

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn, Pb$ )

Федоров М.И.<sup>1,2</sup>, Зайцев В.К.<sup>1</sup>, Исаченко Г.Н.<sup>1,2</sup>, Бочков Л.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Чистые соединения  $Mg_2X$  (где  $X = Si, Ge, Sn, Pb$ ) обладают неблагоприятным для термоэлектрической производительности свойством – высокой теплопроводностью. Численные значения коэффициента теплопроводности кристаллической решетки этих соединений находятся в пределах  $5 - 10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Понизить решеточную составляющую теплопроводности можно путем создания квазибинарных и квазитройных твердых растворов между соединениями. Возможность получения твердых растворов обеспечивается широкими областями взаимной растворимости соединений  $Mg_2X$ . Если системы квазибинарных твердых растворов  $Mg_2Si-Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  и  $Mg_2Ge-Mg_2Sn$  в той или иной степени исследовались ранее [1, 2, 3], то теплопроводность твердых растворов с  $Mg_2Pb$  и квазитройных твердых растворов ранее ни экспериментально, ни теоретически не исследовалась. В настоящей работе выполнена оценка влияния плюмбида магния и германида магния на теплопроводность твердых растворов между соединениями  $Mg_2X$ .

### Теплопроводность соединений $Mg_2X$

Соединения  $Mg_2X$  образуют широкие области взаимных твердых растворов, а  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  обладают полной взаимной растворимостью. Все эти соединения являются полупроводниками, за исключением, возможно,  $Mg_2Pb$ , образцы которого, приготовленные разными исследователями, проявляют как полупроводниковые, так и полуметаллические свойства. Расчеты электронной структуры не обладают достаточной точностью, чтобы доказать или опровергнуть полупроводниковую природу чистого  $Mg_2Pb$ . В работе [4] приведены данные оценок электронной структуры ряда твердых растворов соединений  $Mg_2X$ , которые не позволяют оценить полупроводниковую природу чистого  $Mg_2Pb$ .

Разные авторы дают близкие значения теплопроводности решетки ( $\kappa_l$ ) при комнатной температуре, и эту величину для всех соединений,

кроме  $Mg_2Pb$ , можно считать установленной достаточно надежно. Наименее исследованным из этих соединений является  $Mg_2Pb$ , который легко реагирует с атмосферной влагой и, если не принять специальных мер предосторожности, разрушается на воздухе очень быстро. Исследованию теплопроводности  $Mg_2Pb$  посвящена до настоящего времени только одна работа [5].

Электропроводность образцов, исследованных в этой работе, проявляет металлический характер, что соответствует предположению о полуметаллической природе  $Mg_2Pb$ , высказанному в [6] на основе расчета поверхности Ферми этого соединения. Поэтому одним из основных вопросов нашей работы является оценка теплопроводности решетки  $Mg_2Pb$ , поскольку этот параметр необходим при расчете теплопроводности твердых растворов. Теплопроводность решетки  $Mg_2Pb$ , полученная вычитанием из общей теплопроводности электронного вклада, рассчитанного по закону Видемана-Франца-Лоренца, вероятно, завышена, так как затруднительно оценить вклад биполярной диффузии. Авторы работы [5] приводят два варианта учета биполярной диффузии для различных механизмов рассеяния носителей тока – рассеяния акустическими фононами и ионизованными примесями. Можно считать наиболее достоверной оценку биполярной диффузии, при рассеянии носителей тока акустическими фононами. В этом случае значение теплопроводности решетки  $Mg_2Pb$  при комнатной температуре может быть оценено, как  $8.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

### Теплопроводность квазибинарных твердых растворов на основе соединений $Mg_2X$

Зайцев и др. [1] для расчета теплопроводности твердых растворов вида  $A_xB_{1-x}C$  применяли формулы

$$\frac{\kappa_l}{\kappa_0} = \frac{1}{1 + 5/9\alpha} \left\{ \frac{1}{y} \arctg y + \frac{\left[ 1 - \frac{1}{y} \arctg y \right]^2}{\left[ \frac{1+\alpha}{\alpha} \right] \frac{y^4}{5} - \frac{y^2}{3} + 1 - \frac{1}{y} \arctg y} \right\}; \quad (1)$$

$$y = \frac{1}{(1 + 5/9\alpha)^{1/2}} \left\{ \frac{\pi \kappa_u \Theta_D \bar{M} x (1-x)}{2 \bar{v}^2 \rho \hbar} \left[ \frac{(M_a - M_b)^2}{\bar{M}^2} + \epsilon \left( \frac{\Delta \delta}{\delta} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (2)$$

где  $\kappa_l$  – коэффициент теплопроводности кристаллической решетки с точечными дефектами;  $\kappa_0$  – коэффициент теплопроводности в отсутствие точечных дефектов;  $\kappa_u$  – коэффициент теплопроводности в отсутствие рассеяния на дефектах (для чистых соединений можно считать, что  $\kappa_l = \kappa_u$ );

$\alpha$  – отношение интенсивностей нормальных процессов и процессов переброса (при  $\alpha = 0$   $\kappa_0 = \kappa_u$ );  $\bar{M}$  – средняя масса атомов,  $\bar{M} = M_c + xM_a + (1-x)M_b$ ;  $\Theta_D$  – температура Дебая;  $\bar{v}$  – средняя скорость звука;  $\rho$  – плотность;  $\delta$  – кубический корень из среднего объема, занимаемого одним атомом (молекулой) в решетке твердого раствора. Параметр  $\epsilon$  согласно [8], в общем случае является подгоночным параметром. В данном случае он принимается  $\epsilon = 23$ .

Для твердых растворов  $Mg_2Si-Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  и  $Mg_2Ge-Mg_2Sn$  было получено хорошее согласие расчета с экспериментом при значении  $\alpha = 0.04$ . Это же значение было применено нами для систем  $Mg_2Si-Mg_2Pb$ ,  $Mg_2Pb-Mg_2Sn$  и  $Mg_2Ge-Mg_2Pb$ . На рис.1 приведены результаты расчета теплопроводности решетки твердых растворов  $Mg_2Pb_{1-x}Sn_x$ . Расчеты выполнялись для трех значений коэффициента теплопроводности решетки  $Mg_2Pb$ : 5, 8.5 и 10  $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$ .

На рис.2 приведены результаты аналогичных расчетов для системы  $Mg_2Pb_{1-x}Si_x$ , где вклады как изотопического, так и деформационного рассеяния наибольшие.

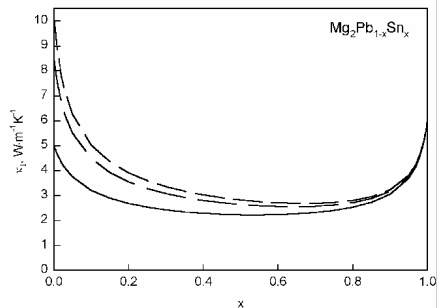


Рис.1 Теплопроводность решетки твердых растворов  $Mg_2Pb_{1-x}Sn_x$  при комнатной температуре

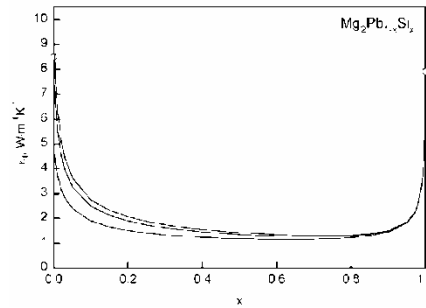


Рис.2 Теплопроводность решетки твердых растворов  $Mg_2Pb_{1-x}Si_x$  при комнатной температуре

Как видно из рисунков, образование твердых растворов может привести к существенному уменьшению теплопроводности кристаллической решетки, особенно в твердых растворах  $Mg_2Pb_{1-x}Si_x$ . Следует отметить, что наибольшее снижение теплопроводности происходит при введении до 20 ат.% второго компонента, что весьма благоприятно как с точки зрения возможности образования твердого раствора, так и с точки зрения получения максимальной термоэлектрической эффективности, так как подвижность носителей тока при введении большого количества второго компонента обычно уменьшается более плавно.

## Теплопроводность квазитройных твердых растворов на основе соединений $Mg_2X$ .

Следуя [7, 8, 9, 10] введем времена релаксации фононов:

$$1/\tau_i = A'\omega^4$$

где  $\tau_i$  – время релаксации рассеяния на дефектах

$$1/\tau_u = B\omega^2$$

где  $\tau_u$  – время релаксации процессов переброса.

Согласно Клеменсу [10]

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right)^2 = \frac{k}{2\pi^2\bar{v}\kappa_u\omega_D A'} \quad (3)$$

где  $\omega_0^2 = B/A'$   $\omega_0$  – это частота, при которой времена релаксации процессов переброса и рассеяния на дефектах равны;  $\omega_D$  – частота, соответствующая температуре Дебая  $\Theta_D$ .

Согласно [10], с учетом вклада упругих сил

$$A' = \frac{1}{4\pi\bar{v}^3 N} \sum_i x_i \left[ \frac{(M_i - \bar{M})^2}{\bar{M}} + \epsilon \left( \frac{\delta_i - \delta}{\delta} \right)^2 \right] \quad (4)$$

В случае квазитройных растворов  $Mg_2A_xB_yC_{1-x-y}$  получаем

$$4\pi\bar{v}^3 N A' = \frac{1}{\bar{M}^2} \left[ x(\bar{M}_a - \bar{M})^2 + y(\bar{M}_b - \bar{M})^2 + (1-x-y)(\bar{M}_c - \bar{M})^2 \right] + \frac{\epsilon}{\delta^2} \left[ x(\delta_a - \delta)^2 + y(\delta_b - \delta)^2 + (1-x-y)(\delta_c - \delta)^2 \right] \quad (5)$$

$$\bar{M} = 2M_{Mg} + xM_a + yM_b + (1-x-y)M_c$$

$$\bar{M}_i = 2M_{Mg} + M_i \quad (6)$$

Следует отметить, что формулы справедливы для случая полной взаимной растворимости, а также когда в области существования твердых растворов справедливо правило Вегарда:  $\delta = \sum_i x_i \delta_i$ .

Комбинируя выражение

$$y = \frac{\omega_D/\omega_0}{(1 + 5/9\alpha)^{1/2}} \quad (8)$$

с формулами (3) и (5) получим

$$y^2 = \frac{\pi\kappa_u\Theta_D\bar{M}}{2\left(1 + \frac{5}{9\alpha}\right)\bar{v}^2\rho\hbar} \left\{ \frac{1}{\bar{M}^2} \left[ x(\bar{M}_a - \bar{M})^2 + y(\bar{M}_b - \bar{M})^2 + (1-x-y)(\bar{M}_c - \bar{M})^2 \right] + \frac{\epsilon}{\delta^2} \left[ x(\delta_a - \delta)^2 + y(\delta_b - \delta)^2 + (1-x-y)(\delta_c - \delta)^2 \right] \right\} \quad (9)$$

Параметры сплава, также как и в случае бинарных сплавов, определяются линейной интерполяцией.

Используя параметры, полученные из вычислений теплопроводности измеренных твердых растворов, мы можем делать вычисления для не существующих пока твердых растворов. Как было видно из рис. 2, твердые растворы между  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Pb$  могут дать очень большое уменьшение теплопроводности, но вряд ли большое количество  $Mg_2Pb$  может быть растворено в  $Mg_2Si$ . Обычно растворимость компонента выше в твердом растворе, чем в чистом соединении. Поэтому, вероятно, квазитройные твердые растворы являются более реальным способом увеличения термоэлектрической эффективности материалов на основе соединений  $Mg_2X$ . На рис. 3 показаны результаты наших вычислений для квазитройных твердых растворов  $Mg_2Si_{1-x-y}Sn_xPb_y$ . Из рисунка видно, что уже небольшое количество введенного свинца позволяет значительно снизить теплопроводность твердого раствора.

Учитывая, что введение свинца скорее всего приведет к ухудшению эксплуатационных свойств материала, представляется весьма интересным рассмотреть вопрос об изменении теплопроводности кристаллической решетки в твердых растворах  $Mg_2Sn_{1-x-y}Si_xGe_y$ . Введение германия не приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала. Расчет, проведенный для трехкомпонентного твердого раствора, позволил оценить теплопроводность кристаллической решетки твердого раствора  $Mg_2Sn_{1-x-y}Si_xGe_y$  при комнатной температуре (рис. 4).

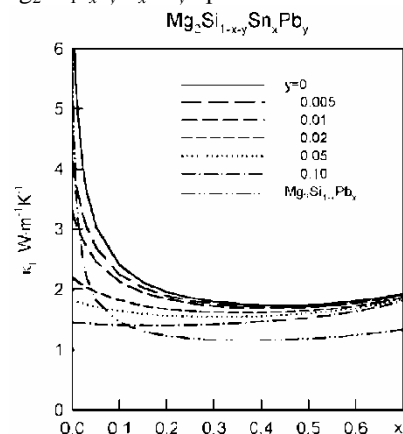


Рис.3: Теплопроводность кристаллической решетки твердых растворов  $Mg_2Si_{1-x-y}Sn_xPb_y$  и  $Mg_2Si_{1-x}Pb_x$  при комнатной температуре

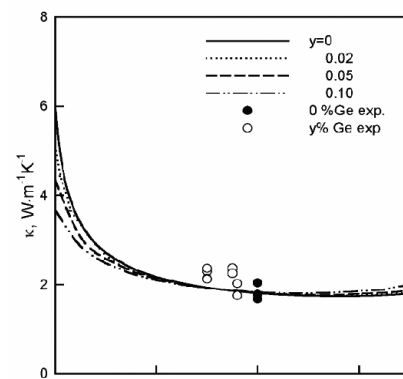


Рис.4: Теплопроводность кристаллической решетки твердых растворов  $Mg_2Sn_{1-x-y}Si_xGe_y$  при комнатной температуре. Сплошные кривые – расчет, символы – эксперимент

Как видно из рисунка, в области составов  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  введение германия практически не сказывается на теплопроводности кристаллической решетки. Тем не менее, не исключено, что при этом Ge действует на подвижность носителей тока в качестве восстановителя.

**Заключение.** Создание твердых растворов соединений  $Mg_2X$  с участием  $Mg_2Pb$  может привести к заметному увеличению термоэлектрической эффективности этих материалов за счет снижения теплопроводности кристаллической решетки. Введение с этой целью  $Mg_2Ge$  в твердые растворы  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$  приводит к незначительному уменьшению теплопроводности решетки в твердых растворах, богатых оловом. В области твердых растворов с приблизительно равным содержанием Si и Sn введение германия не влияет на теплопроводность решетки, а в области твердых растворов богатых кремнием замещение олова германием приводит к увеличению теплопроводности решетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В.К., Ткаленко Э.Н., Никитин Е.Н. ФТТ 1969, Т.11, В.2, сс.274-279.
2. Labotz R.J., Mason D.R., O'Kane D.F. The thermoelectric properties of mixed crystals  $Mg_2Ge_xSi_{1-x}$ . J. Electrochem. Soc. 1963, v.110, N2, pp.127-134.
3. Labotz R.J., Mason D.R. The Thermal Conductivities of  $Mg_2Si$  and  $Mg_2Ge$ . J. Electrochem. Soc. 1963, v.110, N2, pp.120-126.
4. I. H. Jung and J. Kim, Thermodynamic modeling of the Mg-Ge-Si, Mg-Ge-Sn, Mg-Pb-Si and Mg-Pb-Sn systems. J. Alloys and Compounds, 2010, v.494, p.137-147.
5. Martin J.J., Shanks H.R. Thermal conductivity of magnesium plumbide. J. Appl. Phys. 1974, v.45, N6, pp.2428-2431.
6. Stringer G.A., Higgins R.J. Fermi surface of  $Mg_2Pb$ . Phys. Rev. B, 1971, v.3, N2, pp.506-515.
7. Callaway J., Baeyer H.C. Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity Phys. Rev. 1960, v.120, N.4, p.1149-54
8. Abeles B. Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperature. Phys. Rev. 1963, v.131, N5, pp.1906-1911.
9. Parrot J.E. The high temperature thermal conductivity of semiconductor alloy. Proc. Phys. Soc. (London) 1963, v.81, pp.726-735.
10. Klemens P.G. Thermal resistance due to point defects at high temperature. Phys. Rev. 1960, v.119, N2, pp.507-509.