

## I. Наноструктурированные термоэлектрики

1

### ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ p-Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>

Пшеная-Северин Д.А.,<sup>1,2</sup> Исаченко Г.Н.,<sup>1,3</sup> Самунин А.Ю.,<sup>1</sup>  
Федоров М.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, <sup>2</sup>СПбГ Политехнический университет,  
<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: d.pshenay@mail.ru

В работе проводятся расчеты и оценки влияния наноструктурирования на термоэлектрическую эффективность твердого раствора Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub> p-типа. В расчете использовалась модель, параметры которой определялись по экспериментальным зависимостям электропроводности, термоэдс и теплопроводности для нескольких образцов p-типа. С использованием полученных параметров были проведены оценки влияния граничного рассеяния в прессованных образцах с размером зерен порядка десятков нанометров. Проводится сравнение результатов оценок с имеющимися экспериментальными данными.

Влияние наноструктурирования на термоэлектрические свойства чистых материалов и полупроводниковых растворов широко исследуются в последнее время [1-3]. В материалах на основе твердых растворов Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn оно исследовалось в работах [4, 5, 6]. В работе [4] оценивалось влияние граничного рассеяния в n-Mg<sub>2</sub>Si и проводилось сравнение с растворами Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>. Оценки дали схожее снижение решеточной теплопроводности, но более сильное снижение подвижности в Mg<sub>2</sub>Si по сравнению с Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>. В результате, был сделан вывод о невозможности увеличения термоэлектрической эффективности в n-Mg<sub>2</sub>Si за счет наноструктурирования. В работе [5] проводились похожие оценки в n-Mg<sub>2</sub>Si и в твердом растворе n-Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>, легированном Sb. Оценки показали возможность небольшого увеличения добротности (на 10%) в Mg<sub>2</sub>Si и более сильное увеличение эффективности (на 15%) в твердом растворе. Более сильный эффект объяснялся дополнительным вкладом рассеяния на точечных дефектах за счет легирования Sb и создания твердого раствора, что снижает вклад в теплопроводность коротковолновых фононов. В результате относительный вклад длинноволновых фононов в теплопроводность увеличивается. Поэтому его снижение за счет граничного рассеяния приводит к

более сильному снижению решеточной теплопроводности по сравнению с чистым Mg<sub>2</sub>Si. В работе [6] рассматривался альтернативный подход к наноструктурированию, связанный с введением в матрицу твердого раствора нановключений. Оценки дополнительного рассеяния в n-Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub> с включенными Mg<sub>2</sub>Si и Mg<sub>2</sub>Ge позволили авторам работы [6] предсказать значительный рост термоэлектрической эффективности.

В данной работе рассматриваются перечисленные выше эффекты в твердом растворе Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub> p-типа. Электропроводность и термоэдс в указанном твердом растворе моделировались с учетом вклада дырок из двух валентных зон в Г-точке зоны Бриллюэна и электронов из двух зон проводимости в X точке. Закон дисперсии электронов и дырок считался параболическим. Учитывалось рассеяние на акустических фононах, ионизированных атомах примеси и точечных дефектах. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_0 = 22.6$  [8], температура Дебая 302 К [8], ширина запрещенной зоны 0.59 эВ, а также эффективные массы плотности состояний электронов  $0.5 m_0$  и  $1.2 m_0$  [9] были взяты из литературы. Для данного состава положение обоих минимумов энергии в зоне проводимости практически совпадают [9]. Варьировались эффективные массы дырок  $m_{p1}$  и  $m_{p2}$ , константа деформационного потенциала  $\Xi_1$ , температурный коэффициент запрещенной зоны  $E_{g1}$  и постоянная рассеяния на точечных дефектах  $\tau_{0p}$ . Эти параметры, а также Холловская концентрация  $p_H$  приведены в таблице для литых образцов 1-3, легированных Ga, и прессованных образцов 5 и 6, легированных Li. Различие эффективных масс дырок для образцов, легированных Ga и Li, обусловлены тем, что примесь Ga вызывает больший рост плотности состояний в валентной зоне, чем примесь Li [10], а также непараболическостью валентной зоны, приводящей к росту эффективной массы с концентрацией [11]. Экспериментальные и расчетные зависимости электропроводности и термоэдс показаны на рис. 1 и демонстрируют достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых.

Таблица. Параметры для моделирования твердого раствора Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub> p-типа.

параметр	№ 1 (2, 3) Mg <sub>2</sub> Si <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> <Ga> $p_H = 3.4 (3.8, 4.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	№ 4 (5) Mg <sub>2</sub> Si <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> <Li> $p_H = 1.6 (2.7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$
$m_{p1}/m_0$	1.02	0.55
$m_{p2}/m_0$	1.17	1.05
$\Xi_1$ , эВ	6.74	9.04
$E_{g1}$ , эВ/К	$-8.28 \cdot 10^{-4}$	$-6.0 \cdot 10^{-4}$
$\tau_{0p}$ , с	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$9.7 \cdot 10^{-12} (2.7 \cdot 10^{-13})$

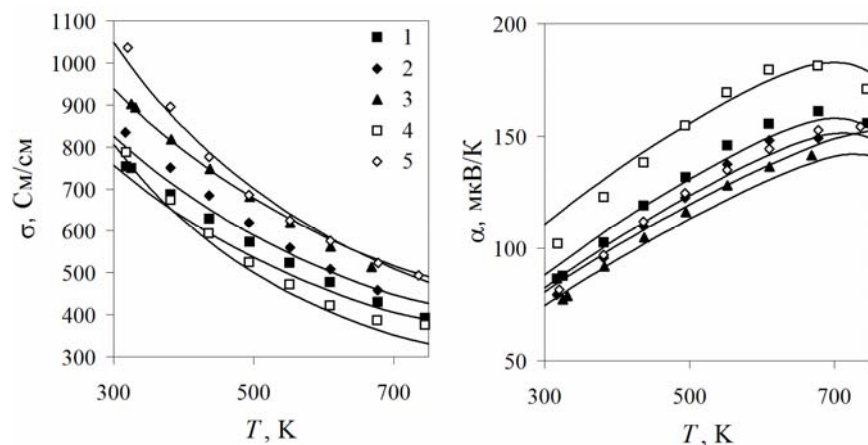


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и модельные (сплошные линии) зависимости электропроводности и термоэдс от температуры для образцов 1-5.

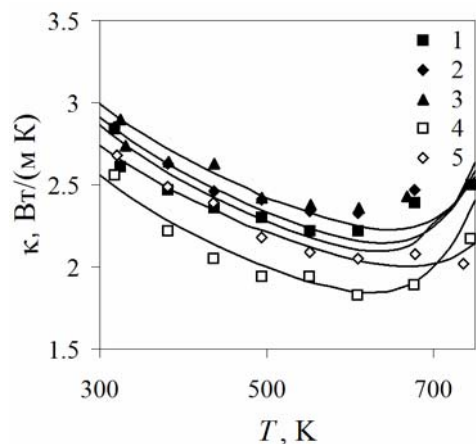


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и модельные (сплошные линии) зависимости теплопроводности от температуры для образцов 1-5.

Используя экспериментальные данные по теплопроводности и расчетные значения электронного и дырочного вклада с учетом биполярной теплопроводности, был выделен решеточный вклад. По нему были определены параметры теплопроводности, рассчитанной в модели Каллавея [12]. Постоянные, входящие во времена релаксации для процессов пере-

броса и нормальных процессов были равны  $\tau_{0U} = 9.8 \cdot 10^{-13}$  с,  $\tau_{0N} = 4.9 \cdot 10^{-13}$  с. Для рассеяния на точечных дефектах постоянная  $\tau_{0P}$  была равна  $1.4 \cdot 10^{-13}$  с в образцах 1-3 и  $0.96 \cdot 10^{-13}$  с в образцах 4-5.

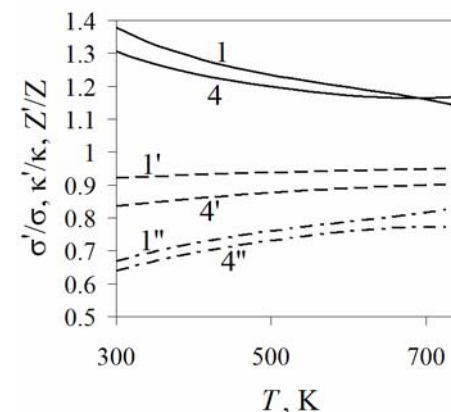


Рис. 3. Относительное изменение электропроводности ( $1', 4'$ ), теплопроводности ( $1'', 4''$ ) и термоэлектрической эффективности ( $1, 4$ ) за счет граничного рассеяния при  $L=20$  нм для образцов 1 и 4.

Используя полученные параметры можно оценить влияние рассеяния дырок и фононов на границах зерен в поликристаллическом прессованном материале. Учитывался дополнительный механизм рассеяния, ограничивающий длину свободного пробега фононов, электронов и дырок размером зерна  $L$ . Типичные значения размеров зерен, при которых наблюдался рост термоэлектрической эффективности [1-3], составляет 10-20 нм. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности  $\sigma'$ , теплопроводности  $\kappa'$  и термоэлектрической эффективности  $Z'$  с учетом граничного рассеяния по сравнению с соответствующими значениями в твердом растворе ( $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $Z$ ). Для оценки были выбраны образцы 1 и 4 с различными легирующими примесями, дающие наибольшее увеличение  $Z$ . Из рисунка видно, что оценки дают более сильное снижение теплопроводности по сравнению с электропроводностью. В результате в области 600-700 К, где используются данные материалы, можно ожидать увеличения  $Z$  на 15-20%.

На данном этапе по нашей технологии удалось получить прессованные образцы с размером зерен до 40 нм. На образце, легированном Li с концентрацией  $1.19 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ , были измерены все три кинетические коэффициента. Размер зерен в 40 нм был определен рентгено-дифракционным методом. Однако микроструктура образца еще не была исследована. Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что в образце

происходит небольшое снижение электропроводности, примерно согласующееся с оценками для  $L=40$  нм. Однако снижения теплопроводности образца не происходит. На данный момент не ясно, связано ли это с особенностями изготовления образца или с особенностями граничного рассеяния в данных материалах. С точки зрения теории можно указать несколько причин более слабого снижения решеточной теплопроводности по сравнению с результатами оценок, приведенных выше. Одна из них может быть связана с тем, что снижение решеточной теплопроводности определяется не только размером зерна, но и величиной разброса зерен по размерам [13]. При большем разбросе зерен по размерам снижение теплопроводности становится более слабым. Другая причина может быть связана с особенностями рассеяния фононов на границах. В оценках, приведенных выше, предполагается полностью диффузное рассеяние фононов. Таким образом, они дают максимальную величину снижения теплопроводности. Качественно, следуя Займану [14], степень диффузного рассеяния определяется соотношением длины волны фонона и характерного размера шероховатости границы. При определенной величине шероховатости межзеренной границы степень зеркальности рассеяния будет выше для длинноволновых фононов, что приведет к увеличению их длины пробега по сравнению с размером зерна. В тоже время снижение теплопроводности при граничном рассеянии как раз определяется снижением вклада длинноволновых фононов. Таким образом, степень шероховатости границ может оказаться важным фактором, определяющим величину снижения теплопроводности за счет граничного рассеяния. Чтобы оценить его влияние требуется дополнительное исследование структуры границ полученных образцов.

Таким образом, в работе были проведены оценки влияния граничного рассеяния на термоэлектрическую эффективность твердого раствора  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  р-типа. Влияние границ зерен описывалось путем введения дополнительного механизма рассеяния с длиной пробега, ограниченной размером зерна, что соответствует диффузному рассеянию. В этом случае при размере зерен 20 нм можно ожидать увеличения термоэлектрической эффективности на 15-20% в диапазоне температур 600-700 К. Более точные оценки могут быть получены с использованием уточненных данных о структуре межзеренных границ исследуемых наноструктурированных образцов.

Авторы благодарны Картенко Н.Ф. за проведение рентгенофазных исследований и Заяц Е.П. за проведение измерений кинетических коэффициентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. *Energy Environment Science* **2**, 466 (2009)
2. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. *Angewandte Chemie Int. Edition* **48**, 8616 (2009)
3. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M., Sorokin A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. "Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi-Sb-Te solid solution", Ch.21, pp.453-486 in *The Delivery of Nanoparticles*, ed. by A.A. Hashim, InTech 2012, 540p
4. Satyala N., Vashae D. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 073107 (2012)
5. Pshenai-Severin D.A., Fedorov M.I., Samunin A.Yu. *J. Electron. Mater.* **42**, 1707 (2013)
6. Wang S., Mingo N. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 203109 (2009)
7. McWilliams D., Lynch D. W. *Phys. Rev.* **130**, 2248 (1963)
8. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* (<http://www.springermaterials.com>)
9. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. *Phys. Rev. B* **74**, 045207 (2006)
10. Zhang Q., Cheng L., Liu W. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23576 (2014)
11. Kutorasinski K., Wiendlocha B., Tobola J., Kaprzyk S. *Phys. Rev. B* **89**, 115205 (2014)
12. Callaway J. *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959)
13. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А. *ФТТ* **55**, 2323 (2013)
14. Займан Дж. *Электроны и фононы*, М., Иностранная литература, 1962, 488с.