

PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

APPLICATION OF SILICIDES IN THERMOELECTRICS

ВИКОРИСТАННЯ СИЛІЦИДІВ В ТЕРМОЕЛЕКТРИЦІ

Vitalii Semeshkin¹

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-309-5-15>

Силіциди – це широкий клас бінарних або багатокомпонентних сполук, де кремній утворює з металами стехіометричні або нестехіометричні сполуки. Незважаючи на те, що відома дуже велика кількість силіцидів, досить велика частина яких розглядалася для термоелектричних застосувань, на сьогоднішній день було виявлено, що лише два силіциди відповідають усім вимогам для практичного застосування, а саме Mg_2Si і т. зв. вищі силіциди марганцю (HMS) загальної формули $MnSi_x$ (з $1,71 \leq x \leq 1,75$). Причиною, крім досягнутого zT , є стійкість силіцидів, яка цілком очевидно залежить від кількості та токсичності їх металевої складової.

Більшість силіцидів отримують у вигляді порошків шляхом реакції у твердому стані між кремнієм та відповідною металевою фазою. Діапазони стабільності сильно змінюються залежно від металу. Для HMS стабільність досягає 950 K. Натомість Mg_2Si стабільний нижче 850 K [1].

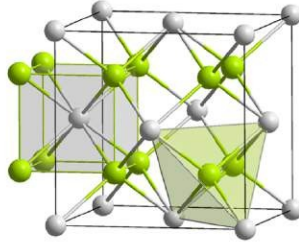
Перші дослідження силіцидів для термоелектричних застосувань датуються 1958 р., коли Нікітін провів перші дослідження силіцидів перехідних металів [2]. Mg_2Si привернув основну дослідницьку увагу завдяки простоті приготування та широкій можливості адаптації його теплових властивостей та електронної структури шляхом утворення твердого розчину загальної формули $(Mg,Ca)_2(Si,Ge,Sn)$. Mg_2Si кристалізується в структурі антифлюориту (просторова група $Fm\bar{3}m$) (рис. 1 а).

Значення zT на рівні 0,8 були повідомлені вже в 1989 році Марчуком [3]. У ті ж роки $MnSi_x$ (з $1,71 \leq x \leq 1,75$) був предметом розширених досліджень, яким, однак, спочатку перешкоджала структурна складність системи. HMS кристалізується зі складною «димохідно-драбинною» структурою з тетрагональними осередками (рис. 1 б). Крім того, він утворює багато композицій. Кристали HMS складаються з однорідних за складом областей,

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ukraine

розділених шарами $MnSi$, орієнтованих нормально до осі c кристала. Ранні дослідження HMS показали значення $zT=0,3$ при 673 K .

a)



b)

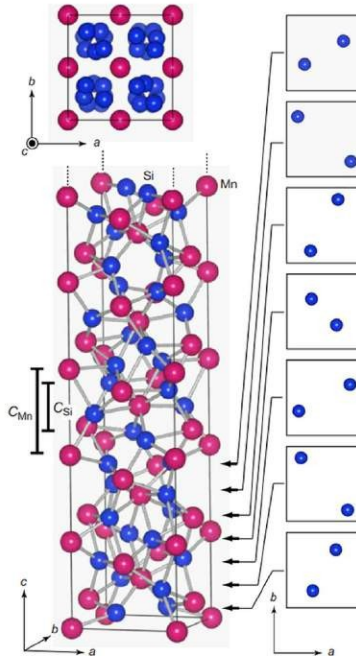


Рис. 1. Кристалографічна структура а) Mg_2Si , що показує координаційні оболонки Mg (сірий) і Si (зелений); б) неспівмірної фази $MnSi_{1,71}$ ат 295 K . Проекція осі c (зверху) відображає обертальне розташування атомів кремнію в трубі, а квадрати (праворуч) є ділянками, нормальними до осі c перших семи шарів кремнію

Еволюція характеристик Mg_2Si і HMS йде цілком паралельно. Помітне підвищення ефективності Mg_2Si було отримано у 2011 р. Федоровим та співробітниками [4] шляхом часткової заміни Si на Sn . Тверді розчини Mg_2Si - Mg_2Sn були отримані з піком $zT=1,2$ за 750 K . У 2009 р. були запропоновані потрібні системи Mg_2Si - $Si_{0,88}Ge_{0,12}$ і $FeSi_2$ - $Si_{0,88}Ge_{0,12}$. У цих матеріалах силіциди утворюють нановключення, які зменшують κ у 4-8 разів, тим самим підвищуючи zT над $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, незважаючи на меншу кількість Ge .

Щодо HMS, порівняні результати вимагали початкових значних зусиль для подальшого прояснення його структури, також у поєднанні з його дуже складною фазовою діаграмою. Імпульс, який надав зусилля дослідженню, привів, однак, до помітного покращення ефективності HMS. У 2009 році Іто і Ямада повідомили, що фази $MnSi_{1,73}$, механічно леговані $MnSi$, а потім піддані імпульсному розрядному спіканню, показали $zT=0,47$ за 873 K . Через рік Чжоу та ін. [5] виявили, що додавання $SiGe$ до полікристалічного HMS призвело до часткового заміщення Ge на Si разом із випаданням фаз $SiGe$. Здебільшого завдяки зменшенню κ_{ph} до $1,6\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$, не впливаючи на PF, у $MnSi_{1,733} - 0,02SiGe$ за 823 K було досягнуто максимального $zT=0,5$. Використання наноосадів також повідомляють Луо та його команда [2] у HMS p -типу, де випала нанофаза $MnSi$. Енергетична фільтрація призвела до збільшення σ на 30% при незмінному α , тоді як κ було значно зменшено з $3,0$ до $1,3\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$, так що можна було отримати $zT=0,62$ за 800 K . Однак нанопреципітати були не єдиним шляхом збільшення zT . Ще в 2011 році Луо та ін. повідомляють про $zT=0,65$ за 850 K шляхом заміни Si на Al в HMS з утворенням твердого розчину $Mn(Al_{0,0015}Si_{0,9985})_{1,80}$ [6].

Подальших успіхів було досягнуто за останні роки. Також шляхом теоретичних оцінок було виявлено, що легування Al (2,0% моль) збільшує максимальний zT Mg_2Si до $0,47$ за 823 K , тоді як легування Sb (1,5% моль) забезпечує $zT=0,46$ за 810 K . Баттістон та ін. [7] повідомили у 2013 р. про більший максимум $zT=0,50$ за 873 K для 1,0% мол. Al -легований Mg_2Si . У тому ж році $zT \cong 1,4$ за 800 K була зареєстрована у випадку легування Bi та $\cong 1,2$ для легованого Sb . Дослідження також охолоплювали критичну механічну стабільність силіциду. Хоча порошки Mg_2Si реагують з водою та вологою, було виявлено, що реакція не викликає зростання тріщин, що є сприятливим для виготовлення пристроїв на основі Mg_2Si , у яких мікротріщини, викликані механічними операціями під час виготовлення, могли призвести до поліпшення ТЕГ. Зовсім недавно Mg_2Si також розглядався для нановключень у $SiGe$ сплави. Це призвело до збільшення zT для нанокомпозитів $Si_{0,88}Ge_{0,12}$ - Mg_2Si , досягнувши $1,3$ при 1250 K (рис. 2).

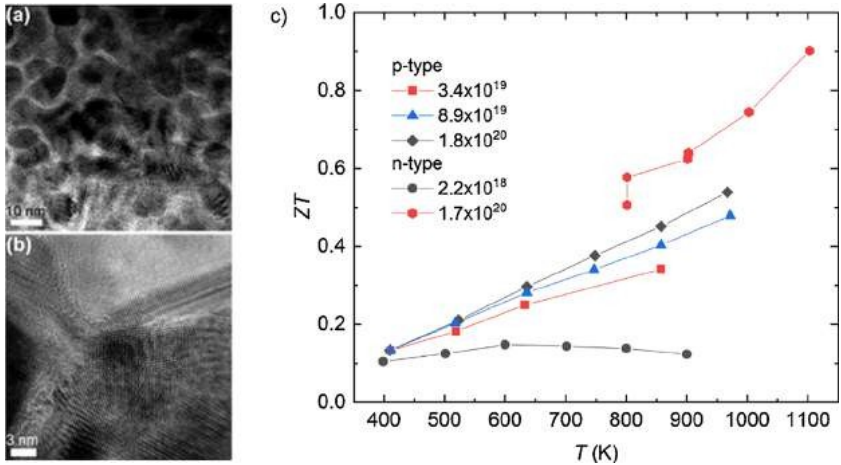


Рис. 2. ТЕМ-зображення з малим (а) та великим (б) збільшенням нанопеллет під час гарячого пресування $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$. с) Підсумок значень zT від температури для нанопеллет $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ р- і n-типу при високих рівнях легування. Концентрацію домішок вказано у см^{-3}

Порівняння досягнень були представлені для HMS. Гелбстейном та описані наноструктуровані ГМС *n*-типу $Mg_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ та *p*-типу з високими максимальними значеннями zT відповідно 1,1 та 0,6 за 723 K. У 2017 році було показано, що нанодоти *Te*, вбудовані в HMS, збільшують zT з 0,41 до 0,70 за 800 K [8].

Список використаних джерел:

1. G. Mueller, Cryst. Res. Technol. 42 (2007) 1150–1161.
2. E.N. Nikitin, Sov. Phys. Tech. Phys. 3 (1958) 20.
3. N.D. Marchuck, V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, A.E. Kaliazin, 8th Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers., Nancy, (1989), p. 210.
4. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, G.N. Isachenko, Solid State Phenom. 170 (2011) 286–292.
5. A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao, S.H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, E. Mueller, J. Electron. Mater. 39 (2010) 2002–2007.
6. W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, X. Tang, J. Electron. Mater. 40 (2011) 1233–1237.
7. S. Battiston, S. Fiameni, M. Saleemi, S. Boldrini, A. Famengo, F. Agresti, M. Stingaciu, M.S. Toprak, M. Fabrizio, S. Barison, J. Electron. Mater. 42 (2013) 1956–1959.
8. Z. Li, J.-F. Dong, F.-H. Sun, S. Hirono, J.-F. Li, Chem. Mater. 29 (2017) 7378–7389.