文章编号: 1004－0609(2003)02－0419－04

含 Sm、Mn 的 P 型 $FeSi_2$ 基热电材料的电学性能①

李伟文, 赵新兵, 邬震泰, 周邦昌
(浙江大学 材料系硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 用悬浮熔炼法制备了含 Sm、Mn 的 P 型 $FeSi_2$ 基热电材料。实验结果表明, 其电学性能是由掺杂的两种元素共同决定的, Sm 对降低样品电阻率的作用较大, 而 Mn 有助于提高样品的热电动势率。要保证有较高功率因子, Mn、Sm 掺杂总摩尔分数应小于 5%, 而 Mn 的最佳掺杂摩尔分数在 1.7% 左右。

关键词: Sm; $FeSi_2$; 热电材料; 功率因子
中图分类号: TN 304.3; TG 132.2+4 **文献标识码**: A

随着环境和能源问题的日益突出, 可将温差作用转换为电能的热电材料又受到人们的普遍关注。$FeSi_2$ 基热电材料性能稳定, 制备方便, 在高温范围内有较高的热电动势率[1-5], 但从实用角度看, 其整体性能仍有待进一步优化提高。热电材料的电热转换效率用热电优值 Z 来表征, 有 $Z=\alpha^2/(\rho\cdot\lambda)$, 其中 α 为材料的热电动势率, 即 Seebeck 系数, ρ 为电阻率, λ 为热导率。可见要改进材料的热电性能, 应设法提高 α 值, 同时降低 ρ 和 λ 值。这里 α^2/ρ 称为热电材料的功率因子, 它决定了热电材料的电学性能。

在 $FeSi_2$ 基热电材料中掺入稀土元素 Sm, 以置换掉部分 Fe 并形成 $Fe_{1-x}Sm_xSi_2$, 其电学性能有很大的改变: 当 Sm 掺入量(摩尔分数) 小于 6.67% ($x<0.2$) 时, 样品和未经掺杂的 β-$FeSi_2$ 一样为 P 型材料, 但其热电动势率和功率因子随着 Sm 掺入量的增加而下降; 当 Sm 掺入量大于 6.67% ($x>0.2$) 时, 样品转变为 N 型, 并且在 Sm 掺入量为13.3% ($x=0.4$) 时达到很高的功率因子值。Sm 在 $FeSi_2$ 中是以 $SmSi_2$ 金属相存在的, 掺 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 基热电材料的电学性能变差, 可能是 Sm 提供的电子补偿了 β-$FeSi_2$ 中的空穴, 使材料中的有效载流子浓度减少, 但 Sm 提供的是 f 电子, 易形成重费米子, 能增加对载流子的散射[6]。掺 Mn 的 $FeSi_2$ 基热电材料是 P 型半导体, 有较高的热电动势率和功率因子[7-12], Mn 在 $FeSi_2$ 基中起受主作用, 能提供空穴, 并能提高 $FeSi_2$ 基热电材料的电学性能。因此, 本文作者在含 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 基材料中掺入少量 Mn, 以研究 Mn 对掺 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 基材料电学性能的影响。

1 实验

按表 1 中 $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ 各样品的组成比例配制各样品料, 其中 Fe、Sm、Mn 的纯度都在 99.95% 以上, Si 为 99.99%。把样料装入悬浮熔炼炉中, 在用 Ar 气作保护气下进行高温熔炼, 要求每个样品熔炼两次, 第二次熔炼前要除去表面层, 以保证铸料的纯度。熔炼后得到的铸锭线切割成 d6 mm ×8 mm 的圆柱体, 并封入抽真空的石英玻璃管中, 然后在管式炉中恒温 800 ℃下退火 168 h。在 α-ρ 测试设备中测量其 α、ρ 值, 并对退火后的样品作 XRD 谱分析。

2 结果与讨论

图 1 所示的 XRD 谱分析表明, 经过 168 h 的退火处理, 样品中检测不到 $FeSi_2$ 的 α、ε 相存在, 而都是 β 相的谱峰, 说明 β 相的形成是充分的。因 Sm、Mn 的含量较少, 故 XRD 谱检测不到它们的存在。由所测得的各样品 α、ρ 值以及由此计算出的功率因子 α^2/ρ 对温度 T 作图。

由图 2 所示的 ρ-T 关系可以看出, 对于 $x=0.1$ 的样品组, 随着 Mn 掺入量的增加, 样品的电阻率下降, 这在高温时(大于 600 K) 表现得较为明显; 同时, 由 ρ 随温度的变化趋势来看, 虽然各样

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971044) 收稿日期: 2002－05－28 修订日期: 2002－09－27
作者简介: 李伟文(1968－), 男, 硕士研究生
通讯联系人: 赵新兵, 男, 教授, 博士, Tel: +86-571-87951451, E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

表 1 $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ 样品中杂质含量以及导电类型

Table1 Contents of dopants in $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ and conductive type

$Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$	$x+y$	x(Sm)/%	x(Mn)/%	Sum/%	Conductive type
$x=0.10$	0.10	3.33	–	3.33	P
$x=0.10$, $y=0.05$	0.15	3.33	1.67	5.00	P
$x=0.05$, $y=0.10$	0.15	1.67	3.33	5.00	P
$x=0.10$, $y=0.10$	0.20	3.33	3.33	6.67	P
$x=0.10$, $y=0.15$	0.25	3.33	5.00	8.33	N
$x=0.15$, $y=0.10$	0.25	5.00	3.33	8.33	N

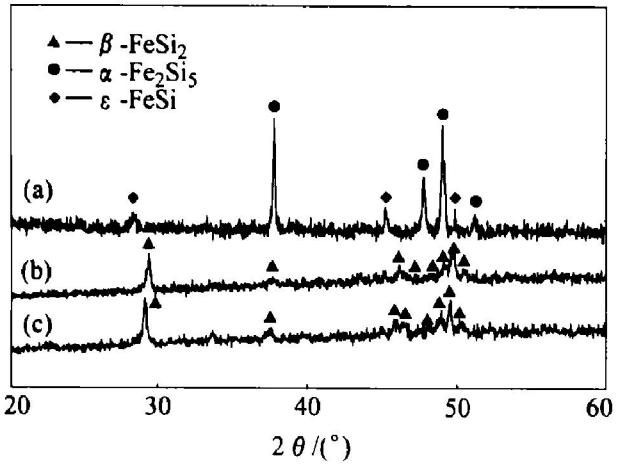

图 1 不同退火时间的样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}Si_2$

(a) —$Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}Si_2$ as-solidified;

(b) —$Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}Si_2$ after annealing for 168 h;

(c) —$Fe_{0.75}Sm_{0.1}Mn_{0.15}Si_2$ after annealing for 168 h

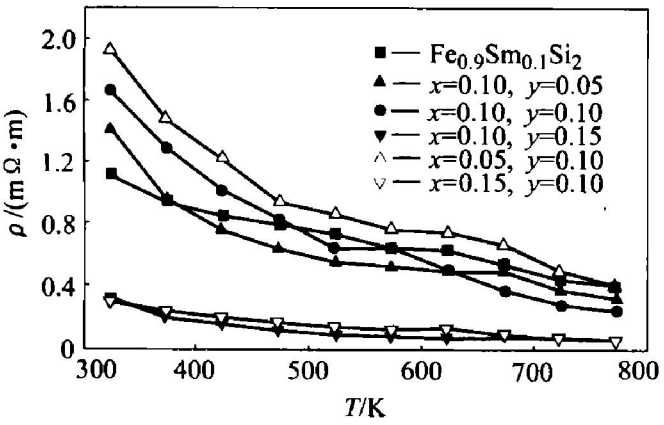

图 2 $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ 各样品的电阻率随温度的变化关系

Fig. 2 Variation of electrical resistivity of $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ with temperature

品的电阻率都随温度的升高而下降，但对含 Mn 量不同的样品，其下降速度是不一样的，当掺 Mn 量增加时，电阻率下降变得缓慢。例如，对于 $y=0.15$ 的 $Fe_{0.75}Sm_{0.1}Mn_{0.15}Si_2$ 样品，其 ρ 随温度的下降变得十分平缓，且电阻率较低，表现出一定的金属性质。同样，对比含 $y=0.1$ 的 3 个样品，其 ρ 值随 Sm 掺入量增加的变化趋势与 $x=0.1$ 的样品的 ρ 值随 Mn 掺入量的变化情况类似，但前者表现得更为明显，这说明样品电阻率的变化对含 Sm 量的改变更为敏感。对比 $Fe_{0.85}Sm_{0.1}Mn_{0.05}Si_2$ 与 $Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}$-Si_2 的电阻率也可看出这一点：它们的电阻率比较接近，在低温区前者的电阻率反而要低，可见 Sm 对电阻率的影响相对于 Mn 要大。由图 2 还可看出，对于 Sm 与 Mn 的摩尔数和相等的两个样品，其电阻率相近，如 $Fe_{0.75}Sm_{0.1}Mn_{0.15}Si_2$ 与 $Fe_{0.75}Sm_{0.15}Mn_{0.1}$-$Si_2$ 的电阻率就基本一致，这说明样品的电阻率是由两种掺杂元素共同决定的。两种掺杂的元素都要提供载流子，随着总掺入量的增加，它们共同作用产生的载流子浓度提高，这与单种元素掺杂的情况类似。对于两种元素的总掺杂量 $x+y<0.2$ 的各样品，电阻率随温度升高下降得较快，而总掺杂量 $x+y=0.25$ 的两样品，电阻率的下降是平缓的。

样品的电学性质由两种掺杂元素共同作用所决定，图 3 所示的 α–T 关系曲线表明：当两种掺杂元素的原子数和相等时，其 α 值相近，随掺杂配比不同的改变不大。随着掺入原子总数的增加，样品的 α 值下降。当 $x+y=0.25$ 时，α 值变号为负值，但其绝对值很小，随温度的升高该 α 值基本不变，这说明 $x+y=0.25$ 时，样品已呈现出很强的金属性质，主要由电子导电。在 $x+y<0.2$ 的样品中，其 α 值要比 $Fe_{0.9}Sm_{0.1}Si_2$ 有所提高，并且 $x+y=0.15$ 的样品的 α 值要比 $x+y=0.2$ 的样品的 α 值大。对于 $Fe_{0.9}Sm_{0.1}Si_2$ 样品，在所测温度范围内存在一个 α 的极大值，对于 $x+y=0.15$ 的样品，α 值一直随温度的升高而增加，说明其极大值应向高温方向移动。由图 3 可知，对比含 Sm 量为 $x=0.1$ 和含 Mn 量为 $y=0.1$ 的两组样品可以看出，α 值随含 Mn 量的变化更为显著，说明 Mn 元素对样品的 α 值的作用要比 Sm 大。相对于 α 值而言，较佳的掺 Mn 量（摩尔分数）应在 1.67%（即 $y=0.05$）左右。

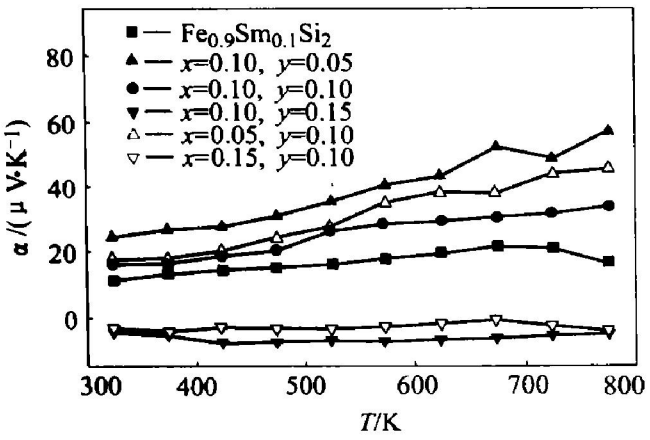

图 3　$Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ 各样品的热电动势率随温度的变化关系

Fig. 3　Variation of Seebeck coefficient of $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ with temperature

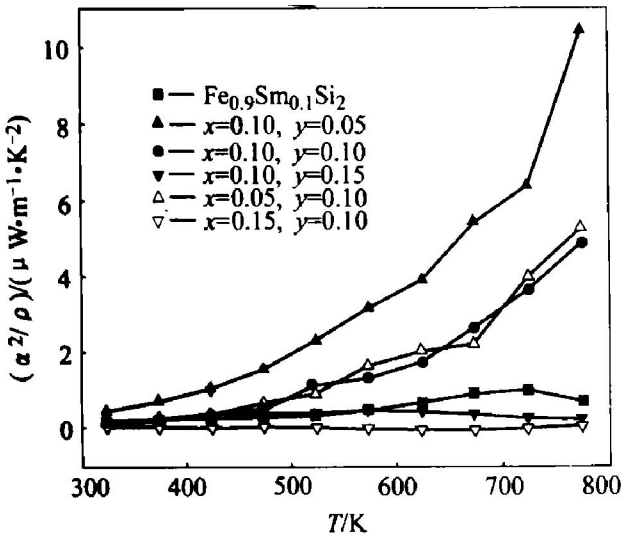

图 4　$Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ 各样品的功率因子随温度的变化关系

Fig. 4　Temperature dependence on power factor of $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$

由图 4 所示的 α^2/ρ—T 关系可以看出，$x+y=0.25$ 的样品已表现出很强的金属性，虽然其电阻率较低，但相应的热电动势率也较小，故其功率因子很小，相对于 $Fe_{0.9}Sm_{0.1}Si_2$ 样品有所下降。$Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}Si_2$ 样品的功率因子与 $Fe_{0.85}Sm_{0.05}Mn_{0.1}Si_2$ 样品的值基本一致，且都随温度的升高而增加，$Fe_{0.85}Sm_{0.1}Mn_{0.05}Si_2$ 的功率因子最大，要比 $Fe_{0.9}Sm_{0.1}Si_2$ 高一个数量级左右，且随温度的升高增加更快，可期望在更高的温度内有高的功率因子。对于 $x+y=0.15$ 的 $Fe_{0.85}Sm_{0.1}Mn_{0.05}Si_2$ 和 $Fe_{0.85}Sm_{0.05}Mn_{0.1}Si_2$ 两样品，前者的功率因子值要大于后者，而对于 $y=0.1$ 的 $Fe_{0.8}Sm_{0.1}Mn_{0.1}Si_2$ 和 $Fe_{0.85}Sm_{0.05}Mn_{0.1}Si_2$ 两样品，其功率因子相近，这说明 Mn 对样品的电学性能的影响要比 Sm 大。由以上的分析可知，要提高含 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 基材料的电学性能，在掺 Mn 的条件下其总掺杂摩尔数应小于 5%，其中掺 Mn 摩尔数应在 1.67% 附近，这是因为样品的总掺杂摩尔数大于 5% 时，开始表现出金属性质，从而降低了样品的热电性能。对于未经掺杂的 β-$FeSi_2$，它是 P 型材料，但其热电性能并没有达到最佳。对于只含 Mn 的 $FeSi_2$ 基材料，Mn 的最佳掺杂摩尔数为 2.67% 左右，即 $Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_2$[1]，此时 β-$FeSi_2$ 基材料存在最佳空穴浓度，其值应比未经掺杂的 β-$FeSi_2$ 中的空穴浓度要大，而由于 Sm 的掺入，所形成 $SmSi_{1.4}$ 金属相为基体提供电子，这将补偿掉 β-$FeSi_2$ 中的部分空穴，使样品中有效空穴浓度减少，进一步偏离了最佳空穴浓度值，从而抵消掉 Sm 的 f 电子对 α 的提高作用，故少量 Sm 的掺入使 P 型 $FeSi_2$ 的热电性能变差。少量的 Mn 在 β-$FeSi_2$ 中是以受主形态存在的，它将给样品提供空穴，故在掺 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 基热电材料中，Mn 的掺入使有效空穴浓度增加，并接近最佳浓度，从而提高材料的热电性能。但如果 Mn 的掺入量很大，Mn 在样品中将不表现出受主的性质，而是使样品呈现出金属性质，从而降低样品的热电性能。

3　结论

1) 在多元掺杂时，热电材料的电学性质是由掺入元素的总摩尔数决定的。尤其是对于材料的电阻率，当掺入原子总摩尔数一致时，β 随各掺杂元素比例改变的影响很少。

2) 在掺 Sm 的 P 型 $FeSi_2$ 中，少量 Mn 的掺杂能提高其热电性能，掺 Mn 的摩尔数为 1.67% 时较佳。同时，该样品中 Mn、Sm 的最大掺杂摩尔数约为 5%，大于此值，将使样品呈现出金属性质，这与只掺杂有 Sm 的一元掺杂 $FeSi_2$ 样品的测量结果一致。

3) 在 Sm、Mn 二元掺杂的 P 型 $FeSi_2$ 中，Sm 对样品的电阻率的影响较为显著，而 Mn 对样品的 α 值作用是明显的。

4) $Fe_{0.85}Sm_{0.1}Mn_{0.05}Si_2$ 的功率因子要比 $Fe_{0.9}Sm_{0.1}Si_2$ 提高一个数量级左右。

REFERENCES

[1] Nishida I. Study of semiconductor-to-metal transition in Mn-doped $FeSi_2$ [J]. Phys Rev B, 1973, 7: 2710－2713.

[2] Birkholz U, Schelm J. Mechanism of electrical conduction in

β-$FeSi_2$ [J]. Phys Stat Sol, 1968, 27: 413 - 425.

[3] Ohta Y, Miura S, Mishima Y. Thermoelectric semiconductor iron disilicides produced by sintering elemental powders [J]. Intermetallics, 1999, 7: 1203 - 1210.

[4] Tokiai T, Uesugi T, Nosaka M, et al. Thermoelectric properties of Mn-doped iron disilicide ceramics fabricated from radio-frequency plasms-treated fine powders [J]. J Mater Sci, 1997, 32: 3007 - 3011.

[5] Yamanchi I, Okamoto T, Ohata H, et al. β-phase transformation and thermoelectric power in $FeSi_2$ and Fe_2Si_5 based alloys containing small amounts of Cu [J]. J Alloys Comp, 1997, 260: 162 - 171.

[6] Mahan G, Saies B, Sharp J. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem [J]. Phys Today, 1997, 50 (3): 42 - 47.

[7] Disalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285: 703 - 706.

[8] Birkholz U, Schelm J. Mechanism of electrical conduction in β-$FeSi_2$ [J]. Phys Status Solidi, 1968, 27: 413 - 425.

[9] Zhao X B, Zhu T J, Hu S H, et al. Transport properties of rapid solidified Fe-Si-Mn-Cu thermoelectric alloys [J]. J Alloys Comp, 2000, 306: 303 - 306.

[10] Kojima T, Masumoto K, Okamoto M A, et al. Formation of β-$FeSi_2$ from the sintered eutectic alloy FeSi-Fe_2Si_5 doped with cobalt [J]. J Less-Common Metals, 1990, 159: 299 - 305.

[11] Kojima T, Sakata M, Nishida I. Study on the formation of $Fe_{1-x}Mn_xSi_2$ from the sintered FeSi-Fe_2Si_5 eutectic alloy doped with manganese [J]. J Less-Common, 1990, 162: 39 - 49.

[12] Nagai H, Katsuyama S, Nakayama S, et al. Effects of mechanical alloying and copper addition on thermoelectric properties of n-type and p-type β-$FeSi_2$ [J]. Mater Trans, JIM, 1998, 39: 515 - 521.

Electrical properties of P-type $FeSi_2$ based thermoelectric materials doped with Sm and Mn

LI Wei-wen, ZHAO Xin-bing, WU Zhen-tai, ZHOU Bang-chang

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The P-type $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ thermoelectric materials were prepared by levitation melting. The experimental results show that, the electrical properities of the P-type $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$ alloys are determined by the sum of samarium and manganese contents; the samarium has good effect on the electrical resistivity decreasing, while the manganese can improve Seebeck coefficient for P-type $Fe_{1-x-y}Sm_xMn_ySi_2$. It is necessary to attain a higher power factor that the manganese content in mole fraction should be 1.7% or so and the sum dopant content is less than 5%.

Key words: Sm; $FeSi_2$; thermoelectric material; power factor

(编辑 何学锋)