

# Si 含量对高锰硅化合物相组成及 热电性能的影响研究\*

罗文辉 李 涵 林泽冰 唐新峰<sup>†</sup>

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2010 年 1 月 31 日收到; 2010 年 6 月 25 日收到修改稿)

采用高频感应熔融、退火结合放电等离子烧结方法制备高锰硅(HMS)化合物  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ), 系统研究了 Si 含量变化对材料相组成、微结构和热电性能的影响规律. 结果表明, 当  $x < 0.1$  时, 样品由 HMS 和贫 Si 的 MnSi 金属相两相组成, 随着 Si 含量  $x$  的增加, MnSi 相相对含量减小; 当  $x = 0.1$  时, 所得样品为单相 HMS 化合物; 当  $x > 0.1$  时, 样品由 HMS 和过量 Si 两相组成. 随着  $x$  的增加, 由于样品中高电导的金属相 MnSi 含量逐渐减少, 样品的电导率逐渐下降, 而 Seebeck 系数随之增加. 室温下样品载流子浓度和有效质量随  $x$  增大逐渐减小, 而迁移率逐渐增加. MnSi 和 Si 杂相与 HMS 相比均为高热导相, 因此当  $x = 0.1$  时, 由于样品为单相 HMS, 从而表现出最低热导率和最高  $ZT$  值.  $\text{MnSi}_{1.80}$  样品在 800 K 时热导率最小值达到  $2.25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 并在 850 K 处获得最大  $ZT$  值(0.45).

**关键词:** 高锰硅, Si 含量, 相组成, 热电性能

**PACC:** 6155, 6155F, 6110M, 7215

## 1. 引 言

近年来, 由于石油价格上升、化石燃料日益枯竭, 以及由于使用化石能源引发的大气污染和全球变暖问题越发严重, 清洁能源和可循环使用的能源更加引起人们的关注. 热电材料由于能直接将热能转化成电能, 并且有望广泛应用于大量而分散存在的低密度热能(如太阳能、工业余热、汽车尾气排热等)的热电发电, 从而为缓解能源危机和解决环境污染提供一条重要的途径, 因此低成本、高性能热电材料的研究引起了各国的广泛关注<sup>[1-7]</sup>. 热电材料的转换效率由无量纲热电优值  $ZT$  决定 ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率,  $T$  为绝对温度).

高锰硅(HMS)化合物因其对环境无污染、无毒性、抗氧化性强、原材料来源丰富且价格低廉、热稳定性好、具有较大的 Seebeck 系数等优点, 使之成为极具应用潜力的中温段热电材料之一<sup>[8, 9]</sup>.

HMS 是指 Si 含量在 63.8%—63.64% 之间的一系列化合物, 包括  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ,  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{46}$  等<sup>[10-13]</sup>. 通过高分辨透射电子显微镜研究表明, 这四个相结构一样, 都是四方晶系, 它们的晶胞参数  $a$  几乎一样, 只是晶胞参数  $c$  不同<sup>[14]</sup>. 迄今为止对 HMS 单晶研究较多, 一般采用 Czochralski 方法和 Bridgman 方法来制备 HMS 单晶<sup>[15-17]</sup>. 由于 Mn-Si 的包晶反应特点, HMS 单晶制备过程中在垂直于  $c$  轴方向无法避免地出现周期性的 MnSi 金属相条纹, 从而导致 HMS 单晶的热电性能具有各向异性, 且 MnSi 存在于 HMS 中恶化了其热电性能<sup>[18]</sup>. 而粉末冶金法制备的多晶 HMS 由于可以通过原子的充分扩散减少 MnSi 金属相, 消除各向异性, 提高材料的热电优值. Groß 等<sup>[19]</sup> 通过退火、热压工艺制备  $\text{MnSi}_{1.73}$ , 并测试了其热电性能. 从 Mn-Si 二元相图<sup>[20]</sup> 看, HMS 单相区非常窄, 很难得到单相产物, 不同的 Mn 与 Si 摩尔比和制备方法对 HMS 热电性能影响较大. 到目前为止, 系统研究不同的 Mn 与 Si 摩尔比对多晶 HMS 微结构、热电传输性能影响尚未

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB607503)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

见报道。

本研究采用高频感应快速熔融、退火结合放电等离子烧结 (SPS) 方法制备了不同的 Mn 与 Si 摩尔比的 HMS 化合物,研究了 Si 含量对材料相组成、微结构和热电性能的影响规律。

## 2. 实 验

起始原料采用 Mn 粉 (纯度为 99.9%)、Si 粉 (纯度为 99.99%),按  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) 的化学计量比称重,混合均匀后在压片机上压成块体,将片状块体在高频感应熔融炉中熔炼成锭块,熔炼温度约为 1730 K,熔炼时间为 6 min. 将得到的锭块真空 (压力为  $10^{-3}$  Pa) 密封在石英玻璃管中,在 1023 K 下退火 50 h,然后将退火后的试样用玛瑙研钵研磨成粉,在真空条件下进行 SPS 烧结,烧结温度和时间分别为 1223 K 和 180 s,压力为 30 MPa,得到相对密度为 90% 以上的块体。

试样的相组成在 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (CuK $\alpha$  射线) 上通过粉末 XRD 法确定. 用 Van der Pauw 方法在英国 Accent Optical 公司生产的 HL5500PC 型霍尔效应测量系统上同时测得试样的室温霍尔系数  $R_H$ 、电阻率  $\rho$ 、载流子 (空穴) 浓度  $N_p$  及载流子迁移率  $\mu_H$ . 烧结块体样品的断面背散射图用日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察,电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $\alpha$  在日本真空理工株式会社生产的 ZEM-1 型热电性能测试系统上同时测得. 试样的质量定压热容  $c_p$  和热扩散系数  $\lambda$  用激光微扰法在日本真空理工株式会社生产的 TC-7000 型激光热常数测试仪上测得,热导率  $\kappa$  通过公式  $\kappa = c_p \lambda d$  ( $d$  为密度) 计算,测试温度为 300—900 K.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 相组成及微结构

图 1 为 SPS 后  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) 的 XRD 谱. 由图 1 可以看出,当  $x = 0, 0.05$  时,样品中含有 MnSi 金属相. 随着 Si 含量的增加, MnSi 金属相对应的峰强度相对减少,表明 MnSi 相对含量减少. 结合 Mn-Si 二元相图可知,当 Si 含量在 63.6% 附近时, Mn-Si 熔体从高温到冷却过程中

首先析出 MnSi 相和富 Si 熔体,当熔体的温度进一步降低时, MnSi 相和从富 Si 熔体中析出的 Si 包晶反应生成 HMS 相. 因此当 Si 含量不足时,样品中会有残余 MnSi 金属相. 随着 Si 含量增加, MnSi 金属相和 Si 反应完全,得到 HMS 相. 当 Si 进一步增加时,则会导致过量的 Si 在晶界处析出. 研究发现,  $x = 0.1$  是  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  化合物单相的分界点. 当  $x < 0.1$  时,样品由 HMS 和 MnSi 两相组成,当  $x = 0.1$  时,没有发现明显的 MnSi 相,当  $x > 0.1$  时,样品由 HMS 和 Si 两相组成.

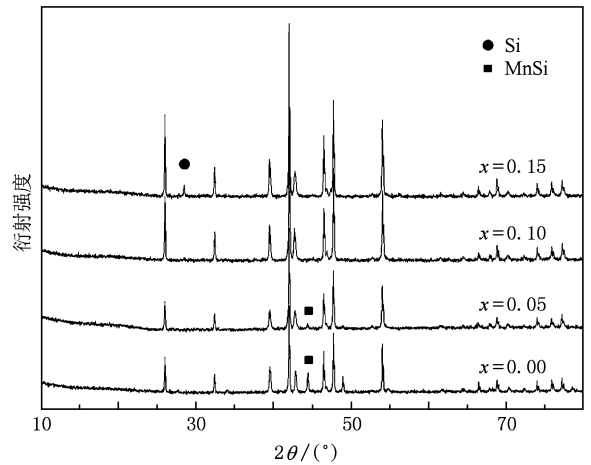


图 1 退火和 SPS 后  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  化合物的 XRD 谱

图 2 为  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) 烧结后样品断面背散射图像. 从图 2 可以看出,当  $x = 0, 0.05$  时,样品由 HMS 和 MnSi 两相组成, MnSi 团聚非常明显.  $x = 0.1$  样品组成均匀,且没有发现明显的 MnSi,而当  $x = 0.15$  时,样品中存在 Si,这与图 1 中 XRD 谱的结果对应。

### 3.2. $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物的电性能

表 1 给出了所制备样品的名义组分以及室温霍尔系数  $R_H$ 、载流子浓度  $N_p$ 、迁移率  $\mu_H$  和载流子有效质量。

从表 1 可知,室温下所有样品霍尔系数为正值,表明所有样品为 p 型传导. 随着 Si 含量  $x$  的增加,载流子浓度逐渐下降. 据报道, MnSi 相室温空穴浓度达到了  $10^{28} \text{ cm}^{-3}$  数量级<sup>[18]</sup>,当  $x = 0, 0.05$  时,因样品基体中含有 MnSi 相,所以其载流子浓度明显高于  $x = 0.1, 0.15$  样品的载流子浓度. 当  $x = 0.1$  时,样品的载流子浓度为  $1.23 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,略低于 Kawasumi 等<sup>[17]</sup>报道的单晶  $\text{MnSi}_{1.73}$  室温时载流子

浓度( $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). 所有样品的载流子浓度大大超过了热电材料最佳载流子浓度( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>[21]</sup>, 这

表明可以通过掺杂来调节 HMS 化合物的载流子浓度, 从而改善其热电性能.

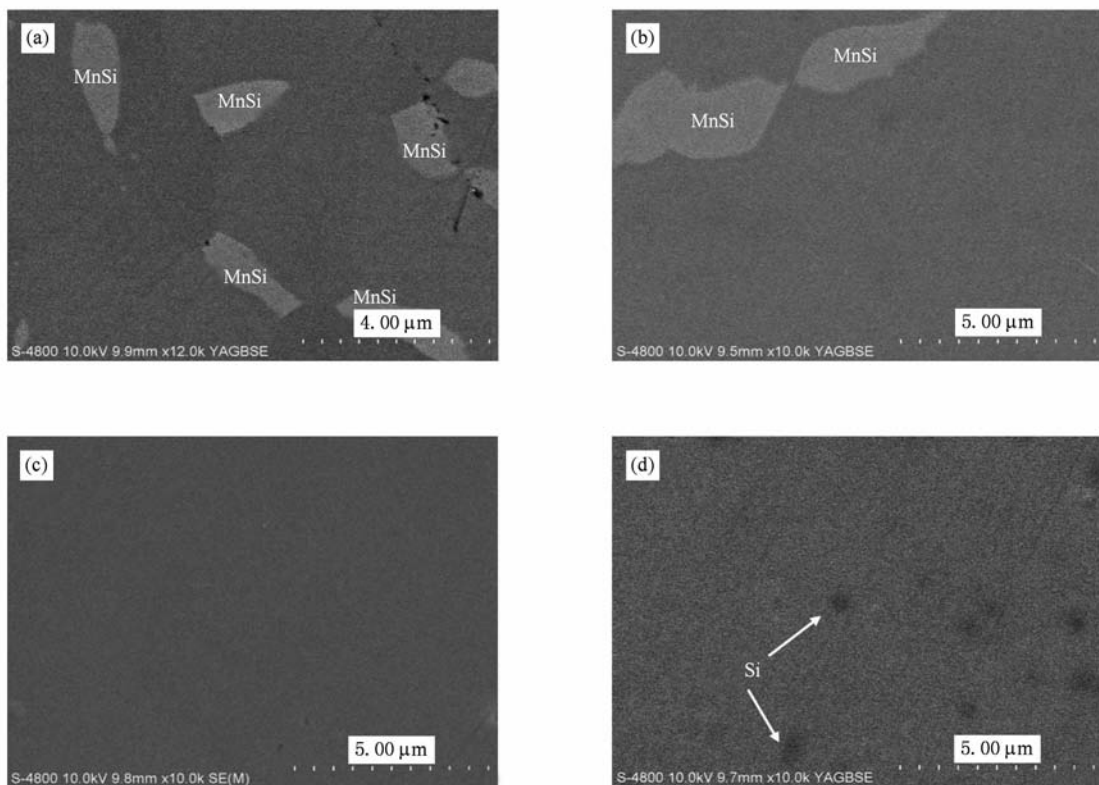


图2 烧结样品断面背散射图像 (a) $x=0$ , (b) $x=0.05$ , (c) $x=0.1$ , (d) $x=0.15$

表1  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  化合物的名义组分和某些室温性能

名义组分	霍尔系数 $R_H/\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度 $N_p/10^{21} \text{ cm}^{-3}$	载流子迁移率 $\mu_H/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	空穴有效质量 $m^*/m_0$
$\text{MnSi}_{1.70}$	1.32	4.72	0.64	5.61
$\text{MnSi}_{1.75}$	2.08	2.99	1.15	4.38
$\text{MnSi}_{1.80}$	5.04	1.23	2.02	1.11
$\text{MnSi}_{1.85}$	5.84	1.06	2.01	0.73

图3所示为  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  电导率随着 Si 含量  $x$  及温度  $T$  的变化规律. 在测试温度范围内所有样品的电导率随温度的升高而下降. 固体的电导率  $\sigma$  一般由载流子浓度  $N$  和迁移率  $\mu$  决定, 即

$$\sigma = eN\mu,$$

其中  $e$  为电子电量. 在低温下 HMS 的本征激发不明显, 而杂质全部电离, 载流子浓度基本不变.

同时, 由于温度的升高导致晶格散射加强, 迁移率下降, 所以电导率随着温度的升高而下降. 由图3可以看出, 随着 Si 含量增加, 电导率下降. 当  $x=0, 0.05$  时, 样品中含有高电导的 MnSi 金属相, 因此其电导率明显高于另两者. MnSi 的存在能显著提高 HMS 电导率, 这与文献[22]的报道

一致.

图4所示为  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  的 Seebeck 系数  $\alpha$  随着 Si 含量  $x$  及温度  $T$  的变化规律. 由于 MnSi 为金属传导, 其 Seebeck 系数很低, 室温下约为  $10 \mu\text{V}/\text{K}$ , 而且随温度升高变化很小<sup>[18]</sup>. 所以当  $x=0$  时, 样品由于含有较多 MnSi 杂质相, 其 Seebeck 系数最低, 在 800 K 时其最大值约为  $180 \mu\text{V}/\text{K}$ . 随着  $x$  的增加, 由于样品中 MnSi 相减少, Seebeck 系数增加. 当  $x=0.15$  时, 样品具有最大的 Seebeck 系数 ( $\alpha \approx 210 \mu\text{V}/\text{K}$ ).

为了明确不同的 Mn 与 Si 摩尔比对电传输性能的影响, 计算了不同样品的载流子有效质量. 半导体的 Seebeck 系数可以表示为<sup>[23]</sup>

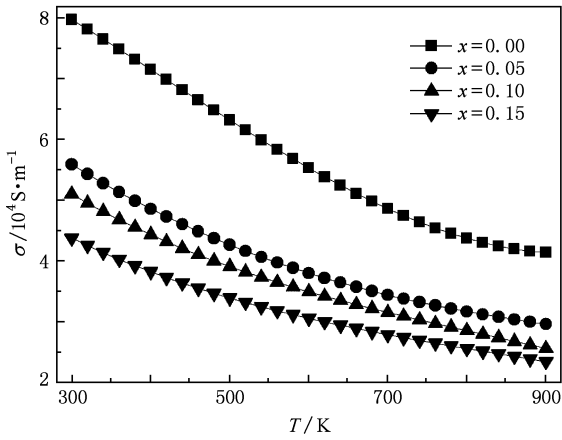


图3 Si含量 $x$ 及温度 $T$ 对 $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 电导率 $\sigma$ 的影响

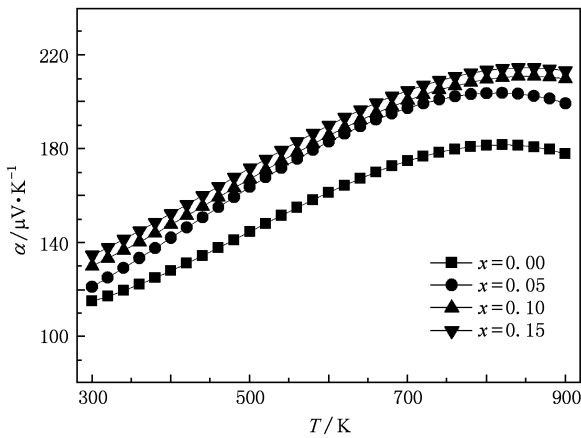


图4 Si含量 $x$ 及温度 $T$ 对 $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 的Seebeck系数 $\alpha$ 的影响

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[ \frac{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d(\varepsilon^*)} l(\varepsilon^*) \varepsilon^{*2} d\varepsilon^*}{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d(\varepsilon^*)} l(\varepsilon^*) \varepsilon^* d\varepsilon^*} - \mu^* \right], \quad (1)$$

其中 $k_B$ 为玻尔兹曼常量, $\varepsilon^*$ 为载流子动能, $f_0(\varepsilon^*)$ 为热平衡分布函数, $l(\varepsilon^*)$ 为载流子平均自由程, $\mu^* = \mu/(k_B T)$ 为简约化学势,正负号分别代表p型传导和n型传导.如果 $f_0(\varepsilon^*)$ 服从Fermi-Dirac分布,(1)式可以写成

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[ \eta - \frac{[r + (5/2)] F_{r+3/2}(\eta)}{[r + (3/2)] F_{r+1/2}(\eta)} \right], \quad (2)$$

其中 $r$ 为散射因子, $F(\cdot)$ 是Fermi积分, $\eta$ 为简约Fermi能级, $\eta = E_F/(k_B T)$ .

载流子浓度 $N$ 可用下式表示:

$$N = N_0(T) (m^*/m_0)^{2/3} F_{1/2}(\eta), \quad (3)$$

其中

$$N_0(T) = \frac{4\pi(2m_0 k_B T)^{3/2}}{h^3}. \quad (4)$$

根据文献报道,在室温下声学声子散射起主导作用<sup>[16]</sup>,则 $r = -0.5$ .根据实测的Seebeck系数和载流子浓度计算了300 K时各样品的载流子有效质量 $m^*/m_0$ ,结果列于表1.由表1可知,随着 $x$ 的增加,载流子有效质量逐渐下降.当 $x = 0.05$ 时,载流子有效质量为4.38,略小于Migas等<sup>[24]</sup>通过第一性原理计算得到的 $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ ( $\text{MnSi}_{1.75}$ )沿 $z$ 轴方向的空穴有效质量(5.72),大于沿 $x$ 轴方向的空穴有效质量(1.64).

### 3.3. $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物的热性能

图5给出了 $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物的热导率 $\kappa$ 随温度 $T$ 的变化关系.由图5可以看出,随着温度的增加,所有样品的热导率先下降后增加.在整个测试范围内,当 $x = 0$ 时,样品的热导率最大,这主要是由于名义组分为 $\text{MnSi}_{1.70}$ 样品中具有高热导的 $\text{MnSi}$ 相对含量更多.而 $\text{MnSi}_{1.85}$ 样品的热导率比 $\text{MnSi}_{1.80}$ 的热导率更高,主要是由于 $\text{MnSi}_{1.85}$ 样品中含有微量的Si所致.当 $x = 0.1$ 时,由于 $\text{MnSi}_{1.80}$ 样品为单相,无高热导的 $\text{MnSi}$ 相或Si相存在,因此其热导率最低,在800 K处热导率最小为 $2.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .从图5可知,HMS化合物热导率较高,还有较大的改善空间,可采取掺杂、结构纳米化或引入纳米第二相等方法降低其热导率.

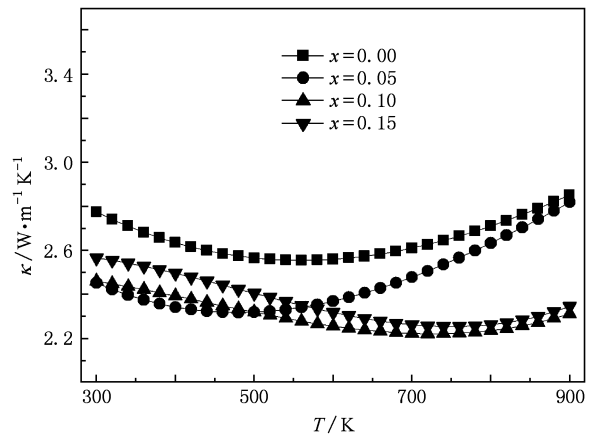


图5 Si含量 $x$ 及温度 $T$ 对 $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物热导率 $\kappa$ 的影响

### 3.4. $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物的热电优值 $ZT$

根据实测的电导率 $\sigma$ ,Seebeck系数 $\alpha$ 及热导率 $\kappa$ ,利用公式 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 计算了 $\text{MnSi}_{1.70+x}$ 化合物

的无量纲热电优值  $ZT$ . 图 6 给出了  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  化合物的  $ZT$  值随温度  $T$  的变化关系. 当  $x = 0.1$  时, 即名义组分为  $\text{MnSi}_{1.80}$  的样品由于具有最低的热导率, 因此表现出最佳的综合热电性能, 其最大  $ZT$  值在 850 K 达到 0.45. 虽然  $x = 0$  时样品的功率因子最高, 但其热导率却最高, 最终导致其  $ZT$  值偏低.

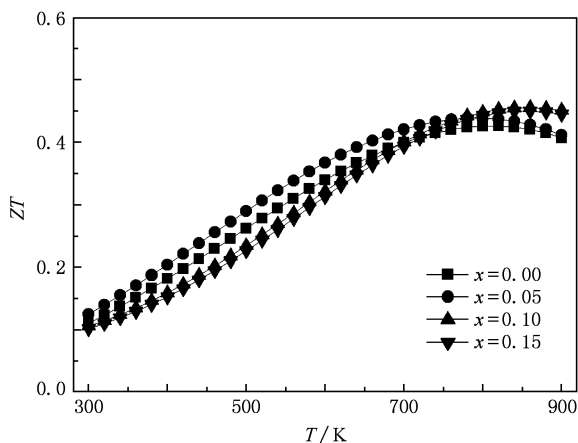


图 6 Si 含量  $x$  及温度  $T$  对  $\text{MnSi}_{1.70+x}$  化合物  $ZT$  值的影响

## 4. 结 论

本文采用高频感应熔融、退火结合 SPS 方法制备了不同 Mn 与 Si 摩尔比的 HMS 化合物, 系统地研究了 Si 含量对材料相组成、微结构和热电性能的影响规律. 当  $x < 0.1$  时, 样品由 HMS 和 MnSi 两相组成, 随着  $x$  的增加, MnSi 相相对含量减少; 当  $x = 0.1$  时, 得到了单相的 HMS 结构化合物; 随着  $x$  的进一步增加, 样品中产生少量过量的 Si 杂相. 随着  $x$  的增加, 由于所得样品中具有高载流子浓度和电导率的 MnSi 金属相逐渐减少, 因此样品的室温载流子浓度也随之逐渐减小, 载流子迁移率增加, 导致样品电导率下降, Seebeck 系数增加. 随着  $x$  的增加, 室温下样品的载流子有效质量也逐渐减小. 当  $x < 0.1$  时, 随着  $x$  的增加, 样品热导率减小. 名义组分为  $\text{MnSi}_{1.80}$  时, 样品表现为单相, 其热导率最小, 在 800 K 处热导率最小, 为  $2.25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 且在 850 K 处获得最大  $ZT$  值 (0.45).

[1] Li H, Tang X F, Liu T X, Song C, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李涵、唐新峰、刘桃香、宋晨、张清杰 2005 物理学报 **54** 5481]

[2] Xiong C, Tang X F, Qi Q, Deng S K, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 6630 (in Chinese) [熊聪、唐新峰、祁琼、邓书康、张清杰 2005 物理学报 **55** 6630]

[3] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287

[4] Tang X F, Chen L D, Wang J, Luo P F, Zhang Q J, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1463 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、王军、罗派峰、张清杰、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2004 物理学报 **53** 1463]

[5] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, La Forge B E 2002 *Science* **297** 2229

[6] Su T C, Jia X P, Ma H A, Zang C Y, Tian Y J, Zhou L, Guo J G, Dong L 2008 *Mater. Lett.* **62** 3269

[7] Zhu T J, Yan F, Zhang S N, Zhao X B 2007 *J. Phys. D* **40** 3537

[8] Fedorov M I, Zaitsev V K, Solomkin F, Vedernikov M 1997 *Tech. Phys. Lett.* **23** 602

[9] Fedorov M I, Zaitsev V K 2006 *Thermoelectrics Handbook* (New York: CRC Press) p31-3

[10] Schwomma O, Preisinger A, Nowotny H, Wittmann A 1964

*Monatsch. Chem.* **95** 1527

[11] Knott H, Mueller M, Heaton L 1967 *Acta Crystallogr.* **23** 549

[12] Zwilling G, Nowotny H 1973 *Monatsch. Chem.* **104** 668

[13] Gottlieb U, Sulpice A, Lambert-Andron B, Laborde O 2003 *J. Alloys Compd.* **361** 13

[14] Ye H, Amelinckx S 1986 *J. Solid State Chem.* **61** 8

[15] Kojima T, Nishida I, Sakata T 1979 *J. Cryst. Growth* **47** 589

[16] Nishida I, Masumoto K, Kawasumi I, Sakata M 1980 *J. Less-Common Met.* **71** 293

[17] Kawasumi I, Sakata M, Nishida I, Masumoto K 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 355

[18] Asanabe S 1965 *J. Phys. Soc. Jpn.* **20** 933

[19] Groß E, Riffel M, Stöhrer U 1995 *J. Mater. Res.* **10** 34

[20] Massalski T, Okamoto H, Subramanian P, Kacprzak L 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park: ASM International)

[21] Rowe D 2006 *Thermoelectrics Handbook* (New York: CRC Press) p1-5

[22] Umemoto M, Liu Z, Omatsuzawa R, Tsuchiya K 2000 *Mater. Sci. Forum* **343** 918

[23] Ioffe A, Wert C 1962 *J. Electrochem. Soc.* **109** 43

[24] Migas D B, Shaposhnikov V L, Filonov A B, Borisenko V E, Dorozhkin N N 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075205

# Effects of Si content on phase composition and thermoelectric properties of higher manganese silicide<sup>\*</sup>

Luo Wen-Hui Li Han Lin Ze-Bing Tang Xin-Feng<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 31 January 2010; revised manuscript received 25 June 2010)

## Abstract

$\text{MnSi}_{1.70+x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) compounds have been prepared by induction melting-annealing procedure combined with spark plasma sintering method. The phase composition and the thermoelectric properties of higher manganese silicide (HMS) with different Si contents are investigated. The results indicate that the samples with  $x < 0.1$  include HMS phase and MnSi phase, and the relative content of MnSi phase decreases with  $x$  value increasing. The sample with  $x = 0.1$  is single phase HMS. The phase compositions of the sample with  $x > 0.1$  are HMS and Si. As  $x$  value increases the electrical conductivity of the sample gradually decreases, while the Seebeck coefficient increases because metallic MnSi phase decreases. The carrier concentration and the effective mass of the sample at room temperature decrease and the carrier mobility increases with  $x$  value increasing. In the sample with  $x = 0.1$ , the impurity phase content is the least, which results in the lowest thermal conductivity and a minimum value of  $2.25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  at 800 K. The maximum  $ZT$  value of 0.45 is obtained at 850 K for  $\text{MnSi}_{1.80}$ .

**Keywords:** higher manganese silicide, Si contents, phase compositions, thermoelectric properties

**PACC:** 6155, 6155F, 6110M, 7215

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607503).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn