплава, вследствие большой разницы температур между солидусом и ликвидусом в этих твердых растворах происходит ликвация по составу, и для гомогенизации необходим длительный отжиг. Дополнительное механическое перемешивания при размоле и последующее прессование выравнивает состав твердого раствора, и в этом случае позволяет обойтись без отжига. Согласно данным рентгенофазного анализа твердый раствор состава $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ получился однофазным, в то время как в $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ наблюдалось присутствие других фаз.

Размер зерен мы определяли по ширине пиков рентгенограммы [9], который составил в среднем 40нм.

Экспериментальные результаты

На полученных образцах в широком диапазоне температур измерялись термоэлектрические параметры. Результаты измерений приведены на рисунках 1-2. На рис. 1а представлены температурные зависимости термоэда и электропроводности образцов твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, полу-

ченных как из нанопорошка(1), так и прямым сплавлением (2), и прессованные из порошка с размером зерен около сотни микрон (3). Видно, что абсолютное значение термоэдс и её поведение практически не зависит от метода получения образца. В тоже время электропроводность для разных образцов незначительно отличается друг от друга, и также наблюдается различие в поведении кривых в зависимости от метода получения. Возможно, это связано с дополнительными механизмами рассеяния, возникших на границах зерен у наноструктурированного образца по сравнению с поликристаллическим. Теплопроводность образцов измерялась абсолютным стационарным методом. На рис.1б изображены температурные зависимости теплопроводности и рассчитанная с учетом данных с рис. 1а термоэлектрическая добротность. Как видно из рисунка, теплопроводность наноструктурированного образца, вопреки ожиданиям, оказалась выше теплопроводности образцов, полученных другими методами. В результате увеличение Z за счет наноструктурирования не наблюдается.

Аналогичные кривые построены для твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. На рисунке 2а изображены температурные зависимости термоэдс и электропроводности для наноструктурированного и поликристаллического образцов. Вид зависимостей для термоэдс при низких температурах совпадает для этих образцов и отличается при высоких температурах. Поведение электропроводности также отличается. Возможно, что такое поведение связано с рассеянием на границах зерен, но и не исключается влияние недостаточной однородности наноструктурированного образца данного состава. На полученном образце видна слабая зависимость электропроводности от температуры при $T > 500K$.

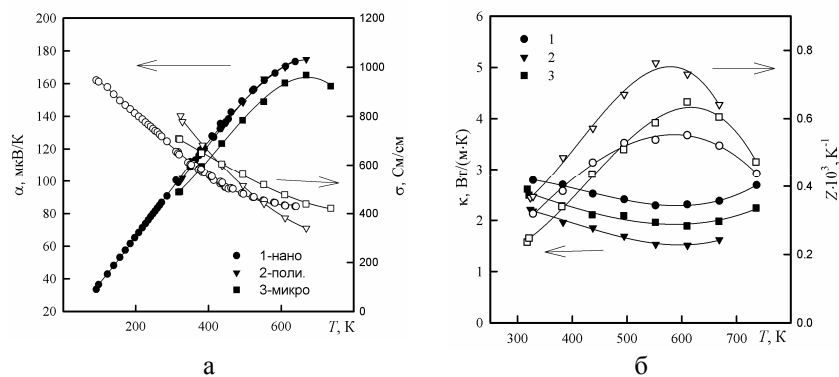


Рис. 1 Температурные зависимости термоэлектрических свойств твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$: термоэдс (а, черный), электропроводность (а,

белый), теплопроводность (б, черный) и термоэлектрическая добротность (б, белый). 1 – образец, полученный из нанопорошка, 2 – поликристаллический образец. 3 – образец, полученный из микропорошка.

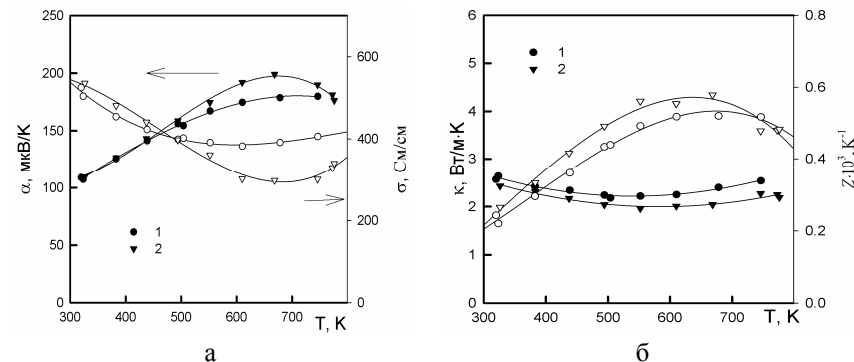


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических свойств твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$: термоэдс (а, черный), электропроводность (а, белый), теплопроводность (б, черный) и термоэлектрическая добротность (б, белый). 1 – образец, полученный из нанопорошка, 2 – поликристаллический образец.

На рисунке 2б приведены зависимости теплопроводности и термоэлектрической добротности $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Теплопроводности обоих образцов на графике отличаются мало, и ожидаемого снижения теплопроводности не происходит и в этом случае. По кривым термоэлектрической добротности так же можно сказать, что выигрыш в эффективности для наноструктурированного и для твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ не наблюдается.

Заключение.

В работе мы попытались увеличить термоэлектрическую добротность за счет наноструктурирования, как это предсказывали теоретические расчёты. Для этого были получены наноструктурированные образцы твердых растворов $v-Mg_2Si_xSn_{1-x}$ ($X=0.3, 0.4$), и исследованы их термоэлектрические свойства. Была разработана технология легирования, позволяющая получить оптимальную концентрацию дырок в наноструктурированных образцах. По термоэлектрическим свойствам данные образцы оказались хуже поликристаллических твёрдых растворов в основном за счет того, что ожидаемого снижения теплопроводности не произошло, а дополнительное рассеяние на границах зерен на носителях тока сказалось на их

подвижности. Возможно, это связано с недостаточным размером зерна в исследуемых образцах, поэтому необходимо дальнейшее улучшение технологии и уменьшение размера гранул нанопорошка.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ -14-08-31678 и частично при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Авторы выражают благодарность Заяц Е.П. за помощь в измерении термоэлектрических свойств и благодарны Картенко Н.Ф. за проведение рентгенофазного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.U. Khan, N. Vlachos and Th. Kyratsi, Scripta Materialia 2013, v.69, pp. 606-609.
2. Д.А. Пшенай-Северин, М.И. Федоров, ФТТ, 2007, том 49, выпуск 9, сс.1559-1562.
3. Fedorov Mikhail. I., Zaitsev Vladimir. K., Isachenko Grigory. N., Solid State Phenomena, 2011, v.170, p286-292.
4. Qiang Zhang, Long Cheng, Wei Liu, Yun Zheng, Xianli Su, Hang Chi, Huijun Liu, Yonggao Yan, Xinfeng Tang and Ctirad Uher, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, vol.16, p.23576-23583.
5. Yi Ma, Qing Hao, Bed Poudel, Yucheng Lan, Bo Yu, Dezhi Wang, Gang Chen, Zhifeng Ren, NanoLett. 2008, V.8. N.8. pp. 2580–2584.
6. Pshenai-Severin D.A., Fedorov M.I., Samunin A.Yu. J. Electron. Mater. 2013, v.42, pp.1707-1710.
7. Пшенай-Северин Д.А., Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Федоров М.И. Оценки влияния наноструктурирования на термоэлектрическую эффективность р-Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} (статья в этом сборнике)
8. Samunin, A.Yu.; Zaitsev, V.K.; Konstantinov, P.P.; Fedorov, M.I.; Isachenko, G.N.; Burkov, A.T.; Novikov, S.V.; Gurieva, E.A., J. Electron. Mater., 2013 v.42, 7 pp: 1676-1679.
9. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия стекла. 2007, Т.33, №3, с. 383-392.