

Термоэлектрические свойства твердого раствора $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$ p -типа проводимости

© Г.Н. Исаченко^{1,2}, А.Ю. Самунин¹, В.К. Зайцев¹, Е.А. Гуриева¹, П.П. Константинов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: g.isachenko@mail.ioffe.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 8 февраля 2017 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$, легированного Ga и Li. Получены образцы с концентрацией дырок до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Измерены температурные зависимости термоэдс, электропроводности и теплопроводности от комнатной температуры до 800 К. Наблюдается более высокая подвижность свободных носителей на образцах, легированных литием, чем в образцах с галлием. Максимальная безразмерная термоэлектрическая добротность на исследованных образцах составила 0.42 при 700 К.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44785.54

1. Введение

Исследование твердых растворов на основе силицида магния показали, что эти материалы n -типа проводимости обладают высокой термоэлектрической добротностью, особенно твердые растворы Mg_2Si-Mg_2Sn [1–3]. Для успешной разработки термоэлектрического модуля необходимо подобрать материал с противоположным типом проводимости, который помимо высокой эффективности должен хорошо согласовываться с материалом ветви n -типа, в противном случае конструкция модуля усложняется гибкими тепловыми и электрическими контактами для компенсации различных коэффициентов теплового расширения [4]. Использование термоэлектрического материала, различающегося только типом проводимости, значительно упрощает конструкцию термоэлектрического модуля и повышает его надежность. Результаты исследования термоэлектрических свойств твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ p -типа проводимости были опубликованы в работах [5–7]. В настоящей статье рассмотрены термоэлектрические свойства твердого раствора $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$.

Критерием эффективности термоэлектрического материала является термоэлектрическая добротность $Z = S^2\sigma/\kappa$ или чаще используемая безразмерная величина ZT , где S — термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность, T — температура. Параметр Z зависит от концентрации свободных носителей и достигает максимума при оптимальной концентрации $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом максимальное значение Z_{\max} определяется электронной структурой и зависит от эффективной массы плотности состояний (m^*), подвижности носителей (μ) и теплопроводности решетки (κ_{lat}) [8]:

$$Z_{\max} \sim \frac{(m^*)^{3/2}\mu}{\kappa_{\text{lat}}}.$$

Согласно этой формуле, чем выше подвижность носителей и их масса, и чем ниже решеточная теплопровод-

ность, тем выше будет максимальная термоэлектрическая добротность.

Германид магния как материал p -типа обладает определенным преимуществом по сравнению с силицидом магния, поскольку имеет большую подвижность дырок: 106 против $65 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в силициде магния [9]. Самая высокая подвижность дырок в группе соединений Mg_2B^{IV} у станида магния [$260 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$]. Однако в чистом виде соединения Mg_2B^{IV} имеют высокую теплопроводность, которая может быть снижена в 2–3 раза за счет образования твердого раствора. При этом теплопроводность будет тем ниже, чем больше разность масс атомов компонентов, составляющих твердые растворы [10]. Так, наибольшее снижение теплопроводности наблюдается в твердых растворах Mg_2Si-Mg_2Sn , а теплопроводность в системе Mg_2Ge-Mg_2Sn будет выше. В настоящей работе показано, насколько значительно различия в кинетических свойствах дырок и в теплопроводности сплавов $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$ и $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ влияют на их термоэлектрическую добротность.

Для получения высокой концентрации дырок в твердый раствор вводили примеси замещения первой группы (Li) вместо магния и третьей группы (Ga) вместо германия и олова. Такой подход позволяет оценить влияние положения примеси замещения на кинетические свойства. Расчеты энергетической зоны показывают, что зону проводимости формируют орбитали магния, а за вид валентной зоны отвечают атомы четвертой группы [11]. Таким образом, при замещении атомов магния атомами лития валентная зона остается незатронутой, что должно выгодно сказаться на кинетических свойствах основных носителей (дырок).

2. Эксперимент

Образцы синтезировали путем прямого сплавления составляющих компонентов в соответствии со стехио-

Свойства исследуемых образцов при $T = 300\text{ K}$

Состав образца	Концентрация p , 10^{20} cm^{-3}	Термоэдс S , мкВ/К	Электропроводность σ , См/см	Теплопроводность κ , $\text{Вт} \cdot \text{K}^{-1}\text{м}^{-1}$	Подвижность μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Номер кривой на рисунках
$\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	0.0055	-339.8	3	3.5	—	
$\text{Mg}_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.995}\text{Ga}_{0.005}$	1.16	116.7	595	3.8	38	1
$\text{Mg}_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.99}\text{Ga}_{0.01}$	2.01	87.5	880	4.0	27	2
$\text{Mg}_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.98}\text{Ga}_{0.02}$	3.21	72.12	1150	4.1	22	3
$(\text{Mg}_{0.995}\text{Li}_{0.005})_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	1.06	103.4	841	3.7	50	4
$(\text{Mg}_{0.99}\text{Li}_{0.01})_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	1.95	88.1	1130	4.1	36	5
$(\text{Mg}_{0.985}\text{Li}_{0.015})_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	2.39	81.8	1330	4.2	34	5

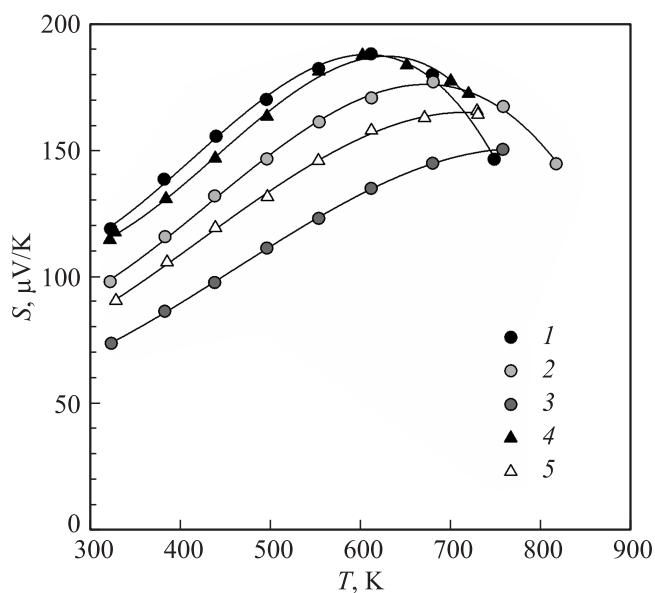


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоэдс образцов, легированных галлием (1–3) и литием (4, 5) (см. таблицу).

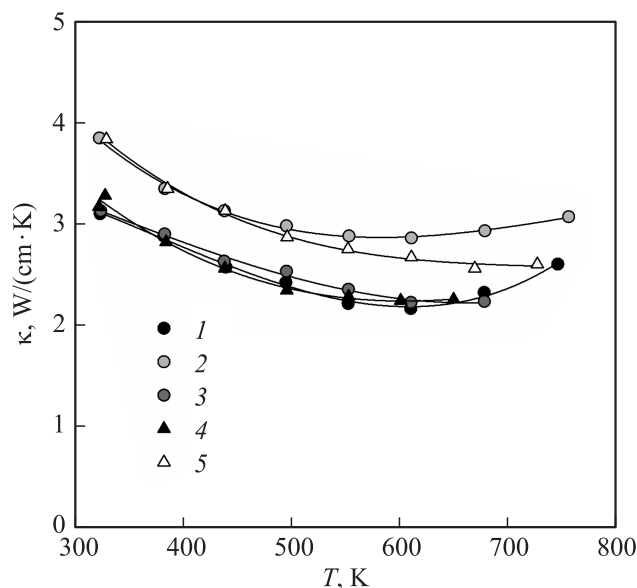


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности: обозначения см. в таблице.

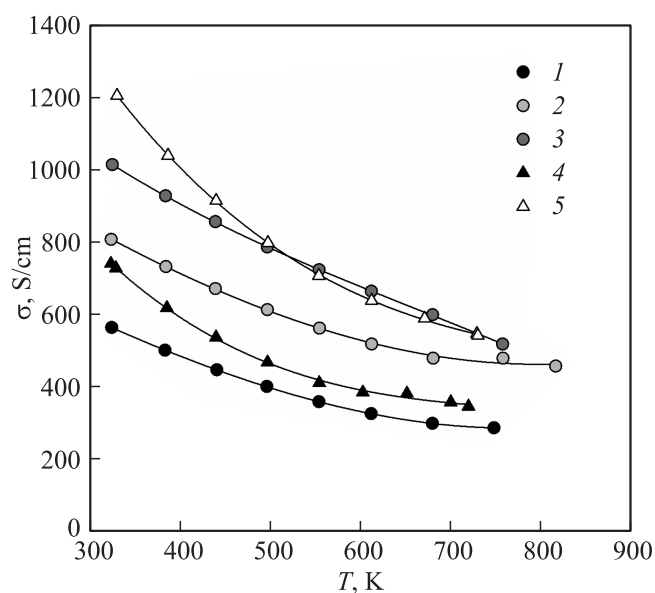


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности: обозначения см. в таблице.

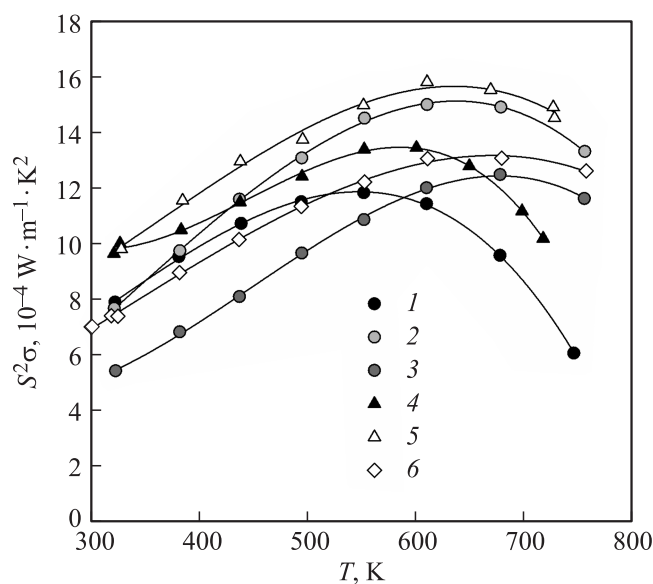


Рис. 4. Температурная зависимость параметра мощности образцов, легированных галлием (1–3) и литием (4, 5), и твердого раствора $\text{Mg}_{0.995}\text{Li}_{0.005})_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ (6) [7].

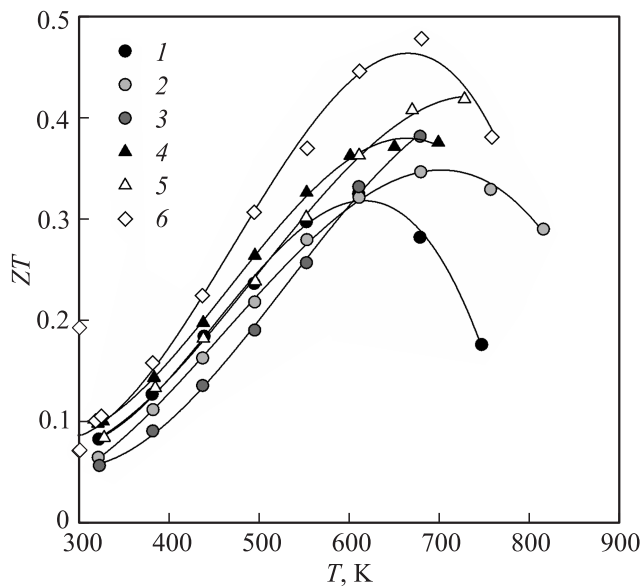


Рис. 5. Температурная зависимость безразмерной термоэлектрической добротности. Обозначения см. в подписи к рис. 4.

метрическими формулами $Mg_2(Ge_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Ga_x$ ($x = 0.005-0.02$) и $(Mg_{1-x}Li_x)_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$ ($x = 0.005-0.015$). Нагрев сплавляемых элементов осуществлялся высокочастотным электромагнитным полем до $1150^\circ C$ в атмосфере аргона в тигле из пиролитического нитрида бора. В результате получались слитки диаметром 25 мм и высотой 20 мм, которые отжигали в течение 300 ч при высокой температуре для гомогенизации состава. Из полученных слитков алмазным диском вырезались образы квадратного сечения размером $9 \times 9 \times 18$ мм.

В таблице приведены свойства образцов, измеренные при комнатной температуре. Подвижность рассчитывали по результатам измерения коэффициента Холла и электропроводности. Коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности в диапазоне 300–800 К измеряли одновременно на одном образце на установке, подробно описанной в работе [2]. Результаты измерений представлены на рис. 1–3.

3. Результаты и выводы

Как видно из таблицы все легированные образцы имеют дырочный тип проводимости. Концентрация дырок в образцах, легированных галлием, менялась от ~ 1 до $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а в образцах, легированных литием, достигала $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При комнатной температуре подвижность в образцах, легированных литием, на 25–30% выше, чем у образцов с той же концентрацией дырок, но легированных галлием.

С ростом температуры термоэдс на слабелегированном образце достигает 190 мкВ/К при температуре 600 К (рис. 1). При повышении концентрации носителей максимум термоэдс сдвигается в сторону высоких

температур, при этом максимальное значение термоэдс снижается, т. е. зависимости ведут себя согласно классической теории полупроводников.

На рис. 2 явно видно различие в поведении электропроводности с ростом температуры на образцах с различной легирующей примесью. Электропроводность образцов, легированных литием, снижается быстрее, что обусловлено более интенсивным рассеянием дырок. С ростом температуры механизм рассеяния на акустических фонах становится доминирующим, и влияние различных типов примеси на электропроводность исчезает. Таким образом, электрические свойства при высоких температурах не зависят от типа легирующей примеси.

Температурная зависимость теплопроводности представлена на рис. 3. Теплопроводность падает с ростом температуры до $2.1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ при 600 К, при более высоких температурах теплопроводность начинает расти из-за возрастающего вклада биполярной диффузии.

Преимущество высокой подвижности свободных носителей в твердом растворе $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$ видно на рис. 4, где построена температурная зависимость параметра мощности ($S^2\sigma$) и для сравнения приведены данные для твердого раствора $(Mg_{0.995}Li_{0.005})_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ с концентрацией свободных носителей $1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К (кривая 6 [7]). Кривые образцов твердого раствора $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$ лежат выше, чем $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$. В то же время теплопроводность твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn ниже, и это сказывается и на термоэлектрической добротности (рис. 5). Максимальное значение $ZT = 0.42$ при $T = 700 \text{ К}$ было получено на образце состава $(Mg_{0.985}Li_{0.015})_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$. На образцах легированных галлием значение ZT не превышало 0.4. Из-за более высокой теплопроводности ни одна из кривых не превышает термоэлектрическую добротность твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ (кривая 6).

4. Заключение

При легировании галлием и литием достигается оптимальная концентрация дырок. При этом термоэлектрические свойства от типа примеси зависят только при низких температурах. Термоэлектрическая добротность на исследованных образцах ~ 0.4 , что несколько ниже, чем у твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$. В твердых растворах Mg_2Ge-Mg_2Sn наблюдается выигрыш в параметре мощности, но более высокая теплопроводность нивелирует это преимущество. С точки зрения практического применения, равный по ZT твердый раствор $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$, содержащий дорогой германий, проигрывает по стоимости сплаву $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-42-01067). Авторы выражают благодарность 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**, 45207 (2006).
- [2] A. Khan, N. Vlachos, T. Kyratsi. *Scripta Mater.*, **69**, 606 (2013).
- [3] Q. Zhang, Y. Zheng, X. Su, K. Yin, X. Tang, C. Uher. *Scripta Mater.*, **96**, 1 (2015).
- [4] G. Skomedal, L. Holmgrenb, H. Middleton, I.S. Eremin, G.N. Isachenko, M. Jaegle, K. Tarantik, N. Vlachos, M. Manoli, Th. Kyratsi, D. Berthebaud, N.Y. Dao Truong, F. Gascoing. *Energ. Convers. Manag.*, **110**, 13 (2016).
- [5] Г.Н. Исаченко, В.К. Зайцев, М.И. Федоров, А.Т. Бурков, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, М.В. Ведерников. *ФТТ*, **51**, 1693 (2009).
- [6] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, G.N. Isachenko. *Sol. St. Phenomena*, **170**, 286 (2011).
- [7] G.N. Isachenko, A.Yu. Samunin, E.A. Gurieva, M.I. Fedorov, D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, M.D. Kamolova. *J. Electron. Mater.*, **45**, 1982 (2016).
- [8] R.P. Chasmar, R. Stratton. *J. Electron. and Control*, **7**, 52 (1959).
- [9] U. Winkler. *Helv. Phys. Acta*, **28**, 633 (1955).
- [10] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. *Proc. of XIX Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT 2000)* (Cardiff, UK, 2000) p. 17.
- [11] M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Yu. Samunin, V.K. Zaitsev, S. Sano, L. Rauscher. *Proc. VIII Eur. Workshop on thermoelectrics* (Krakow, Poland, 2004) p. 75.

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric properties of *p*-type $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ solid solution

G.N. Isachenko^{1,2}, A.Yu. Samunin¹, V.K. Zaitsev¹,
E.A. Gurieva¹, P.P. Konstantinov¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ solid solution doped with Ga and Li were studied. Hole concentration in the samples reaches up to $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Temperature dependence of thermopower, electrical and thermal conductivities from room temperature to 800 K were measured. Carrier mobility of lithium doped samples is higher than that in gallium doped samples. Maximum figure of merit reaches 0.42 at 700 K.