

定向凝固 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金功率因子优化和热电性能研究

李 鑫, 谢 辉, 张亚龙, 魏 鑫

(西安航空学院, 陕西 西安 710077)

摘 要: 通过高温梯度定向凝固方法制备了高质量的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体, 对 1.5 at% Bi 掺杂条件下不同 Sn 含量的合金进行了热电性能测试和电子传输性能的第一性原理计算。 $x=0.625$ 时, 由于达到能带收敛条件, Seebeck 系数和功率因子均达到最大值, 测试结果分别为 $-247 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $5.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与计算预测结果一致, 与纳米级晶粒的块体材料相比, 功率因子提升了 25%。在 $T=700 \text{ K}$ 处计算预测的最大 ZT 值为 1.3, 而实验测试值为 1.16, 而且在中温区的 550~800 K 之间预测和实验测试的 ZT 值均可以保持在 0.9 以上。通过优化功率因子的方法可以有效提高 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的热电性能, 而且可以避免热电器件在高温环境长时间服役时由于晶粒长大而导致的性能降低。

关键词: 晶体生长; 定向凝固; 功率因子; $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2779-07

热电材料作为一种新型功能材料, 可以实现热能和电能之间的相互转换, 受到了研究者们越来越广泛的关注^[1-3]。热电转换器件具有结构简单、无污染、无噪音、轻便可靠等优点, 在利用废热发电和快速制冷方面极具应用前景^[4-6]。热电材料的转换效率通常由无量纲优值 $ZT=S^2\sigma T/(\kappa_e+\kappa_l)$ 来评定, 其中, S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是开尔文温度, κ_e 和 κ_l 分别是电子热导率和晶格热导率^[7,8]。方程中 $S^2\sigma$ 被称为功率因子(PF), 因此, 提高功率因子和降低热导率是优化材料热电性能的 2 个途径。

$\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ($\text{B}^{\text{IV}}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 基热电材料, 具有原材料储量丰富、成本低廉、无毒无污染等优势, 是一类极具应用前景的中温区(500~800 K)热电材料^[9,10]。特别是三元 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金, 由于 Si 和 Sn 原子间较大的质量差, 有利于声子的合金化散射, 使得晶格热导率极大的降低(可达到 $1.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 解决了二元 Mg_2Sn 合金热导率较高的问题^[11]。关于 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 三元合金的研究已经获得了一定的成果, 传统制备工艺所采用的主要是球磨/固相反应+烧结的方法来制备小晶粒尺度的块体材料^[12,13]。Liu 等人^[14]用两步固相反应法+电火花等离子烧结法制备了 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金, 其最大 ZT 值可达 1.2。在此基础上, 同课题组的 Zhang 等人^[15]在两步固相反应法之前增加了甩带快速凝固, 通过非

平衡快速凝固方法使得功率因子有了一定的提升, 所得的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 合金 ZT 值最高达到 1.3。Gao 等人^[16]采用感应熔炼+脉冲电流烧结的方法, 通过进一步降低晶粒尺度来提升晶界对声子的散射, 从而进一步降低晶格热导率, 这一方法有效提升了 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ 合金的热电性能, ZT 值最高可达 1.55, 也是目前报道的最高值。由此可见 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体合金的最佳成分在 $x=0.5\sim 0.7$ 之间, 但具体值仍有待确定。此外, 通过获得纳米级晶粒降低晶格热导率方法基本达到了极限, 很难进一步提升材料的 ZT 值, 与此同时, Bellanger 等人^[17]指出, 纳米级晶粒的热电器件在高温服役过程中容易发生晶粒长大现象, 使得晶格热导率提升, 影响器件的使用寿命。Liu 等人^[18]也发现, 相同 ZT 值下, 更高的功率因子有利于能量转换效率的提高, 因此需要采用另一种方式, 即提高功率因子来探索热电性能的优化路径。

利用传统 Bridgman (BR) 法制备 Bi_2Te_3 和 SnSe 等合金, 获得沿特定取向生长的块体材料, 利用晶体的各向异性提高 Seebeck 系数或电导率, 进而优化功率因子的方法已经获得了良好的效果^[19,20]。对于 $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ($\text{B}^{\text{IV}}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 基合金, 我们采用了高温梯度定向凝固(HGDS)方法制备了 Mg_2Sn 二元合金, 有效提高了单相晶体的生长速率, Si 取代 Sn 位后的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

收稿日期: 2019-12-27

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51904219); 西安航空学院校级科研基金 (2019KY0203)

作者简介: 李 鑫, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-84255822, E-mail: lixin005@xaau.edu.cn

三元合金与二元 Mg_2Sn 具有相同的晶体结构^[21]。因此, 本研究中我们用类似的方法制备了不同 Si 含量的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.5, 0.625, 0.75$) 固溶体合金来探究不同成分对热电性能的影响, 并结合第一性原理计算对电子传输机理进行讨论。

1 实验和计算方法

将高纯 Mg (99.95%)、Si (99.99%) 和 Sn (99.9%) 按原子比进行称量并混合, 每个成分合金中分别多加入 5 at% 的 Mg 对其挥发和氧化进行补偿。利用真空感应熔炼将原材料进行熔炼并浇铸获得原始铸锭并掺入 1.5 at% 的 Bi (99.999%) 来提升载流子浓度, 然后通过电火花线切割获得 $\Phi 14 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ 的试棒, 并对其进行定向凝固。高温梯度定向凝固(HGDS)采用区熔加热, 可以进一步提高温度梯度并减少 Mg 元素的挥发。熔炼和定向凝固过程中真空度达到 $-5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下, 通过测量, 温度梯度可达到 180 K/cm , 定向凝固速率选择 3.6 mm/h 。

利用奥林巴斯激光共聚焦显微镜、Tescan Mira 3 FEG 扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对试样的微观组织形貌和化学成分进行分析, 并通过 X 射线衍射仪(XRD)对其相组成进行测试。LinseisLSR-3 热电分析系统 Seebeck 系数和电导率进行测试, 试样尺寸为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$ 。Tzsch LFA-427 激光导热仪对试样的热导率进行测试, 试样尺寸为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 温度范围均为 $300 \sim 700 \text{ K}$ 。

Mg_2Si 和 Mg_2Sn 晶体都属于面心立方结构(图 1), $\text{Fm-3m}(\text{No. 225})$ 空间群^[22]。构建超晶胞, 并用 Si 对不同数量的 Sn 位进行取代, 获得不同 Si/Sn 含量的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.5, 0.625, 0.75$) 晶胞, 对构建的晶胞采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包进行结构优化, 以及能带和态密度计算^[23]。采用平面波展开方式并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能^[24], 原子间电子—离子间交互作用采用超软赝势 Mg、Si 和 Sn^[25]。计算所用原子波函数截断能设为 380 eV , 对简约 Brillouin 区采用 $16 \times 16 \times 16 \text{ k}$ 点进行划分。

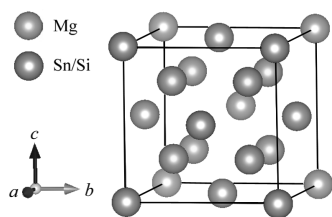


图 1 $\text{Mg}_2\text{Sn/Si}$ 晶胞模型

Fig.1 Crystal cell of $\text{Mg}_2\text{Sn/Si}$

将 CASTEP 模块优化得到的晶体结构通过 Vesta 软件处理后可以导入 WIEN2k 软件进行计算^[26]。计算中同样采用平面波展开方式, 并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能, 对应的平面波截断能为 -6.0 Ry , 不可约 Brillouin 区中 k 点数量为 $48 \times 48 \times 48$, 设定计算能量收敛于 0.0001 Ry 。得到的结果通过求解 Boltzmann 传输方程可以得到 Seebeck 系数、电导率、载流子迁移率以及载流子浓度等电子传输参数^[27,28]。

2 结果与分析

2.1 组织和成分

Mg_2Sn 合金的 HGDS 制备工艺我们在前期研究中已经进行了详细的分析, 对于没有固溶度的金属间化合物, 通过提高温度梯度和降低凝固速率的方法保持稳定的平界面生长, 可以获得单相 Mg_2Sn 组织, 由于 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 具有相同的晶体结构且属于同一类型的金属间化合物, 因此我们采用类似的方法对 1.5 at% Bi 掺杂的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.5, 0.625, 0.75$) 固溶体合金进行制备。

图 2 所示为 3 种成分的合金在凝固速率为 $1 \mu\text{m/s}$ 下的 SEM 图片。结合 EDS 测试结果(表 1)可知, 在此凝固速率下 3 种成分的组织中基体成分均为 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体, 而且图 2b 和图 2c 对应的 $x=0.625$ 和 $x=0.75$ 成分的基体组织中没有发现第二相析出, 从 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 晶体的 EDS 元素面扫描图 2d~2f 中可以看出, Mg、Si 和 Sn 3 种元素分布非常均匀, 图 2a 中 $x=0.5$ 时, 基体相中有细小的第二相颗粒析出, 经测试其成分接近 Mg_2Si 相。

不同成分晶体的粉末 XRD 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 3 种成分的晶体所得的衍射峰都位于 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 标准峰之间, 表明生成的基体相为 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体, 且随着 Sn 含量的升高, 衍射峰逐渐向 Mg_2Sn 标准峰偏移。在成分为 $x=0.5$ 的晶体中, 出现了一些与 Mg_2Si 标准峰对应的微弱衍射峰, 这一结果与成分分析结果一致, 表明此成分下析出的微小颗粒为 Mg_2Si 相。根据之前的研究^[29]表明, $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的固溶区间为 $x \leq 0.4$ 或 $x \geq 0.6$, 因此定向凝固得到的基体相为 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, 多余的 Mg_2Si 以固态相变的形式从基体中析出。

2.2 热电性能

由于本征条件下 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的热电性能较低, 我们采用 Bi 元素掺杂来对载流子浓度进行优化, 从而与之前的研究成果进行对比。图 4 所示为 $T=700 \text{ K}$ 时, 对载流子浓度在 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间的电子传输性能进行的第一性原理计算预测结果。由于

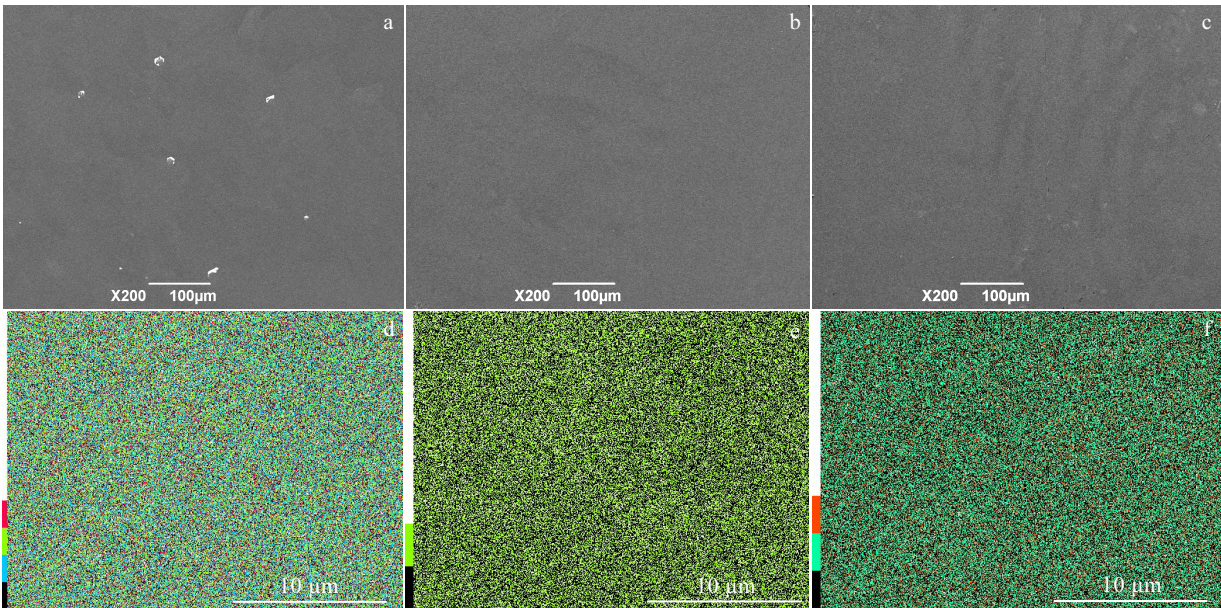


图 2 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的 SEM 照片和 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 晶体的 EDS 元素面扫描

Fig.2 SEM images of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystal at $x=0.5$ (a), $x=0.625$ (b), and $x=0.75$ (c); EDS elemental mapping of Mg (d), Si (e), and Sn (f) for $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ crystal

表 1 不同成分晶体的各元素含量 EDS 测试结果

Table 1 Actual composition of the crystals tested by EDS (at%)

Designed composition	Mg	Si	Sn	Bi	Total
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	65.01	15.72	18.93	1.34	100
Precipitate	65.53	33.16	0	1.31	100
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$	64.83	12.18	21.48	1.51	100
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	64.12	8.01	26.48	1.39	100

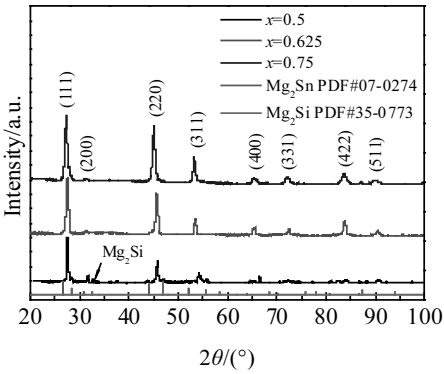


图 3 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的粉末 XRD 测试结果

Fig.3 XRD patterns of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals

$T=700\text{ K}$ 已经达到半导体的本征激发温度，因此在初始低载流子浓度阶段不同类型的载流子对应的 Seebeck 系数会相互抵消，使得 $|S|$ 很小，而随着掺杂浓度的增加电子浓度逐渐占据主导地位。当载流子浓

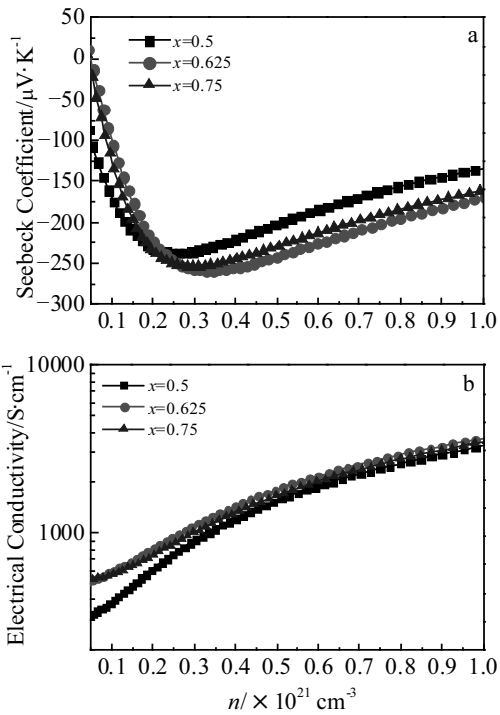


图 4 $T=700\text{ K}$ 时不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的 Seebeck 系数和电导率随载流子浓度的变化曲线

Fig.4 Seebeck coefficient (a) and electrical conductivity (b) as a function of doping density for $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals with different Sn contents at $T=700\text{ K}$

度高于 $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 不同 Sn 成分下的 $|S|$ 均达到极大值, 而电导率 $\sigma = ne\mu$ 则随着载流子浓度增加而不断升高, 因此理论最优掺杂浓度须高于这一范围。随着掺杂浓度的进一步提高, 少数载流子不再起作用时, 由于 $S \propto n^{-3/2}$, $|S|$ 开始逐渐降低。根据理论计算结果, 选择 Bi 掺杂浓度为 1.5 at% 对定向凝固 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体载流子浓度进行优化, Hall 测试结果表明掺杂后不同 Sn 成分的晶体载流子浓度在 $3 \times 10^{20} \sim 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间。

如图 5a 为 Seebeck 系数随温度的变化曲线。从测试结果中可以看出, 不同成分下的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体 Seebeck 系数变化趋势一致, 均随着温度的升高, $|S|$ 逐渐增大, 在 650 K 左右达到最大值后变化很小, $x=0.625$ 时, $|S|$ 最大值可达 $247 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算预测结果与测试所得曲线变化趋势一致, 同样在 650 K 时, 最高 $|S|$ 为 $249 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 根据 Seebeck 系数的表达式^[30]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

式中, m^* 为载流子有效质量, k_B 和 h 分别为 Boltzmann 常数和 Planck 常数。在较高的掺杂浓度下, m^* 和 n 随温度基本保持不变, 因此 $|S|$ 随温度升高而增大, 当温度达到 650 K 以上时, 由于双极扩散效应产生的空

穴-电子对使得 $|S|$ 的增加趋势减小甚至降低。掺杂后双极扩散效应对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的影响基本可以忽略, 只有当温度达到很高时才略微表现出其影响, 因此掺杂对高温下 Seebeck 系数的优化有明显作用。电导率随温度的变化曲线如图 5b 所示。由于载流子迁移率 μ 与温度成反比, σ 值随着温度的升高而不断降低。设置载流子浓度为 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 通过第一性原理计算对试验结果进行验证, 计算结果与实验测试结果基本吻合。

随着 Sn 含量的不同, Seebeck 系数和电导率出现不同趋势的变化, 由于 Sn 的载流子浓度远高于 Si, 因此电导率随着 Sn 含量的增加而升高。而 Seebeck 系数在 $x=0.625$ 时的值高于其他成分, 这一现象可以通过能带收敛现象进行解释。

不同 Sn 成分下的能带结构图如图 6 所示。从图中可以看出, 价带顶部和导带底部都分别由 2 条能带组成, 它们对半导体中电子/空穴的传导起主要作用, 由于 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体均为 n 型半导体, 因此只考虑导带底部的 2 条能带, 我们将 Fermi 能附近的 2 条导带分别记为 C_H (heavy conduction band) 和 C_L (light conduction band), 2 条曲线距离 Fermi 面的距离都比较近, 因此对电子传导起主要作用, $x=0.5$ 时, C_L 带更加靠近 Fermi 面, 将 C_L 与 C_H 间的间隔记为 ΔE , 随着 x 的增加 C_L 带向上移动, 而 C_H 带向下移动, ΔE 值随之不断减小。在 $x=0.625$ 时, 2 条导带达到了最大限度的重合, 通常情况下我们认为, 2 条导带达到能带收敛的条件。

能带发生收敛的体系适合用双导带 (或价带) 模型 (TBM) 进行分析, 总电导率和 Seebeck 系数值可以表示为^[31]:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (2)$$

$$S_{\text{total}} = (\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2) / \sigma_{\text{total}} \quad (3)$$

式中, 下标 “1” 和 “2” 分别代表最靠近 Fermi 面的 2 条导带对电子传输性能的贡献, 因此在双带体系中的总 Seebeck 系数值就是每条能带所对应 S 的加权平均值。由于 S 值与载流子浓度 n 成反比, 而 σ 与 n 成正比, 因此, 只有当 2 条导带距离 Fermi 面的距离相同时, 即发生收敛时, 其对电子传导的贡献相同, 对应的 σ_1 和 σ_2 、 S_1 和 S_2 均相等, 此时 S_{total} 可以取得最大值, 而 σ_{total} 值则不会有所降低。因此, $x=0.625$ 时, $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体取在测试温度范围内均得最高的 Seebeck 系数值, 而通过能带收敛效应提高材料的 Seebeck 系数值也是优化材料热电性能的有效方式。

计算和实验测试得到的不同温度下功率因子值如图 7 所示, 由于随着温度的升高, Seebeck 系数的绝

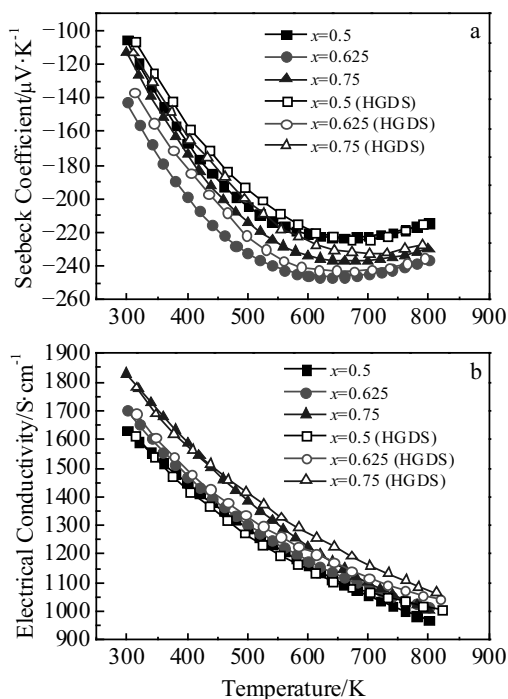
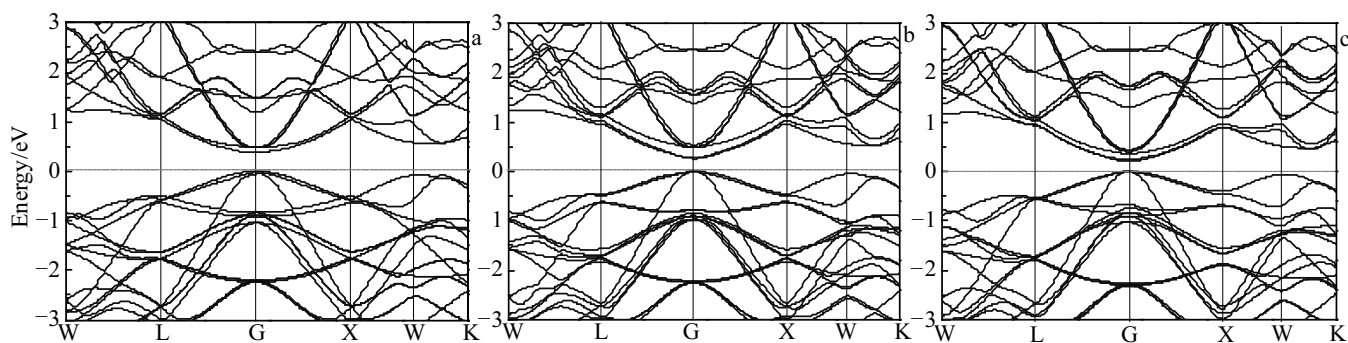
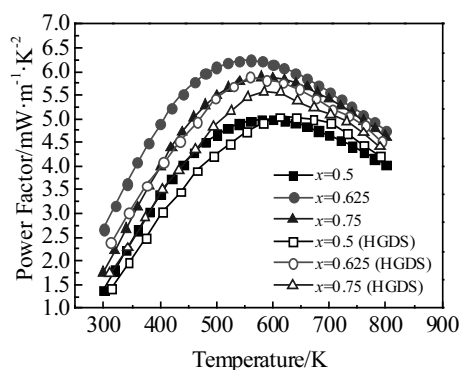


图 5 不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的 Seebeck 系数和电导率随温度变化的试验测试和计算结果

Fig.5 Tested and calculated results of Seebeck coefficient (a) and electrical conductivity (b) as a function of temperature for $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals with different Sn contents

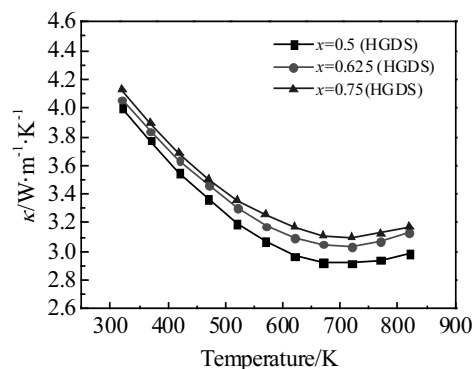
图 6 x 值分别为 0.5, 0.625 和 0.75 时 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的能带结构图Fig.6 Band structures of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals at $x=0.5$ (a), $x=0.625$ (b), and $x=0.75$ (c)图 7 不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的功率因子随温度变化的试验测试和计算结果Fig.7 Tested and calculated results of power factor as a function of temperature for $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals with different Sn contents

对值增大而电导率值降低, 因此不同成分的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体 PF 值均在 500~600 K 之间取得极值点, 随后因为 S 值升高趋势的减缓以及 σ 值的持续降低, PF 值出现降低趋势。当 $x=0.625$ 时, 在计算和测试温度范围内 PF 值均高于其他成分, 这一结论与之前的报道的实验结果在 Sn 含量为 0.6~0.7 之间得到最大功率因子值一致^[32]。其中, 计算预测 PF 最大值可达 $6.3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 而实验测试结果为 $5.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 表明仍可以通过掺杂浓度的改变进一步优化电子传输性能。这一结果与 Gao 等人^[16]通过球磨+脉冲电流烧结的方法制备的 Bi 掺杂 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ 合金相比, 功率因子提高了 25% 左右。因此定向凝固法制备大晶粒尺度的单相 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体可以通过优化功率因子的方法对热电性能进行改善。

测试温度 300~800 K 之间不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固

溶体的热导率 κ 变化曲线如图 8 所示, 与未掺杂的本征半导体不同, 掺杂条件下的 κ 值均随温度的升高不断降低, 主要是由于晶格热导率随着温度呈降低趋势, 在 700 K 左右均达到最小值。与电导率类似, 随着 Sn 含量的增加热导率升高, 其主要影响因素为电子热导率, $x=0.5$ 时的热导率低于其他 2 个成分, 最低值可达 $2.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这是由于该成分下组织中出现 Mg_2Si 析出相, Mg_2Si 相本身具有更低的热导率, 同时析出相有利于声子的散射, 从而进一步降低了晶格热导率。 $x=0.625$ 和 0.75 时的热导率值比较接近, 此成分下声子散射主要依靠固溶体的合金化散射, 因而成分的变化影响比较小。

不同成分下热电优值 ZT 值随温度的变化曲线如图 9 所示。从图中可知, 不同成分下 ZT 值随温度均呈现出先上升, 达到极值点后略微降低的趋势, 固溶体成分为 $x=0.625$ 时, 在 $T=700 \text{ K}$ 处计算预测的最大 ZT 值为 1.3, 而实验测试值为 1.16, 而且在中温区的 550~800 K 之间预测和实验测试的 ZT 值分别可以保持

图 8 不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的热导率随温度变化曲线Fig.8 Temperature dependence of thermal conductivity for $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals with different Sn contents

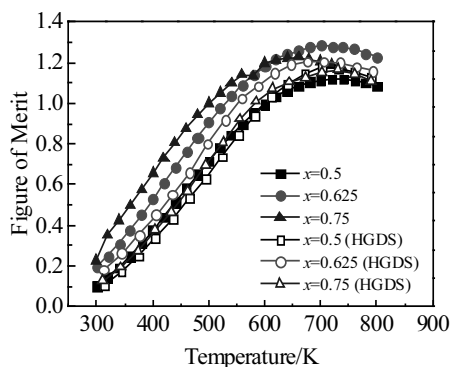


图 9 不同成分 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的热电优值随温度变化的试验测试和计算结果

Fig.9 Tested and calculated results of ZT as a function of temperature for $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystals with different Sn contents

在 1.0 和 0.9 以上。与之前 Zhang 等人^[33]通过固相反应法制备的纳米级晶体相比,虽然会在热导率上造成一定的升高,但通过减少晶界和杂质相可以获得更高的 PF 值,总体来说还是有望获得较高的热电性能。

综上所述,通过高温梯度定向凝固方法控制晶体生长的界面稳定性,获得单相 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体合金的方法可以有效提高功率因子,并保持较低的热导率,从而优化热电性能。同时,相比于固相反应法制备的纳米级晶体,可以避免高温环境下长时间服役时由于晶粒长大而导致的性能降低。

3 结 论

1) 通过高温梯度定向凝固方法制备了高质量的单相 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体。去除第二相后的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 晶体 Seebeck 系数值在 650 K 最高,可达 $-247 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$,主要由于在 $x=0.625$ 时达到能带收敛,Seebeck 系数取得最大值,使得功率因子达到 $5.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。第一性原理计算预测结果表明,Seebeck 系数和功率因子分别可达 $-249 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $6.3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,有望通过优化载流子浓度来进一步提高电子传输性能。

2) 在 $T=700 \text{ K}$ 处计算预测的最大 ZT 值为 1.3,而实验测试值为 1.16,而且在中温区的 550~800 K 之间预测和实验测试的 ZT 值分别可以保持在 1.0 和 0.9 以上。

3) 通过优化功率因子的方法可以有效提高 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体的热电性能,而且可以避免热电器件在高温环境下长时间服役时由于晶粒长大而导致的性能降低。

参考文献 References

- [1] Deng Rigui, Su Xianli, Hao Shiqiang *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(6): 1520
- [2] Zhang Jingwen(张静文), Zhang Feipeng(张飞鹏), Yang Xinyu(杨新宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 644
- [3] Wang Hongqiang(王洪强), Li Shuangming(李双明), Chang Xueqing(常雪晴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3091
- [4] Chang Cheng, Wu Minghui, He Dongsheng *et al. Science*[J], 2018, 360(6390): 778
- [5] Snyder G J, Toberer E S. *Nature Materials*[J], 2008, 7(2): 105
- [6] Qin Bingke, Ji Yonghua, Bai Zhiling *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(10): 3118
- [7] Shi Xun, Chen Lidong. *Nature Materials*[J], 2016, 15(7): 691
- [8] Pei Yanling, Liu Yong. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 514: 40
- [9] Du Zhengliang, Cui Jiaolin, Zhu Tiejun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(11): 2623
- [10] Zhang Qian, Zhao Xinbing, Yin Hao *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(S1): 165
- [11] Bahk J H, Bian Z X, Shakouri A. *Physical Review B*[J], 2014, 89(7): 075 204
- [12] Yin Kang, Su Xianli, Yan Yonggao *et al. Scripta Materialia* [J], 2017, 126: 1
- [13] Fan Wenhao, Chen Shaoping, Zeng Bo *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 34(9): 28 635
- [14] Liu Wei, Tang Xinfeng, Li Han *et al. Chemistry of Materials* [J], 2011, 23(23): 5256
- [15] Zhang Qiang, Zheng Yun, Su Xianli *et al. Scripta Materials* [J], 2015, 96: 1
- [16] Gao P, Lu X, Berkun I *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 105(20): 202 104
- [17] Bellanger P, Gorsse S, Bernard-Granger G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 95: 102
- [18] Liu W S, Kim H S, Jie Q *et al. Scripta Materials*[J], 2016, 111: 3
- [19] Feng Songke, Li Shuangming, Fu Hengzhi. *Chinese Physics B*[J], 2014, 23(11): 117 202
- [20] Zhao Lidong, Tan Guangjian, Hao Shiqiang *et al. Science*[J], 2016, 351(6269): 141
- [21] Li Xin, Li Shuangming, Feng Songke *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45: 2895
- [22] Liu Yong, Hu Wencheng, Li Dejiang *et al. Physica Scripta* [J], 2013, 88(4): 045 302

- [23] Feng Songke, Li Shuangming, Fu Hengzhi. *Computational Materials Science*[J], 2014, 82: 45
- [24] Marlo M, Milman V. *Physical Review B*[J], 2000, 62(4): 2899
- [25] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [26] Schwarz K, Blaha P. *Computational Materials Science*[J], 2003, 28(2): 259
- [27] Scheidemantel T J, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T *et al.* *Physical Review B*[J], 2003, 68(12): 125 210
- [28] Madsen G K H, Singh D J. *Computer Physics Communications*[J], 2006, 175(1): 67
- [29] Mao J, Kim H S, Shuai J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 633
- [30] Li Xin, Li Shuangming, Feng Songke *et al.* *Intermetallics*[J], 2017, 81: 26.
- [31] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A *et al.* *Nature*[J], 2011, 473(7345): 66
- [32] Liu Wei, Tan Xiaojian, Yin Kang *et al.* *Physics Review Letters*[J], 2012, 108(16): 166 601
- [33] Zhang Q, He J, Zhu T J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(10): 102 109

Power Factor Optimization and Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys by Directional Solidification

Li Xin, Xie Hui, Zhang Yalong, Wei Xin
(Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: Single-phase $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystal was directionally solidified from the melt. The thermoelectric properties were tested for 1.5 at% Bi-doped crystals with different Sn contents, and the electronic transport properties were predicted by the first-principle calculation. At $x=0.625$, tested Seebeck coefficient and power factor are $-247 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ and $5.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, respectively, because the band structure of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ is converged. This result is consistent with the calculated values, and the power factor is enhanced by 25%. The predicted and tested results of ZT maximum are 1.3 and 1.16 at $T=700 \text{ K}$, respectively. In the medium temperature range of 550~800 K, the predicted and tested ZT values can keep above 0.9. Power factor optimization is an effective way to improve the thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ crystal. In addition, the performance deterioration of thermoelectric devices induced by nano-sized grain growth at high service temperature can be avoided.

Key words: crystal growth; directional solidification; power factor; $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

Corresponding author: Li Xin, Ph. D., Lecturer, School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, P. R. China, Tel: 0086-29-84255822, E-mail: lixin005@xaau.edu.cn