

高温梯度定向凝固单相 Mg_2Sn 合金的制备及其热电性能

李鑫, 谢辉, 张亚龙, 魏鑫

(西安航空学院, 陕西 西安 710077)

摘要: 高温梯度(180 K/cm)定向凝固方法可制备单相 Mg_2Sn 晶体, 通过凝固理论对平-胞转换临界速率进行了计算, 并预测了单相 Mg_2Sn 晶体的生长距离, 与试验结果相吻合。此方法获得的 Mg_2Sn 晶体由于去除了第二相 Sn 的影响, 可以获得更好的热电性能, 在测试温度区间 300~700 K 内, 未掺杂条件下最大 Seebeck 系数和电导率值分别可达 $-261 \mu V \cdot K^{-1}$ 和 $525 \Omega \cdot m^{-1}$, 通过 Bi 掺杂来对电导率进行优化后, 功率因子最高可达 $2.29 mW \cdot (m \cdot K^2)^{-1}$ 。单相 Mg_2Sn 晶体的热导率也得到大幅降低, 500 K 时, 最小值为 $4.3 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$, Bi 掺杂量为 1.5% (原子分数)时, 热电优值 ZT 最高可达到 0.21。这一方法可以为制备高性能的 Mg_2B^{IV} 体系三元固溶体合金提供参考。

关键词: 晶体生长; 高温梯度定向凝固; 热电性能; Mg_2Sn

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2436-08

随着环境污染的日益严重和化石燃料资源的匮乏, 环保和能源材料成为近年来研究的热点。而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]。热电材料构成的转换器件具有结构简单、无噪音、无污染、轻便可靠等优点, 使得其在利用废热发电和快速制冷方面极具应用前景^[4-6]。前期的研究发现, 具有良好热电性能的材料通常含有稀有金属或毒性较强的元素, 如 Bi、Te 和 Pb 等, 由于其经济和环保方面的缺陷, 严重限制了其推广和应用^[7,8]。因此, 研究和制备高性能、低成本的环境友好型热电材料成为这一领域亟待解决的问题。

Mg_2B^{IV} ($B^{IV}=Si, Ge, Sn$)基金属间化合物作为一种环境友好型功能材料, 具有原材料储量丰富、成本低廉、无毒无污染等优势^[9, 10]。在对其进行研究的过程中发现, 其材料参数 A 可达到 3.7~14, 其中, $A=(T/300)(m^*/m_e)^{3/2}\mu/\kappa_L$ ^[11], 式中 m^* 、 m_e 、 μ 和 κ_L 分别是载流子有效质量、电子质量、载流子迁移率和晶格热导率, 这一结果远高于 SiGe ($A=1.2\sim 2.6$)和 β -FeSi₂ ($A=0.05\sim 0.8$)。由于参数 A 的大小直接关系到热电转换性能的好坏, 因此 Mg_2B^{IV} 基热电材料是一类极具应用前景的中温区热电材料^[12-14]。

近年来, 关于 Mg_2B^{IV} 基合金的制备主要基于球磨

+烧结^[15-17]、甩带快速凝固^[18]和自蔓延高温合成^[19]等方法。但是, 由于各元素之间极高的熔点差和 Mg 的化学活泼性, 很难通过以上方法直接获得单相的 Mg_2B^{IV} 基金属间化合物, 生成物中通常会有 B^{IV} ($B^{IV}=Si, Ge, Sn$)相析出。例如, Chen 等人^[20]用感应射频熔炼(RF)法制备了高质量的 Mg_2Sn 晶体, 然而在 Mg_2Sn 基体相中少量弥散分布的 Sn 相极大地影响了其热电转换效率, 致使未掺杂条件下的热电优值 ZT 小于 0.02。因此, 制备单相 Mg_2Sn 合金对提高热电性能有重要意义。

对于单相合金的制备, 传统 Bridgman(BR)法已经被应用于 Bi₂Te₃ 和 SnSe 等合金中, 并获得了良好的效果^[21, 22]。此方法也被应用于 Mg_2Sn 单晶的制备, 但由于较低的温度梯度($G<20 K/cm$), 凝固过程中固-液界面前沿产生较强的成分过冷, 因而无法保证单晶体以单相 Mg_2Sn 生长^[23]。根据凝固理论, 作为无固溶度的金属间化合物, Mg_2Sn 晶体在凝固过程中随着距离的增大, 溶质向固-液界面前沿不断排出, 因而很难达到稳态生长条件。因此采用高温梯度定向凝固(HGDS)方法对 Mg_2Sn 热电材料进行制备, 高的温度梯度有利于提高平-胞转变的临界速率, 保持固-液界面的稳定性, 获得单相的 Mg_2Sn 单晶体, 通过优化其微观组织结构来进一步提高热电性能。

收稿日期: 2019-07-20

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: ixin005@xaau.edu.cn

1 实验

由于 Mg₂Sn 为定比化合物, 将高纯 Mg (99.95%) 和 Sn (99.9%) 按原子比 2:1 进行称量并混合, 其中多加入 5%(原子分数)的 Mg 对其挥发和氧化进行补偿, 高纯 Bi(99.999%)作为掺杂元素, 在 Mg₂Sn 晶体中主要取代 Mg 位, 因此分别掺入原子分数为 1%、1.5%和 2%的 Bi 时, Mg 要减少相应的原子分数。首先通过真空感应熔炼法将原材料进行熔炼并浇铸得到原始未掺杂和掺 Bi 的铸锭, 然后通过电火花线切割获得 φ14 mm×90 mm 的试棒, 并对其进行定向凝固。定向凝固坩埚为内壁涂覆 BN 涂料的高纯石墨管, 高温度梯度定向凝固装置示意图如图 1 所示。相比传统 Bridgman 法, 高温度梯度定向凝固具有更小的熔区, 可以进一步提高温度梯度并减少 Mg 元素的挥发。图 1 中真空炉的真空度达到 -5×10⁻³ Pa 以下, 随后充高纯 Ar 气至 -0.05 Pa, 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 (EDS) 分析仪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 (XRD) 仪对其相组成进行测试。LinseisLSR-3 热电分析系统可对 Seebeck 系数和电导率进行测试, 试样尺寸为 4 mm×4 mm×11 mm, 每 20 K 测试 1 个点。通过 Tzsch LFA-427 激光导热仪对试样的热导率进行测试, 试样尺寸为 φ12.7 mm×3 mm, 每 30 K 测 1 个点, 温度范围均为 300~700 K。

2 结果和分析

2.1 单相晶体生长

Mg-Sn 二元合金相图如图 2 所示, 由相图可知,

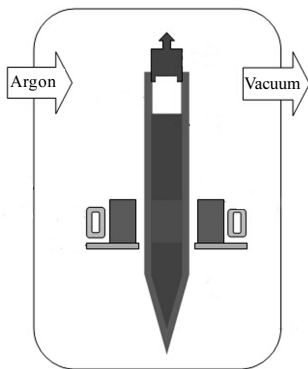


图 1 高温度梯度定向凝固装置示意图

Fig.1 Schematic of high temperature-gradient directional solidification

Mg₂Sn 金属间化合物为 Mg-71.2%Sn(质量分数, 下同), 且没有固溶区间, 由于 Mg 元素的挥发和氧化难以控制, 通过感应熔炼法配制的原始铸锭成分有一定偏差, 经测试为 Mg-76.8%Sn, 因而很难直接通过普通凝固的方法获得单相的 Mg₂Sn 合金, 须采用定向凝固的方法获得 Mg₂Sn 初生相。此外, 由凝固理论可知, 凝固过程中出现成分过冷时, 组织以胞状或枝晶状生长, 而第二相将以共晶的形式出现在枝晶间。因此, 想要得到单相 Mg₂Sn 合金, 必须使组织以平界面生长。根据成分过冷判据^[24]:

$$\frac{G_L}{v} = \frac{m_L}{D_L} C_0 \cdot \frac{1}{\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}} \quad (1)$$

式中, G_L 为温度梯度, v 为生长速率, m_L 为液相线斜率, D_L 为液相中溶质的扩散系数, C_0 为合金的原始成分, δ_N 为溶质边界层厚度, k_0 为平衡分配系数。在本研究中采用有效分配系数 k_{eff} 来取代 k_0 , k_{eff} 可表示为^[25]:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{(1-k_0)e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N} + k_0} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)中, 成分过冷判据可表示为:

$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{m_L}{D_L} C_0 \frac{1-k_0}{k_0} k_{eff} \quad (3)$$

由相图可知, 结晶温度间隔为 $\Delta T_0 = m_L C_0 (1-k_0)/k_0$, 可得到平界面生长临界速率为:

$$v \leq \frac{G_L D_L}{\Delta T k_{eff}} \quad (4)$$

有效分配系数可定义为固-液界面前沿固相的成分 C_s 与液相的平均成分 \bar{C}_1 的比值, 即 $k_{eff} = C_s / \bar{C}_1$ 。在定向凝固过程中, 固相成分 C_s 为 Mg₂Sn 相的固定成分, 而 \bar{C}_1 值则随着凝固的进行, 由于溶质被不断排出而变化, 溶质分配示意图如图 3a 所示。根据溶质守恒($A_1=A_2$), 可以得到方程:

$$(d_s + d_0) C_0 = d_s C_s + d_0 \bar{C}_1 + \frac{1}{2} \delta_N (C_1^* - \bar{C}_1) \quad (5)$$

即

$$k_{eff} = \frac{C_s \left(d_0 - \frac{1}{2} \delta_N \right)}{d_s (C_0 - C_s) + d_0 C_0 - \frac{1}{2} \delta_N C_1^*} \quad (6)$$

根据铸锭成分测试结果, C_0 为 76.8%, 固相成分 C_s 为 71.2%, 固-液界面前沿液相的成分 C_1^* 为 $C_s/k_0=97.9%$, 熔区长度 d_0 为 15 mm。因此有效分配系数数值的大小决定于凝固距离 d_s 和溶质边界层厚度 δ_N 。

由于对流的强弱无法定量表征, 因此只考虑 2 个边界条件: 首先在纯扩散条件下, δ_N 可表示为扩散系数

D_L 和凝固速率 v 的比值(D_L/v)^[24];而在完全对流的条件下,溶质边界层厚度要远小于纯扩散条件,通常表示为 $\delta_N \approx D_L/(10v)$ 。分别取 $D_L=3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $v=1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 进行计算,得到纯扩散和完全对流条件下随着凝固的进行,有效分配系数的变化曲线如图3b所示,虚线和实线分别表示纯扩散和完全对流条件下的 k_{eff} 值。在2种条件下, k_{eff} 值均随着凝固的进行不断减小,在凝固初始阶段,纯扩散和完全对流条件下的 k_{eff} 值分别为0.96和0.93,随着凝固的进行,2条曲线的 k_{eff} 值不断减小,最终达到最小值 $k_0=0.73$ 。从图中可知,在

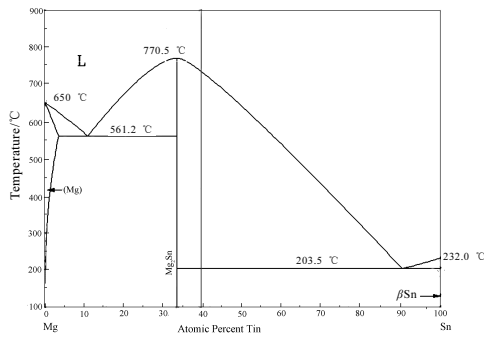


图 2 Mg-Sn 二元合金相图

Fig.2 Binary phase diagram of Mg-Sn

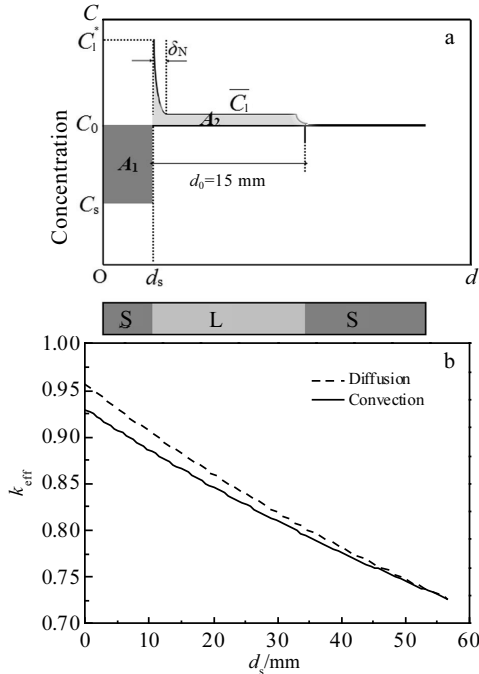


图 3 Mg_2Sn 金属间化合物定向凝固过程中溶质分配示意图及纯扩散和对流条件下有效分配系数 k_{eff} 随固相长度 d_s 变化曲线

Fig.3 Solute redistribution in directional solidification of Mg_2Sn intermetallic with intensity convection in the melt (a); k_{eff} as a function of solidification distance (b)

初始成分 C_0 条件下,单相 Mg_2Sn 生长的最长距离 d_s 为 56.6 mm,即 k_{eff} 值减小到 $k_{\text{eff}}=k_0$ 的距离,此时理论上液相中的溶质浓度达到合金共晶成分 97.9%,之后固相组织将变为 Mg_2Sn 和 Sn 相的共晶。这一结果与本试验结果($d_s=56 \text{ mm}$)基本吻合。将计算结果代入式 (4)可知,在初始阶段不同条件下平胞临界转换速率 v 分别为 1.12 和 1.16 $\mu\text{m/s}$,定向凝固末端其值增加到 1.48 $\mu\text{m/s}$ 。

2.2 组织分析

由 Mg_2Sn 晶体生长的平-胞转变临界速率的计算可知,凝固速率低于 1.12 $\mu\text{m/s}$ 即可保证晶体平界面生长。分别在抽拉速率为 1 和 2 $\mu\text{m/s}$ 下恒速抽拉一段距离后淬火,对比淬火界面的附近的微观组织,如图 4 所示,1 $\mu\text{m/s}$ 下晶体可以保持稳定的平界面生长(图 4a),当速率提高到 2 $\mu\text{m/s}$ 时,固-液界面出现了失稳,平界面遭到破坏,产生析出相(图 4c)。从局部 SEM 背散射电子像和 EDS 测试结果(4b、4d)中可知,图 4a 晶体中成分分布均匀而且生成相中仅含有 Mg 和 Sn 且其原子比接近 2:1,而图 4c 中条状析出相的 Sn 含量为 100%。

图 5 为不同速率下定向凝固晶体的粉末 XRD 图谱。图 5a 中所有的衍射峰都与 Mg_2Sn 标准峰对应,没有出现杂峰,结合 EDS 结果可以确定,1 $\mu\text{m/s}$ 定向凝固所得晶体中生成的相为 Mg_2Sn 。当凝固速率为 2 $\mu\text{m/s}$ 时,图 5b 中除了 Mg_2Sn 衍射峰以外,出现了 2 个微弱的 Sn 相衍射峰,表明组织中析出相为 Sn 相,由于此速率下晶体中只有微量的条状 Sn 相析出。因此,在粉末 XRD 测试中得到的 Sn 衍射峰很小。

综上所述,只有当凝固速率低于平-胞转换临界速率才能得到单相 Mg_2Sn 组织,反之会有第二相出现。而 Chen 等人^[20, 23, 26]通过 Bridgman 法制备同样的晶体时,速度低至 0.9 $\mu\text{m/s}$ 仍然存在大量的 Mg_2Sn -Sn 共晶相,这是由于其试验温度梯度仅有 18 K/cm,大大降低了合金平界面生长的临界速率,在此速率下仍然无法保证生长界面的稳定导致第二相的析出。由此可见,高的温度梯度可以有效提高生长界面的稳定性,获得单相 Mg_2Sn 组织,而且极大地提高了晶体的制备效率。

2.3 热电性能

通常材料的热电性能用无量纲热电优值 ZT 加以评定:

$$ZT=S^2\sigma T/\kappa \quad (7)$$

式中, S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为开尔文温度。因此,获得高的热电性能需要提高 Seebeck 系数和电导率的同时,降低热导率。如图 6a 所示为 Seebeck 系数随温度变化的曲线,测试温度区

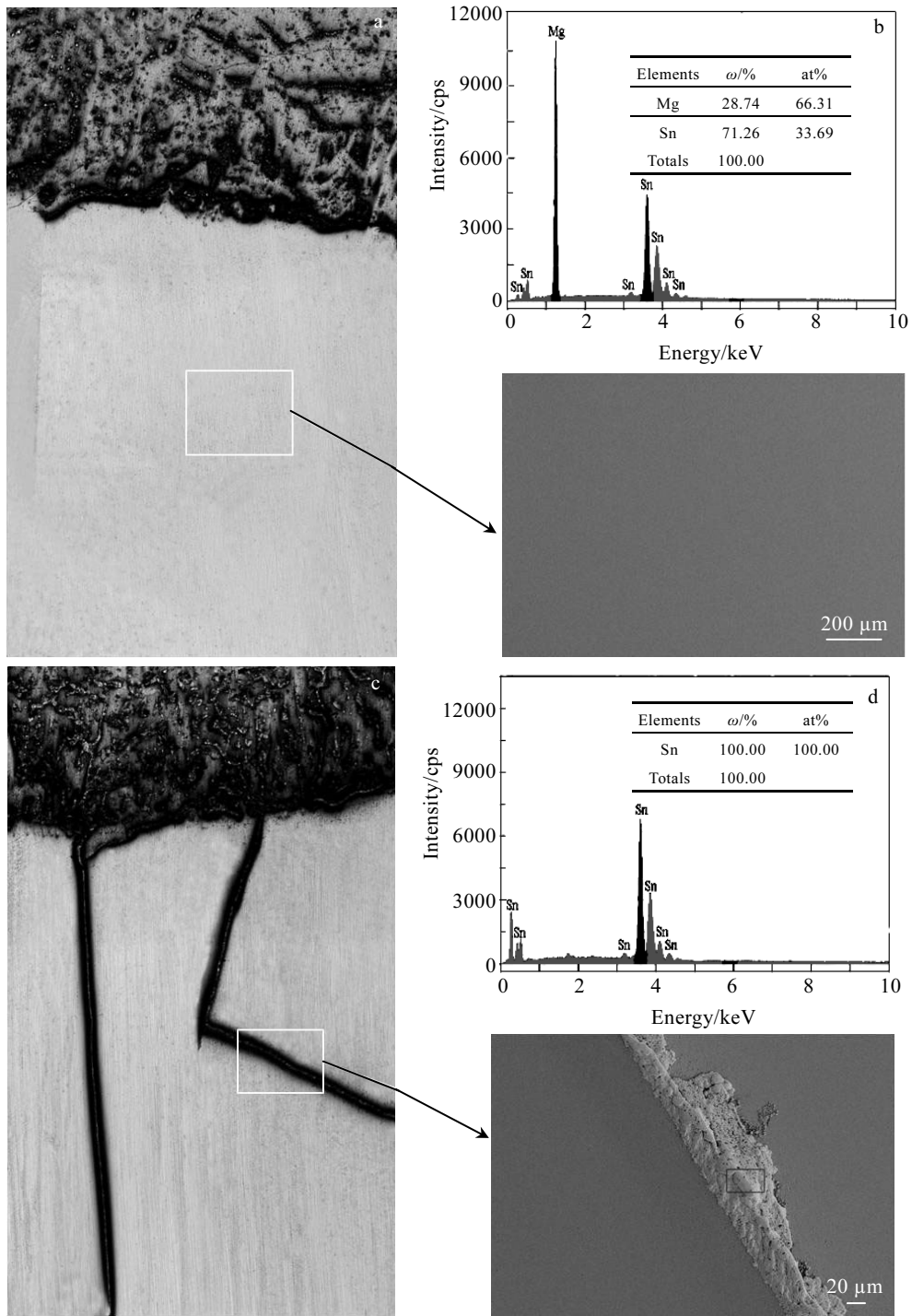


图 4 凝固速率分别为 1 和 2 μm/s 时试样纵截面整体形貌图(50×)、局部放大 SEM 背散射电子照片和对应的 EDS 能谱分析
 Fig.4 Microstructures of longitudinal sections (50×) and partial SEM-backscatter electron images (a, c), and EDS analysis (b, d) of the ingots solidified at the velocity of 1 μm/s (a, b) and 2 μm/s (c, d)

间为 300~700 K, HGDS 曲线为通过高温度梯度定向凝固所得的试样测试结果, BR 和 RF 曲线分别为 Chen 等人通过 Bridgman 法和射频感应熔炼法制备的未掺

杂 Mg₂Sn 合金数据。从图中可以看出未掺杂的 Mg₂Sn 金属间化合物的 Seebeck 系数为负值, 因此属于 n 型半导体, 此结果也与先前对此合金的报道一致^[27]。

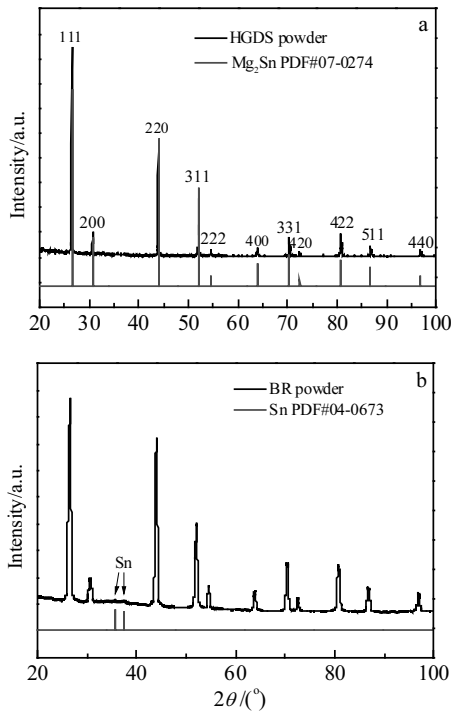


图 5 凝固速率分别为 1 和 2 μm/s 时试样的粉末 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of powder at the solidification velocity of 1 μm/s (a) and 2 μm/s (b)

HGDS 法制备的单相 Mg₂Sn 合金 Seebeck 系数在 T=320 K 取得的最大值可达 -261 μV·K⁻¹, 是 Chen 等人在 T=360 K 处获得的最大值 -75 μV·K⁻¹ 的 3 倍以上。

在 450 K 以下时, Seebeck 系数 S 的绝对值随温度降低严重, 其主要原因是 Mg₂Sn 作为 2 种金属元素化合形成的半导体, 其禁带宽度非常窄, 其带宽仅为 0.19 eV, 因此, 在未掺杂的情况下极易发生本征激发, 产生大量的电子空穴对使得载流子浓度 n 急剧上升, 而 Seebeck 系数 S 随 n 的变化规律为 S ∝ Tn^{-2/3}, 在本征激发温度下, 由双极扩散效应增加的 n 对 S 值的影响远高于温度升高对其的影响, 导致在最初升温过程中 S 的绝对值下降。随着温度的升高, 双极扩散效应的作用逐渐减小, 因此下降趋势逐渐平缓。在 T < 500 K 下, HGDS 法所得试样的测试结果远高于 BR 和 RF, 而且变化趋势相反, 这是由于 BR 和 RF 法制备的 Mg₂Sn 晶体中金属相 Sn 的存在大大提高了晶体中载流子浓度 n 的值, 降低了双极扩散效应对其的影响, 因而在初始阶段 S 的绝对值随温度略微升高后基本保持恒定。

图 6 为不同制备条件下未掺杂 Mg₂Sn 晶体和不同 Bi 掺杂浓度 Mg₂Sn 晶体的 Seebeck 系数和电导率随温度的变化。图 6b 为图 6a 中相应的电导率 σ 随温度的变化曲线, 不同制备方法所对应的 σ-T 曲线变化趋势一致,

均随着温度的升高而增加, HGDS 制备的试样测试结果最大值在 T=690 K 处可达 525 Ω⁻¹·cm⁻¹, 略低于 BR 和 RF 法的所得的 558 和 620 Ω⁻¹·cm⁻¹。在整个测量温度区间内, 不同制备方法所得的 σ 值相差不大, 因此 HGDS 方法可以在不降低电导率 σ 的条件下极大提高 Seebeck 系数, 对 Mg₂Sn 晶体的功率因子值会有明显改善。

对 HGDS 法制备的晶体进行不同成分 Bi 掺杂 (1%、1.5% 和 2%) 后的 Seebeck 系数和电导率结果如图 6c 和 6d 所示, 掺杂后的 Mg₂Sn 晶体表现为非本征半导体特性, 载流子浓度较高, 因而室温下 Seebeck 系数低于未掺杂 Mg₂Sn 晶体。并且低温阶段 n 随温度的变化不明显, Seebeck 系数的绝对值随温度升高而增加, 随着双极扩散效应的出现, 在 450 K 左右开始降低, Mg₂Sn 晶体中的双极扩散效应对 Seebeck 系数的作用与 Poudeu^[28] 和 Pei^[8] 对于 PbTe 和 PbSe 合金中的研究结果类似。掺杂条件下由于载流子浓度的升高, 电导率的提升明显且电导率随掺杂含量的增加而升高, 掺杂后电导率变化趋势也表现为非本征半导体, 表现为先降低后升高的趋势。虽然掺杂对低温下 Seebeck 系数有一定的影响, 但掺杂元素降低了双极扩散效应对高温下 Seebeck 系数的影响, 且电导率有极大的提升, 因而对电子传输性能起到积极作用。

功率因子 (PF=S²σ) 是表征晶体的热电转换效率的一个重要参数^[29], 图 7a 和 7b 分别为不同制备条件和掺杂浓度下 PF 值随温度的变化曲线。由于 Seebeck 系数的提高, HGDS 制备的晶体 PF 值远高于其他 2 种制备方法, 其最大值在 T=350 K 左右可达 0.3 mW·(m·K²)⁻¹, 而且随着温度的升高没有太大幅度的降低。此外, 通过 Bi 掺杂可以使 PF 值进一步显著提高, 当掺杂浓度为 2% 时, 最大值可达 2.29 mW·(m·K²)⁻¹。由此可见, 通过 HGDS 法获得的单相 Mg₂Sn 晶体通过提高 Seebeck 系数使得功率因子有了显著上升, 通过掺杂方法提高电导率后, 功率因子可以进一步提升。

图 8a 为不同制备方法所得 Mg₂Sn 晶体对应的热导率随温度的变化曲线, 首先随着温度的升高, 热导率 κ 的值呈现降低的趋势, 在 500 K 左右 3 条曲线均达到最低值, 而后随着温度的升高, κ 值有缓慢的增加, HGDS 的试样在 T=544 K 处 κ 取得最小值为 4.3 W·(m·K)⁻¹。由于 3 种凝固方法所得的晶体晶粒尺度都比较大, 在未掺杂条件下仅存在声子之间的散射, 而晶界、点缺陷和载流子对声子的散射可以忽略不计, 因此所得的热导率, 特别是晶格热导率比较高。不同 Bi 掺杂量对热导率的影响如图 8b 所示, 掺杂元素的加入导致载流子浓度上提升, 一定程度上提高了电子

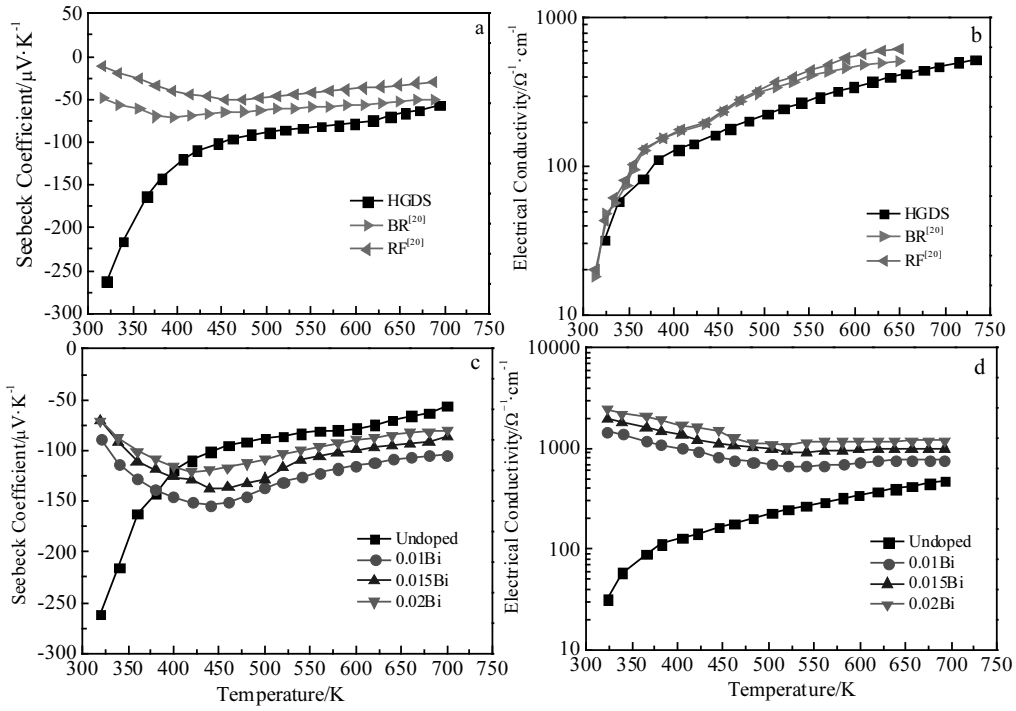


图 6 不同制备条件下未掺杂 Mg_2Sn 晶体和不同 Bi 掺杂浓度 Mg_2Sn 晶体的 Seebeck 系数和电导率随温度的变化曲线

Fig.6 Temperature dependence of Seebeck coefficient (a) and electrical conductivity (b) of un-doped Mg_2Sn crystals by different synthetic methods; temperature dependence of Seebeck coefficient (c) and electrical conductivity (d) with different Bi doping concentrations

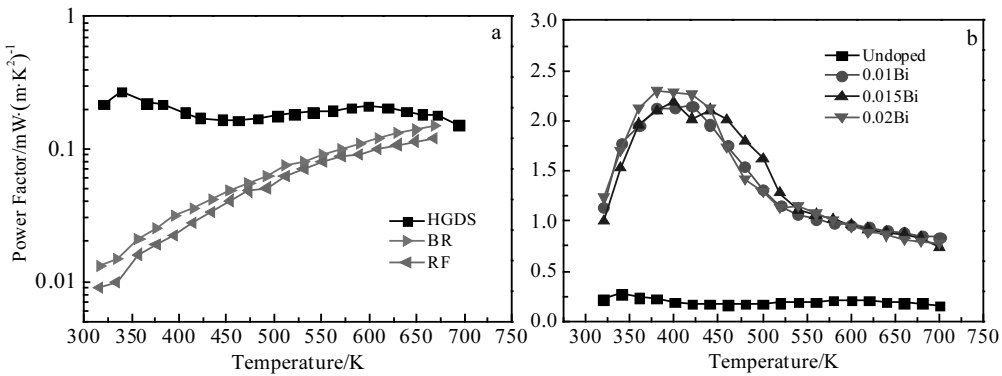


图 7 不同制备条件和不同 Bi 掺杂浓度 Mg_2Sn 晶体的功率因子随温度变化曲线

Fig.7 Temperature dependence of power factor of Mg_2Sn crystals: (a) different synthetic methods and (b) different Bi doping concentrations

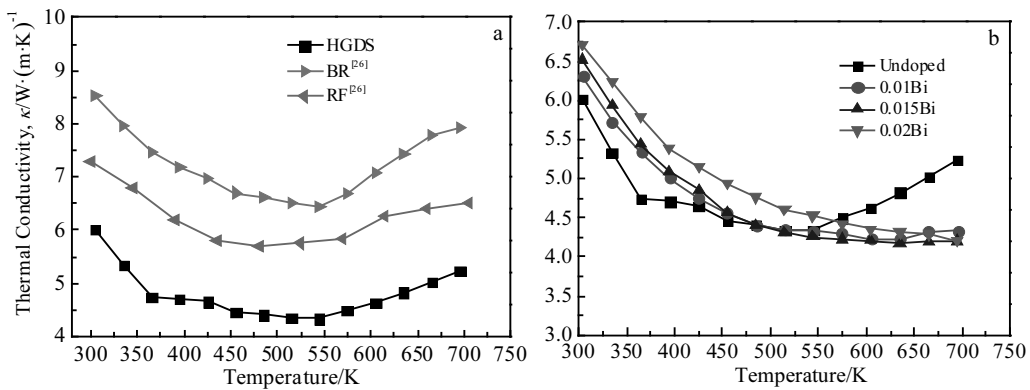


图 8 不同制备条件和不同 Bi 掺杂浓度的 Mg_2Sn 晶体热导率随温度变化曲线

Fig.8 Temperature dependence of thermal conductivity of Mg_2Sn crystals: (a) different synthetic methods and (b) different Bi doping concentrations

热导率的贡献，另一方面掺杂元素以取代或间隙原子的方式进入 Mg_2Sn 晶体晶格后，对声子的散射作用有一定的提高，可以降低晶格热导率。因此不同的掺杂量对热导率的影响不是很明显。相对而言，通过 HGDS 所得的单相 Mg_2Sn 晶体比有第二相 Sn 的晶体在热导率上有明显的降低，因为金属相对热导率的贡献远高于半导体相。

通过图 7 的功率因子和图 8 的热导率结果，可以得到不同制备条件和 Bi 掺杂浓度下 Mg_2Sn 晶体的热电优值 ZT ，如图 9a 和 9b 所示。通过 HGDS 法制备的 Mg_2Sn 晶体在 $T=580\text{ K}$ 时取得的最大 ZT 值约为 0.025，相比 BR 和 RF 法制备的未掺杂合金的最大值提高了 2

倍以上，而且在整个测试温度范围内都保持较大的值。对 HGDS 法制备的晶体进行 Bi 掺杂后，通过电导率和 Seebeck 系数的优化，使得热电性能显著提高，Bi 含量为 1.5% 时，最大 ZT 值在 460 K 可达 0.21。

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 Mg_2Sn 合金的方法可以有效提高其 Seebeck 系数并且降低热导率，从而优化其热电性能。同时，相比于常规的 Bridgman 法，HGDS 对平-胞转变临界速率的提升可以大大提高制备效率。利用这一方法有望制备出高性能的 Mg_2B^{IV} 体系固溶体合金。

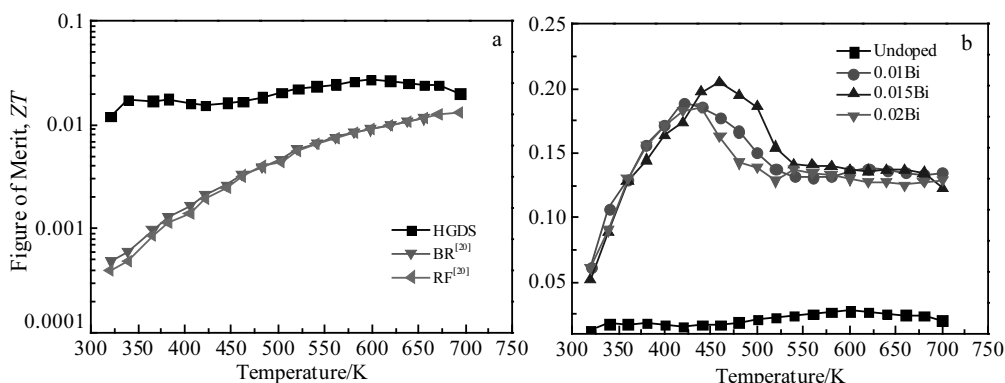


图 9 不同制备条件和 Bi 掺杂浓度的 Mg_2Sn 晶体热电优值随温度变化曲线

Fig.9 Temperature dependence of merit ZT of Mg_2Sn crystals: (a) different synthetic methods and (b) different Bi doping concentrations

3 结 论

1) 通过高温梯度定向凝固方法成功过制备了高质量的单相 Mg_2Sn 晶体，而且极大的提高了平-胞转变临界速率，提升了制备效率。

2) 去除第二相 Sn 后， Mg_2Sn 晶体的热电性能得到极大的提升，未掺杂条件下 Seebeck 系数和电导率分别可达到 $-261\ \mu V \cdot K^{-1}$ and $525\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ，Bi 元素的掺入则可以改善电导率过低的问题，使得功率因子最大值达到 $2.29\ mW \cdot (m \cdot K^2)^{-1}$ 。

3) 去除金属相的影响后热导率也有了极大的降低，500 K 时，最小值为 $4.3\ W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ 。而 Bi 掺杂量为 1.5% 时，热电优值最高可达到 0.21。通过这一方法有望获得高热电性能的 Mg_2B^{IV} 体系三元固溶体合金。

参考文献 References

[1] 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], 2018, 47(10): 3213
 [2] Deng Rigui, Su Xianli, Hao Shiqiang et al. *Energy &*

Environmental Science[J], 2018, 11(6): 1520

[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] Snyder G J, Toberer E S. *Nature Materials*[J], 2008, 7(2): 105
 [5] Chang Cheng, Wu Minghui, He Dongsheng et al. *Science*[J], 2018, 360: 778
 [6] Shi Xun, Chen Lidong. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 691
 [7] Qin Bingke(秦丙克), Ji Yonghua(籍永华), Bai Zhiling(白志玲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3118
 [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(张倩), Zhao Xinbing(赵新兵), Yin Hao(殷浩) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 165
 [11] Satyala N, Vashaee D. *Journal of Electronic Materials*[J]

- 2012, 41: 1785
- [12] Khan A U, Vlachos N, Kyratsi T. *Scripta Materials*[J], 2013, 69(8): 606
- [13] Chen H Y, Savvides N. *Journal of Electronic Materials*[J] 2009, 38: 1056
- [14] Jiang Guangyu, He Jian, Zhu Tiejun *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(24): 1
- [15] Gao Peng, Lu Xu, Burken I *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 105 : 202 104
- [16] Aizawa T, Song Renbo. *Intermetallics*[J], 2006, 14(4): 382
- [17] Liu Wei, Tan Xiaojian, Yin Kang *et al. Physics Review Letters*[J], 2012, 108(16): 166 601
- [18] Zhang Qiang, Zheng Yun, Su Xianli *et al. Script Materials*[J], 2015, 96: 1
- [19] Su Xianli, Fu Fan, Yan Yonggao *et al. Nature Communication*[J], 2014, 5: 4908
- [20] Chen H Y, Savvides N. *Journal of Crystal Growth*[J], 2010, 312: 2328
- [21] Laopaiboon J, Pencharee S, Seetawan T *et al. Materials Letters*[J], 2015, 141: 307
- [22] Zhao Lidong, Lo S H, Zhang Yongsheng *et al. Nature*[J], 2014, 508: 373
- [23] Chen H Y, Savvides N. *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39: 1792
- [24] Glicksman G E. *Principles of Solidification*[M]. New York: Springer, 2010: 12
- [25] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998: 294
- [26] Chen H Y, Savvides N, Dasgupta T *et al. Physica Status Solidi(a)*[J], 2010, 207 : 2523
- [27] Pandit P, Sanyal S P. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*[J], 2011, 49: 692
- [28] Poudeu P F P, D'Angelo J, Kong Huijun *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128: 14347
- [29] Feng Songke, Li Shuangming, Fu Hengzhi. *Chinese Physics B* [J], 2014, 23(8): 86 301
- [21] Laopaiboon J, Pencharee S, Seetawan T *et al. Materials*

Preparation and Thermoelectric Properties of Single-phase Mg₂Sn Alloys by High Temperature-gradient Directional Solidification

Li Xin, Xie Hui, Zhang Yalong, Wei Xin

(Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: Single-phase Mg₂Sn crystal was directionally solidified from the melt with a high temperature gradient of 180 K/cm. The critical velocity of planar interface and solidified distance for the growth of single-phase Mg₂Sn crystal was predicted theoretically and it agrees well with the experimental result. The grown Mg₂Sn crystals exhibit better thermoelectric performance without influence of the second phase Sn. At the temperature ranging from 300 K to 700 K, the maximum Seebeck coefficient S and electrical conductivity σ reach $-261 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ and $525 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, respectively. The top value of power factor is $2.29 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$ after the doped Bi optimization. The minimum thermal conductivity κ is measured as $4.3 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ at $T=500 \text{ K}$. The maximum value of merit ZT is 0.21 at the doping concentration of 1.5%Bi. The method developed in this paper can provide a methodological reference for the preparation of ternary Mg₂B^{IV} solid solution.

Key words: crystal growth; high temperature-gradient directional solidification; thermoelectric properties; Mg₂Sn

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