

АНИЗОТРОПНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пшенай-Северин Д.А.,^{1,2} Зайцев В.К.,¹ Иванов Ю.В.,¹ Федоров М.И.,^{1,3}
Еремин И.С.,¹ Петрова В.С.^{1,2}, Константинов П.П.¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург,

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, ³Университет ИТМО, Санкт-Петербург Россия
e-mail: d.pshenay@mail.ru

В работе рассмотрены термоэлектрические свойства анизотропных материалов на основе высших силицидов переходных металлов (хрома, марганца и рения). Обсуждены причины возникновения анизотропии термоэдс и проведены оценки термоэлектрической эффективности анизотропного термоэлемента. Оценки показали, что в термоэлементах на основе $\text{ReSi}_{1.75}$ эта величина может быть на уровне термоэлектрической эффективности обычных термоэлементов, что связано с большой анизотропией термоэдс силицида рения.

Анизотропные термоэлементы (АТЭ) могут применяться как в качестве генераторов электрического тока, так и в качестве датчиков тепловых потоков. Схематически устройство АТЭ приведено на рис. 1. Если поток тепла Q создает перепад температуры ΔT вдоль направления y , то в направлении оси x возникает разность потенциалов [1]

$$V_x = (\alpha_{x0} - \alpha_{y0}) \sin \phi \cos \phi \Delta T (h/l), \quad (1)$$

где α_{x0}, α_{y0} - коэффициенты термоэдс вдоль главных осей кристалла x_0, y_0 , в которых тензоры кинетических коэффициентов диагональны. Грани образца ориентированы вдоль осей x, y , образующих угол ϕ с кристаллическими осями x_0, y_0 (см. рис. 1). Как видно из формулы (1), выходное напряжение термоэлемента зависит от величины анизотропии термоэдс и геометрических параметров АТЭ.

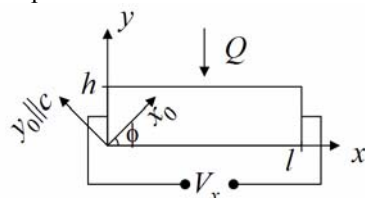


Рис. 1. Схематическое изображение анизотропного термоэлемента.

К достоинствам АТЭ по сравнению с обычными термоэлементами следует отнести отсутствие электрических контактов на горячей грани, отсутствие необходимости согласования теплового расширения ветвей термоэлемента и возможность управлять выходным напряжением с помощью геометрического параметра (h/l). Недостатком АТЭ является малая величина добротности по сравнению с обычными термоэлементами. При использовании в качестве датчиков тепловых потоков (например, в неселективных датчиках излучения) геометрический параметр (h/l) кроме выходного напряжения позволяет также управлять чувствительностью и быстродействием датчика. В материалах на основе силицидов переходных металлов преимуществом является большой динамический диапазон чувствительности, связанный со значительной анизотропией термоэдс, сохраняющейся в широком температурном интервале.

В данной работе рассматриваются АТЭ на основе силицидов хрома CrSi_2 , марганца $\text{MnSi}_{1.75}$ и рения $\text{ReSi}_{1.75}$. Физические свойства этих материалов приведены в обзорах [2, 3]. Кристаллическая решетка в этих материалах некубическая. В них имеется выделенное направление (ось c), и кинетические коэффициенты оказываются различными вдоль оси c и в поперечном направлении (ось a).

На рис. 2–3 приведены температурные зависимости электропроводности $\sigma_{c(a)}$, термоэдс $\alpha_{c(a)}$ и теплопроводности $\kappa_{c(a)}$ силицидов хрома и марганца вдоль этих выделенных направлений по данным работ [4–6]. Из рисунков видно, что анизотропия термоэдс составляет $\alpha_c - \alpha_a = 50\text{--}80\text{ мкВ/К}$ в CrSi_2 и 100 мкВ/К в $\text{MnSi}_{1.75}$. Видно также, что анизотропия кинетических коэффициентов сохраняется в широком интервале температур. Это справедливо и для силицида рения, температурные зависимости кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности для которого приведены на рис. 3–5 [7–9]. Заметим, что величина анизотропии термоэдс в этом материале очень велика. Из рис. 5а видно, что термоэдс вдоль осей a и c отличается не только по величине, но и по знаку. Это приводит к большой анизотропии термоэдс, составляющей примерно $|\alpha_c - \alpha_a| = 450\text{ мкВ/К}$. Обращает также внимание довольно высокие значения термоэлектрической эффективности в силициде рения вдоль оси c , достигающие значения 0.7 при 1000К [7–9] (рис. 4). Максимальные значения термоэлектрической эффективности для выделенного направления в силициде хрома и марганца составляют 0.25 при 1000К [4] и 0.7 при 874К [6].

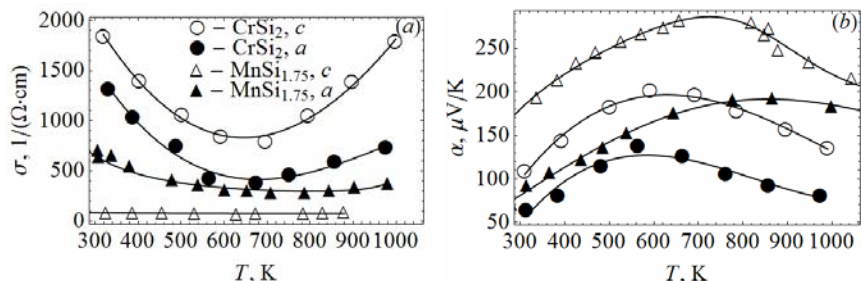


Рис. 2. Электропроводность (a) и термоэдс (b) в CrSi_2 и $\text{MnSi}_{1.75}$ в направлении осей a и c [4-6].

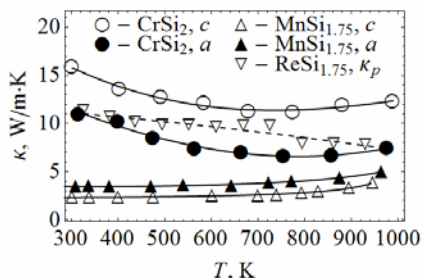


Рис. 3. Теплопроводность CrSi_2 и $\text{MnSi}_{1.75}$ в направлении осей a и c [4-6] и теплопроводность поликристалла $\text{ReSi}_{1.75}$ (κ_p).

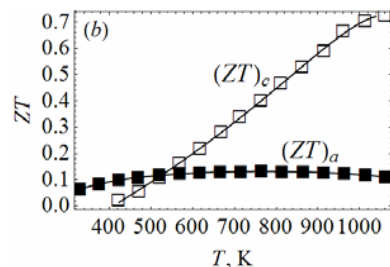


Рис. 4. Термоэлектрическая эффективность $\text{ReSi}_{1.75}$ в направлении осей a и c [7-9].

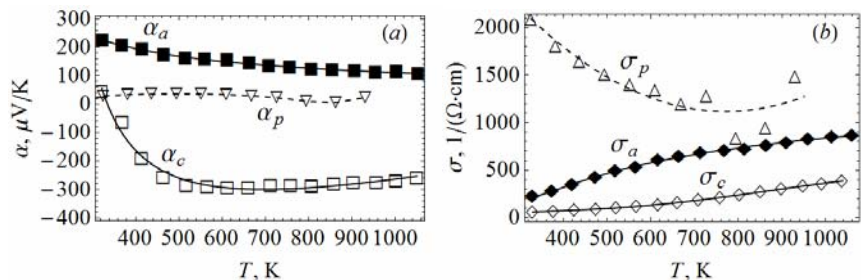


Рис. 5. Термоэдс (a) и электропроводность (b) $\text{ReSi}_{1.75}$ в направлении осей a и c [7-9], а также в поликристалле (α_p, σ_p).

Обсудим теперь качественно причины возникновения анизотропии термоэдс. Во-первых, следует заметить, что анизотропия термоэдс встре-

чается заметно реже, чем анизотропия электро- и теплопроводности. Вообще, анизотропии термоэдс может быть вызвана сложной анизотропной структурой электронного спектра и анизотропией рассеяния. При низких температурах она может быть вызвана также эффектами фононного увлечения. Кроме того, на анизотропию может влиять особенности микроструктуры материала. Так, при выращивании образцов силицида марганца $\text{MnSi}_{1.75}$ при температурах выше 900°C происходит образование прослоек моносилицида марганца MnSi , обладающего металлическими свойствами. Это связано с наличием твердотельного фазового перехода вблизи данной температуры. Как показали оценки [10], влияние прослоек на анизотропию термоэдс может составлять до 20%. Следует, однако, заметить, что анизотропия термоэдс образцов $\text{MnSi}_{1.75}$, выращенных с помощью газотранспортной реакции при температуре ниже 900°C [11], близка к анизотропии термоэдс силицида марганца, выращенного по методу Бриджмена.

Рассмотрим сначала условия возникновения анизотропии термоэдс в присутствии одного типа носителей. В работе [12] было показано, что не любая анизотропия спектра и рассеяния может приводить к анизотропии термоэдс. Пусть, например, поверхность постоянной энергии носителей тока можно описать набором эквивалентных эллипсоидов, и, возможно, имеется непараболичность энергетического спектра, не искажающая формы эллипсоидов. Пусть также рассеяние анизотропно и может быть учтено с помощью тензора времени релаксации, все компоненты которого имеют одинаковую энергетическую зависимость. Тогда можно показать [12], что даже в присутствии анизотропии электропроводности термоэдс будет изотропной. Таким образом, при наличии носителей одного типа, анизотропия термоэдс может возникать при выполнении хотя бы одного из двух условий: если поверхность постоянной энергии неэллипсоидальна или, если энергетическая зависимость времени релаксации различна в различных направлениях. Выполнение первого условия вероятно в материалах с высокой концентрацией носителей. Второе может выполняться, например, если существенны два механизма рассеяния, описываемых временами релаксации $\tau_{ik}^{(1,2)}(\epsilon) = \tau_{0,ik}^{(1,2)} f_{1(2)}(\epsilon)$ с разной энергетической зависимостью

$$f_1(\epsilon) \neq f_2(\epsilon) \text{ и различными тензорными коэффициентами } \tau_{0,ik}^{(1)} \neq \tau_{0,ik}^{(2)}.$$

При этом следует учесть, что чаще всего несколько механизмов рассеяния имеют сравнимую интенсивность только в небольшом температурном интервале. На выполнение этого условия возникновения анизотропии может указывать различные температурные зависимости кинетических коэффициентов в различных направлениях.

Если в полупроводнике в проводимость дают вклад носители нескольких типов (например, двух типов 1 и 2), то суммарная термоэдс $\alpha_{ii} = (\alpha_{ii}^{(1)} \sigma_{ii}^{(1)} + \alpha_{ii}^{(2)} \sigma_{ii}^{(2)}) / \sigma_{ii}$ может быть анизотропной даже, если парциальные коэффициенты термоэдс изотропны $\alpha_{ii}^{(n)} = \alpha_{kk}^{(n)} = \alpha^{(n)}, i \neq k$. Например, если вдоль осей x и y проводимость определяется соответственно носителями первого и второго типа ($\sigma_{xx}^{(1)} \gg \sigma_{xx}^{(2)}, \sigma_{yy}^{(2)} \gg \sigma_{yy}^{(1)}$), а термоэдс носителей одного порядка, то термоэдс в направлении оси x будет определяться носителями первого типа ($\alpha_{xx} \gg \alpha^{(1)}$), а вдоль оси y – второго ($\alpha_{yy} \gg \alpha^{(2)}$).

В силициде хрома анизотропия исследовалась в [13, 14]. Оценки [14] показали, что анизотропия рассеяния может обеспечить величину анизотропии до 25мкВ/К. Кроме того, температурные зависимости проводимости в CrSi₂ в разных направлениях имеют схожий вид. Поэтому более вероятно, что анизотропия термоэдс связана не с анизотропией рассеяния, а с особенностями энергетического спектра [13]. Она может быть связана с наличием носителей нескольких типов (что подтверждается более поздними расчетами зонной структуры [15, 16]) или неэллипсоидальностью поверхности Ферми, т.к. концентрация дырок в этих материалах достаточно высока (порядка 10²¹см⁻³). По-видимому, этот же механизм определяет и анизотропию термоэдс в MnSi_{1.75}, т.к. анизотропия термоэдс в нем достаточно велика (100мкВ/К), температурные зависимости электропроводности в разных направлениях качественно подобны, а концентрация дырок велика (порядка 10²¹см⁻³).

В силициде рения анизотропия, по-видимому, связана с вкладом в проводимость электронов и дырок. Поскольку ширина запрещенной зоны в них около 0.12 эВ [7, 17], при температурах выше комнатной в проводимость дают вклад носители обоих знаков. Расчеты зонной структуры [17] показали, что в зоне проводимости имеется четыре эквивалентных минимума с почти изотропными эффективными массами $m_{e,100}=0.4 m_0$ и $m_{e,001}=0.39 m_0$. В то же время в валентной зоне имеется один максимум, а эффективные массы сильно анизотропны $m_{h,100}=0.24 m_0$ и $m_{h,001}=10.6 m_0$. Поскольку $m_{h,001} \gg m_{e,001}$ в проводимость вдоль направления оси c (направление 001) преимущественный вклад дают электроны, и термоэдс оказывается отрицательной. В то же время в направлении оси a (направление 100) вклад дырок более значителен, и термоэдс положительна. Это подтверждается расчетами по методу функционала электронной плотности в приближении постоянного времени релаксации [17]. В пользу данного

механизма говорит также активационный рост электропроводности, резкое снижение анизотропии при $T < 500$ К (см. рис. 5а), характер температурных зависимостей термоэдс и теплопроводности в поликристаллах (рис. 3, 5).

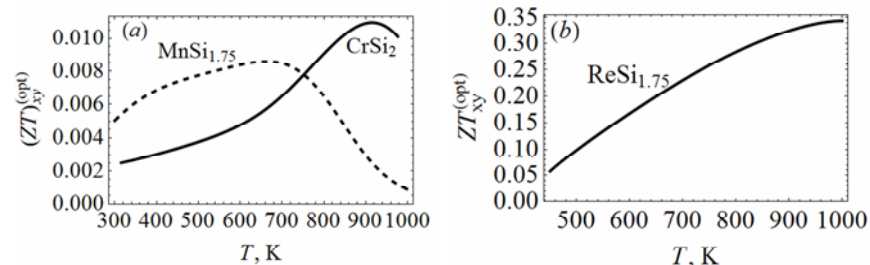


Рис. 6. Термоэлектрическая эффективность анизотропного термоэлемента, при оптимальном угле ϕ для CrSi₂, MnSi_{1.75} (а) и ReSi_{1.75} (б).

Учитывая большую величину анизотропии термоэдс в ReSi_{1.75}, интересно оценить величину термоэлектрической эффективности $(ZT)_{xy}$ анизотропного термоэлемента и сравнить ее с соответствующим значением для CrSi₂ и MnSi_{1.75}. Оценки с использованием стандартных выражений, приведенных, например, в [1], дали значения оптимальных углов 32°, 37° и 36° для CrSi₂, MnSi_{1.75} и ReSi_{1.75}, соответственно. Соответствующие температурные зависимости термоэлектрической эффективности $(ZT)_{xy}^{opt}$ приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что в силициде рения анизотропная термоэлектрическая эффективность оказывается значительно выше по сравнению с CrSi₂ и MnSi_{1.75}.

Таким образом, в работе был сделан обзор термоэлектрических свойств и причин возникновения анизотропии термоэдс в высших силицидах переходных металлов (CrSi₂, MnSi_{1.75} и ReSi_{1.75}). Были проведены оценки термоэлектрической эффективности $(ZT)_{xy}^{opt}$ поперечного анизотропного термоэлемента для рассмотренных материалов, оптимизированной по углу ϕ . Оценки показали, что за счет большой анизотропии термоэдс, величина $(ZT)_{xy}^{opt}$ в анизотропном термоэлементе на основе ReSi_{1.75} может быть на уровне эффективности обычных термоэлементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (инициативный проект №13-08-01302).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анатычук Л.И. *Термоэлектрические преобразователи энергии*. т.2, Киев, Черновцы, 2003г., 376с.
2. Fedorov M.I., Zaitsev V.K. "Thermoelectrics of Transition Metal Silicides" in *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, ed. by Rowe D.M. 2005, CRC. Taylor & Francis, Boca Raton London New York, pp.31-1 – 31-19
3. Fedorov M.I. *Journal of Thermoelectricity*, № 2, 51 (2009).
4. Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. *Химическая связь в полупроводниках*, Наука и техника, Минск, 1969, 291 с.
5. Иванова Л.Д., Абрикосов Н.Х., Елагина Е.И., Хвостикова В.Д. *Неорганические материалы* **5**, 1933 (1969).
6. Zaitsev V.K. "Thermoelectric properties of anisotropic $MnSi_{1.75}$ " *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by Rowe D.M. 1995, N.Y., CRC press, pp.299-309.
7. Gu J.-J., Kuwabara K., Tanaka K. et al. *Proc. of Mater. Res. Soc. Symposium* **753**, 501 (2003).
8. Sakamaki Y., Kuwabara K., Jiajun G. et al. *Materials Science Forum* **426-432**, № 3, 1777 (2003).
9. Simkin B.A., Gu J.-J., Oh M.W. et al. "Defect engineering for property improvement of some thermoelectric intermetallics" in *Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII*, vol. 2 (ed. Gupta M., Srivastan T.S., Lim C.Y.H., Varin R.A.), Stallion Press, Singapore, 2005, pp. 350-366.
10. Kawasumi I., Sakata M., Nishida I., Masumoto K. *J. of Mater Sci.* **16**, 355 (1981).
11. Andreev A.A., Fedorov M.I., Ivanov Yu.V., Petrova V.S., Zaitsev V.K. *J. Electron. Mater.* **40**, 1485 (2011).
12. Самойлович А.Г., Клингер М.И. *Физика твердого тела* (сб. статей, т.2), 143 (1959).
13. Кайданов В.И., Целищев В.А., Усов Ф.П. и др. *ФТП* **4**, 1338 (1970).
14. Samoilovich A.G., Nitsovich M.V., Nitsovich V.M. *phys. stat. sol.* **16**, 459 (1966).
15. Parker D., Singh D. *J. New J. Phys.* **14**, 033045 (2012).
16. Zhang X.J., Jan Y.L., Wang Y.X. *J. Alloys and Compounds* **581**, 413 (2013).
17. Qiu A., Zhang L., Shan A., Wu J. *Phys. Rev.* **B77**, 205207 (2008).