

На правах рукописи

ИСАЧЕНКО Григорий Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ P-ТИПА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

01.04.10 - физика полупроводников.

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук «Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Ведерников Марат Викторович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,

профессор

Булат Лев Петрович, СПбГУНиПТ

доктор физико-математических наук,

профессор

Грабов, Владимир Минович, РГПУ им.А.И. Герцена

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Защита состоится 10 декабря 2009 г. в 11.30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН

Автореферат разослан " 9 " ноября 2009г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор физико-математических наук,

профессор



Сорокин Л.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Прочное место в научном мире занимают поиск, разработка и увеличение эффективности альтернативных источников энергии. Если среди мощных источников энергии, в основе которых лежит преобразование механической энергии в электрическую за счет электромагнитной индукции, конкуренции нет, то в области малой и средней энергетики возможно использование прямых методов преобразования различных видов энергии (химической, тепловой, световой и др.) в электрическую.

В последнее время все больше внимания уделяется термоэлектрическим преобразователям энергии. Эффективность таких преобразователей напрямую зависит от материалов, из которых они изготовлены, а количественная оценка называется термоэлектрической эффективностью (Z) или чаще используют произведение (ZT), которое называют безразмерной термоэлектрической эффективностью. Сегодня на практике применяются объемные материалы с безразмерной термоэлектрической эффективностью вблизи единицы. Так же немаловажную роль при промышленном производстве будут иметь такие параметры как стоимость (материал и технология) и экологическая безопасность (не требуют дополнительных мер защиты и специальной утилизации).

Всем вышеперечисленным требованиям удовлетворяют соединения Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$). Зайцевым и др. [1] был разработан высокоэффективный термоэлектрический материал n -типа на основе твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn с $ZT \sim 1.2$. Вслед за публикацией данной работы интерес к этим материалам проявили и другие исследователи [2, 3], которые подтвердили первые результаты.

До настоящего времени еще не разработан эффективный материал p -типа на основе соединения магния с элементами четвертой группы, что ограничивает применение этих материалов на практике.

Таким образом, **целями настоящей работы** является исследование термоэлектрических свойств твердых растворов p -типа на основе соединений Mg_2X , анализ зонной структуры и параметров, влияющих на термоэлектрическую эффективность. Необходимо также оценить возможность их модификации для увеличения термоэлектрической эффективности.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели

- Анализ существующих данных о свойствах соединений Mg_2X и их твердых растворов, их зонной структуре и кинетических коэффициентах. Определение наиболее важных параметров, на

которые можно воздействовать изменением состава твердого раствора или количеством и видом легирующей примеси.

- Поиск и исследование легирующих примесей для получения р-типа проводимости. Определение предельной растворимости различных легирующих элементов. Исследование их влияния на теплопроводность кристаллической решетки и кинетические свойства дырок.
- Оптимизация состава твердого раствора для получения эффективного термоэлектрического материала р-типа.

Для решения поставленных задач нужно:

- синтезировать твердые растворы р-типа проводимости наиболее перспективных составов, используя в качестве легирующих примесей элементы первой и третьей группы;
- измерить термоэлектрические параметры (коэффициент термоэдс, электропроводность и теплопроводность) и коэффициента Холла в температурном диапазоне от 80 до 800 К;
- на основе этих электрических измерений определить ряд параметров зоной структуры (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей тока, отношение подвижностей электронов и дырок, эффективную массу плотности состояний);
- модификацией состава оптимизировать свойства материала для повышения термоэлектрической эффективности.

Научная новизна. На протяжении полувекковой истории исследовании этих твердых растворов практически никто не рассматривал возможность создания термоэлектрического материала р-типа на их основе. Впервые были получены и исследованы сильно легированные твердые растворы р-типа как термоэлектрический материал. В настоящей работе впервые были получены и исследованы твердые растворы р-типа, определены их параметры и особенности зонной структуры. Определены зависимости эффективной массы от температуры и концентрации носителей тока. Определена зависимость отношения подвижности электронов к подвижности дырок от состава твердого раствора.

Практическая ценность. Основным направлением исследования термоэлектрических материалов является увеличение их эффективности. Однако существует ряд задач получения электроэнергии, когда стоимость топлива является несущественной. Такими задачами являются, например, питание цепей управления различного рода отопителей, ис-

пользование отходов тепла отходящих газов двигателей внутреннего сгорания и т.п. При создании термоэлектрического генератора (ТЭГ), направленных на решение подобных задач, основной проблемой становится не только повышение эффективности используемых материалов, но и снижение стоимости и материалоемкости ТЭГ. Компоненты исследуемых материалов широко распространены на земле, легко доступны и недороги.

Существенным вопросом также является экологическая безопасность применяемых материалов. В отличие от большинства применяемых в настоящее время термоэлектриков, исследуемые материалы не содержат токсичных компонентов и не представляют опасности для окружающей среды, как при эксплуатации, так и при утилизации. В результате работы разработан эффективный термоэлектрический материал р-типа экологически безопасный, дешевый не содержащий дефицитных и токсичных компонентов. Создание такого материала открывает путь для широкого применения ТЭГов на основе Mg_2X , в том числе и для утилизации отходов тепла.

Положения выносимые на защиту.

Энергетический спектр дырок в соединениях Mg_2Si - Mg_2Ge - Mg_2Sn и их твердых растворах обусловлен сложной структурой валентной зоны приводящей к повышению плотности состояний носителей тока в интервале температур 300-600К.

В системе твердых растворов Mg_2Si - Mg_2Ge - Mg_2Sn существуют твердые растворы, на основе которых можно создать термоэлектрический материал р-типа.

Апробация работы Основные результаты работы докладывались

1. XXII, XXIV, XXVI, XXVIII Международных конференциях по термоэлектрикам.
2. VI Европейской конференции по термоэлектричеству.
3. IX Межгосударственном семинаре по термоэлектрикам и их применению.
4. Семинарах лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН

Публикации. Перечень публикаций, отражающий основное содержание диссертации, содержит 2 статьи в журналах и 4 работы из материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 132 стр., содержит 41 рис. и 7 таблицы. Список литературы содержит 76 ссылок.

Содержание работы

Во **введении** обосновываются актуальность темы, и рассматривается научная новизна полученных результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** (обзор литературы) показано современное состояние исследования материалов на основе твердых растворов на основе соединений Mg_2X (где $X=Si, Sn, Ge$).

Все вышеуказанные соединения магния кристаллизуется в структуре CaF_2 (флюорит), причем магний занимает анионные места F^- , а кремний, германий или олово занимает катионные места Ca^{++} , а поэтому эту структуру часто называют структурой антифлюорита

Определение основных параметров этих соединений было проделано в достаточно большом количестве работ. Были рассчитаны ширина запрещенной зоны, и ее температурный коэффициент, подвижности и электронов и дырок, значения эффективной массы плотности состояний при комнатной температуре. Теплопроводность кристаллической решетки определена в интервале температур 300-600К. Наиболее важные параметры этих соединений приведены в таблице.

Предыдущими исследованиями установлена общая схема зонной структуры этих соединений, которая представлена на рис.1

Сравнивая параметры зонной структуры, приведенные в таблице, можно отметить, что соединение Mg_2Sn лучше всего подходит для получения термоэлектрического материала р-типа. Это соединение по сравнению с другими выделяется более высокой подвижностью дырок, их большой эффективной массой и наименьшим отношением подвижности электронов к подвижности дырок. Все эти факторы могут привести к более высоким значениям параметра мощности материала р-типа по сравнению с другими соединениями.

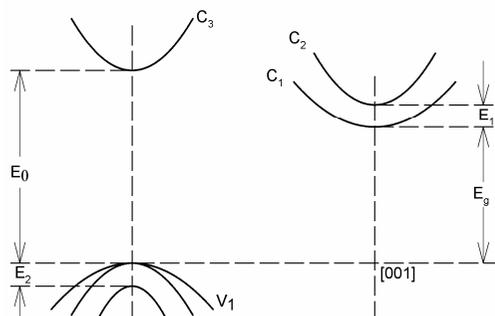


Рис. 1. Схема зонной структуры соединения Mg_2X .

Таблица

Свойства соединений Mg_2X [5]

Соединение	Ед. изм.	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn
$T_{пл.}$	К	1375	1388	1051
Период решетки	Å	6.338	6.3849	6.765
Плотность	г см ⁻³	1.88	3.08	3.59
$\kappa_{реш.}$	Вт·м ⁻¹ К ⁻¹	7.98	6.36	6.06
u_n , при 300К	см ² В ⁻¹ с ⁻¹	370	580	210
u_p , при 300К	см ² В ⁻¹ с ⁻¹	65	110	150
E_g (0 К)	эВ	0.77	0.74	0.35
m_n/m_0		0.50	0.18	1.2
m_p/m_0		0.9	0.31	1.3

Применение в качестве термоэлектрического материала этого соединения в чистом виде не эффективно, в первую очередь из-за высокой теплопроводности. Так же самая малая среди рассматриваемых соединений ширина запрещенной зоны сильно ограничивает рабочий диапазон температур чистого соединения.

В [4] показано, что наибольшее снижение теплопроводности наблюдается при образовании твердых растворов Mg_2Si — Mg_2Sn , а так же заметное снижение теплопроводности имеет место в твердых растворах Mg_2Ge — Mg_2Sn . Значительное снижение теплопроводности достигается в этих твердых растворах уже при введении 20% другого компонента.

Наличие в зоне проводимости двух подзон образованных разными состояниями, приводит к тому, что ширина запрещенной зоны растет нелинейно с уменьшением доли Mg_2Sn . Объясняется это тем, что нижняя подзона (рис. 1) у Mg_2Sn образована состояниями Mg, в то время как в Mg_2Si/Mg_2Ge - состояниями Si/Ge. При этом отметим, что наибольший рост ширины запрещенной зоны наблюдается в твердых растворах с большей долей содержания Mg_2Sn . При увеличении содержания Mg_2Si/Mg_2Ge рост сильно замедляется.

Основываясь на всех этих факторах, была сужена область поиска твердых растворов пригодных для получения термоэлектрических материалов p-типа. В таком твердом растворе доля Mg_2Sn не должна быть более 80%, чтобы обеспечить достаточно низкий уровень теплопроводности кристаллической решетки. Увеличение доли Mg_2Sn приведет к уменьшению ширины запрещенной зоны. При этом содержание Mg_2Sn

для обеспечения максимального вклада дырок в электропроводность должно быть не менее 50%. Этим требованиям удовлетворяют четыре состава твердых растворов, на которых проведены исследования, - $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$, и $Mg_2Ge_{0.3}Sn_{0.7}$.

Глава 2 посвящена описанию технологии синтеза твердых растворов и способов их легирования, а так же методики измерения электрических параметров и теплопроводности.

Фазовая диаграмма систем Mg_2Si — Mg_2Sn характеризуется наличием перитектической реакции и широкими областями твердых растворов прилегающих к крайним компонентам. Такая специфика диаграммы состояния приводит к возникновению ряда ликваций. Во-первых, большая разница в удельных весах компонентов вызывает ликвацию по удельному весу при прямом сплавлении. В настоящей работе эта проблема была решена за счет применения высокочастотного нагрева, приводящего к интенсивному перемешиванию расплава. Две другие ликвации обусловлены большой разницей температуры ликвидуса и солидуса и высокой кристаллизационной способностью этих твердых растворов. В настоящей работе для выравнивания состава при внутризеренной и межзеренной ликвациях, связанных с этой особенностью, применялся длительный гомогенизирующий отжиг.

Получить твердые растворы р-типа возможно замещением атомов либо катионной, либо анионной подрешетки атомами меньшей валентности, т.е. замещением атомов Mg на элементы первой группы или атомов четвертой группы на элементы третьей группы. В процессе разработки технологии синтеза образцов были использованы следующие элементы I-й группы: Li, Na, Ag, Cu и III-й группы: B, Al, In и Ga. Каждый из этих элементов проявлялся по-разному в твердых растворах.

В результате эмпирически было установлено, что Li и Ga лучше всех из исследуемых примесей растворяются в этих твердых растворах. Более высокая растворимость галлия позволила получить образцы твердых растворов с концентрацией дырок вплоть до $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом вплоть до концентрации дырок $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдался линейный рост на зависимости концентрации дырок от количества легирующей примеси.

Установлено, что предел растворимости лития несколько ниже, чем у галлия, но достаточный, чтобы получить образцы с концентрацией дырок порядка $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Измерение термоэдс и электропроводности при комнатной температуре выполнялось по общепринятой методике на постоянном токе, точность измерения 2-3%. В процессе работы были автоматизированы

установки для измерений этих параметров с целью повышения точности измерений. Это позволило, во-первых, сократить время измерения, а во-вторых, провести одно и то же измерение на одном и том же образце несколько раз. В дальнейшем свойство образца описывалось усредненным значением.

Измерение теплопроводности при комнатной температуре проводилось сравнительным методом. Измерения температурных зависимостей теплопроводности, электропроводности и термоэдс проводились абсолютным методом в стационарном режиме на установке, сконструированной А.В.Петровым [6]. Ошибка в определении теплопроводности не превышает 6-10%, а в определении термоэдс и электропроводности – 3-4%.

Измерение коэффициента Холла проводилось по методике, описанной в работе [7]. Установка для измерения постоянной Холла основывается на методе, в котором используется переменное электрическое и магнитное поле, что обеспечивает хорошую чувствительность системы и позволяет избежать помех связанных с постоянным сигналом. Точность измерений R не хуже 3%. Температурный диапазон измерений - от температуры жидкого азота до 1000К.

В **главе 3** приведены результаты измерений термоэдс, электропроводности, коэффициента Холла и теплопроводности при комнатной температуре. Показаны зависимости этих параметров от состава твердого раствора и температуры. По величине коэффициента Холла определялась концентрация свободных носителей, а по знаку - их тип.

Зависимость всех измеренных параметров подчиняется классической теории полупроводников. С ростом концентрации дырок наблюдается увеличение электропроводности и снижение термоэдс. Температурные зависимости коэффициента Холла и электропроводности использовались для расчета ширины запрещенной зоны. Температурные зависимости коэффициента Холла, где происходит смена знака, и коэффициента термоэдс в области собственной проводимости использовались для определения отношения подвижностей.

В работе исследовались параметры твердых растворов прямо или косвенно влияющих на термоэлектрическую эффективность. Можно выделить пять таких параметров. Первые три параметра: термоэдс (α), электропроводность (σ) и теплопроводность (κ), определяют значение термоэлектрической эффективности.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$$

Все эти параметры зависят в свою очередь от подвижности носителей (u) и их эффективной массы плотности состояний (m_d). Таким

образом, Z можно представить в виде зависимости $Z \sim \frac{um_d^{3/2}}{\kappa_{lat}}$, где κ_{lat} –

теплопроводность решетки.

Еще два параметра (ширина запрещенной зоны и отношение подвижностей электронов и дырок) определяют температурный диапазон работы термоэлектрического материала, т.е. температуру максимума Z . Все эти параметры рассчитывались в **главе 4** из результатов электрических измерений.

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась из температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности. Расчет зависимости от состава ширины запрещенной зоны, определенной из коэффициента Холла, хорошо согласуется с моделью поведения E_g , определяемого инверсией подзон зоны проводимости. Расчет ширины запрещенной зоны из температурной зависимости при условии, что рассеяние происходит на акустических фононах, дает несколько заниженные результаты. Это свидетельствует о том, что в данных твердых растворах в рассеяние носителей вносят существенный вклад и другие механизмы рассеяния.

Увеличить ширину запрещенной зоны, помимо сдвига твердых растворов к более широкозонным соединениям Mg_2Si/Mg_2Ge , можно за счет образования более сложного твердого раствора с другими широкозонными соединениями, например Ca_2Sn или Ca_2Si . Рассчитанная из температурных изменений ширина запрещенной зоны твердого раствора $Mg_{1.9}Ca_{0.1}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ оказалась неизменной в пределах погрешности измерений по сравнению с твердым раствором без кальция. Введение кадмия в твердый раствор увеличило ширину запрещенной зоны примерно на 0.1 эВ.

Отношение подвижности электронов к подвижности дырок определялась из температурных зависимостей коэффициента Холла на образцах с малой концентрацией дырок согласно формуле:

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

где $R_{H \max}$ - величина максимума в области собственной проводимости, а R_{HA} значением коэффициента Холла в области примесной проводимости, $b = u_n/u_p$ – искомое отношение подвижностей. Снижение отношения подвижностей с увеличением доли Mg_2Sn , наблюдается как в системе

Mg_2Si-Mg_2Sn , так и в системе Mg_2Ge-Mg_2Sn . Расчет, проведенный для Mg_2Si-Mg_2Sn по температурным зависимостям термоэдс в области собственной проводимости, показал, что отношение подвижности электронов к подвижности дырок не зависит от состава вблизи Mg_2Sn .

Введение дополнительных примесей в подрешетку магния так же должно оказать влияние на подвижность электронов и, следовательно, сказаться на отношении подвижностей. Введение кальция приводит к незначительному снижению отношения подвижностей. Добавка кадмия снижает b с 1.5 до 1.3.

Подвижность дырок в твердых растворах $Mg_2B_{1-x}Sn_x$ растет с увеличением доли Mg_2Sn (рис.2). Подвижность дырок в твердых растворах $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$ выше, чем в $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Подвижность снижается с ростом концентрации легирующей примеси, за счет увеличений рассеивающих центров. Исследование влияния различных видов примеси показало, что подвижность в твердых растворах легированных литием в полтора раза больше, чем в образцах легированных галлием. Такое поведение объясняется местоположением легирующей примеси. Галлий встраивается в

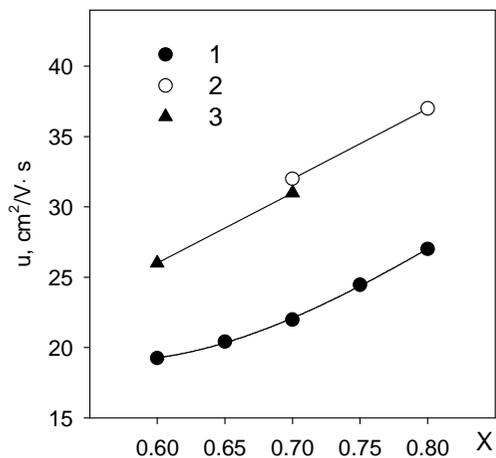


Рис.2 Подвижность дырок в твердых растворах $Mg_2B_{1-x}Sn_x$ ($B=Si,Ge$) при их концентрации $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$:

- 1- $Mg_2Si_{1-x}Sn_x<Ga>$
- 2- $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$
- 3- $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x<Ga>$

подрешетку четвертой группы атомов, которые формируют дырочные состояния, в то время как при замещении магния элементами первой группы деформируется катионная подрешетка, формирующая электронные состояния.

Эффективная масса плотности состояний рассчитывалась из значений коэффициента Холла и термоэдс при условии, что основное рассеяние происходит на акустических фононах. Эффективная масса растет с ростом, как концентрации, так и температуры. Учитывая большую величину прямого зазора между валентной зоной и зоной проводимости можно

предположить, что такое поведение эффективной массы связано со сложным строением валентной зоны. Значение эффективной массы плотности состояний при высоких концентрациях дырок слабо зависит от состава твердого раствора и вида легирующей примеси.

Основное содержание главы 5 посвящено результатам исследования теплопроводности твердых растворов $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$ и $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

Показано, что как температурные зависимости решеточной теплопроводности, так и ее зависимость от концентрации твердого раствора хорошо описываются теорией Клеменса [8]. Теплосоппротивление этих твердых растворов прямо пропорционально квадратному корню температуры.

Дополнительное снижение теплопроводности возможно за счет усложнения состава твердого раствора. Введение 5% германия в твердый раствор Mg_2Si - Mg_2Sn , в полном соответствии с теоретическими расчетами, не приводит к снижению теплопроводности. Совсем другая ситуация реализуется при замещении атомов катионной части подрешетки. Показано, что введение 5% кальция приводит к снижению теплопроводности на 10%. Эффект вероятно связан с большой разницей в массах атомов магния и кальция. Большой размер атомов кальция так же может приводить к возникновению дефектов решетки интенсивно рассеивающих фононы. Еще больший эффект снижения теплопроводности наблюдается при замещении атомов магния на атомы кадмия. Введение 2% Cd приводит к снижению теплопроводности решетки на 20%. Использование эффекта сильного снижения теплопроводности может служить основой для разработки материалов нового типа с пониженной теплопроводностью.

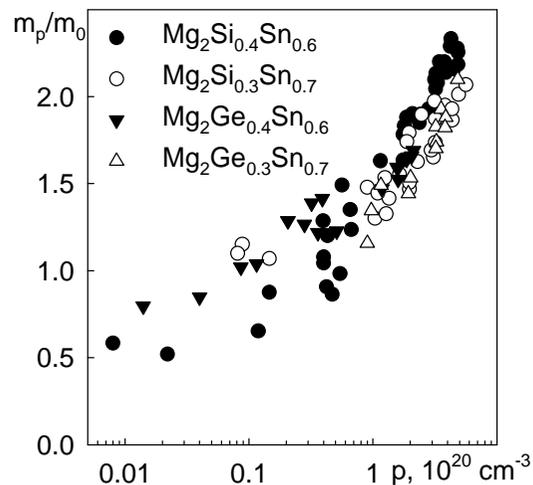


Рис.3 Зависимость эффективной массы от концентрации дырок.

В главе 6 обсуждается влияние различных факторов на термоэлектрическую эффективность исследуемых твердых растворов. На рис. 4 (кривая 1) показана температурная зависимость термоэлектрической эффективности от температуры для твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}\langle Ga \rangle$. Такая зависимость характерна для всех исследуемых составов легированных галлием. Величина ZT_{max} колеблется от 0.3 до 0.35.

В результате проведенных исследований мы показали, что все параметры, определяющие термоэлектрическую эффективность в той или иной степени, зависят от состава твердого раствора. Однако изменения этих свойств от состава взаимно скомпенсированы и приводят к тому, что все исследуемые базовые твердые растворы обладают примерно одинаковой термоэлектрической эффективностью. Такая особенность при дальнейших модификациях позволяет более свободно выбирать твердый раствор, принимая во внимания другие особенности этих материалов, такие как механическая прочность или их стоимость.

Было показано, что максимальная термоэлектрическая эффективность в этих твердых растворах достигается при концентрации носителей тока $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Впервые достигнуть таких высоких концентраций в этих твердых растворах удалось за счет использования галлия как легирующей примеси. Однако наиболее предпочтительные примеси для этих твердых растворов - это примеси первой группы. Замена Ga на Li привела к увеличению подвижности, не затронув другие параметры.

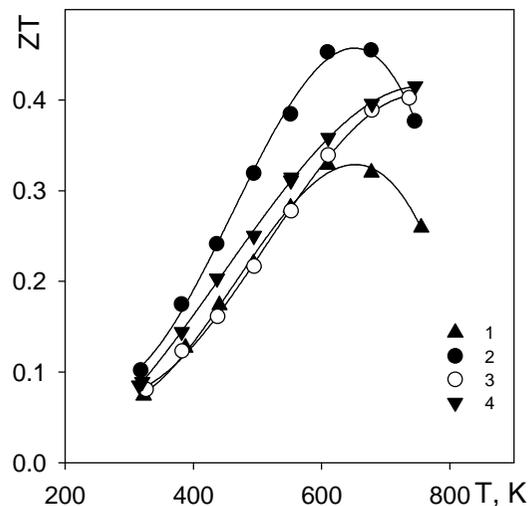


Рис. 4. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов.
 1 - $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}\langle Ga \rangle$, 2 - $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}\langle Li \rangle$,
 3 - $Mg_2Si_{0.2}Sn_{0.8}\langle Li \rangle$,
 4 - $Mg_{1.9}Ca_{0.1}Si_{0.2}Sn_{0.8}\langle Li \rangle$.

Термоэлектрическая эффективность на этих образцах достигала $ZT=0.47$ (рисунок 4, кривая 2). На текущий момент состав $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, самый эффективный термоэлектрический материал p-типа на основе соединений Mg_2X . Образец предложенного нами состава также был синтезирован в лаборатории фирмы "Коматсу" (Япония), эффективность его достигала $ZT=0.5$.

Дальнейшее повышение эффективности возможно только за счет снижения решеточной теплопроводности. Использование сложных, четверных, твердых растворов должно снизить теплопроводность. Однако такие методы снижения теплопроводности приводят к снижению подвижности носителей, и, следовательно, отношение u/κ изменяется незначительно. На рис. 4 (кривые 3 и 4) показаны температурные зависимости образцов двух составов на основе $Mg_2Si_{0.2}Sn_{0.8}$, которые отличаются друг от друга содержанием кальция. Видно, что кривая твердого раствора с кальцием проходит несколько выше. Такое поведение связано с изменением теплопроводности твердого раствора и подвижности основных носителей, однако явного выигрыша в эффективности не наблюдается. Эффективность таких материалов уже ограничивается стабильностью при высоких температурах. Полученная безразмерная термоэлектрическая эффективность в этом случае достигает $ZT=0.4$.

Выбор и оптимизация состава твердого раствора, подбор легирующей примеси и ее концентрации — все это позволило увеличить безразмерную термоэлектрическую эффективность до $ZT=0.5$.

В **заключении** приведены основные выводы диссертационной работы и определен личный вклад автора.

Выводы

Разработана методика получения гомогенных твердых растворов $Mg_2B_XSn_{1-X}$ ($B=Si, Ge$) p-типа. При этом ликвация по удельному весу убиралась за счет высокочастотного нагрева, а межзеренная и внутризеренная ликвация убиралась длительным высокотемпературным отжигом.

Разработаны методы легирования твердых растворов p-типа составов $Mg_2B_XSn_{1-X}$ ($X < 0.5$). С этой целью исследован предел растворимости Al, In, Ga, Ag, Na, Cu, Li, B. Показано, что алюминий и индий проявляют амфотерные свойства. Использование натрия приводит к ухудшению физико-химических свойств. А легирование серебром и медью не перспективно из-за высокой диффузии. Бор плохо растворяется в этих твердых растворах. Наиболее перспективными являются литий и галлий, которые позволяют варьировать концентрацию дырок до $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Модернизированы установки для измерений комнатных значения термоэдс и электропроводности, написано программное обеспечение для них. Автоматизация измерений позволила повысить точность измерения этих параметров.

В широком интервале температур (80К-900К) и концентраций носителей тока исследованы термоэлектрические свойства и коэффициент Холла твердых растворов $Mg_2B_xSn_{1-x}$ (B=Si, Ge) при $x < 0.5$ легированных галлием и литием.

Анализ полученных результатов позволил определить ширину запрещенной зоны, эффективную массу плотности состояний, отношение подвижностей. Проанализирована зависимость этих параметров от концентрации, состава и температуры.

Показана сильная зависимость эффективной массы от концентрации и температуры. Что свидетельствует о сложной структуре валентной зоны.

Показана зависимость отношения подвижностей от состава твердого раствора.

Исследованы термоэлектрические свойства сложных твердых растворов с частичным изовалентным замещением магния кальцием и кадмием. Показаны что эти примеси приводят к значительному снижению теплопроводности решетки.

В результате проведенных исследований разработан эффективный материал p-типа на основе соединений магния с термоэлектрической эффективностью $ZT=0.5$.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Eremin I.S., Gurieva E.A., Burkov A.T., Konstantinov P.P., Vedernikov M.V., Samunin A.Yu., Isachenko G.N.; "Kinetic properties of p-type $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ solid solutions", *Proceedings ICT'03, XXII International Conference on Thermoelectrics*, 2003, IEEE, pp: 134-137
2. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Isachenko G.N., Eremin I.S., Gurieva E.A., Burkov A.T., Konstantinov P.P., Shabaldin A.A.; "Kinetic properties of p-type $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$ solid solutions", *Proceedings ICT'05, XXIV International Conference on Thermoelectrics*, 2005, IEEE, pp 110-113.
3. Федоров М.И., Зайцев В.К., Еремин И.С., Гуриева Е.А., Бурков

А.Т., Константинов П.П., Ведерников М.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н., Шабалдин А.А. "Кинетические свойства твердых растворов р-типа $Mg_2X_{0.4}Sn_{0.6}$ (X=Si, Ge)", *ФТТ*, 2006, т.48, 8, стр. 1402-1406.

4. Isachenko G.N., Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Vedernikov M.V.; "The study of p-type material based on Sn-rich Mg_2Si-Mg_2Sn solid solution", *Proceedings ICT'07, XXVI International Conference on Thermoelectrics*, 2008, IEEE, pp 248-250.
5. Isachenko G.N., Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Konstantinov P.P., Gurieva E.A., Vedernikov M.V. "The features of energy spectrum of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions", *Proceedings ECT2008, 6th European Conference on Thermoelectrics*, 2008, Paris, pp. P1-12-1 - P1-12-3.
6. Исаченко Г.Н., Зайцев В.К., Федоров М.И., Бурков А.Т., Гуриева Е.А., Константинов П.П., Ведерников М.В.; "Кинетические свойства твердых растворов $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ р-типа при $x < 0.4$ ", *ФТТ*, 2009, т.51, 9, стр.: 1693-1696

Список литературы

1. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. "Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics", *Phys. Rev. B*, 2006, v.74, N4, p.045207
2. Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, Y. Shinohara, "The effect of Bi doping on thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ ", *Proc. of XXVI Int. Conf. on thermoelectrics*, 2008, IEEE, pp.268-272
3. Q. Zhang, J. He, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, T. M. Tritt, "High figures of merit and natural nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ based thermoelectric materials", *App. Phys. Lett.*, 2008, v.93, p.102109.
4. Зайцев В.К., Ткаленко Э.Н., Никитин Е.Н. "Решеточная теплопроводность твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn , Mg_2Ge-Mg_2Sn и Mg_2Si-Mg_2Ge ", *ФТТ*, 1969, Т.11, В.2, сс.274-279.
5. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Eremin I.S., Gurieva E.A., "Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of Mg_2B^{IV} Com-

pounds ($B^{IV} = \text{Si, Ge, Sn}$). *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, ed. by Rowe D.M., 2006, CRC press. Taylor & Francis group, Boca Raton London New York, pp.29-1-29-11.

6. Петров А.В. "Методики измерения теплопроводности при высоких температурах", *Термоэлектрические свойства полупроводников. Сб. тр. I и II совещаний по термоэлектричеству*, под ред. Кутасова В.А. Изд. АН СССР М-Л, 1963, с.27-35.
7. Б.Ф. Грузинов П.П. Константинов, "Автоматическое измерение эффекта Холла и электропроводности в сильно легированных полупроводниках", *ПТЭ*, 1972, №5, с.225-227
8. Klemens P.G. "Thermal resistance due to point defects at high temperature", *Phys. Rev.*, 1960, v.119, No.2, pp-507-509