

Кинетические свойства твердых растворов p -типа $Mg_2X_{0.4}Sn_{0.6}$ ($X = Si, Ge$)

© М.И. Федоров, В.К. Зайцев, И.С. Еремин, Е.А. Гуриева, А.Т. Бурков, П.П. Константинов,
М.В. Ведерников, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.fedorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2005 г.)

Приведены результаты исследования кинетических свойств твердых растворов $Mg_2X_{0.4}Sn_{0.6}$, где $X = Si, Ge$. Показано, что возможно получение этих материалов p -типа проводимости с концентрацией дырок до $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Коэффициент Холла, термоэдс и электропроводность измерены в широком интервале температур. Дырочная подвижность в этих твердых растворах меньше подвижности электронов в 2 раза для $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и в 1.5 раза для $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Более перспективными для термоэлектрических применений являются твердые растворы системы Mg_2Ge-Mg_2Sn .

Работа была выполнена при поддержке программы Отделения физических наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“, проект: „Термоэлектрики на основе соединений кремния — новый подход к увеличению эффективности термоэлектрического преобразования энергии“.

PACS: 72.20.Mу, 72.20.Ра

1. Введение

Хорошо известно, что твердые растворы $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ являются высокоэффективными термоэлектриками [1]. В последнее время для них достигнута наибольшая безразмерная термоэлектрическая эффективность среди среднетемпературных материалов n -типа ($ZT > 1$) [2]. В этой ситуации весьма важно изучить возможность получения материалов p -типа на основе этих или аналогичных твердых растворов. Создание таких материалов позволит значительно упростить разработку термоэлектрических генераторов с использованием упомянутых выше твердых растворов и повысить их надежность. Во всех соединениях Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) электронная подвижность выше дырочной, причем наименьшее отношение подвижности электронов к подвижности дырок наблюдалось в Mg_2Sn [3]. При этом высокая теплопроводность кристаллической решетки не позволяет использовать чистые соединения в качестве термоэлектрических материалов. Как показано в [2], наибольшая термоэлектрическая эффективность материала n -типа при комнатной температуре достигалась на твердом растворе $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Кроме того, зонная структура в этом твердом растворе, по-видимому, близка к зонной структуре Mg_2Sn , и можно ожидать, что отношение подвижностей более благоприятно для разработки эффективных термоэлектриков p -типа, чем в твердых растворах, прилежащих к Mg_2Si . Поэтому этот материал был выбран в качестве исходного для исследования возможности получения эффективного материала p -типа. Наряду с этим твердым раствором исследовался твердый раствор $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$, который хотя и обладает большей теплопроводностью кристаллической решетки, но, возможно, в силу более бла-

гоприятной зонной структуры может позволить получить достаточно эффективный материал p -типа. Твердые растворы в системе Mg_2Si-Mg_2Ge не исследовались из-за высокой теплопроводности кристаллической решетки.

2. Изготовление образцов и методика эксперимента

Поликристаллические слитки твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ изготавливались прямым сплавлением компонентов с использованием высокочастотного нагрева. Полученные слитки были 22 mm в диаметре и длиной около 20 mm. Для гомогенизации образцов использовался длительный отжиг. Рентгеновский анализ подтвердил, что образцы имели хорошо сформированную структуру твердых растворов. Необходимая концентрация дырок была получена при добавлении алюминия, индия, натрия или их комбинации. Образцы необходимого размера для измерений вырезались алмазным диском.

Электропроводность и коэффициент Холла измерялись в диапазоне температур 80–700 К. Электропроводность измерялась на постоянном токе двухзондовым методом, дифференциальная термоэдс — в интервале температур 80–500 К при градиенте температур ~ 10 К. Одновременно с коэффициентом Холла измерялась электропроводность на переменном токе. Различие между двумя измерениями электропроводности обычно было не больше разброса значений электропроводности в одном измерении. Коэффициент Холла измерялся на переменном токе по методу, описанному в [4].

3. Результаты измерений

В табл. 1 приведены термоэлектрические параметры ряда образцов твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ при комнатной температуре. Из таблицы видно, что возможно получить твердые растворы p -типа обоих составов. Предельная концентрация дырок составила $6.69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ для $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $4.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ для $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Термоэдс, электро- и теплопроводность изменяются соответственно изменению концентрации дырок.

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности, а на рис. 2 — термоэдс ряда образцов исследуемых твердых растворов p -типа. Зависимости электропроводности и термоэдс смещаются соответственно изменению концентрации дырок. На всех образцах p -типа не наблюдается активации носителей тока при низких температурах в отличие от образ-

Таблица 1. Параметры твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ с различной концентрацией носителей тока

Образец	$p \cdot 10^{-19}, \text{ cm}^{-3}$	$S, \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	$\sigma, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\kappa, \text{ W} \cdot \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$Z \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$
$Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$					
Si307	-0.095	-510	8.5	1.9	0.12
Si326	-0.11	-491	6.3	1.8	0.09
Si327	0.22	297	9.2	2.1	0.04
Si315	0.93	283	37	2.2	0.14
Si314	1.46	203	49.5	2.4	0.09
Si317	2.6	197	99.5	2.5	0.15
Si299	0.51	194	16.7	2.2	0.03
Si319.1	3.97	175	81.5	2.4	0.10
Si296	3.00	165	81.4	2.9	0.08
Si313	5.64	165	43.2	2.6	0.05
Si295	3.78	158	93.3	2.8	0.08
Si319.2	3.99	155	109.3	2.2	0.12
Si311	4.00	152	40.5	2.3	0.04
Si297	3.86	149	103.5	2.9	0.08
Si298	3.50	145	88.1	2.7	0.07
Si320	6.69	134	105.6	2.7	0.07
Si318	4.23	133	89.7	2.6	0.06
Si321	5.43	125	164.6	2.9	0.09
$Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$					
Ge505	-0.15	-466	19.6	3.2	0.13
Ge524	0.06	104	1.4	3.2	0.00
Ge547	0.12	389	12.7	3.2	0.06
Ge546	0.53	308	49.3	3.2	0.15
Ge549	1.56	225	127	3.1	0.21
Ge550	2.56	187	164	3.2	0.18
Ge557	-	179	1.2	2.9	0.001
Ge551	2.71	178	175	3.4	0.16
Ge553	1.54	164	66	3.9	0.05
Ge5522	4.14	163	18.5	3.8	0.01
Ge5521	4.09	158	251	4.0	0.16
Ge555	-	-400	8.8	-	-
Ge5542	0.04	-489	5.3	2.6	0.05

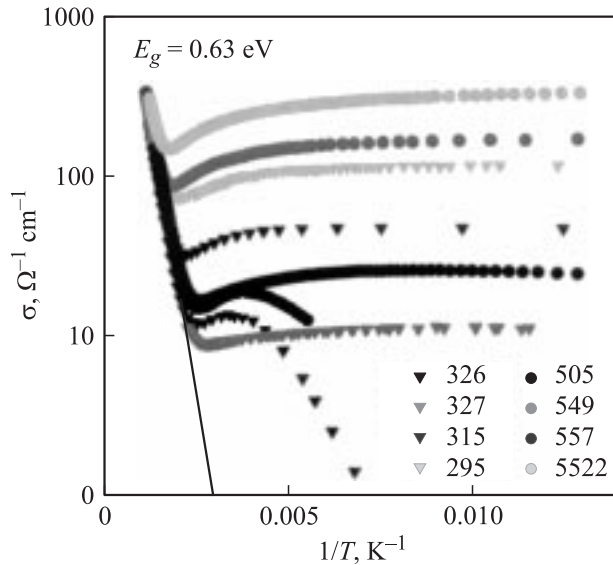


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Сплошные участки кривых показывают наклон зависимости электропроводности в области собственной проводимости. Номера образцов для всех рисунков соответствуют номерам из табл. 1.

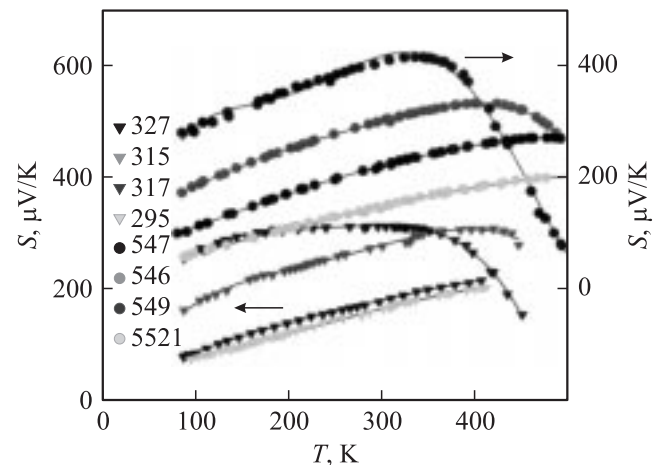


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$.

цов n -типа. Это показывает, что акцепторный уровень находится вблизи от потолка валентной зоны. Резкое уменьшение термоэдс при повышении температуры в образцах с малой концентрацией дырок указывает на то, что подвижность дырок в исследуемых твердых растворах меньше подвижности электронов.

На рис. 3 приведены температурные зависимости абсолютной величины коэффициента Холла. Для всех образцов эти зависимости имеют явно выраженные области примесной (дырочной) ($R_H = \text{const}$) и собственной проводимости ($R_H \neq \text{const}$). В области собственной проводимости коэффициент Холла меняет знак. Этот

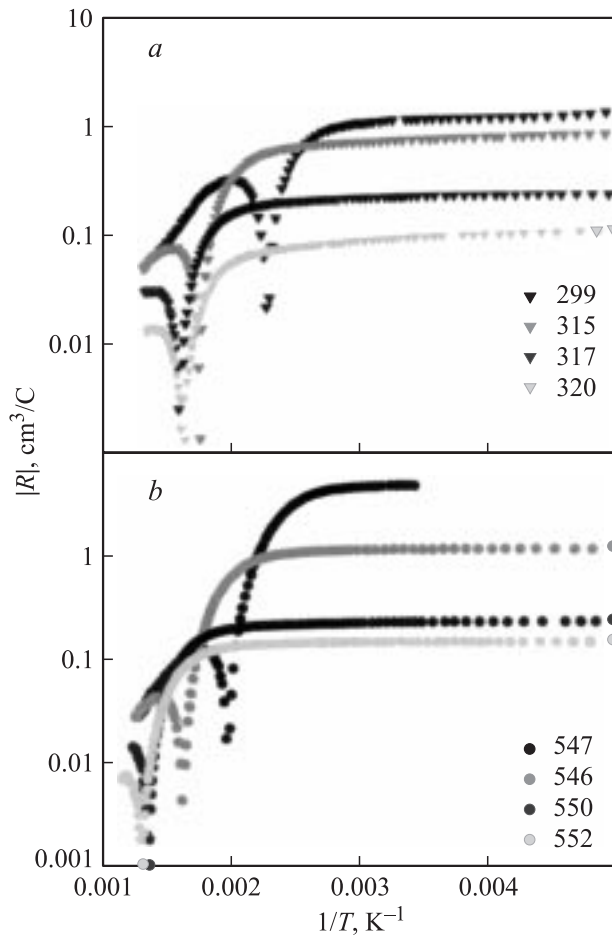


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов твердых растворов $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ и $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ с различной концентрацией дырок.

факт, как и резкое уменьшение термоэдс при повышении температуры, указывает на большую подвижность электронов по сравнению с дырочной подвижностью.

4. Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 1, наклон зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры в области собственной проводимости практически не зависит от состава твердого раствора. Иными словами, если в обоих твердых растворах имеет место одинаковый механизм рассеяния, то и ширина запрещенной зоны должна быть одинаковой. Определить ширину запрещенной зоны из температурных зависимостей коэффициента Холла образцов p -типа не представляется возможным из-за малости линейного участка зависимости параметра $\ln(R_H \cdot T^{3/2})$ от обратной температуры. Поэтому мы использовали для определения ширины запрещенной зоны образцы n -типа с малой концентрацией электронов. Ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$

составила 0.63 eV, что практически совпадает с шириной запрещенной зоны $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, определенной ранее [5,6]. Как видно из рис. 4, зависимости параметра $\ln(R_H \cdot T^{3/2})$ от обратной температуры для обоих твердых растворов совпадают с точностью измерения коэффициента Холла.

Сравнив зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры, можно сделать вывод, что механизм рассеяния не является рассеянием на акустических фоновых, а является суперпозицией нескольких простых механизмов. Температурная зависимость электропроводности в области собственной проводимости обоих твердых растворов может быть описана формулой

$$\sigma \sim T^r \exp(-E_g/2kT),$$

где $r = 0.9 \pm 0.1$, а $E_g = 0.63 \pm 0.02$.

Из температурных зависимостей коэффициента Холла можно определить отношение подвижностей $b \equiv u_n/u_p$, используя соотношение, связывающее значение коэффициента Холла в области примесной проводимости ($R_{HA} = \text{const}$) с максимальным значением (по абсолютной величине) коэффициента Холла в области собственной проводимости ($R_{H \text{ max}}$)

$$R_{H \text{ max}} = -R_{HA} \frac{(b-1)^2}{4b}; \quad (1)$$

отсюда следует, что

$$b = 1 - 2 \frac{R_{H \text{ max}}}{R_{HA}} + 2 \sqrt{\left(\frac{R_{H \text{ max}}}{R_{HA}} - 1 \right) \frac{R_{H \text{ max}}}{R_{HA}}}. \quad (2)$$

Результаты расчета по приведенным выше соотношениям и исходные данные для них приведены в табл. 2.

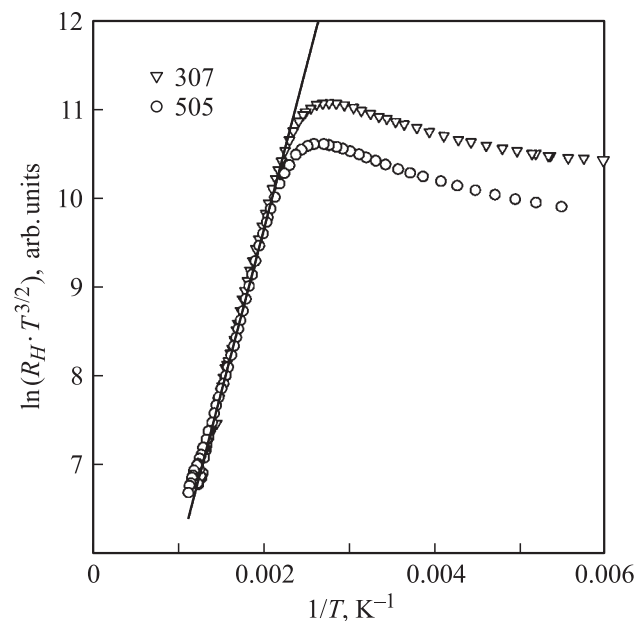


Рис. 4. Зависимости параметра $\ln(R_H \cdot T^{3/2})$ от обратной температуры для двух образцов твердых растворов $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ и $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ с малой концентрацией электронов.

Среднее отношение подвижностей для $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ около 2, а для $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ — около 1.5. Оба этих значения значительно ниже соответствующих величин в Mg_2Si (5.7 [3]) и в Mg_2Ge (5.0 [3]). Отношение подвижностей в $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ совпадает с этой величиной для Mg_2Sn (1.5 [3]), а в $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ почти в 1.5 раза его превосходит. Нужно отметить, что и общий уровень подвижностей электронов и дырок в $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ выше, чем в $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$.

Зная значения термоэдс и концентрацию носителей тока одного материала при одной и той же температуре, можно определить его эффективную массу плотности состояний, если известен механизм рассеяния носителей тока. Обычно при высоких температурах преобладающим механизмом рассеяния является рассеяние на акустических фононах. Хотя в исследуемых твердых растворах вклад других механизмов не мал, для оценки зависимости эффективной массы от концентрации можно пренебречь другими механизмами рассеяния.

На рис. 5 приведены зависимости эффективной массы плотности состояний от концентрации дырок в твердых растворах $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Как видно из рисунка, в обоих твердых растворах наблюдается рост эффективной массы с увеличением концентрации дырок. Причем в твердом растворе $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ рост эффективной массы значительно более быстрый, чем в твердом растворе $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Это подтверждает сложный характер валентной зоны в исследуемых твердых растворах, как и следовало ожидать, исходя из результатов расчетов зонной структуры в чистых соединениях Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$).

Таблица 2. Значения коэффициента Холла в области примесной проводимости и максимальные (по абсолютной величине) значения в области примесной проводимости, а также значения электронной и дырочной подвижностей при комнатной температуре и их отношения для ряда образцов твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$.

Номер образца	$R_H \max,$ cm^3/C	$R_{HA},$ cm^3/C	b	$u_p,$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$	$u_n,$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$
Si320	-0.015	0.11	2.05	11	23
Si295	-0.040	0.20	2.37	19	44
Si317	-0.033	0.25	2.04	23	46
Si315	-0.081	0.86	1.83	33	61
Si299	-0.36	1.30	2.74	21	56
Ge545	-0.051	1.02	1.58	45	72
Ge546	-0.045	1.24	1.46	61	89
Ge547	-0.13	5	1.37	65	90
Ge549	-0.020	0.4	1.56	51	79
Ge550	-0.015	0.24	1.62	40	65
Ge551	-0.014	0.24	1.62	40	65
Ge5521	-0.0076	0.16	1.55	39	60
Ge553	-0.039	0.45	1.81	27	49
Ge558	-0.014	0.3	1.54	31	47

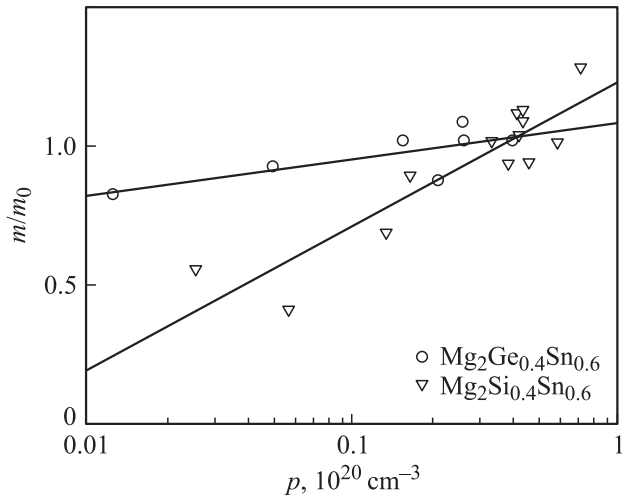


Рис. 5. Зависимости эффективной массы плотности состояний твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ от концентрации дырок ($T = 300 \text{ K}$).

Более высокие значения подвижностей и меньшее отношение подвижности электронов к подвижности дырок показывают, что более перспективными термоэлектриками являются твердые растворы в системе Mg_2Ge-Mg_2Sn . Проведенные измерения температурных зависимостей параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность, на образце твердого раствора $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ с максимальной концентрацией дырок показали, что даже при явно недостаточной концентрации дырок максимальная термоэлектрическая эффективность составила $Z = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при $T = 450 \text{ K}$. Это показывает, что при получении твердых растворов $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ с более высокой концентрацией дырок вполне возможно создать термоэлектрики p -типа, которые могут эффективно использоваться в паре с наиболее эффективными термоэлектриками n -типа на основе твердых растворов соединения Mg_2B^{IV} .

5. Заключение

Впервые получены образцы твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ p -типа с концентрацией дырок до $6.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Электропроводность, термоэдс и коэффициент Холла измерены на полученных образцах в широком интервале температур, а теплопроводность — при комнатной температуре. Ширина запрещенной зоны обоих исследованных твердых растворов одинакова и составляет $0.63 \pm 0.02 \text{ eV}$. Эффективная масса плотности состояний дырок растет с увеличением их концентрации, причем более быстро в твердых растворах $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Отношение подвижности электронов к подвижности дырок составило 2 в твердом растворе $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и 1.5 в твердом растворе $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$. Максимальная термоэлектрическая эффективность в твердом растворе $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$

составила $Z = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. При получении твердых растворов $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ с более высокой концентрацией дырок вполне возможно создать термоэлектрики p -типа, которые могут эффективно использоваться в паре с наиболее эффективными термоэлектриками n -типа на основе твердых растворов соединений $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгеновского анализа полученных образцов и Е.П. Заяц и Ф.Ю. Соломкину за помощь в проведении измерений термоэлектрических свойств.

Список литературы

- [1] В.К. Зайцев, М.И. Федоров. ФТП **29**, 5, 946 (1995).
- [2] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin. Proc. of XXIV Int. Conf. on thermoelectrics, IEEE in press.
- [3] U. Winkler. Helv. Phys. Acta **28**, 7, 633 (1955).
- [4] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. ПТЭ **5**, 225 (1972).
- [5] В.К. Зайцев, Е.Н. Никитин, Э.Н. Ткаленко. ФТТ **11**, 12, 3584 (1969).
- [6] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, A.T. Burkov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, S.V. Ordin, S. Sano, M.V. Vedernikov. Proc. of XXI Int. Conf. on thermoelectrics (2002). P. 151.