

©1995 г.

ОСОБЕННОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

В.К.Зайцев, М.И.Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 7 декабря 1994 г. Принята к печати 19 декабря 1994 г.)

Приведены результаты исследований физических свойств ряда соединений кремния, перспективных для применения в термоэлектрических генераторах. Эти материалы являются представителями разных классов веществ — полупроводников, полуметаллов и проводящих несоизмерных структур. Рассмотрены особенности оптимизации термоэлектрических параметров этих материалов. В статье также рассмотрены вопросы выбора материалов для термоэлектрогенераторов. Показано, что материалы на основе соединений кремния являются наиболее перспективными материалами для создания термоэлектрогенераторов широкого применения.

К настоящему времени широко известны и подробно изучены средне- и высокотемпературные термоэлектрические материалы на основе халькогенидов IV-b группы и сплавов Si-Ge. На изучение свойств именно этой группы материалов до недавнего времени были направлены основные усилия исследователей в различных лабораториях и фирмах, занятых разработкой материалов для термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Однако в настоящее время стало очевидно, что эти материалы и термогенераторы на их основе, обладая высокими (зачастую рекордными) значениями термоэлектрической эффективности и КПД, все же будут иметь ограниченное применение в основном в тех областях, где требования высокого КПД являются решающими.

Из-за дефицитности, токсичности и дороговизны исходных компонентов, низкой механической прочности, невозможности работать на воздухе и в вакууме без защиты широкое применение их вряд ли перспективно. Поэтому в последние годы усилился интерес к исследованию и разработке альтернативных термоэлектрических материалов, среди которых по числу публикаций выделяются соединения, содержащие кремний. Исследования этой группы материалов, несмотря на возражения скептиков, начались в начале 70-х годов при активной поддержке А.Р. Регеля.

В настоящее время эти соединения, не сильно уступая халькогенидным материалам по КПД, значительно превосходят их по физико-химическим, механическим и стоимостным параметрам. Особенно перспективным представляется использование этой группы материалов при массовом производстве термогенераторов (например, для катодной защиты газо- и нефтепроводов от коррозии, бытовых автономных термоэлектрических источников питания и термогенераторов, предназначенных для утилизации отходов тепла).

В настоящей работе рассмотрены свойства основных представителей этой большой группы термоэлектрических материалов, среди которых выделены классические полупроводники (Mg_2Si), несоизмеримые проводящие структуры (высший силицид марганца) и полуметаллы ($CoSi$). Обсуждены особенности оптимизации их термоэлектрических параметров, направленные на повышение термоэлектрической эффективности, и энергетические возможности термоэлементов при различных сочетаниях этих материалов.

Термоэлектрические свойства материалов на основе Mg_2Si

В 1961 г. Е.Н. Никитиным и др. [1] было впервые отмечено, что соединения Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) обладают благоприятным комплексом физико-химических свойств и могут являться хорошей основой для разработки эффективных термоэлектрических материалов. Так, например, соединения Mg_2Si и Mg_2Ge обладают достаточно большими значениями ширины запрещенной зоны и подвижности электронов при достаточно высокой температуре плавления. Однако все эти соединения характеризуются высокими значениями теплопроводности, что делает малоэффективным использование их в термоэлектрических устройствах в чистом виде, и для повышения их эффективности необходимо использовать твердые растворы между ними. В [2] показано, что наибольшего снижения теплопроводности можно достичь при образовании твердого раствора между Mg_2Si и Mg_2Sn , обладающих наибольшей разницей в средних массах атомов. Исследование диаграммы состояний квазибинарного разреза Mg_2Si-Mg_2Sn , проведенное в [3], показало, что она характеризуется перитектической реакцией и широкими областями твердых растворов, прилегающих к крайним компонентам. При этом составы, наиболее перспективные с точки зрения термоэлектричества, расположены со стороны Mg_2Si (до 40 мол% Mg_2Sn). В работе [4] показано, что ширина запрещенной зоны в этих твердых растворах (до 40 мол% Mg_2Sn) изменяется незначительно, а зона проводимости сохраняет структуру, характерную для Mg_2Si , и характеризуется двумя экстремумами, разделенными энергетическим зазором, который зависит от состава твердого раствора. При этом носители из вышележащей зоны могут играть существенную роль в сильно легированных материалах или при достаточно высоких температурах.

Для того чтобы оценить перспективность применения этих твердых растворов в качестве термоэлектрических материалов, были исследованы термоэдс (α), электропроводность (σ), теплопроводность (κ) и коэффициент Холла (R) в широком интервале температур и концентраций носителей тока. Поликристаллические образцы для исследова-

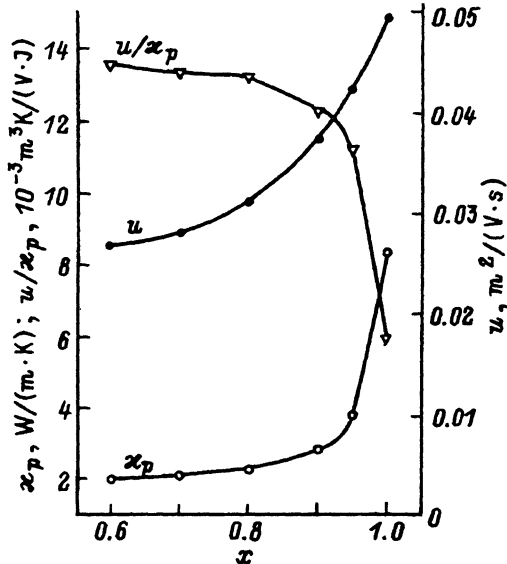


Рис. 1. Зависимости подвижности электронов (u), теплопроводности решетки (κ_p) и отношения (u/κ_p) твердых растворов $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ от состава твердого раствора.

ний были получены прямым сплавлением компонентов под вибрацией в притертых корундовых тиглях с дальнейшим отжигом для выравнивания состава.

Базовый состав твердого раствора был выбран исходя из следующих соображений. В общем случае аналитическая зависимость термоэлектрической эффективности (Z) от основных параметров весьма сложна. Однако при отсутствии вырождения и малой величине электронной составляющей теплопроводности удается установить связь с характеристическими параметрами вещества:

$$Z_{\max} \sim (m_d^* T)^{3/2} u / \kappa_p, \quad (1)$$

где m_d^* — эффективная масса плотности состояний носителей тока, T — температура, u — подвижность носителей тока, κ_p — теплопроводность кристаллической решетки.

При переходе от одного состава твердого раствора к другому в нашем случае критерием термоэлектрической эффективности может служить u/κ_p , поскольку, как показали исследования структуры зоны проводимости, величина эффективной массы для всех рассматриваемых составов (100–60 мол% силицида магния) должна быть одинаковой. На рис. 1 представлена зависимость отношения u/κ_p для сплавов, содержащих от 100 до 60 мол% силицида магния. Этот рисунок показывает, что при увеличении концентрации станида магния в силициде магния наблюдается значительный рост отношения u/κ_p . Так, при составе твердого раствора $(Mg_2Si)_{0.6}(Mg_2Sn)_{0.4}$ величина u/κ_p более чем в 2 раза превышает отношение u/κ_p для силицида магния. Исходя из этого рисунка составы, содержащие 60 и 70 мол% силицида магния, должны обладать наибольшей термоэлектрической эффективностью.

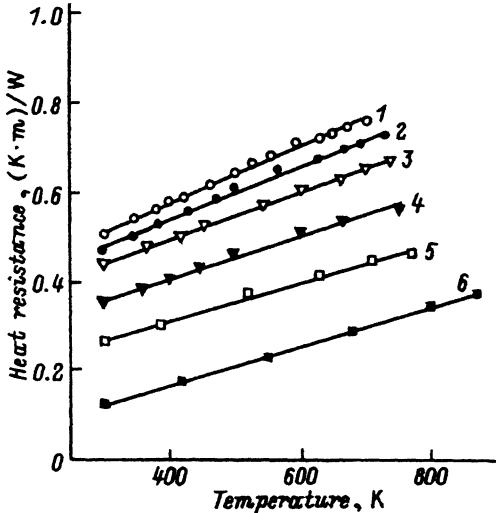


Рис. 2. Температурные зависимости теплового сопротивления кристаллической решетки некоторых твердых растворов типа $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. x : 1 — 0.6, 2 — 0.7, 3 — 0.8, 4 — 0.9, 5 — 0.95, 6 — 1.

На рис. 2 приведены температурные зависимости теплового сопротивления кристаллической решетки для различных составов твердых растворов. Этот рисунок показывает, что наблюдаемое увеличение теплового сопротивления при образовании твердого раствора при $T = 300$ К сохраняется и при высоких температурах. На рис. 3, 4 приведены температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ при различной концентрации носителей тока. Ширина запрещенной зоны, определенная по наклону зависимостей коэффициента Холла в области собственной проводимости, составляет 0.7 эВ, что близко к значению ширины запрещенной зоны Mg_2Si (0.77 эВ). На рис. 5 приведены зависимости термоэдс от концентрации электронов. Обращает на себя внимание излом концен-

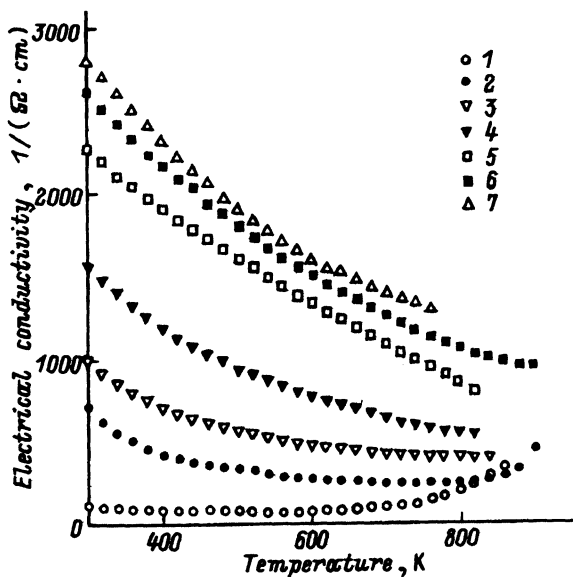


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ при различной концентрации электронов. n , cm^{-3} : 1 — $3.6 \cdot 10^{18}$, 2 — $2.8 \cdot 10^{19}$, 3 — $1 \cdot 10^{20}$, 4 — $3.2 \cdot 10^{20}$, 5 — $3.4 \cdot 10^{20}$, 6 — $4 \cdot 10^{20}$, 7 — $5 \cdot 10^{20}$.

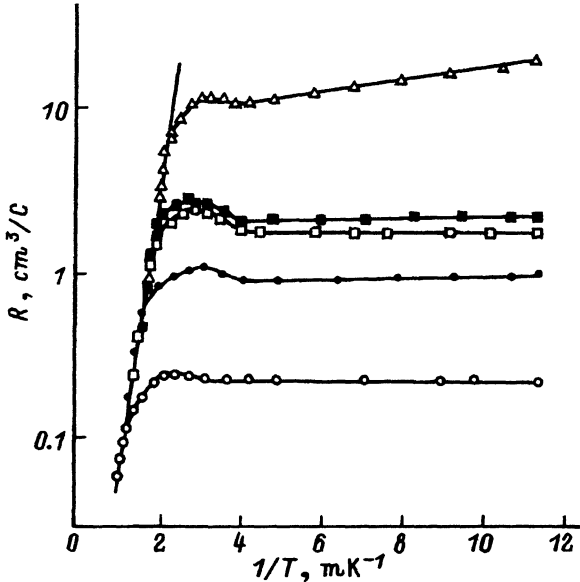


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ при различной концентрации электронов.

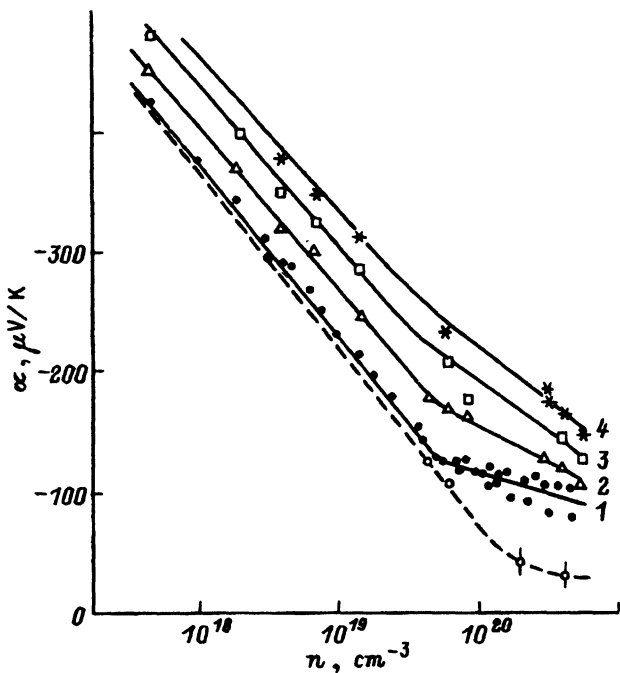


Рис. 5. Зависимости термоэдс твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ от концентрации носителей тока при различных температурах. T, K : 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600.

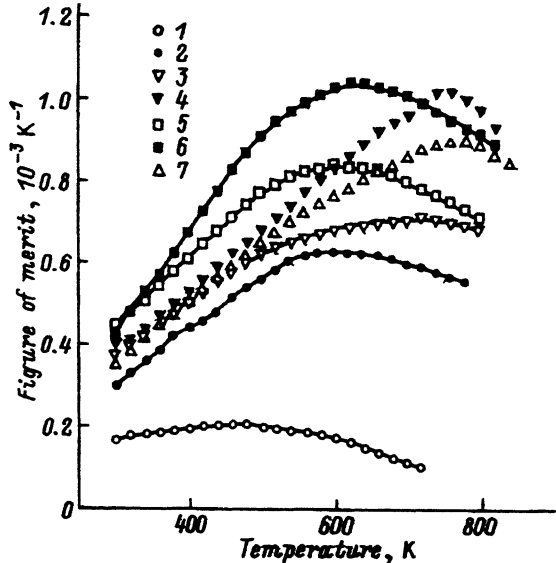


Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ при различной концентрации электронов. Обозначения те же, что и на рис. 3.

традиционной зависимости термоэдс твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ и особенность на температурных зависимостях коэффициента Холла в области высоких температур, связанные с вкладом носителей из выше лежащего экстремума зоны проводимости и ростом эффективной массы. На рис. 5 пунктиром приведена расчетная кривая термоэдс для $T = 300$ К, в предположении независимости эффективной массы плотности состояний от концентрации носителей тока, которая в области высоких (более $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентраций электронов располагается значительно ниже экспериментальных значений термоэдс.

На рис. 6 приведены экспериментальные температурные зависимости Z твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ при различных концентрациях носителей тока. Из рисунка видно, что максимум Z быстро растет с ростом концентрации носителей тока вплоть до $n = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При дальнейшем росте концентрации значение Z_{max} уменьшается, а положение максимума смещается в область более высоких температур. Все особенности на температурных зависимостях Z могут быть связаны со сложной структурой зоны проводимости и легко могут быть качественно объяснены в рамках предложенной в [4] модели зоны проводимости. Термоэлектрическая эффективность при этом велика $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и в среднетемпературном диапазоне уступает лишь эффективности материалов на основе халькогенидов IV группы.

Термоэлектрические свойства высшего силицида марганца

Нелегированный высший силицид марганца (ВСМ — $MnSi_{1.71-1.75}$) является самолегированным полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны 0.67 эВ [5] и концентрацией дырок $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Исследования кристаллической структуры и микроструктуры [6,7], кинетических [8], оптических [6], гальваномагнитных и магнитных [9], а также тепловых [10] свойств ВСМ, проведенные в последнее время, показывают, что вся совокупность исследованных свойств может быть удовле-

творительно объяснена на основе представлений о несоизмерности кристаллических подрешеток марганца и кремния. При этом показано, что эти подрешетки слабо связаны вдоль тетрагональной оси C и в общем случае имеют несоизмеримые периоды. Подрешетка марганца более жесткая, чем подрешетка кремния, так как ее постоянная слабо зависит от температуры и состава в отличие от постоянной кремниевой подрешетки.

В одномерном случае эта ситуация может быть описана уравнением Sine-Gordon:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V \sin[\varphi(x)] = 0, \quad (2)$$

где $\varphi(x)$ — смещение атома «мягкой» подрешетки, V — потенциал взаимодействия. Можно показать, что если a_{Si}/a_{Mn} (a — постоянная подрешетки) больше некоторого критического значения, то при определенном V будет иметь место фазовый переход системы в неоднородно деформированное состояние. В результате перехода сформируется так называемая солитонная структура (рис. 7). В такой структуре почти неизмеримые области разделяются тонкими стенками, состав которых значительно отличается от среднего. Такой характер упорядочения сильно влияет на весь комплекс физических свойств ВСМ. Например, существование тонких областей с составом, отличным от среднего, солитонных стенок, расположенных перпендикулярно тетрагональной оси C , может привести к возникновению энергетических барьеров для носителей тока и значительной анизотропии физических свойств [11,12]. Анизотропия термоэлектрических параметров, измеренная на монокристаллах ВСМ, представлена на рис. 8. Существование естественной барьерной структуры, параметры которой могут быть изменены при изменении соотношения кремния и марганца или путем введения легирующих примесей, может привести к увеличению средней

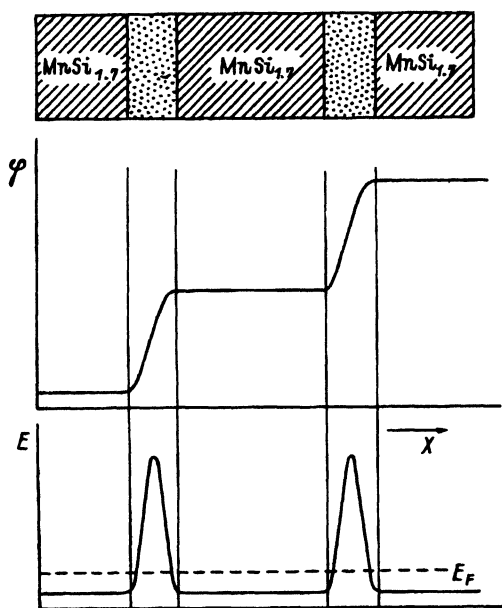


Рис. 7. Диаграмма образования солитонной структуры в высшем силициде марганца.

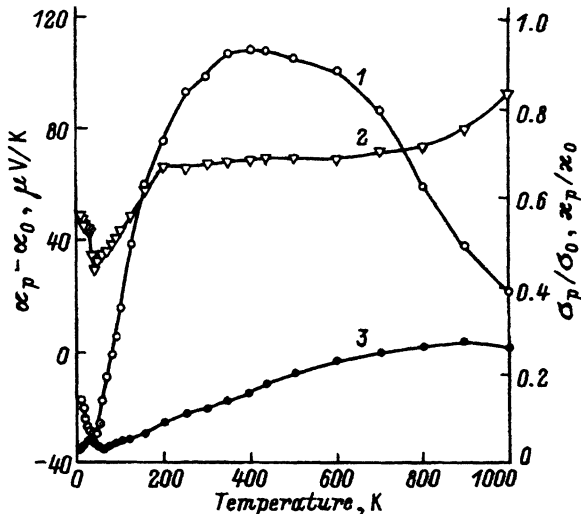


Рис. 8. Температурные зависимости разности термоэдс ($\alpha_p - \alpha_0$) (1), отношений электропроводности (σ_p/σ_0) (2) и теплопроводности (κ_p/κ_0) (3) вдоль (p) и поперек (o) тетрагональной оси C.

энергии в потоке носителей тока и при оптимизации концентрации носителей тока — к увеличению термоэлектрической эффективности.

Таким образом, задача оптимизации термоэлектрических параметров в материалах на основе ВСМ сводится к оптимизации системы энергетических барьеров (оптимизации параметров солитонной структуры), получению оптимальной концентрации носителей тока и минимизации теплопроводности, которая в нелегированном ВСМ составляет $\sim 4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при комнатной температуре параллельно оси C, т.е. для получения высокоэффективного термоэлектрического материала необходимо использовать достаточно сложную комбинацию примесей, когда введением каждой из них решается своя локальная задача. В настоящее время разработанные методы сложного легирования позволили создать эффективный поликристаллический текстурированный термоэлектрический материал на основе высшего силицида марганца с $Z = 1 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, что выше, чем у широко используемых твердых растворов Si-Ge [13].

В принципе существует другой путь повышения термоэлектрической эффективности ВСМ, когда вводится только одна примесь, которая эффективно воздействует на все параметры одновременно. Так, например, введение примеси германия оказывает очень эффективное и комплексное воздействие на кинетические свойства высшего силицида марганца (рис. 9) за счет трансформации солитонной структуры [14,15] и одновременного повышения концентрации носителей тока. Максимальное значение Z в материале, содержащем оптимальное количество германия, естественно несколько меньше, чем в сложно легированном материале, но более чем в 2 раза выше, чем у нелегированного ВСМ. Кроме того, в легированных германием материалах термоэлектрическая эффективность слабо зависит от температуры в широком диапазоне. Это приводит к тому, что среднее значение термоэлектрической

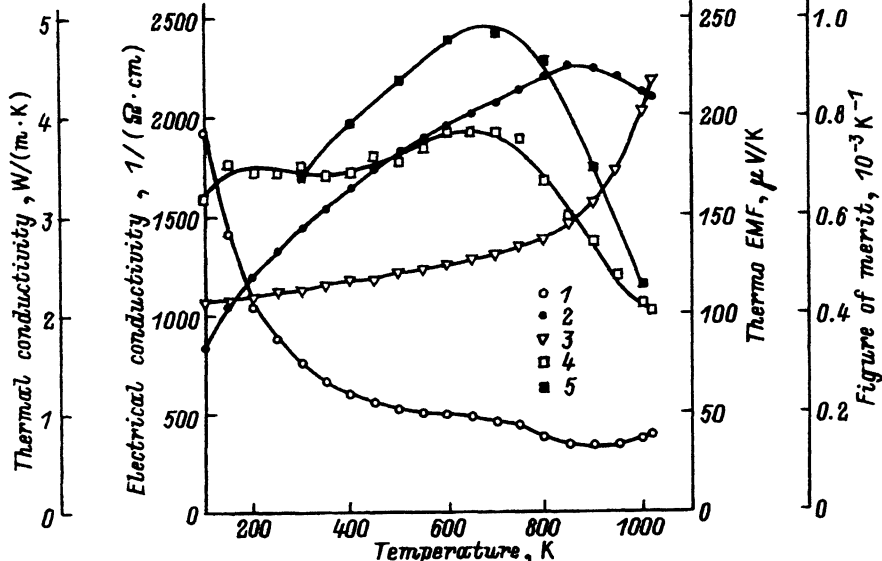


Рис. 9. Температурные зависимости электропроводности (1), термоэдс (2), теплопроводности (3), термоэлектрической эффективности ВСМ, легированного германием (4), и сложнолегированного ВСМ (5).

эффективности сохраняется довольно высоким в широком интервале температур.

Учитывая, что эффективность ВСМ с Ge достаточно велика, а технология изготовления более проста, а значит, и более дешева по сравнению со сложно легированным материалом, этот термоэлектрик может найти применение в термоэлектродвигателях, использующих дешевые источники тепла.

Особенности оптимизации термоэлектрических параметров CoSi

Оптимизация свойств моносилцида кобальта в основном определяется двумя особенностями: полуметаллической природой CoSi [16] и его широкой областью гомогенности [17]. Концентрация электронов в чистом моносилциде кобальта составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и может легко быть изменена при введении изоструктурного ему FeSi, с которым CoSi образует непрерывный ряд твердых растворов [16], или NiSi, предел растворимости которого в моносилциде кобальта около 10 мол% [18].

Для того чтобы определить предельные возможности термоэлектрических материалов на основе моносилцида кобальта, было необходимо провести комплексное исследование зонной структуры этого соединения. На рис. 10 представлены коэффициенты термоэдс и электропроводности при 100 и 300 K в зависимости от состава твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ при $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.2$. Из рис. 10 видно, что в стехиометрическом CoSi уровень Ферми занимает положение, соответствующее максимуму термоэдс. Как введение NiSi, увеличивающее концентрацию электронов, так и введение FeSi, приводящее к компенсации электронов дырками, приводит к понижению уровня термоэдс. При этом электропроводность монотонно ра-

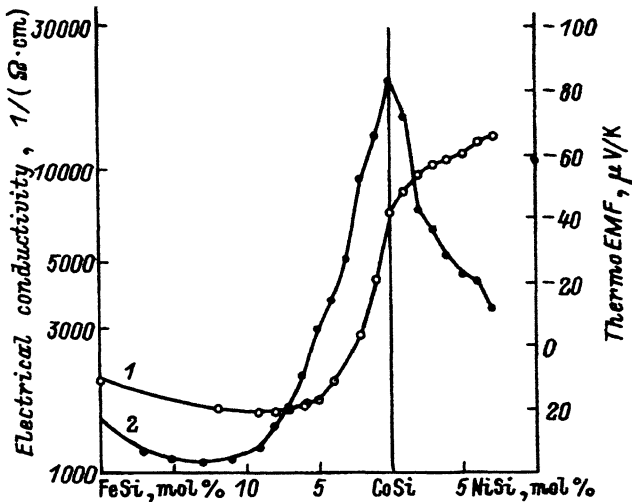


Рис. 10. Зависимость электропроводности (1) и термоэдс (2) твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ от состава при комнатной температуре.

стет с ростом концентрации электронов (рис. 10). В работе [19] показано, что в моносилициде кобальта основным механизмом рассеяния носителей тока является рассеяние на акустических фононах. Учитывая этот факт, из концентрационных зависимостей термоэдс и коэффициента Холла в твердых растворах $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ при $0.01 \leq x \leq 0.1$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ при $0.14 \leq y \leq 0.3$ были определены эффективные массы плотности состояний соответственно электронов $m_{de}^* = (2.0 \pm 0.1)m_0$ и дырок $m_{dh}^* = (6.0 \pm 1.0)m_0$, где m_0 — масса свободного электрона.

Поскольку моносилицид кобальта является полуметаллом с высокой концентрацией носителей тока, прямые измерения коэффициента поглощения или коэффициента преломления, из анализа которых можно было бы оценить характеристики электронной системы, практически невозможны. Однако, как показано в [20], в спектрах отражения CoSi и ряда его твердых растворов в ИК области наблюдается четко выраженный минимум плазменного отражения от свободных носителей, из анализа которого может быть определен ряд параметров электронной системы. Из проведенного анализа были определены оптические эффективные массы электронов $m_e^* = (0.9 \pm 0.3)m_0$ [20] и дырок $m_h^* = (4.5^{+2.0}_{-1.0})m_0$ [21]. Из сопоставления полученных величин с эффективными массами плотности состояний следует, что экстремумы зоны проводимости смещены от центра зоны Бриллюэна, а абсолютный максимум валентной зоны, вероятнее всего, расположен в центре зоны Бриллюэна.

На рис. 11 приведены температурные зависимости термоэлектрической эффективности CoSi и ряда его твердых растворов с NiSi . На основе анализа совокупности оптических и кинетических свойств моносилицида кобальта [21,22] были рассчитаны параметры зонной структуры CoSi , которые позволили определить предельные возможности термоэлектрических материалов на основе моносилицида кобальта [23]. Основным параметром, определяющим термоэлектрическую эффективность в материалах на основе моносилицида кобальта, оказалось

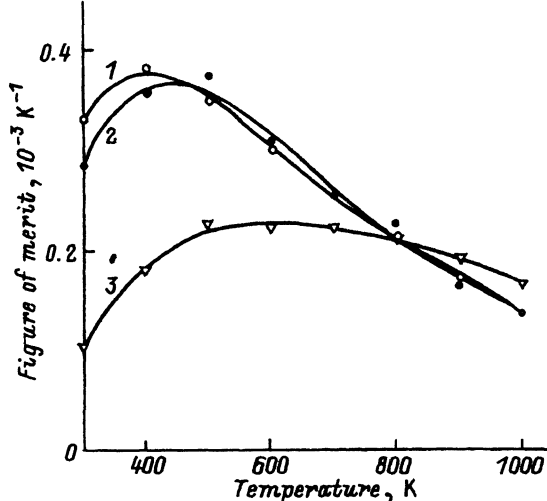


Рис. 11. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности CoSi и твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ с различным содержанием никеля. x : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.04.

не отношение подвижности носителей тока к теплопроводности кристаллической решетки, а энергия перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Анализ температурных зависимостей термоэдс, проведенный по методике, предложенной в [22], показал, что введение FeSi и NiSi приводит к увеличению перекрытия зон. Увеличение перекрытия при введении FeSi значительно больше, чем при введении NiSi. Это объясняет тот факт, что уменьшение концентрации электронов при введении FeSi в CoSi приводит к уменьшению как электропроводности, так и термоэдс. Увеличение перекрытия зон при образовании твердых растворов может быть обусловлено увеличением постоянной решетки в твердых растворах [16,18]. Этот вывод подтверждается уменьшением энергии перекрытия зон при всестороннем сжатии [23] и экстремальным характером концентрационной зависимости термоэдс в области гомогенности CoSi [17].

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что в настоящее время наиболее оптимальным, с точки зрения термоэлектричества, является стехиометрический CoSi, а в области температур выше 700 K — твердые растворы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$. Остается также актуальным поиск примесей, которые приведут к уменьшению перекрытия энергетических зон.

Энергетические возможности термоэлектрических материалов на основе соединений кремния

Выбор оптимального сочетания материалов для термогенераторов может быть проведен на основе следующих соображений.

Рассмотрим широко известную формулу для эффективности термоэлемента (см., например, [24]):

$$Z = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2}{\left(\sqrt{\kappa_n/\sigma_n} + \sqrt{\kappa_p/\sigma_p}\right)^2}, \quad (3)$$

которая справедлива при условии, что сечения ветвей (S) термоэлемента связаны соотношением

$$S_n/S_p = [(x_p \cdot \sigma_p)/(x_n \cdot \sigma_n)]^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь индексы n и p отмечают параметры n - и p -ветвей соответственно. Обычно термоэлектрический материал характеризуется парциальной эффективностью

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}. \quad (5)$$

К сожалению, эффективность термоэлемента (1) может быть выражена только через парциальные эффективности лишь в том случае, когда они совпадают $z_n = z_p$. В этом случае $Z = z_p = z_n$. Если $z_n \neq z_p$, то будем рассматривать ветвь с большей эффективностью как основную, а с меньшей эффективностью как вспомогательную. Для определенности будем считать основной p -ветвь. Введем параметр $M = \sigma/\kappa$ и преобразуем формулу (1) к виду

$$Z = z_p \left(1 - \frac{1 - \sqrt{q}}{1 + \sqrt{m}} \right)^2, \quad (6)$$

где $q = z_n/z_p$, $m = M_n/M_p$. На рис. 12 приведены зависимости отношения Z/z_p от q при различных значениях m . Как видно из рисунка, при больших значениях m результирующая эффективность слабо зависит от отношения парциальных эффективностей и поэтому иногда более выгодно в качестве вспомогательной ветви использовать материал с малой парциальной эффективностью, но значительной величиной m , например металл или сплав. Предельным случаем вспомогательной ветви с нулевой эффективностью и $M \rightarrow \infty$ является сверхпроводниковая ветвь [25].

Для оценки перспективности представляется интересным рассмотреть эффективность возможных пар термоэлектрических материалов,

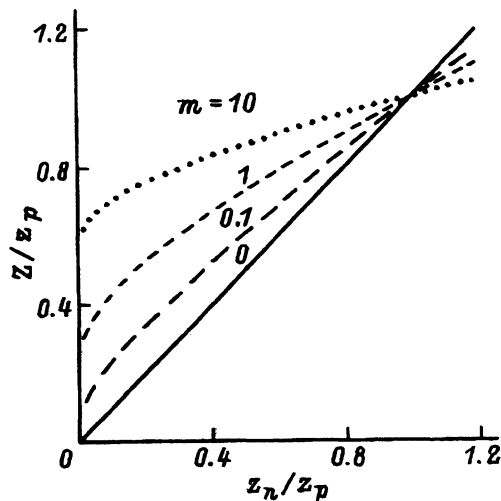


Рис. 12. Зависимость эффективности термопары от отношения эффективностей ветвей при различных значениях параметра m .

Таблица 1. Средние значения термоэлектрических параметров в интервале температур 300–1000 К

Материал	κ , Вт/(м·К)	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	α , мкВ/К	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹	M , 10 ³ К/В ²
<i>n</i> -типа					
CoSi	13.3	4971.4	-84.9	0.27	37.3
FeSi ₂	3.6	173.2	-250.9	0.30	4.8
Константан	31.0	20730.0	-54.6	0.21	66.1
Ni	67.6	58750.0	-17.7	0.03	86.9
<i>n</i> -Si _{0.7} Ge _{0.3}	4.3	786.9	-196.1	0.71	18.4
Mg ₂ Si _{0.7} Sn _{0.3}	2.6	1032.1	-142.7	0.80	39.4
<i>p</i> -тип					
BCM	2.7	472.9	198.6	0.69	17.5
FeSi ₂	6.0	140.1	266.6	0.17	2.3
<i>p</i> -Si _{0.7} Ge _{0.3}	4.8	701.1	183.0	0.49	14.7
CrSi ₂ *	12.6	1233.5	159.8	0.25	9.8

Примечание. * В направлении, параллельном гексагональной оси монокристалла.

Таблица 2. Параметры некоторых пар термоэлектриков

Материал	BCM	FeSi ₂	Si _{0.7} Ge _{0.3}	CrSi ₂ *	
CoSi	7.2	3.0	6.0	4.1	КПД, %
	0.50	0.18	0.40	0.26	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	0.14	0.11	0.22	0.48	S_n/S_p
FeSi ₂	6.3	3.5	5.6	4.4	КПД, %
	0.42	0.22	0.37	0.28	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	4.99	1.58	1.43	2.80	S_n/S_p
Ni	5.9	2.3	4.7	2.8	КПД, %
	0.39	0.14	0.30	0.17	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	0.02	0.02	0.03	0.06	S_n/S_p
Константан	7.8	2.7	5.8	3.9	КПД, %
	0.54	0.17	0.38	0.24	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	0.04	0.036	0.072	0.16	S_n/S_p
Si _{0.7} Ge _{0.3}	9.6	4.3	8.4	6.2	КПД, %
	0.70	0.27	0.59	0.42	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	0.62	0.50	1.00	2.15	S_n/S_p
Mg ₂ Si _{0.7} Sn _{0.3}	10.0	4.0	8.5	6.0	КПД, %
	0.74	0.25	0.60	0.40	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹
	0.69	0.56	1.11	2.40	S_n/S_p

Примечание. * В направлении, параллельном гексагональной оси монокристалла.

как исследованных нами, так и других распространённых и дешёвых термоэлектриков. Кроме вышеупомянутых материалов, в термоэлектрическом приборостроении широко используются также твёрдые растворы кремний-германий [13,26], дисилицид железа [27,28], дисилицид хрома [29]. По результатам наших исследований и литературным данным [27,30-32] нами рассчитаны средние значения термоэлектрических параметров ряда термоэлектрических материалов n - и p -типа в диапазоне температур 300–1000 К, которые приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что из рассматриваемых материалов p -типа наибольшую эффективность имеют материалы на основе ВСМ. Дисилициды железа и хрома значительно уступают этим материалам в эффективности. Твёрдый раствор $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ имеет максимальную эффективность среди материалов n -типа. В то же время сплавы Si-Ge n -типа уступают ему не так сильно, как эти же сплавы p -типа — ВСМ. По данным табл. 1 рассчитаны эффективность и коэффициент полезного действия для различных комбинаций материалов n - и p -типа. Соответствующие значения приведены в табл. 2, где также приведены отношения сечений n - и p -ветвей. Нужно отметить, что дисилицид хрома обеспечивает наибольшую термоэлектрическую эффективность в монокристаллическом состоянии, когда гексагональная ось C ориентирована вдоль теплового потока. Следует отметить, что использование в качестве n -ветви никеля и моносилицида кобальта, хотя и приводит к снижению эффективности, но даёт заметный выигрыш в материалоемкости и стоимости. По-видимому, применение дисилицидов железа и хрома является бесперспективным, если не будут найдены пути кардинального повышения их эффективности. В последние годы получен ряд результатов, подтверждающих перспективность материалов n -типа на основе твёрдых растворов Si-Ge. При введении GaP достигнуто повышение эффективности твёрдых растворов Si-Ge [13]. В интервале температур 300 ÷ 1000 К среднее значение эффективности составило $Z = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Поскольку указанное повышение Z достигнуто за счёт снижения теплопроводности и не привело к увеличению термоэдс, при этом должен повыситься и параметр M [26], что приведет к повышению эффективности пары, в которой этот твёрдый раствор используется как в качестве основной ветви, так и вспомогательной. Однако, в связи с тем что эти твёрдые растворы содержат очень дорогостоящий германий, они вряд ли найдут широкое применение.

Подводя итоги, можно сказать, что термоэлектрики, содержащие кремний, являясь перспективными для термоэлектрики их в термоэлектродвигателях широкого назначения. Очевидно, что резервы роста эффективности этих материалов далеко еще не исчерпаны.

Список литературы

- [1] Е.Н. Никитин, В.Г. Базанов, В.И. Тарасов. ФТТ, 3, 3645 (1961).
- [2] В.К. Зайцев, Э.Н. Ткаленко, Е.Н. Никитин. ФТТ, 11, 274 (1969).
- [3] Е.Н. Никитин, Э.Н. Ткаленко, В.К. Зайцев, А.И. Заславский, А.К. Кузнецов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 4, 1902 (1968).
- [4] В.К. Зайцев, Е.Н. Никитин, Э.Н. Ткаленко. ФТТ, 11, 3584 (1969).
- [5] В.К. Зайцев, С.В. Ордин, В.И. Тарасов, М.И. Федоров. ФТТ, 21, 2517 (1979).
- [6] А.В. Власов, А.Э. Енгальчев, В.К. Зайцев, В.Ю. Иванов, С.А. Ктитор, Н.Д. Марчук, С.В. Ордин, М.И. Федоров. Тр. ИОФАН (М., Наука, 1991) Т. 32, с. 89.

- [7] Л.Д. Иванова, Н.Х. Абрикосов, Е.Н. Елагина, В.Д. Хвостикова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 5, 1933 (1969).
- [8] M.V. Vedernikov, A.E. Engalychev, V.K. Zaitsev, S.V. Ordin, M.I. Fedorov. *Proc. VII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by K.R. Rao (USA, 1988) p. 150.
- [9] Л.И. Винокурова, А.В. Власов, А.Э. Енгальчев, В.К. Зайцев, В.Ю. Иванов. ФТТ, 34, 2838 (1992).
- [10] В.К. Зайцев, С.А. Ктиторов, А.Е. Калязин, Н.Д. Марчук, С.В. Ордин. ФТТ, 34, 2589 (1992).
- [11] V.K. Zaitsev. *Thermoelectric properties of anisotropic MnSi_{1.75}*. In: *Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC press) to be published.
- [12] Б.К. Воронов, Л.Д. Дудкин, Н.Н. Трусова. Кристаллография, 12, 519 (1967).
- [13] C.V. Vining, J.-P. Fleurial. *Proc. X Int. Conf. on Thermoelectrics* (UK, 1991) p. 1.
- [14] В.К. Зайцев, А.Э. Енгальчев. *Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей* (Л., 1985) с. 78.
- [15] Н.Х. Абрикосов, Л.Д. Иванов, В.Г. Муравьев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 8, 1194 (1972).
- [16] S. Asanade, D. Shinoda, Y. Sasaki. *Phys. Rev.*, 134, 774 (1964).
- [17] Л.П. Зеленин, Ф.А. Сидоренко, П.В. Гельд. Изв. вузов СССР. Цв. металлургия, № 2, 146 (1964).
- [18] D.J. McNeil, R.M. Ware. *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 1517 (1964).
- [19] В.И. Кайданов, Л.С. Ляхина, В.А. Целищев, Б.К. Воронов, Н.Н. Трусова, Л.Д. Дудкин. ФТП, 1, 1106 (1967).
- [20] В.К. Зайцев, М.И. Федоров, В.И. Тарасов, А. Адилбеков. ФТТ, 19, 1707 (1977).
- [21] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, V.I. Tarasov, L.V. Prokof'eva. *Proc. III Int. Conf. on Physics of Narrow-Gap Semiconductors* (Warszawa, 1978) p. 263.
- [22] Г.Т. Алексеева, В.К. Зайцев, А.В. Петров, В.И. Тарасов, М.И. Федоров. ФТТ, 23, 2888 (1981).
- [23] В.К. Зайцев, М.И. Федоров, А.З. Зюзин. Гелиотехника, № 4, 18 (1981).
- [24] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наукова думка, 1979).
- [25] K.K. Gopinathan, H.I. Golgsmid, D.N. Matthews. K.N.R. Taylor. *Proc. VII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by K.R. Rao (USA, 1988) p. 58.
- [26] G. McLane, C. Wood, J. Vandersande, L. Danielson, V. Raag. *Proc. VI Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by K.R. Rao (USA, 1986) p. 11.
- [27] J.Hesse. *Wissenschaftliche Berichte AEG-TELEFUNKEN*, 42, 171 (1969).
- [28] U. Birkholz, E. Gros, D.O. Gruden, U. Stohrer, K. Voss, B.W. Wurster. *Proc. VII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by K.R. Rao (USA, 1988) p. 124.
- [29] T. Tokushima, I. Nishida, K. Sakata. *J. Mater. Sci.*, 4, 978 (1969).
- [30] А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы* (М., Атомиздат, 1976).
- [31] *Таблицы физических величин. Справочник*, под ред. акад. И.К. Кикоина (М., Атомиздат, 1976).
- [32] В.И. Кайданов, В.А. Целищев, А.П. Усов, Л.Д. Дудкин, Б.К. Воронов, Н.Н. Трусова. ФТП, 4, 1338 (1970).

Редактор В.В. Чалдышев