

УДК 621.3

## Влияние германия на решеточную теплопроводность твердых растворов на основе силицида магния

*Д-р физ.-мат. наук* М. И. ФЕДОРОВ<sup>1</sup>, Л. В. БОЧКОВ<sup>2</sup>,  
*канд. физ.-мат. наук* Г. Н. ИСАЧЕНКО<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>m.fedorov@mail.ioffe.ru, <sup>2</sup>boch245@rambler.ru, <sup>3</sup>isachenko@inbox.ru  
 Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9;  
 Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН  
 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
*Канд. физ.-мат. наук* В. К. ЗАЙЦЕВ<sup>4</sup>, И. С. ЕРЕМИН<sup>5</sup>  
<sup>4</sup>v.zaitsev@mail.ioffe.ru, <sup>5</sup>i.ereimin@mail.ioffe.ru  
 Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН  
 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**В последнее время в мире ведутся подробные исследования термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $Mg_2X$  (где  $X = Si, Ge, Sn$ ). Создание двойных твердых растворов  $Mg_2Si - Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Si - Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Ge - Mg_2Sn$  позволило значительно снизить решеточную компоненту теплопроводности. В настоящей работе рассмотрено создание тройных твердых растворов  $Mg_2Si - Mg_2Sn - Mg_2Ge$ . Германий является элементом той же группы, что и кремний и олово, соединения образуют широкие области взаимных твердых растворов. В работе исследовано влияние введения 4–5% германия на теплопроводность решетки твердого раствора. Было сделано сравнение экспериментальных данных с расчетными. Получено их хорошее согласие. Выяснено незначительное влияние германия на решеточную составляющую теплопроводности. Делается вывод об отсутствии необходимости применять германий, что положительно сказывается на себестоимости термоэлектрических генераторов. В работе приведено обоснование необходимости исследования электрических свойств подобных веществ.**

**Ключевые слова:** термоэлектрики, термоэлектрическое преобразование энергии, силицид магния, термоэлектрическая добротность.

## Influence of germanium on lattice heat conductivity of magnesium silicide- based solid solutions

*D. Sc.* M. I. FEDOROV<sup>1</sup>, L. V. BOCHKOV<sup>2</sup>, *Ph. D.* G. N. ISACHENKO<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>m.fedorov@mail.ioffe.ru, <sup>2</sup>boch245@rambler.ru, <sup>3</sup>isachenko@inbox.ru  
 ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9;  
 Ioffe Physical Technical Institute  
 St. Petersburg 194021, Russia  
*Ph. D.* V. K. ZAITSEV<sup>4</sup>, I. S. EREMIN<sup>5</sup>  
<sup>4</sup>v.zaitsev@mail.ioffe.ru, <sup>5</sup>i.ereimin@mail.ioffe.ru  
 Ioffe Physical Technical Institute  
 St. Petersburg 194021, Russia

**Detailed researches on thermoelectric  $Mg_2X$ -based solid solution materials have been carried out lately all over the world ( $X = Si, Ge, Sn$ ). These materials are good alternative for widely used dielectrics which are toxic and expensive. Pure compounds of  $Mg_2X$  have high heat conductivity which is an adverse factor for manufacturers.  $Mg_2Si-Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Si-Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Ge-Mg_2Sn$  solid solutions allows decreasing lattice heat conductivity significantly.  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  solution has maximum decrease due to great difference between atomic masses of silicon and stannic.  $Mg_2Si-Mg_2Sn-Mg_2Ge$  solid solutions are considered. Germanium belongs to the same group as silicon and stannic do, compounds making great variety of mutual solid solutions. The influence of 4–5% germanium introduction on lattice heat conductivity is analyzed. Experimental data are compared with theoretical ones and they match to a greater extent. Germanium is shown to have small effect on lattice heat conductivity. There is no need to use germanium that favors thermoelectric generators cost. Need for research on electrical properties of such substances is proved.**

**Keywords:** thermoelectric materials, magnesium silicide, thermoelectric energy conversion, thermoelectric quality factor.

### Введение

Действие термоэлектрических генераторов основывается на эффекте Зеебека, когда тепловая энергия преобразуется в электрическую. Прямое преобразование тепла предоставляет возможность не только избавиться от посредника в производстве электричества — механической работы, но и утилизировать тепло, выделяемое при такой работе. Озабоченность влиянием человека на экосистему постоянно растет, коррелируя с данными по повышению среднегодовых температур на планете, а утилизация бросового тепла может на практике уменьшить температурное загрязнение биосферы.

Препятствием для повсеместного применения термоэлектрических генераторов являются их низкий КПД и высокая себестоимость. КПД термоэлектрических материалов определяется безразмерной добротностью

$$ZT = \sigma S^2 T / k, \quad (1)$$

где  $\sigma$ ,  $S$ ,  $k$  — коэффициенты электропроводности, термоэдс и теплопроводности;  $T$  — абсолютная температура.

Многие десятилетия лучшими промышленно производимыми термоэлектрическими материалами остаются  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2$ ,  $(Se_{1-y}Te_y)_3$  для температурного диапазона 300–600 К;  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  для диапазона 400–1000 К и  $Si_{1-x}Ge_x$  для диапазона 800–1200 К. Данные образцы имеют добротность  $ZT = 1,2$ . Повышение добротности в два раза сравняет производительность термоэлектрических генераторов с массовой выпускаемыми фотоэлектрическими преобразователями.

Высокая стоимость термоэлектрических генераторов обусловлена дефицитностью входящих в состав теллура и германия, т.е. при повышении спроса цена на них будет только расти. Кроме того, свинец, висмут теллур и селен токсичны, т.е. само получение энергии будет экологичным, но производство и утилизация генераторов нет.

Твердые растворы на основе  $Mg_2Si$  являются перспективным термоэлектрическим материалом с высоким КПД, низкой стоимостью и высокой экологичностью [1, 2]. Магний и кремний это одни из самых распространенных элементов на Земле. Материалы на основе силицида магния в последние годы становятся объектом пристального внимания научного сообщества, как одни из наиболее перспективных веществ для массового производства термоэлектрических генераторов [3–15]. Отметим, что работы [5–15] были представлены на последней Международной термоэлектрической конференции, состоявшейся в Японии (32<sup>nd</sup> ICT2013, 30 of June 2013, Kobe, Japan). Имеются государственные программы по исследованию силицида магния такие, как действующая в настоящее время европейская программа по термоэлектричеству EU FP7 «PowerDrive».

Чистый  $Mg_2Si$  имеет высокую теплопроводность кристаллической решетки. Для ее снижения было предложено использовать двухкомпонентные твердые растворы, заменив кремний на другие элементы 4-ой группы:  $Mg_2Si-Mg_2Sn$ ,  $Mg_2S-Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Ge-Mg_2Sn$ . Эти материалы были в той или иной степени исследованы авторами работы [16]. Соединения  $Mg_2X$  (где  $X = Si, Ge, Sn$ ) кристаллизуются в так называемой структуре анти-

флюорита (гранцентрированной кубической) с близкими постоянными решетки. Эти соединения образуют широкие области взаимных твердых растворов, а  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  обладают полной взаимной растворимостью. Введение в чистое соединение  $Mg_2X$  других атомов 4-ой группы даже в небольших количествах приводит к снижению решеточной теплопроводности в 2–3 раза. Наибольшее снижение теплопроводности происходит при введении до 20 ат. % второго компонента, что весьма благоприятно, как с точки зрения возможности образования твердого раствора, так и с точки зрения получения максимальной термоэлектрической эффективности, так как подвижность носителей тока при введении большего количества второго компонента обычно уменьшается более плавно.

Дополнительного снижения теплопроводности можно добиться в тройных твердых растворах соединений магния  $Mg_2Si-Mg_2Sn-Mg_2Ge$ .

### Теория

Снижение теплопроводности в твердых растворах хорошо описывается изотопической теорией и объясняет наибольшее сильное снижение теплопроводности большой разницей масс атомов кремния и олова в твердом растворе  $Mg_2Si-Mg_2Sn$ . Для того чтобы установить, насколько заметно возможно снизить теплопроводность и увеличить добротность, были исследованы термоэлектрические свойства тройных твердых растворов  $Mg_2Si-Mg_2Ge-Mg_2Sn$ , где содержание  $Mg_2Ge$  составило 4–5%. При этом имело место замещение атомами германия кремния, как в составе  $Mg_2Si$ , так и олова в составе  $Mg_2Sn$ .

В работе [16] выведена формула для расчета теплопроводности твердых растворов в системах  $Mg_2Ge-Mg_2Si$ ,  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  и  $Mg_2Ge-Mg_2Sn$

$$y = \frac{1}{\left(1 + \frac{5}{9\alpha}\right)^{1/2}} \left\{ \frac{\pi k_u \Theta_D \bar{M} x (1-x)}{2\bar{v}^2 \rho \hbar} \times \left[ \frac{(M_a - M_b)^2}{\bar{M}^2} + \varepsilon \left( \frac{\Delta\delta}{\delta} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

здесь  $y = kl/k_0$ , где  $kl$  — теплопроводность твердого раствора,  $k_0$  — теплопроводность материала в отсутствие точечных дефектов. Кроме того,  $k_u = \kappa_0$ ,  $\Theta_D$  — температура Дебая,  $\bar{M}$  — средняя масса молекулы;  $x$  — состав твердого раствора;  $\bar{v}$  — средняя скорость звука;  $\rho$  — плотность;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $M_a, b$  — плотность компонента;  $\Delta\delta, \delta$  — изменение среднего расстояния в реальном твердом растворе и среднее расстояние между атомами в твердом растворе без дефектов;  $\alpha$  и  $\varepsilon$  — подгоночные параметры.

На рис. 1 приведены экспериментальные значения теплопроводности решетки твердых растворов систем  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ,  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  и  $Mg_2Ge_{1-y}Sn_y$ , а также результаты расчетов по формуле (2) при  $\alpha = 0,04$ . Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментом.

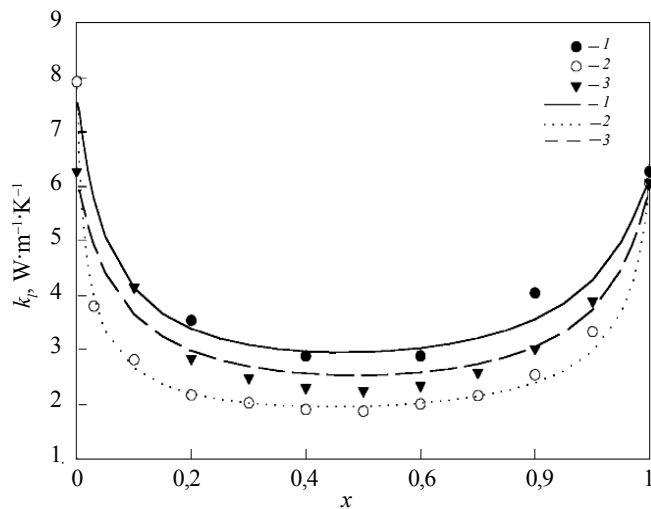


Рис. 1. Теплопроводность решетки твердых растворов: 1 —  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ; 2 —  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ; 3 —  $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$  при комнатной температуре.; (точки — эксперимент; кривые — расчет по формуле (2) [16])

Проведенный анализ дает нам основание применять формулу (2) и использовать значение  $\alpha = 0,04$  для различных систем.

### Эксперимент

Для получения твердых растворов использован метод, описанный в работе [1]. Единственное отличие этого метода, состоит в том, что в шихту для получения материала, кроме основных компонентов добавлялся германий. Ряд полученных образцов исследовался с помощью рентгеноструктурной дифракции на поликристаллических образцах. Для получения рентгеноструктурных рисунков использовался рентгеновский диффрактометр ДРОН-3 ( $CuK\alpha$  — излучение, Ni фильтр). Рентгеновские исследования позволили показать, что германий замещает 100% кремния.

### Расчет

Расчет, проведенный для трехкомпонентного твердого раствора, позволил оценить теплопроводность кристаллической решетки твердого раствора  $Mg_2Sn_{1-x-y}Si_xGe_y$  при комнатной температуре (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в области составов  $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$  введение германия практически не сказывается на теплопроводности кристаллической решетки. Тем не менее, не исключено, что при этом германий действует на подвижность носителей тока в качестве ее улучшителя. При этом, необходимо учитывать, что изменяется концентрация носителей тока, а сказать какой эффект имеет более сильное воздействие на свойство твердого раствора — затруднительно. На рис. 3 приведены температурные зависимости  $ZT$ . Из рис. 3 видно, что введение 10% Ge не приводит к повышению  $ZT$ . В остальных случаях трудно сказать, что дает больший эффект — точность измерения (10%), изменение концентрации носителей тока, или изменение теплопроводности.

Из формулы (1) видно, что если теплопроводность снизить не удастся, то для увеличения термоэлектрической добротности требуется увеличить термоэдс  $S$  и/или электропроводность  $\sigma$ . Это представляется пер-

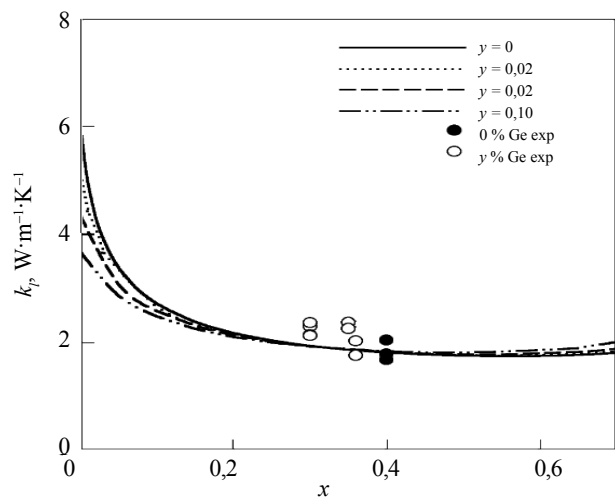


Рис. 2. Теплопроводность кристаллической решетки твердых растворов  $Mg_2Sn_{1-x-y}Si_xGe_y$  при комнатной температуре; (кривые — расчет, точки — эксперимент)

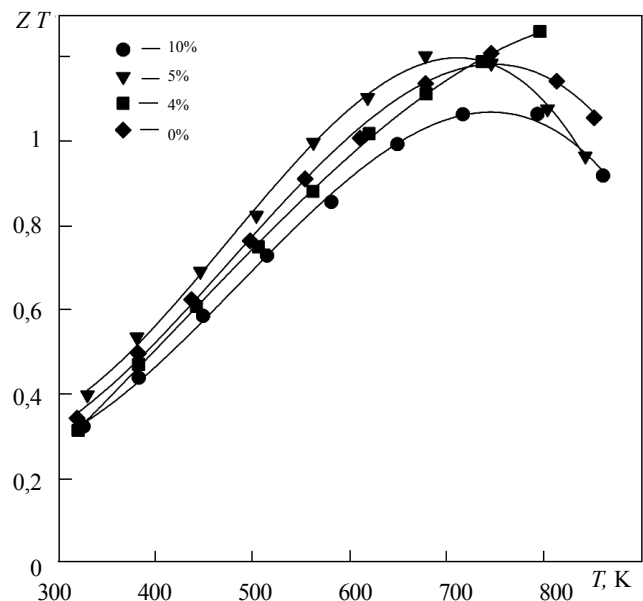


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $ZT$  для образцов с различным содержанием германия

спективным, т.к. различный генезис дна зоны проводимости в соединениях  $Mg_2Si-Mg_2Ge-Mg_2Sn$  при образовании твердого раствора приводит к нелинейной зависимости ширины запрещенной зоны от состава. Более того, изменением состава, возможно менять положение подзон тяжелых и легких электронов, формируя таким образом зону проводимости наиболее благоприятную для термоэлектриков. Речь идет о сочетании легких электронов проводимости и тяжелых электронов плотности состояния. Этот вопрос требует отдельного исследования.

### Заключение

В настоящей работе было исследовано влияние германия на теплопроводность твердых растворов силицида магния. Было проведено сравнение экспериментальных данных с расчетными. Оказалось, что введение в состав до 10% Ge, не оказало существенного влияния на тепло-

проводность. Этот вывод позволяет сохранить главное свойство термоэлектриков на основе силицида магния — их низкую себестоимость. При этом воздействие германия на электрические параметры требуется изучить отдельно.

**Список литературы (References)**

1. V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, and M. V. Vedernikov. Highly effective  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  thermoelectrics. *Phys. Rev. B*, 74, 045207 (2006).
2. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials*. Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, 2006, Chapter 29.
3. Fedorov M. I., Zaitsev V. K. Silicides: Promising Thermoelectric Materials. *Materials matter*. 2011. Vol. 6, No. 4. P. 100–102.
4. Fedorov M. I., Zaitsev V. K. Silicide Thermoelectric Materials: State of Art and Prospects. *Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe (CRC Press, 2012), Vol. 2, Chapter 11.
5. R. Yu, S. Yang, G. Chen, P. Zhai and L. Liu, 2014, Vacancy and Temperature Effects on Mechanical Properties of Single-Crystal Bulk  $Mg_2Si$ : A Molecular Dynamics Study. *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 1668–1673.
6. Y. Thimont, Q. Lognonn, C. Goupil, F. Gascoin and E. Guilmeau, 2014, Design of Apparatus for Ni/ $Mg_2Si$  and Ni/ $MnSi_{1.75}$  Contact Resistance Determination for Thermoelectric Legs. *J. Elec. Mat.* 43 (6), p. 2023–2028.
7. S. Tada, Y. Isoda, H. Uono, H. Fujiu, S. Kumagai and Y. Shinohara, 2014, Thermoelectric Properties of p-Type  $Mg_2Si_{0.2}Sn_{0.75}$  Doped with Sodium Acetate and Metallic Sodium. *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 1580–1584.
8. T. Sakamoto, T. Iida, Y. Ohno, M. Ishikawa, Y. Kogo, N. Hirayama, K. Arai, T. Nakamura, K. Nishio and Y. Takashi, 2014, Stress Analysis and Output Power Measurement of an n- $Mg_2Si$  Thermoelectric Power Generator with an Unconventional Structure. *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 1620–1629.

9. T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, H. Suda and Y. Takashi, 2014, Improvement in the Durability and Heat Conduction of unileg Thermoelectric Modules Using n-type  $Mg_2Si$  Legs. *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 1890–1895
10. S. Nakamura, Y. Mori and K. i. Takarabe, 2014, Analysis of the Microstructure of  $Mg_2Si$  Thermoelectric Devices. *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 2174–2178
11. S. Muthiah, B. Sivaiah, B. Gahtori, K. Tyagi, A. K. Srivastava, B. D. Pathak, A. Dhar and R. C. Budhani, 2014, Double-Doping Approach to Enhancing the Thermoelectric Figure-of-Merit of n-Type  $Mg_2Si$  Synthesized by Use of Spark Plasma Sintering. *J. Elec. Mat.*, 43 (6). P. 2035–2039.
12. K. Kambe and H. Uono, 2014, Convenient Melt-Growth Method for Thermoelectric  $Mg_2Si$ . *J. Elec. Mat.*, 43 (6), 2212–2217
13. Y. Isoda, M. Held, S. Tada and Y. Shinohara, 2014, Effects of Al/Sb Double Doping on the Thermoelectric Properties of  $Mg_2Si_{0.75}Sn_{0.25}$ . *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 2053–2058.
14. Y. Gelbstein, J. Tunbridge, R. Dixon, M. Reece, H. Ning, R. Gilchrist, R. Summers, I. Agote, M. Lagos, K. Simpson, C. Rouaud, P. Feulner, S. Rivera, R. Torrecillas, M. Husband, J. Crossley and I. Robinson, 2014, Physical, Mechanical, and Structural Properties of Highly Efficient Nanostructured n- and p-Silicides for Practical Thermoelectric Applications, *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 1703–1711.
15. S. Fiameni, A. Famengo, F. Agresti, S. Boldrini, S. Battiston, M. Saleemi, M. Johnsson, M. S. Toprak and M. Fabrizio, 2014, Effect of Synthesis and Sintering Conditions on the Thermoelectric Properties of n-Doped  $Mg_2Si$ , *J. Elec. Mat.*, 43 (6), p. 2301–2306.
16. Зайцев В. К., Ткаленко Э. Н., Никитин Е. Н. Решеточная теплопроводность твердых растворов  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Ge$ - $Mg_2Sn$  и  $Mg_2Si$ - $Mg_2Ge$ . // *Физика твердого тела*. 1969, Т. 11, В. 2, с. 274–279. [Zaitsev V. K., Tkalenko E. N., Nikitin E. N. The lattice heat conduction of solid  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Ge$ - $Mg_2Sn$  and  $Mg_2Si$ - $Mg_2Ge$  solutions. *Fizika tverdogo tela*. 1969, No. 11, Vol. 2, p. 274–279. (in Russian).]



**the international  
food & drink event**

22-25 March 2015 • ExCeL London



**Выставка IFE 2015** проводится с 22 по 25 марта 2015 года в выставочном комплексе ExCel London (Лондон, Великобритания)

**Тематика выставки:** напитки, хранение и заморозка, продукты питания, технологии обработки, пищевые ингредиенты.

**Организаторы:** Montgomery International (<http://www.montex.co.uk>)  
Fresh RM (<http://www.freshrm.co.uk/>)

**Контакты:**  
E-mail: [info@excel-london.co.uk](mailto:info@excel-london.co.uk)  
<http://www.ife.co.uk/>