

## 高锰硅热电材料的微观结构及电热输运性能

石勇军, 路清梅, 张 忻, 张久兴

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘 要:** 采用熔炼、退火结合放电等离子烧结的方法制备了名义成分为  $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.60, 1.65, 1.68, 1.73, 1.81, 1.85$ ) 的高锰硅(HMS, Higher Manganese Silicide)块体材料. 物相分析结果表明, 随着 Si 初始用量  $x$  的增加, HMS ( $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ )相各衍射峰强度先增强后减弱. 当  $x<1.73$  时, 样品物相组成为 HMS 相和少量 MnSi 相, 当  $x\geq 1.73$  时, 样品物相组成为 HMS 相和少量 Si 相. 体系的热电性能受 MnSi 相和 Si 相的影响, 热电性能分析结果表明: 随着 Si 名义含量  $x$  的增大, 试样电导率逐渐降低, 赛贝克系数逐渐增大, 热导率先降低后增高. 其中, 名义成分为  $\text{MnSi}_{1.68}$  的试样由于具有最高的电性能(功率因子)和较低的热导率, 从而具有最好的热电性能, 在  $400^\circ\text{C}$  时其无量纲  $ZT$  值达到 0.36.

**关 键 词:** 高锰硅; 物相; 微观结构; 热电性能  
**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A

## Microstructure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides

SHI Yong-Jun, LU Qing-Mei, ZHANG Xin, ZHANG Jiu-Xing

(Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Higher manganese silicides (HMS) bulk materials with the nominal compositions of  $\text{MnSi}_x$  ( $x = 1.60, 1.65, 1.68, 1.73, 1.81, 1.85$ ) were prepared by arc-melting, annealing and spark plasma sintering. The phase structures and morphologies of the samples were investigated, and their thermoelectric properties were measured from  $300^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$ . The analyses of phase compositions revealed that the intensity of X-ray diffraction peaks was firstly enhanced and then weakened along with  $x$  value increasing. The phase composition were of HMS and MnSi for  $x<1.73$  samples, and were of the HMS and Si for  $x\geq 1.73$  samples. It was shown that the thermoelectric properties of the samples were affected strongly by the metallic MnSi phase and the semiconducting Si phase. The electrical conductivity decreased continuously, while the Seebeck coefficients increased with  $x$  value increasing. In addition, the thermal conductivity decreased firstly and then increased with  $x$  value increasing. Furthermore, it was showed that the thermal conductivity remained constant at lower temperature and then increased sharply because of the contribution of electron thermal conductivity at temperature higher than  $450^\circ\text{C}$ . The  $\text{MnSi}_{1.68}$  sample had the highest dimensionless figure of merit  $ZT$  0.36 at  $400^\circ\text{C}$ , as a result of its highest electrical performance (power factor) and moderately low thermal conductivity.

**Key words:** higher manganese silicide; phase; microstructure; thermoelectric properties

中温区热电材料在工业余热废热的利用方面具有很高的应用价值, 因此开发中温区热电材料具有

非常重要的意义. 在中温区使用较成熟的热电材料为 PbTe 合金, 但由于 PbTe 合金中含有大量的有毒

收稿日期: 2010-09-15; 收到修改稿日期: 2010-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(50702003, 50801002) National Natural Science Foundation of China (50702003, 50801002)

作者简介: 石勇军(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: yjshi@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 路清梅, 副研究员. E-mail: qmlu@bjut.edu.cn

元素,在很大程度上限制了其使用.高锰硅材料具有化学稳定性好、抗氧化性能优异、无毒无污染、成本低廉等优点,是一种有应用前景的中温区热电材料<sup>[1-3]</sup>.高锰硅化合物(HMS)是锰含量为36.36at%~37.00at%的硅化物,其Si/Mn原子比为1.70~1.75.它一般具有四种物相: $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ 、 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 、 $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ 和 $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ <sup>[1,3-4]</sup>,其晶体结构为 $\text{TiSi}_2$ 结构<sup>[2,5]</sup>,其中,Mn原子占据Ti原子的位置,形成具有四方对称结构的亚晶格,而Si原子则呈哑铃状排列在此亚晶格的 $c$ 轴方向上.

热电材料性能的优劣由无量纲 $ZT$ 值来表征, $ZT=\alpha^2 T/\rho\kappa$ ,其中 $\alpha$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$ 分别是材料的赛贝克系数、电阻率和热导率, $T$ 为绝对温度.高锰硅热电材料因其具有较低的电阻率、较高的赛贝克系数和较低的热导率而具有较高的 $ZT$ 值.文献[6-7]报道,HMS多晶薄膜材料的赛贝克系数可达 $400\mu\text{V/K}$ ;HMS单晶材料的无量纲 $ZT$ 值可达到0.7<sup>[2]</sup>.但是HMS单晶材料的制备周期长、成本高,难以进行大批量生产,不利于其实际应用;而HMS薄膜材料虽然热电性能较好,但是机械强度低,同样难以实际应用.目前对于高锰硅热电材料的研究主要集中在HMS单晶材料和HMS多晶薄膜材料<sup>[7]</sup>,对HMS多晶块体材料的研究报道较少<sup>[4,8-12]</sup>.本工作以HMS多晶块体材料为研究对象,采用熔炼、退火与放电等离子烧结(SPS)相结合的方法制备了HMS多晶块体试样,详细研究了成分比对高锰硅热电材料的物相、微观结构及热电性能的影响.

## 1 实验

采用工业纯Mn(>99.7%)和高纯Si(>99.999%)为原料,工业纯锰经硝酸酒精溶液酸洗去除其氧化层后,按 $\text{MnSi}_x(x=1.60, 1.65, 1.68, 1.73, 1.81, 1.85)$ 化学计量比配料,将原料放入氩气保护的高频磁感应熔炼炉中熔炼3~4遍得到铸锭,将铸锭封入真空石英管中并在 $850^\circ\text{C}$ 下均匀化退火8h,然后将退火试样经球磨破碎1h后过筛.最后将样品粉末装入石墨模具中,在真空、 $850^\circ\text{C}$ 、30MPa的条件下SPS烧结并保温5min制得 $\phi 20\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的HMS块体试样.

采用日本理学D/max-3c型X射线多晶衍射仪( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.154059\text{nm}$ )对烧结样品进行物相分析,用FEI NanoSEM型扫描电子显微镜观察烧结样品的表面形貌,样品的Seebeck系数及电阻率采用标准四探针法(日本ULVAC ZEM-2)进行测试,热导率

采用激光微扰法(日本ULVAC TC-7000)测试.

## 2 结果及讨论

图1为所制备的 $\text{MnSi}_x(x=1.60\sim 1.85)$ 样品的XRD图谱,从图中可以看出,所有样品的主相均为HMS( $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ )相.随着Si含量的增加,样品主相HMS的X射线衍射峰强度先增强后逐渐减弱,当 $n(\text{Mn}):n(\text{Si})=1:1.73$ 时,主相HMS的X射线衍射峰强度最强.这说明当 $x=1.73$ 时,主相HMS成相性最好,结晶最为完整.当 $x<1.73$ 时,试样由HMS相和MnSi相组成,这是由于当Si/Mn原子比小于HMS名义成分时,Si的量不足以形成HMS相从而形成MnSi相;当 $x>1.73$ 时,由于Si富余,从而样品中出现Si单质相;当 $x=1.73$ 时,由于在熔炼过程中存在元素的挥发,使得样品偏离初始配比,导致样品中也出现少量的Si单质相.

图2所示为三种不同物相组成的样品经HF腐蚀后的背散射电子图像,其中图2(a)为 $\text{MnSi}_{1.65}$ 的背散射电子图像,从图2(a)中圆圈区域的原子能谱分析结果(图3)可以看出,该处的硅锰原子比为63.3:36.7,约为1.725,接近HMS相的名义成分,因此图2(a)中的浅色大部区域为HMS相.根据文献[5]报道,并参照XRD分析结果可知,HMS基体上的近似相互平行的黑色条纹状物质为MnSi相,在HMS各晶粒之间还存在少量的MnSi相.图2(b)为 $\text{MnSi}_{1.73}$ 的背散射电子照片, $\text{MnSi}_{1.73}$ 是HMS的名义配比,由于Mn在其熔点的饱和蒸气压远远高于Si在其熔点的饱和蒸气压,且Si的熔点高于Mn的熔点,因此在相同的熔炼条件下,Mn的挥发量大于Si的挥发量,使得样品偏离初始配比,因而样品由HMS相和残余Si相组成.图中弥散分布在HMS晶界上的黑色物质即为Si相.HMS相的形成过程是共晶凝固和包析转变共同作用的结果,在材料的制备过程中,由于冷却速度较快,使得MnSi相与Si相的包析

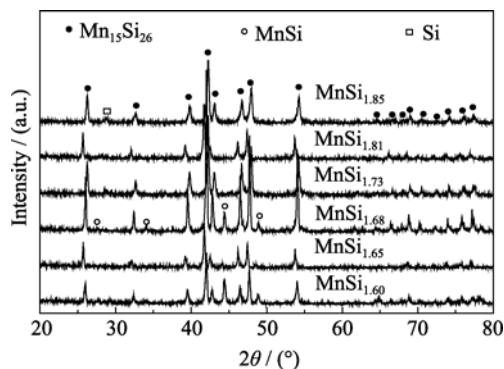


图1 高锰硅 $\text{MnSi}_x(x=1.60\sim 1.85)$ 块体试样的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the  $\text{MnSi}_x(x=1.60\sim 1.85)$  bulks

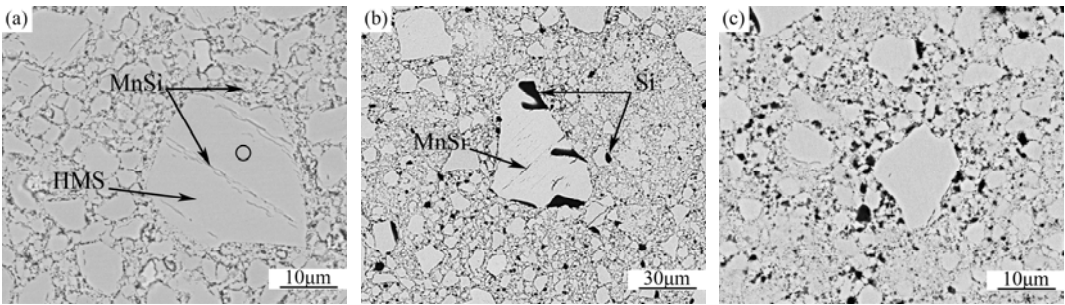


图 2 三种不同物相组成的样品的背散射电子图像

Fig. 2 BSED images of three samples with different phases etched in HF solution for 1 min  
(a)  $\text{MnSi}_{1.65}$ : HMS+MnSi; (b)  $\text{MnSi}_{1.73}$ : HMS+MnSi+Si; (c)  $\text{MnSi}_{1.85}$ : HMS+Si

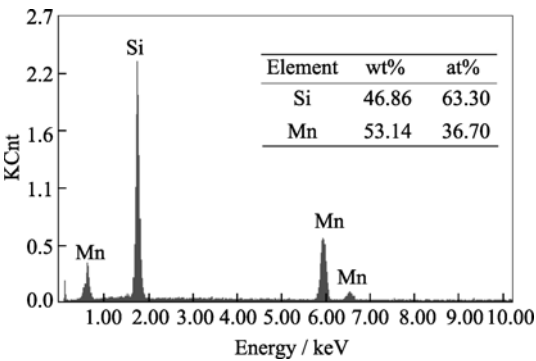


图 3 图 2(a)中圆圈区域的 EDS 分析

Fig. 3 EDS analysis of the circle area in Fig. 2(a)

转变被抑制, 因此, 虽然样品中有富 Si 的存在, 但由于包析转变的不完全性, 样品中仍存在少量的未反应的 MnSi 相, 也正是由于 MnSi 相的含量较少, XRD 未能检测出它的存在. 图 2(c)为  $\text{MnSi}_{1.85}$  的背散射电子照片, 其物相组成为 HMS 相和富 Si 相. 同样, 图中浅色大部为 HMS 相, 弥散分布的黑色物质为 Si 相.

图 4 为样品电导率随温度的变化曲线, 从图中可以看出, 样品的电导率随着温度的升高呈先减小

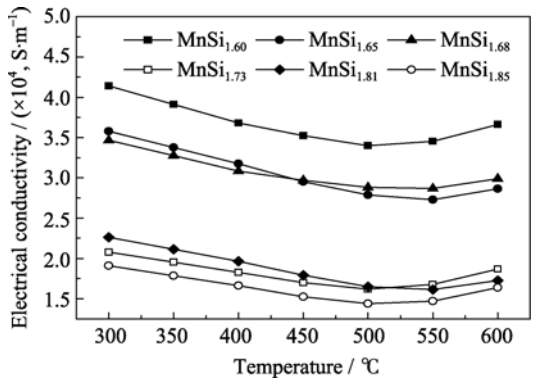


图 4 高锰硅  $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.60\sim1.85$ ) 块体试样的电导率与温度的关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity  $\sigma$  for  $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.60\sim1.85$ )

后增大的变化趋势. 当温度  $<500^\circ\text{C}$  时, 电导率随着温度的升高而减小, 这主要是因为 HMS 材料的禁带宽度较小 ( $0.4\text{eV}$ ), 在较低温度时, 其载流子浓度就趋近于饱和, 载流子不随温度的升高而增多, 而晶格振动却随温度的升高而加剧, 从而温度的升高增强了晶格对载流子的散射作用, 使得电导率随着温度的升高而减小. 当温度  $>500^\circ\text{C}$  时, 材料本征激发加剧, 载流子浓度迅速增大, 从而电导率随着温度的升高而增大. 随着 Si 含量 ( $x$ ) 增大, 电导率逐渐减小, 当  $x < 1.73$  时, 其电导率显著高于  $x \geq 1.73$  的样品. 这是由于样品 ( $x < 1.73$ ) 中存在 MnSi 相, MnSi 相具有金属相的性质, 因而样品的电导率较高; 而  $x \geq 1.73$  的样品中含有较多的富 Si 相, 从而降低了样品的电导率.

图 5 为样品的赛贝克系数与温度的关系曲线, 从图中可以看出, 所有样品的赛贝克系数均为正值, 说明所得样品均为 P 型半导体. 随着  $x$  的增大, 样品的赛贝克系数逐渐增大. 赛贝克系数随温度的变化趋势与电导率随温度的变化趋势相反, 当温度  $<500^\circ\text{C}$  时, 随着温度的升高, 样品晶格振动逐渐加剧, 对载流子的散射作用增强, 赛贝克系数逐渐增

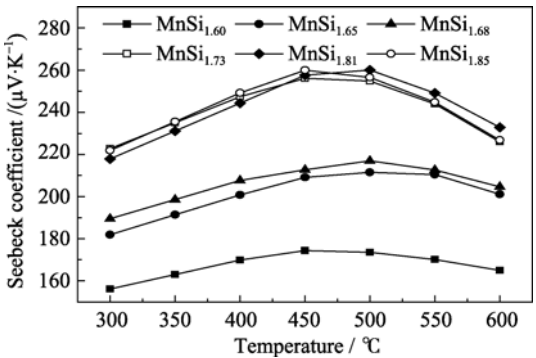


图 5 高锰硅  $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.60\sim1.85$ ) 块体试样的的赛贝克系数与温度的关系曲线

Fig. 5 Temperature dependence of Seebeck coefficient  $\alpha$  for  $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.60\sim1.85$ )

大; 当温度  $> 500^{\circ}\text{C}$  时, 本征激发使得样品中的载流子浓度迅速增大, 从而样品的赛贝克系数逐渐减小。

各样品的功率因子如图 6 所示。热电材料的功率因子是由材料的电导率  $\sigma$  与赛贝克系数  $\alpha$  共同影响的结果, 其计算式为:  $P = \alpha^2 \sigma$ 。从图 6 可以看出, 所有样品的功率因子均随温度的升高先增大后减小。当  $x = 1.73, 1.81, 1.85$  时, 虽然其赛贝克系数较高, 但由于样品的电导率较小, 电导率对功率因子的影响高于赛贝克系数对功率因子的影响, 从而导致样品的功率因子偏小。一般认为, 金属相的存在会显著降低材料的热电性能, 因此, 当  $x = 1.60$  时,  $\text{MnSi}$  金属相的出现使样品的赛贝克系数急剧恶化, 导致其功率因子较小; 只有当  $x = 1.65, 1.68$  时, 样品同时具有较大的电导率和较高的赛贝克系数, 此时功率因子最高,  $\text{MnSi}_{1.68}$  的功率因子在  $500^{\circ}\text{C}$  时取得最大值, 为  $1.35 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 。

图 7 给出了各样品的热导率随温度的变化曲线。从图中可以看出, 随着  $x$  的增大, 热导率先减小后增大。热导率主要由两部分组成: 载流子热导率 ( $\kappa_{\text{el}}$ )、声子热导率 ( $\kappa_{\text{ph}}$ )。其中声子热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  也叫晶

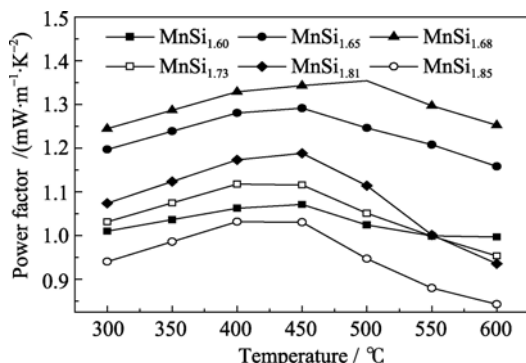


图 6 高锰硅  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$  块体试样的功率因子与温度的关系曲线

Fig. 6 Temperature dependence of power factor  $\alpha^2 \sigma$  for  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$

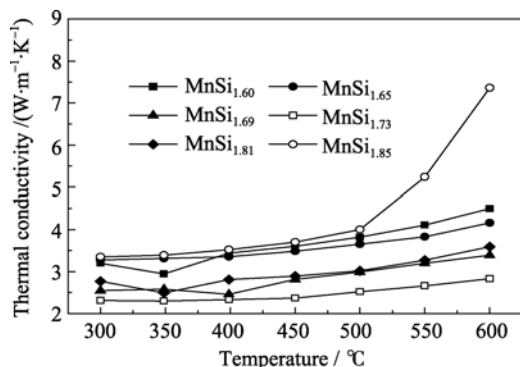


图 7 高锰硅  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$  块体试样的热导率与温度的关系曲线

Fig. 7 Temperature dependence of thermal conductivity  $\kappa$  for  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$

格热导率,  $\kappa_{\text{ph}} = \kappa - \kappa_{\text{el}}$ ,  $\kappa_{\text{el}} = L_0 \sigma T$ , 式中,  $L_0$  为罗伦茨常数, 对于简并半导体, 其值近似等于  $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ,  $T$  为绝对温度。由此两式, 计算出样品的载流子热导率, 随着温度的升高, 样品的载流子热导率取值范围为  $0.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  到  $0.78 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与样品总的热导率进行对比可以看出, 晶格热导率对材料的热导率起主导作用。但在较高温度时, 载流子热导率对样品热导率的贡献逐渐增加, 因此, 在较低温度下, 各试样热导率基本恒定; 当温度  $> 450^{\circ}\text{C}$  时, 随着温度的升高, 样品的热导率显著增大(如图 7 所示)。

图 8 所示为各样品的无量纲  $ZT$  值随温度的变化曲线。热电优值由样品的功率因子和热导率所确定, 由式  $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$  计算得出。从图 8 可以看出, 由于  $\text{MnSi}_{1.68}$  具有最高的电性能(功率因子)和较低的热导率, 从而具有最高的  $ZT$  值, 其在  $400^{\circ}\text{C}$  时  $ZT$  值达到 0.36。

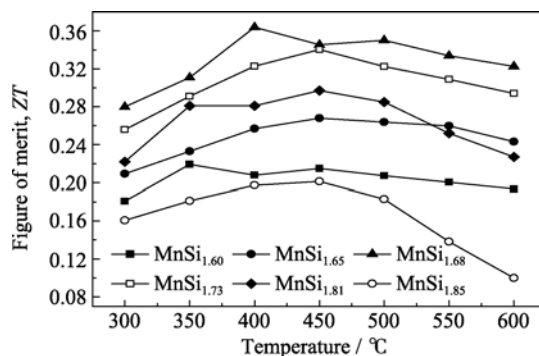


图 8 高锰硅  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$  块体试样的  $ZT$  值与温度的关系曲线

Fig. 8 Temperature dependence of dimensionless figure of merit for  $\text{MnSi}_x (x=1.60\sim 1.85)$

### 3 结论

采用熔炼、退火与 SPS 相结合的方式制备了名义成分为  $\text{MnSi}_x (x=1.60, 1.65, 1.68, 1.73, 1.81, 1.85)$  的 HMS 多晶块体试样。XRD 和原子能谱分析表明, 当  $x < 1.73$  时, 样品由主相 HMS 和  $\text{MnSi}$  相组成,  $\text{MnSi}$  相呈层片状分布在 HMS 相的基体上, 并呈薄片状存在于 HMS 的晶界上;  $x = 1.73$  时, 试样中也存在  $\text{MnSi}$  相和富 Si 相;  $x > 1.73$  时, 样品由 HMS 相和少量富 Si 相组成;  $\text{MnSi}$  相和 Si 相强烈影响材料的热电性能。随着 Si 含量  $x$  的增大, 样品的电导率呈递减的趋势, 尤其当  $x < 1.73$  时, 由于试样中  $\text{MnSi}$  金属相的存在导致其电导率显著高于  $x \geq 1.73$  的样品。试样的赛贝克系数随  $x$  的增大逐渐增大, 热导率呈现出先降低后增大的特点, 并且各试样的热导率在较低温度下基本恒定, 而当温度高于  $450^{\circ}\text{C}$

时, 由于载流子热导率的贡献导致样品热导率急剧升高. 名义组成为  $\text{MnSi}_{1.68}$  的试样由于具有最高的功率因子和较低的热导率, 从而具有最高的热电优值, 其在  $400^\circ\text{C}$  时  $ZT$  值达到 0.36.

### 参考文献:

- [1] Kawsumi I, Sakata M, Nishida I, *et al.* Crystal growth of manganese silicide  $\text{MnSi}_{-1.73}$  and semiconducting properties of  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ . *Journal of Materials Science*, 1981, **16**(2): 355–366.
- [2] Rowe D M, Ph D, D Sc. CRC Handbook of Thermoelectrics. New York: CRC Press. 1995: 299–309.
- [3] 刘晓虎, 赵新兵, 倪华良, 等. 快速凝固和热压高锰硅的微观结构和热电性能. 功能材料与器件学报, 2004, **10**(2): 231–235.
- [4] 张慧云, 陈宜保. 锰硅化合物的制备及塞贝克效应. 材料科学与工艺, 2008, **16**(3): 427–429.
- [5] Schwomma O, Nowtny H, Wittmann A. Untersuchungen in system: Ru-Sn. *Monatshefte für Chemie*, 1964, **95**(6): 1538–1543.
- [6] Kamilov T S, Uzokov A A, Kobilov D K, *et al.* Development of thermoelectric on the basis of higher manganese silicides films. Proc. 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics, France, IEEE, 2003: 384–387.
- [7] 赵伟, 侯清润, 何元金, 等.  $\text{MnSi}_{1.7}$  半导体薄膜材料研究进展. 真空科学与技术学报, 2008, **28**(6): 539–546.
- [8] Wang Z M, Wu Y D, He Y J. Seebeck coefficients of Mn-Si materials prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Modern Physics B*, 2004, **18**(16): 2279–2286.
- [9] Takashi I, Masataka Y. Synthesis of thermoelectric manganese silicide by mechanical alloying and pulse discharge sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(7): 925–929.
- [10] Zhou A J, Zhao X B, Mueller E, *et al.* Composites of higher manganese silicides and nanostructured secondary phases and their thermoelectric properties. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(7): 1072–1077.
- [11] Zhou A J, Zhu T J, Zhao X B, *et al.* Preparation and transport properties of  $\text{CeSi}_2/\text{HMS}$  thermoelectric composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **455**(1/2): 254–258.
- [12] Hisashi Kaga, Yoshiaki Kinemuchi, Koji Watari. Fabrication of  $c$ -axis oriented higher manganese silicide by a high-magnetic-field and its thermoelectric properties. *Journal of Materials Research*, 2007, **22**(10): 2917–2923.