Термоэлектрические преобразователи энергии на основе сильнолегированных полупроводников GeSi и соединений MnSi

Дорохин М.В., Кузнецов Ю.М., Демина П.Б., Ерофеева И.В., Здоровейщев А.В.,
Болдин М.С., Ланцев Е.А., Попов А.А.

Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 630090,
Нижегород, пр. Гагарина, 23/3

DOI 10.34077/Semicond2019-40

Термоэлектрические материалы являются автономными, компактными, бесшумными источниками электроэнергии, их работа основана на нагреве, следовательно, они могут использовать «бросовое» тепло, выделяющееся в результате технологических или бытовых процессов [1]. Проблемой термоэлектриков является низкий КПД, величина которого характеризуется параметром ZT:

$$ZT = \alpha^2 \cdot T / \rho \lambda, \quad (1)$$

где α – коэффициент Зеебека, ρ – удельное сопротивление, λ – коэффициент теплопроводности, T – средняя температура.

Перспективным способом повышения ZT является наноструктурирование [1]. Для объёмных материалов оно осуществляется путём создания термоэлектриков с ультрамелкозернистой поликристаллической структурой. Такой подход обуславливает снижение λ – за счёт рассеяния фононов на границах зёрен. Кроме того, варьирование размера зерна на нанометровом масштабе даёт дополнительные степени свободы для оптимизации других параметров, входящих в формулу ZT.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и соединений высшего силицида марганца ($\text{MnSi}_{1,73}$). Образцы получены методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке DR SINTER SPS-625. Метод ЭИПС предоставляет широкие возможности синтеза наноматериалов и управления размером зерна в них варьированием параметров спекания (скорости нагрева, температуры, длительности изотермической выдержки, давления пресса). В процессе ЭИПС спекались порошки, содержащие Ge (35 ат. %) и Si (65 ат. %) для синтеза $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, и содержащие Si (62 ат. %) и Mn (38 ат. %) для синтеза $\text{MnSi}_{1,73}$.

Для GeSi термоэлектриков впервые исследовано влияние легирования атомами Sb в процессе спекания на термоэлектрические свойства. Для этого в исходные порошки Ge-Si добавлялась сурьма в количестве 0,5-5 ат. %. В процессе спекания для выбранных режимов (температура ~ 1000 °C) осуществляется взаимная диффузия Ge и Si, а также диффузия Sb в частицы твёрдого раствора. Введение Sb в концентрации ~0,5 ат. % позволяет сформировать сильнолегированный полупроводник, что проявляется в значительном снижении удельного сопротивления по сравнению с нелегированным материалом (до ~2,5·10⁻⁵ Ом·м). Коэффициент ZT составил 0,32 при 400 °C, что сопоставимо с аналогами [2]. Увеличение концентрации примеси выше 1 ат.% приводит к сегрегации Sb в 100 нм кластеры (по данным электронной микроскопии), что сопровождается повышением сопротивления и снижением ZT.

Для структур на основе $\text{MnSi}_{1,73}$ установлено, что в ходе разогрева порошка при спекании происходит твердофазная реакция с образованием соединения моносилицида марганца (MnSi). Наличие фазы MnSi приводит к снижению термоэлектрических характеристик, в первую очередь, величины ZT. Наибольшее значение ZT было получено в материале с наименьшим содержанием фазы MnSi.

Работа выполнена при поддержке российского научного фонда (проект РНФ №17-79-20173).

[1] C. Gayner, K.K. Kar. *Prog. Mat. Science* 83, 330 (2016).

[2] K. Romanjek, S. Vesin, L. Aixala, et.al. *J. of Electronic Materials* 44, 2192 (2015).