

Б. И. БОЛТАКС

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Mg_2Sn

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 2 XII 1948)

1. Классическими исследованиями школы акад. Н. С. Курнакова было установлено, что некоторые металлические сплавы образуют соединения правильной валентности — так называемые интерметаллические фазы правильной валентности. Такие соединения на кривых состав — свойство выделяются особыми сингулярными точками, а по своим физическим свойствам отличаются высокой температурой плавления и повышенным электрическим сопротивлением.

Цинтль⁽¹⁾ различает интерметаллические соединения с решетками обычных металлов и с „неметаллическими“ решетками. „Неметаллические“ структуры образуют металлы певых трех групп периодической системы с элементами IVв, Vв, VIв и VIIв групп, являющимися анионообразователями.

К такому типу „неметаллических“ соединений металлов относится и Mg_2Sn ^(2, 3). Его электропроводность измерялась рядом авторов^(4, 5) при исследовании диаграмм состояния системы $Mg—Sn$. Однако эти измерения электропроводности использовались лишь как один из методов физико-химического анализа диаграмм состав — свойство и подтверждения образования этого соединения на основании существования на диаграмме особой точки. Температурного хода электропроводности, термоэдс и эффекта Холла самого соединения Mg_2Sn эти авторы не измеряли, а между тем именно эти данные могут дать ценные сведения о механизме проводимости и характере химической связи в этом соединении.

Целью настоящего исследования является дополнить имеющиеся сведения об электропроводности Mg_2Sn данными о температурной зависимости электропроводности, термоэдс и эффекте Холла.

2. Зависимость удельной электропроводности от температуры. Измерения электропроводности производились в температурном интервале от -170° до $+400^\circ$ С по обычной компенсационной схеме зондовым методом. Было исследовано около 20 образцов с различной степенью отклонения от стехиометрического состава Mg_2Sn . При этом установлено, что с приближением к стехиометрическому составу не только убывает величина удельной электропроводности, но меняется также и знак температурного коэффициента электропроводности.

В табл. 1 сопоставлены значения удельной электропроводности и химический состав некоторых образцов Mg_2Sn при 20° С.

Удельная электропроводность некоторых образцов Mg_2Sn при $20^\circ C$

№ образца	Состав в вес. %		Отклонения от стехиометрии в %	Удельная электропроводность σ в $om^{-1} \cdot cm^{-1}$	Примечание
	Mg	Sn			
5 (3)	29,05	70,95	0,0	2,0	Прессованный из порошка Кристаллический Прессованный » » » » »
4 (3)	29,05	70,95	0,0	39,8	
3 (0)	28,9	71,1	0,7 Sn	31,6	
3	28,9	71,1	0,7 Sn	61,2	
2 (0)	27,5	72,5	5,5 Sn	223	
1 (0)	32,0	68,0	4,0 Mg	486	
1	31,5	68,5	3,4 Mg	1860	
2	26,9	73,1	7,6 Sn	2130	

Большой разброс в удельной электропроводности для образцов, близких по составу, следует отнести за счет того, что данные химического анализа относятся к средней пробе слитка, а не к данному образцу.

Температурный ход электропроводности некоторых образцов изображен на двух графиках (рис. 1 и 2). На первом из них зависимость удельной электропроводности от температуры нанесена в координатах

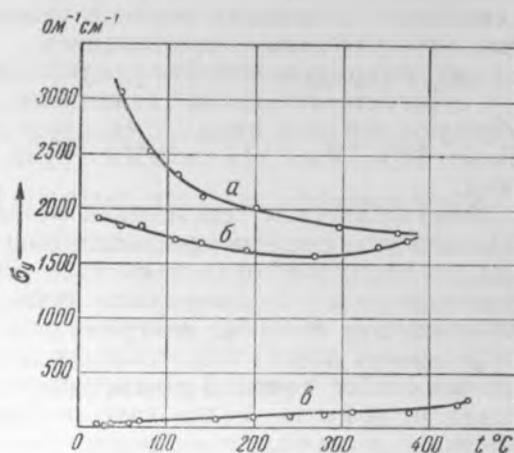


Рис. 1. *a* — образец 6, состав: Mg 37,6 вес. %, Sn 62,4 вес. %. *б* — образец 1: Mg 31,5 вес. %, Sn 68,5 вес. %. *в* — образец 3 (0): Mg 28,9 вес. %, Sn 71,7 вес. %.

(σ , T). Образцы с большим отклонением от стехиометрии имеют обычный металлический ход с отрицательным коэффициентом электропроводности (рис. 1, *a* и *б*); образец, близкий по составу к стехиометрическому соотношению Mg_2Sn , имеет малую величину электропроводности и положительный температурный коэффициент (рис. 1, *в*).

На рис. 2 зависимость удельной электропроводности от температуры для двух образцов, близких к стехиометрическому составу, представлена в координатах ($\log \sigma$, $10^3/T$). Высокотемпературный участок может быть аналитически представлен формулой

$$\sigma = Ae^{-\Delta E/2kT},$$

где ΔE — энергия активации электронов проводимости, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, A — константа. Величина ΔE , вычисленная из наклона прямых ($\log \sigma, 1/T$), равна $\sim 0,2$ eV при высоких температурах. Специальные опыты по электролизу сплава в твердой фазе для определения доли ионной проводимости показали, что даже при температуре около 350° последняя ничтожно мала.

3. Измерения эффекта Холла. Температурный ход электропроводности не может дать сведений относительно концентрации носителей заряда и их знака. Эти данные могут быть получены только из результатов исследования эффекта Холла и термоэлектродвижущей силы.

На рис. 3 графически представлена зависимость постоянной Холла от температуры для образца стехиометрического состава Mg_2Sn . График изображен в координатах ($\log R, 10^3/T$). Вычисленная отсюда концентрация электронов проводимости меняется от $3 \cdot 10^{18}$ при -170° до $3 \cdot 10^{19}$ при $+400^\circ$.

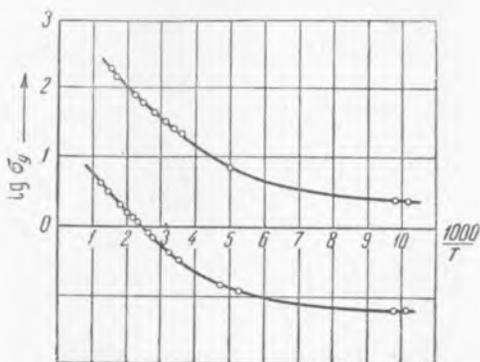


Рис. 2

Энергия активации электронов проводимости, определенная по наклону высокотемпературного участка температурной зависимости постоянной Холла, равна $0,17-0,2$ eV, в хорошем согласии со значением ΔE , определенным из температурного хода электропроводности. Произведение σR^* — порядка $10-90$ см² · сек.⁻¹ · вольт⁻¹. Температурный ход этой величины для одного из образцов нанесен пунктиром на рис. 3.

4. Термоэдс соединения Mg_2Sn . Термоэдс Mg_2Sn по отношению к медным электродам имеет электронный знак. С ростом температуры она убывает, причем более резко при высоких температурах, чем при низких. В случае стехиометрического состава ход термоэдс с температурой имеет вид, изображенный графически на рис. 4.

В табл. 2 приводятся значения термоэдс при 20° для образцов Mg_2Sn различного состава.

Таблица 2

Термоэдс некоторых образцов Mg_2Sn при $20^\circ C$

№ образца	Состав в вес. %		* Отклонения от стехиометрии в % (избыт. металл)	Термоэдс мв/°C
	Mg	Sn		
5 (3)	29,05	70,95	0,0	305
3	28,9	71,1	0,7 Sn	146
3 (0)	28,9	71,1	0,7 Sn	154
1	31,5	68,5	3,4 Mg	37,5
1 (0)	32,0	68,0	4,0 Mg	94,0
2 (0)	27,0	73,0	7,7 Sn	26,9
2	26,9	73,1	7,6 Sn	1-2

* В случае одного знака носителей заряда эта величина определяет подвижность.

Образцы, значительно отличающиеся по составу от стехиометрии, имеют малые значения термоэдс, характерные для обычных металлов.

5. По своим электрическим свойствам интерметаллическое соединение Mg_2Sn может быть отнесено к классу примесных полупроводников с шириной запрещенной зоны $\sim 0,2$ eV.

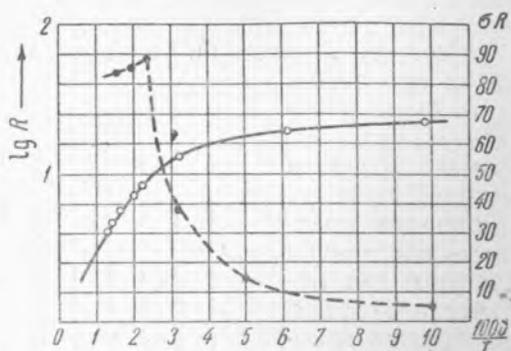


Рис. 3

При низких температурах электропроводность, эффект Холла и термоэдс определяются переходом в зону проводимости электронов с примесных уровней, лежащих от нее на расстоянии порядка значений kT при комнатной температуре. При высоких температурах, повидимому, основную роль играет собственная проводимость. Этим можно объяснить

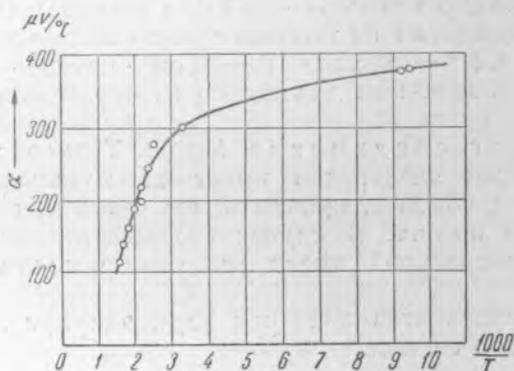


Рис. 4

наличие двух участков на кривых электропроводности, эффекта Холла и термоэдс. При значительном отклонении от стехиометрии полупроводниковый ход электрических свойств Mg_2Sn маскируется металлическими примесями.

Считаю своим приятным долгом выразить сердечную благодарность В. П. Жузе за руководство настоящей работой и акад. А. Ф. Иоффе за ценные советы и постоянное внимание при ее выполнении.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Zintl u. E. Husemann, Z. phys. Chem., 21, 138 (1933). ² Н. С. Курнаков и Н. И. Степанов, ЖРФХО, 37, 568 (1905); Z. anorg. Chem., 46, 177 (1907).
³ Н. И. Степанов, ЖРФХО, 2, 40 (1908). ⁴ G. Grube, Z. anorg. Chem., 44 (1905). ⁵ G. Grube u. H. Vossküler, Z. Elektrochem., 40, 8 (1934).

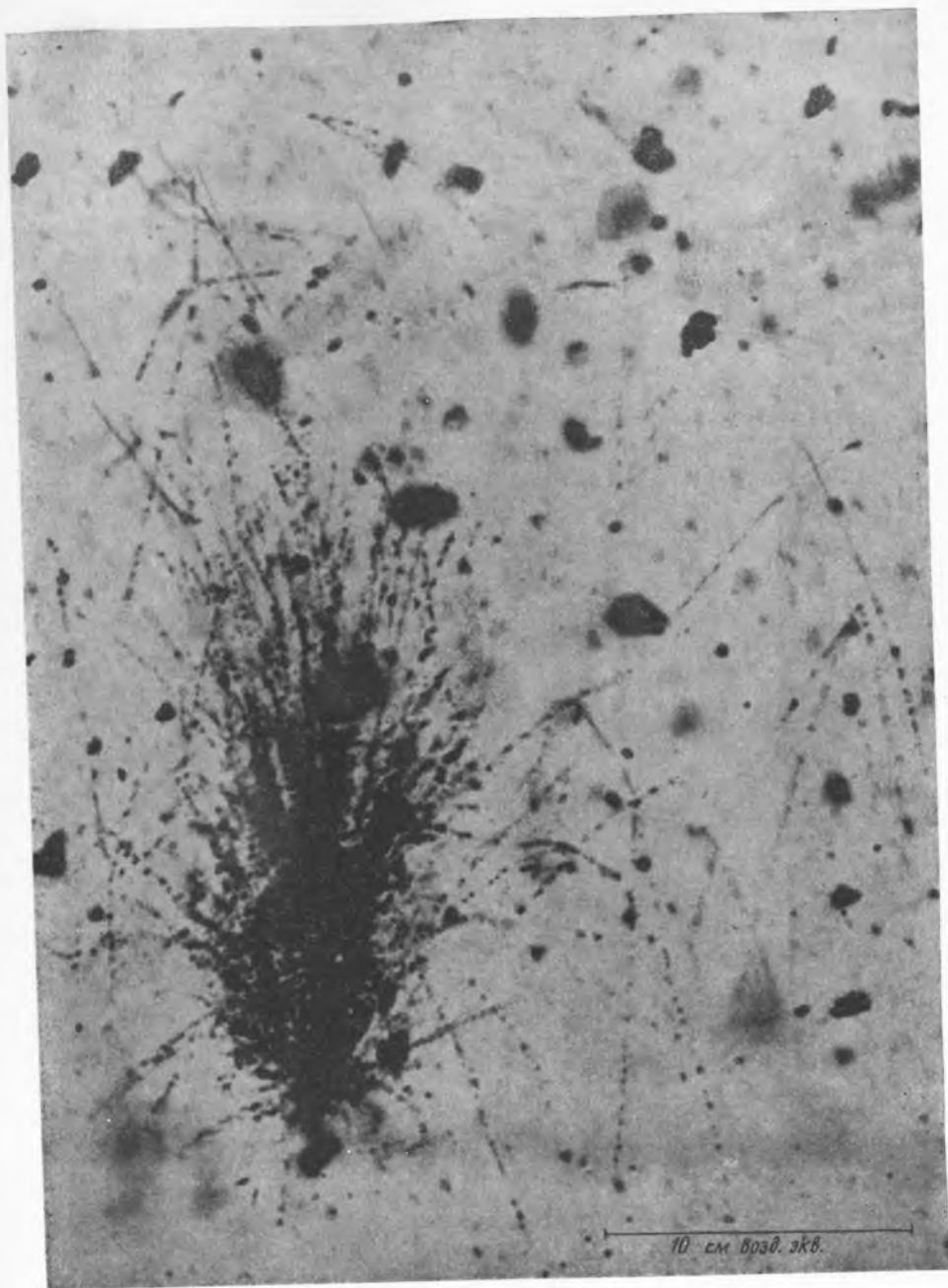


Рис. 1

К статье А. П. Жданова, стр. 657

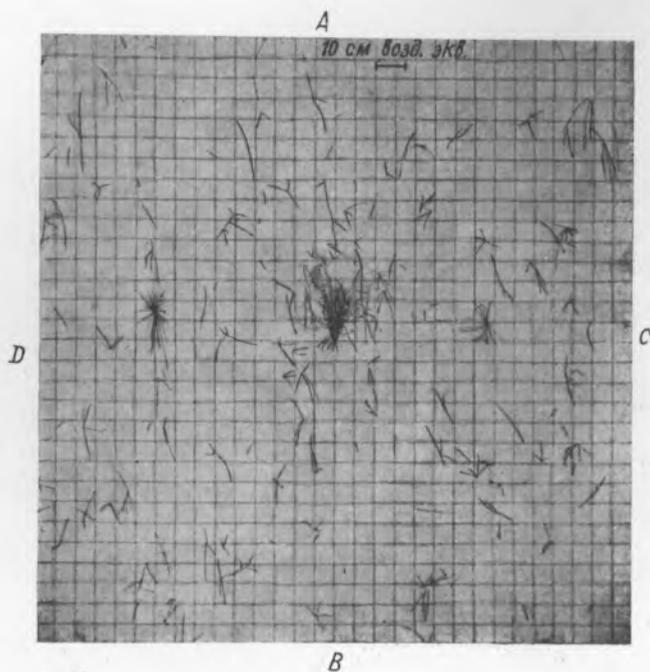


Рис. 2