

Кинетические свойства твердых растворов $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ p -типа при $x < 0.4$

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

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

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

(Поступила в Редакцию 10 марта 2009 г.)

Приведены результаты исследования твердых растворов $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ (где $x = 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$). Проведены измерения термоэдс, электропроводности и коэффициента Холла в широких интервалах температур (80–700 К) и концентраций носителей тока (от 10^{18} до $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). На основе этих измерений определены параметры зонной структуры (ширина запрещенной зоны, подвижность дырок, их эффективная масса). Обнаружен сильный рост эффективной массы дырок с ростом их концентрации.

Работа выполнена в рамках сотрудничества с Международным научно-техническим центром и фирмой „Komatsu Ltd“ (проект МНТЦ № 3466).

PACS: 72.20.Mu, 72.20.Pa

1. Введение

В работах [1,2] показано, что твердые растворы Mg_2Si-Mg_2Sn являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами n -типа. В то же время материал p -типа в настоящее время исследован недостаточно. В настоящей работе проведены исследования особенностей структуры валентной зоны с целью установления перспективности создания термоэлектрических материалов p -типа на основе этих твердых растворов. В таблице приведены основные физические параметры (температура плавления, ширина запрещенной зоны, подвижности и эффективные массы электронов и дырок, решеточная теплопроводность) соединений Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$).

При выборе диапазона исследуемых твердых растворов с точки зрения перспективности термоэлектрических материалов p -типа исходили из анализа параметров валентной зоны основных соединений, которые приведены в таблице. Из таблицы видно, что наилучшими параметрами обладает станиид магния (Mg_2Sn). Это соединение выделяется более высокой подвижностью дырок, их большей эффективной массой и наименьшим отношением подвижности электронов к подвижности дырок. Все эти факторы могут привести к более высоким значениям параметра мощности материала p -типа по сравнению с другими соединениями. Однако для этого соединения характерны высокая теплопроводность и уз-

кая запрещенная зона, что значительно ограничивает его применение в качестве термоэлектрического материала.

Снижение теплопроводности и увеличение ширины запрещенной зоны могут быть достигнуты при использовании твердых растворов. В [3] показано, что наибольшее снижение теплопроводности наблюдается при образовании твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn . В этих твердых растворах при введении Mg_2Si происходит увеличение ширины запрещенной зоны [4]. Поэтому в настоящей работе было уделено внимание исследованию кинетических свойств твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn вблизи состава Mg_2Sn .

Данная работа является продолжением исследований твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn и Mg_2Ge-Mg_2Sn p -типа, предыдущие результаты представлены в [5–8].

2. Эксперимент

Образцы для исследования изготавливались посредством прямого сплавления исходных компонентов с помощью индукционного нагрева в атмосфере чистого аргона. Электромагнитное поле высокочастотного генератора, активно перемешивая расплавленные компоненты, позволяло устранить ликвацию по удельному весу синтезируемых материалов. Для последующей гомогенизации образцов использовался длительный отжиг при температуре на несколько сотен градусов ниже температуры солидуса. Необходимая концентрация дырок

Параметры зонной структуры соединений Mg_2X^{IV} [1,2]

Соединение	$T_{\text{melt}}, ^\circ\text{C}$	E_g, eV	$u_n, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$u_p, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	m_n/m_0	m_p/m_0	$\kappa_L, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Mg_2Si	1085	0.77	405	65	0.5	0.9	7.9
Mg_2Ge	1117	0.74	530	110	0.18	0.31	6.6
Mg_2Sn	750	0.35	320	260	1.2	1.3	5.9

создавалась с помощью легирования элементами третьей группы. В результате получались слитки диаметром 22 mm и высотой примерно 20 mm. Из полученных слитков алмазным диском вырезались образцы размером $9 \times 9 \times 18$ mm.

На образцах измерялись электропроводность и коэффициент Холла в диапазоне температур 80–700 К. Дифференциальная термоэдс исследовалась в интервале 200–800 К, градиент температуры составлял ~ 10 К. Коэффициент Холла измерялся на переменном токе с помощью метода, описанного в [9].

3. Результаты измерений

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости основных кинетических параметров для образцов с различной концентрацией носителей тока. Семейства кривых на рис. 1–3 приведены только для одного состава твердого раствора. Вид зависимостей для других составов аналогичен. На этих зависимостях явно выделяются области примесной и собственной проводимости. Положение кривых с изменением концентрации меняется в соответствии с существующей теорией полупроводников.

Из температурной зависимости коэффициента Холла (рис. 3) отчетливо видно, что для образца с малой концентрацией в области собственной проводимости происходит смена знака носителей, — что свидетельствует о более высокой подвижности электронов по сравнению с подвижностью дырок. Подобную тенденцию имеют также образцы с высокой концентрацией, но смена знака у них происходит при более высокой температуре (за пределами диапазона измерений).

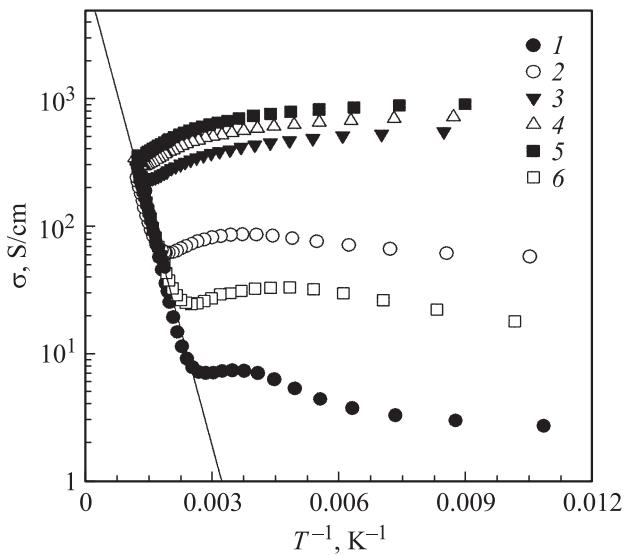


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для образцов твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}$ с различной концентрацией носителей. p , 10^{19} cm^{-3} : 1 — 0.17, 2 — 1.7, 3 — 10, 4 — 19, 5 — 21, 6 — 0.36.

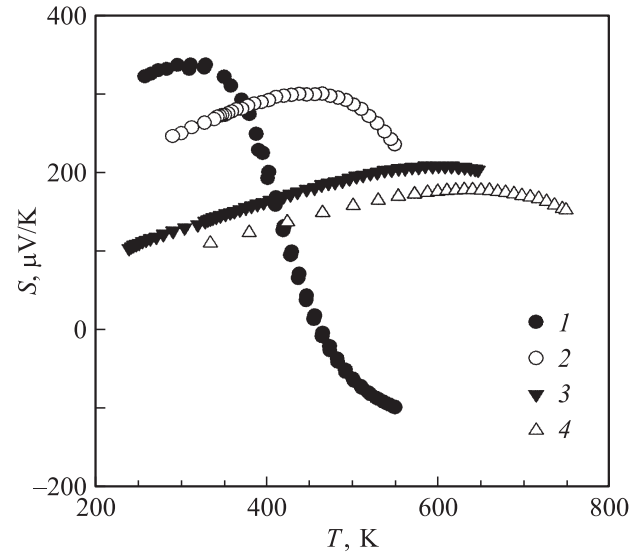


Рис. 2. Зависимость термоэдс от температуры для образцов твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}$ с различной концентрацией дырок. Значения концентраций приведены в подписи к рис. 1.

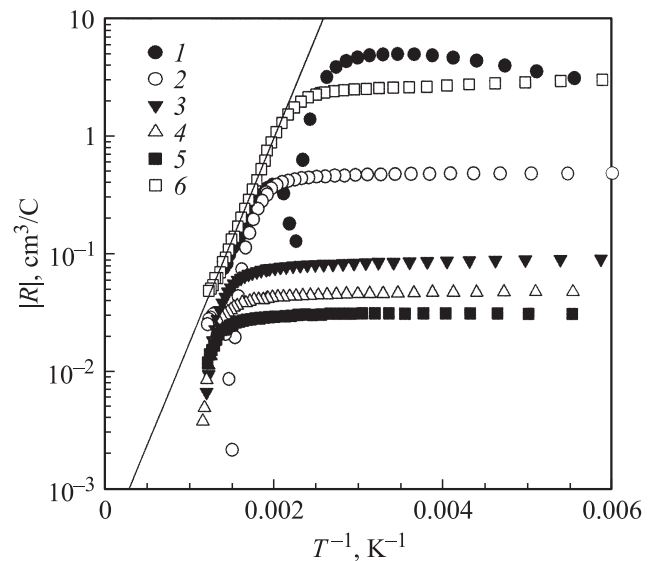


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла от температуры для образцов твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}$ с различной концентрацией дырок. Обозначения те же, что на рис. 1.

На рис. 4 приведена зависимость термоэдс от электропроводности и состава твердого раствора при температуре 300 К. Слабая зависимость термоэдс от состава свидетельствует о независимости структуры валентной зоны от состава в твердых растворах с высокой долей содержания Mg_2Sn .

4. Обсуждение результатов

На основе полученных экспериментальных данных определены некоторые параметры зонной структуры

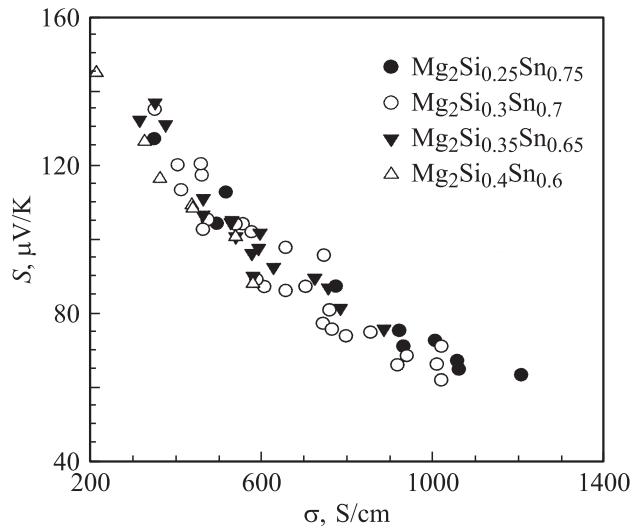


Рис. 4. Зависимость термоэда от электропроводности для твердых растворов $Mg_2Si_xSn_{1-x}$. $T = 300$ К.

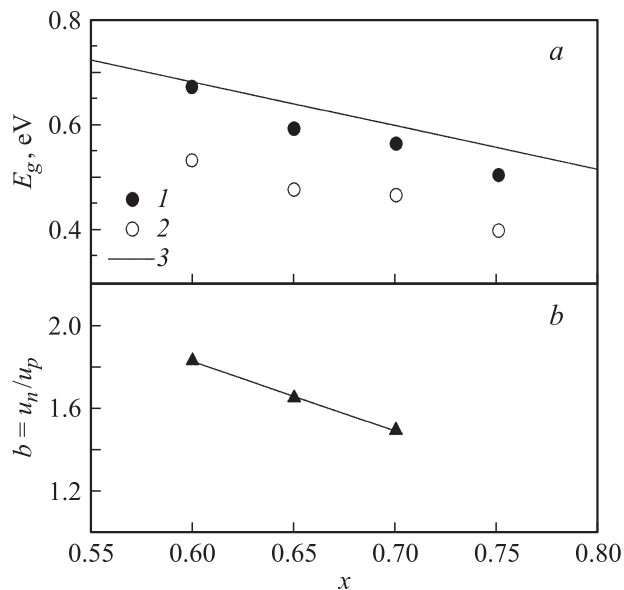


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны (а) и отношения подвижностей (б) от состава твердого раствора $Mg_2Si_xSn_{1-x}$. Пояснение обозначений 1–3 см. в тексте.

исследованных твердых растворов: термическая ширина запрещенной зоны E_g , эффективная масса m_p/m_0 и отношение подвижностей электронов и дырок $b = u_n/u_p$. Ширина запрещенной зоны определялась по наклону температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла в области собственной проводимости (рис. 5, а). На этом рисунке для точек 1 E_g получена из температурной зависимости коэффициента Холла, для точек 2 E_g получена из температурной зависимости электропроводности, прямая 3 соответствует линейному изменению расстояния между максимумом валентной зоны и минимумом подзоны проводимости тяжелых

электронов в твердых растворах Mg_2Si – Mg_2Sn . Видно хорошее согласие этой прямой с расчетом по данным коэффициента Холла.

Небольшое расхождение в значениях ширины запрещенной зоны, определенных из коэффициента Холла и электропроводности (порядка 0.1 eV), возможно, обусловлено сложным механизмом рассеяния, который не учитывался при расчете E_g по температурной зависимости электропроводности.

Для образцов с небольшой концентрацией носителей на температурной зависимости коэффициента Холла (рис. 3) можно наблюдать максимум в области собственной проводимости. По величине максимума оценивалось отношение подвижностей носителей заряда b с помощью

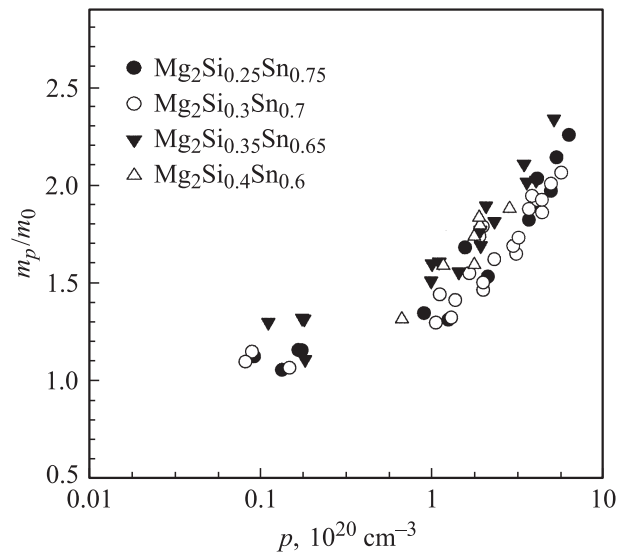


Рис. 6. Зависимость эффективной массы дырок от концентрации для твердых растворов $Mg_2Si_xSn_{1-x}$.

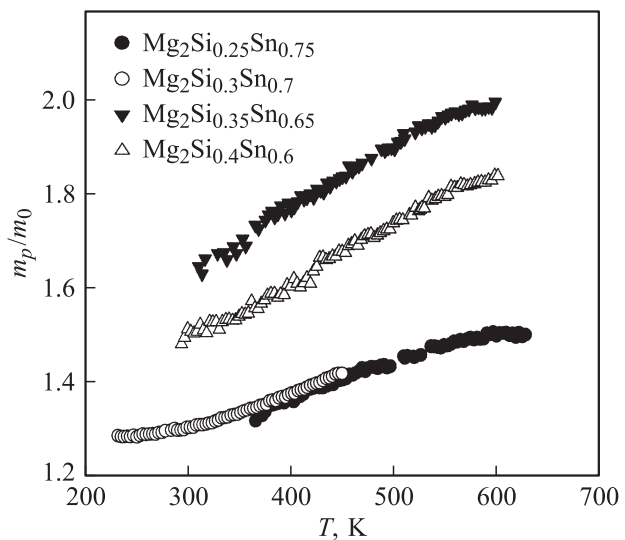


Рис. 7. Зависимость эффективной массы дырок от температуры для образцов различного состава с концентрацией дырок $p \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

формулы

$$R_{H_{\max}} = -R_{H_A} \frac{(b-1)^2}{4b},$$

где R_{H_A} — коэффициент Холла в области примесной проводимости, а $R_{H_{\max}}$ — его максимальное значение. Полученные значения отношения подвижностей приведены на рис. 5, b . С увеличением доли Mg_2Sn отношение подвижностей уменьшается.

Эффективная масса дырок в зависимости от температуры и концентрации носителей тока определялась из значений термоэдс и коэффициента Холла при $r = 0$ (r — показатель степени в зависимости длины свободного пробега от энергии ε : $l \sim \varepsilon^r$). Результаты такой оценки представлены на рис. 6 и 7.

Как в случае температурной, так и в случае концентрационной зависимости наблюдается сильный рост эффективной массы, что свидетельствует о сложной валентной зоне этих твердых растворов.

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

Список литературы

- [1] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Yu. Samunin, M.V. Vedernikov. Phys. Rev. B **74**, 045 207 (2006).
- [2] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva. Thermoelectrics handbook: macro to nano-structured materials. CRC Press, N.Y. (2005). Ch. 29.
- [3] В.К. Зайцев, Э.Н. Ткаленко, Е.Н. Никитин. ФТТ **11**, 2, 274 (1969).
- [4] В.К. Зайцев, Е.Н. Никитин, Э.Н. Ткаленко. ФТТ **11**, 12, 3584 (1969).
- [5] 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. ФТТ **48**, 8, 1402 (2006).
- [6] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, I.S. Eremin, E.A. Gurieva, A.T. Burkov, P.P. Konstantinov, M.V. Vedernikov, A.Yu. Samunin, G.N. Isachenko. Proc. of XXII Int. Conf. on thermoelectrics. IEEE (2004). P. 134.
- [7] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, G.N. Isachenko, I.S. Eremin, E.A. Gurieva, A.T. Burkov, P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin. Proc. of XXIV Int. Conf. on thermoelectrics. IEEE (2005). P. 110.
- [8] G.N. Isachenko, V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, M.V. Vedernikov. Proc. of XXVI Int. Conf. on thermoelectrics. IEEE (2008). P. 265.
- [9] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. ПТЭ **5**, 225 (1972).