

---

**НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО  
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**


---

УДК 621.362

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
 $n$ - $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$  С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ  $SiO_2$  И  $TiO_2$** 

© 2021 г. Г. Н. Исаченко<sup>1,2,\*</sup>, А. Ю. Самунин<sup>1</sup>, П. П. Константинов<sup>1</sup>,  
К. Л. Самусевич<sup>2</sup>, А. В. Асач<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Результаты теоретических расчетов показывают возможность увеличения термоэлектрической добротности в твердых растворах  $Mg_2Si$ – $Mg_2Sn$  с помощью нановключений (NEAT-подход). Исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора  $Mg_2Si_{0.2}Sn_{0.8}$ , легированного сурьмой для получения оптимальной концентрации свободных электронов, с добавлением примесей  $SiO_2$  и  $TiO_2$  в качестве дополнительных рассеивающих центров. В процессе приготовления образцов твердого раствора методом горячего прессования подмешивались наночастицы диоксида кремния и титана размером 15–200 нм в концентрациях 0.5–1 об. %. На этих образцах в диапазоне температур от 300 до 800 К измерены коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Показано незначительное снижение теплопроводности на образцах, содержащих дополнительные примеси. При этом увеличения термоэлектрической добротности не наблюдалось из-за снижения подвижности основных носителей.

DOI: 10.1134/S1992722321030055

### ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрическое преобразование энергии является одним из перспективных альтернативных источников энергии, которое позволяет генерировать электричество, непосредственно используя градиент температуры, создаваемый любым источником, в том числе бросового тепла. Однако эффективность такого преобразования до сих пор остается очень низкой и составляет единицы процентов, что обусловлено свойствами материалов ветвей термоэлектрического генератора. Для получения эффективных термоэлектриков исследуются различные классы материалов, обладающие перспективными свойствами. Одними из таких потенциальных материалов являются твердые растворы (ТР) на основе силицида магния, которые являются дешевыми, экологически чистыми и легкими материалами с высокой термоэлектрической добротностью ( $ZT$ ). От термоэлектрической добротности зависит КПД устройства, она связана с такими свойствами материала, как электро- ( $\sigma$ ), теплопроводность ( $\kappa$ ) и коэффициент Зеебека ( $S$ ), через зависимость  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ .

Силицид магния – полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.77 эВ, температурой плавления

1383 К и высокой подвижностью электронов. Это соединение является основой термоэлектрических сплавов среднего температурного диапазона (300–900 К) с  $ZT$ , близкой к единице [1]. Исследования показали [2–6], что увеличить  $ZT$  до 1.5 возможно за счет формирования ТР между силицидом и станнидом магния и оптимального легирования. В этом случае при образовании ТР снижается решеточная теплопроводность до 2 Вт  $m^{-1} K^{-1}$ , а благодаря особенностям зонной структуры, связанной с перекрытием подзон зоны проводимости, в ТР со стороны станнида магния увеличивается плотность состояний и повышается коэффициент термоэдс. Структура валентной зоны в этих сплавах не имеет подобных благоприятных особенностей, и  $ZT$  при дырочной проводимости составляет всего 0.6 [6–8]. Существует несколько подходов, которые в настоящее время рассматриваются для повышения  $ZT$  и направлены на увеличение отношения электропроводности к теплопроводности посредством механизмов селективного воздействия на фононы и электроны. Благодаря разным длинам свободного пробега фонона и электрона при помощи специально созданных дефектов в качестве центров селективного рассеяния возможно уменьшить среднюю длину сво-

бодного пробега первых, минимизируя потери в подвижности вторых. Реализация подобного подхода на наноструктурированных образцах составов  $Mg_2Si-Mg_2Sn$ , полученных методом горячего прессования из нанозерен, привела только к повышению теплопроводности и электросопротивления. [9]

Альтернативным подходом для снижения теплопроводности является изготовление термоэлектриков с внедренными чужеродными нановключениями. Эффективность такого подхода была продемонстрирована в [10] при внедрении наночастиц  $Ag_2Te$  в  $PbTe(La)$ .

Рассматривая теоретически влияние наночастиц в ТР на основе кремния, Ван и Минго показали, что наличие точечных включений силицидов переходных металлов в  $SiGe$  [11] или наличие третьего компонента в виде нановключения в квазибинарном ТР из системы  $Mg_2Si-Mg_2Ge-Mg_2Sn$  приводит к двукратному снижению теплопроводности при размерах частиц в 5 нм [12]. Более того, как показывают их расчеты, значительное снижение теплопроводности должно наблюдаться даже в случае размеров включений до сотен нанометров. Предложенный в [12] вариант использования в квазибинарном ТР в качестве нановключения третьего оставшегося соединения из ряда  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) обусловлен согласованием параметров решетки для сохранения подвижности свободных носителей. Но практическая реализация и эксплуатация при высоких температурах вызывают сомнение из-за взаимной растворимости этих соединений. Как видно из результатов их расчетов, природа включений не имеет большого значения, а имеют значение только размер рассеивающего центра и согласование с параметром решетки.

Экспериментальные исследования влияния нановключений различной природы на термоэлектрические свойства ТР  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  были проделаны в ряде работ. Так, в [13] исследовано влияние включений диоксида кремния на теплопроводность в ТР  $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$  и показано эффективное снижение теплопроводности с 6.2 до 3.2 Вт  $m^{-1} K^{-1}$ , однако объектом исследования был нелегированный ТР, а достигнутая ими теплопроводность характерна для этого ТР и без дополнительных примесей [14]. Более многообещающие результаты были получены в [15], где исследовались сильнолегированные образцы  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  с добавлением в виде нановключений  $TiO_2$  в количестве до 10 об. %. Экспериментальные результаты [15] показали увеличение  $ZT$  с 0.8 до 1.1 в образцах  $n$ -типа, содержащих 2 об. % нановключений  $TiO_2$ , а теоретические расчеты предсказали возможное увеличение  $ZT$  до 1.9. Влияния нановключений  $SiC$  в твердом растворе

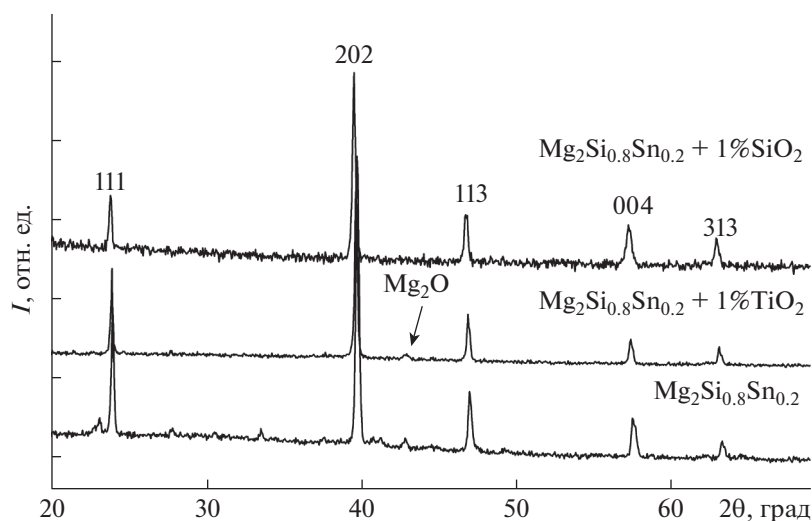
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  исследовали и в [16]. Согласно результатам [16] присутствие нановключений не оказывает влияния на термоэлектрические параметры, но при этом улучшает механические свойства. Неоднозначные результаты упомянутых выше публикаций определяют цель настоящей работы: выявить влияние нановключений диоксида кремния и диоксида титана на термоэлектрические свойства сильнолегированного твердого раствора  $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$  с электронным типом проводимости. Хотя с точки зрения термоэлектрической добротности основной интерес привлекают ТР со стороны станнида магния, высокая концентрация олова делает их нестабильными при высоких температурах. Твердые растворы со стороны кремния стабильнее, но структура их энергетических зон менее выгодна, что сказывается на термоэлектрической добротности, и для ее увеличения необходимо рассматривать альтернативные методы.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования была приготовлена серия образцов по методике [9]. Сначала проводили синтез ТР с помощью высокочастотного генератора. Исходные компоненты для сплава брали с советующей массой согласно стехиометрической формуле  $Mg_2(Si_{0.8}Sn_{0.2})_{0.99}Sb_{0.01}$ . Для синтеза использовали гранулы материалов с чистотой  $Si - 99.9999\%$ ,  $Sn - 99.99\%$ ,  $Mg - 99.9\%$ . Слиток ТР получен методом непосредственного индукционного нагрева в тигле из пиролитического нитрида бора, запечатанного в кварцевой ампуле, заполненной аргоном.

Полученный материал измельчали в шаровой мельнице в стакане из нержавеющей стали (Fritsch pulverisette 7) вместе с порошками  $SiO_2$  или  $TiO_2$ , добавляемыми в количестве 0.5 и 1 об. % соответственно. В качестве материала нановключений использовали порошки  $SiO_2$  с размером гранул 15–25 нм и  $TiO_2$  с размером гранул ~100–200 нм (“Плазмотерм”). Объемные доли содержания примесей рассчитывали через массу и плотность исходного материала и материала примесей, для этого использовали плотность  $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ , равную 2.1 г/см<sup>3</sup>, а для  $SiO_2$  и  $TiO_2 - 2.65$  и 4.1 г/см<sup>3</sup> соответственно. Порошок прессовали при давлении 300–400 кг/см<sup>2</sup> в течение 30 мин при температуре 700°C.

В результате получили шайбу диаметром 20 мм и высотой ~8–9 мм, из которой для измерения термоэлектрических свойств вырезали с помощью алмазного диска образец прямоугольной формы размером ~8 × 8 × 18 мм. Все три термоэлектрических параметра измеряли одновременно с использованием классических методов, на установке, подробно описанной в [17].



**Рис. 1.** Рентгенограмма исследуемых образцов: чистого  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}(\text{Sb})$ , с нановключениями  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}(\text{Sb}) + 1$  об. %  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}(\text{Sb}) + 1$  об. %  $\text{SiO}_2$ .

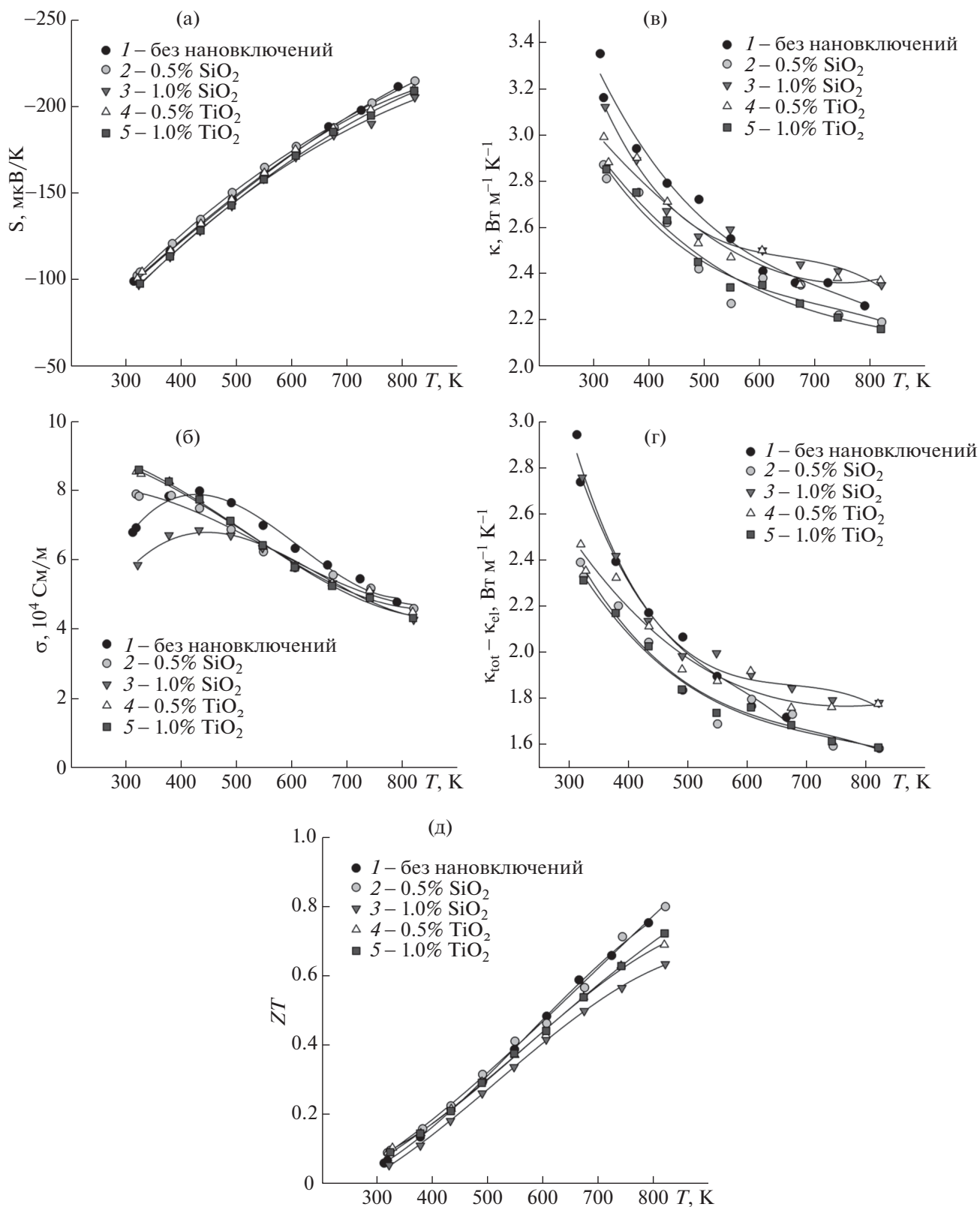
Рентгеноструктурный анализ показал однофазность образцов (рис. 1), но положение пиков соответствует кубической структуре с параметром решетки  $a = 6.415 \text{ \AA}$ , что подтверждает состав ТР  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$ . Небольшое отклонение от заданного состава, возможно, объясняется неконтролируемой потерей магния, который активно сублимируется и испаряется при синтезе и поэтому берется с некоторым избытком. На рентгенограмме базового образца и образца с диоксидом титана наблюдается небольшой пик при  $42^\circ$ , соответствующий оксиду магния. На образце с  $\text{SiO}_2$  такого пика не видно, а также не видно пиков, которые можно было бы отнести к материалам нановключений  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . Вероятно, последних не видим из-за их малой концентрации и/или перекрытия пиков.

Результаты измерений температурных зависимостей термоэлектрических свойств и термоэлектрическая добротность в диапазоне 300–800 К показаны на рис. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы легировали 1%-ной сурьмой для того, чтобы получить высокую концентрацию электронов около  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  и исследовать термоэлектрические свойства при максимальной  $ZT$ . При такой концентрации коэффициент термоэдс составляет  $\sim 100$  мкВ/К при комнатной температуре и линейно возрастает до 200–215 мкВ/К при увеличении температуры до 800 К, что соответствует оптимальному значению (рис. 2а). Кривые на рисунке ведут себя одинаково и не зависят от вида и количества нановключений.

Электропроводность образцов (рис. 2б), одинаково легированных электроактивной примесью, при комнатной температуре имеет разброс от  $5.8 \times 10^4$  до  $8.7 \times 10^4$  См/м, но с ростом температуры эта разница уменьшается и электропроводность снижается до  $4.5 \times 10^4$  См/м. Как можно видеть, температурные зависимости для различных образцов ведут себя по-разному. В [18] было показано, что в сильнолегированных ТР вид кривой электропроводности зависит от размера зерна, т.е. зависит от технологии получения материала. Для монокристаллических и поликристаллических образцов зависимость имеет характерный для вырожденного полупроводника вид. Для наноструктурированных образцов при низких температурах наблюдается рост электропроводности с температурой, не связанный с активацией донорной примеси. Чем меньше размер зерна, тем активнее рассеяние носителей на их границе, тем ниже оказывается электропроводность при низких температурах. С ростом температуры рассеяние на акустических фонах становится доминирующим и зависимость от структуры образца исчезает. На рис. 2б видно, что для чистого образца и образца, содержащего диоксид кремния, присутствуют участки роста электропроводности с ростом температуры с последующим выходом на монотонное снижение. На образцах, содержащих диоксид титана, подобного изгиба не наблюдается, по-видимому, подобный переход происходит при более низких температурах. Сопоставляя положение и характер кривых, можно отметить, что присутствие нановключений оказывает влияние на подвижность и механизмы рассеяния электронов. Кривая электропроводности образца без дополнительных примесей при высоких температурах лежит выше по сравнению



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента термоэдс (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) решеточной теплопроводности (г) безразмерной термоэлектрической добротности (д) исследуемых образцов без дополнительных нановключений (1), с примесью SiO<sub>2</sub> в количестве 0.5 и 1 об. % (2, 3), с примесью TiO<sub>2</sub> в количестве 0.5 и 1 об. % (4, 5).

с другими образцами. Различие в поведении электропроводности между образцами может быть связано с типом или размером нановключений. В эксперименте использовали диоксид кремния с размером частиц от 15 до 25 нм, тогда как размеры частиц диоксида титана были в 10 раз крупнее.

Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом, результаты в зависимости от температуры представлены на рис. 2в. На рисунке видно, что теплопроводность чувствительна к наличию нановключений. Отметим, что теплопроводность упала с 3.2 до 2.8 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Поскольку электропроводности образцов, особенно вблизи комнатной температуры, сильно различаются, то целесообразнее сравнить теплопроводности за вычетом электронной составляющей ( $\kappa_{el} = L\sigma T$ ). Расчет числа Лоренца ( $L$ ) проводили в предположении, что основное рассеяние происходит на акустических фононах. Уровень химического потенциала, необходимый для расчета, определяли из коэффициента термоэдс. Температурная зависимость теплопроводности без электронного вклада представлена на рис. 2г. Как видно из рисунка, при температурах, близких к комнатной, теплопроводность падает значительно. Но с ростом температуры разница между теплопроводностью чистого образца и образцов с нановключениями оказывается в пределах погрешности измерения. Хотя концентрационные зависимости представлены всего двумя точками, добавление 1 об. % SiO<sub>2</sub> практически не сказалось на теплопроводности по сравнению с чистым образцом. В случае добавления диоксида титана наблюдается корреляция между количеством TiO<sub>2</sub> и теплопроводностью, при этом возможный минимум еще не достигнут.

Температурная зависимость безразмерной  $ZT$  приведена на рис. 2д. Сравнивая кривые на рисунке, можно сказать, в какой мере нановключения оказали влияние на  $ZT$ . Коэффициенты термоэдс практически не изменились, а падение теплопроводности сопровождалось падением электропроводности. Эталонный образец показал наибольшее значение термоэлектрической добротности  $ZT = 0.8$  при 800 К. Присутствие диоксида кремния в равной степени повлияло на подвижность носителей и теплопроводность решетки, в результате значение  $ZT$  осталось на уровне эталонного образца. Дальнейшее увеличение концентрации SiO<sub>2</sub> или замена его на TiO<sub>2</sub> привели только к снижению максимальной  $ZT$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования термоэлектрических свойств твердого раствора Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>, легированного сурьмой, с добавлением частиц SiO<sub>2</sub>

и TiO<sub>2</sub> размером 20 и 200 нм соответственно в количестве 0.5 и 1 об. % было показано, что включения, распределенные в базовой матрице, значительно снижают теплопроводность сплавов. Появление дополнительных центров рассеяния привело к снижению электропроводности, в результате термоэлектрическая добротность у исследуемых составов твердых растворов либо осталась на прежнем уровне ( $ZT = 0.8$  при 800 К), либо снизилась. Минимальную решеточную теплопроводность показали образцы с 1 об. % диоксида титана. Возможно, дальнейшее увеличение концентрации нановключений сильнее скажется на теплопроводности и положительно на термоэлектрической добротности.

Авторы выражают благодарность Е.П. Заяц за помощь в проведении экспериментальных измерений и Н.В. Зайцевой за рентгеновские исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tani J., Kido H. // *Physica B: Condens. Matter*. 2005. V. 364. № 1–4. P. 218.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.017>
2. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A. et al. // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. P. 045207.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045207>
3. Khan N.A., Vlachos N., Kyratsi T. // *Scripta Mater.* 2013. V. 69. № 8. P. 606.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.07.008>
4. Gao P., Berkun I., Schmidt R.D. et al. // *J. Electron. Mater.* 2013. V. 43. P. 1790.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-013-2865-8>
5. Zhang X., Liu H., Lu Q. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. № 6. P. 063901.  
<https://doi.org/10.1063/1.4816971>
6. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Isachenko G.N. // *Solid State Phenomena*. 2011. V. 170. P. 286.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.286>
7. Gao P., Davis J.D., Poltavets V.V., Hogan T.P. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 929.  
<https://doi.org/10.1039/c5tc03692e>
8. Kamila H., Sankhla A., Yasseri M. // *Mater. Today: Proceedings*. 2019. V. 8. № 2. P. 546.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.052>
9. Isachenko G.N., Samunin A.Y., Gurieva E.A. // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. № 3. P. 1982.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4345-4>
10. Pei Y., Lensch-Falk J., Toberer E. S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 241.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201000878>
11. Mingo N., Hauser D., Kobayashi N.P. et al. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 2. P. 711.  
<https://doi.org/10.1021/nl8031982>
12. Wang S., Mingo N. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 203109.  
<https://doi.org/10.1063/1.3139785>

13. *Zhang D., Wenhao F., Zhang F. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 415. P. 47.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.47>
14. *Fedorov M.I., Zaitsev V.K.* // *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano* / Ed. Rowe D.M. Boca Raton; London; New York: CRC press. Taylor & Francis group, 2006. P. 31.
15. *Tazebay A.S., Yi S.-I., Lee J.K. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 11. P. 7003.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b12060>
16. *Yin K., Su X., Yan Y. et al.* // *Scripta Mater.* 2017. V. 126. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.010>
17. *Vedernikov M.V., Konstantinov P.P., Burkov A.T.* // *Proceedings of ICT-1989. Nancy, France, 1989.* P. 45.
18. *Самунин А.Ю., Зайцев В.К., Пшенай-Северин Д.А. и др.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 8. С. 1479. (переводная версия)  
<https://doi.org/10.1134/S1063783416080242>