

УДК 546.811  
PACS 61.82.Fk

## ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-PbSe

К. Мартинова, О. Водоріз, О. Рогачова

*Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”*

Одержано залежності електропровідності та рухливості носіїв заряду твердих розчинів PbTe-PbSe від складу в інтервалі концентрацій 0 — 3 мол.% PbSe. Дослідження електропровідності проводилося методом Ван дер Пау на пресованих відпалених зразках за кімнатної температури. Встановлено, що залежності мають немонотонний характер в інтервалі 0.5 — 1.2 мол.% PbSe, який припустимо пов'язується із критичними явищами, що супроводжують фазовий перехід від розбавлених до концентрованих твердих розчинів. Проведена оцінка радіуса деформаційної сфери.

**Ключові слова:** тверді розчини PbTe-PbSe, електронні властивості, склад, критичні явища

Застосування халькогенідів свинцю у термоелектриці, ГЧ-техніці та у багатьох інших сферах науки і техніки зумовлює особливий інтерес до дослідження їх властивостей. Тверді розчини PbTe-PbSe — це перспективні середньотемпературні термоелектричні матеріали [1].

Відомо, що сполуки PbTe та PbSe утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів шляхом ізоструктурного ізовалентного заміщення, тому можна очікувати монотонної зміни їх властивостей при збільшенні концентрації домішки [2]. Але останнім часом з'явилися роботи, в яких в гетероструктурних або неізовалентних твердих розчинах на основі матеріалів типу IV-VI (PbTe, SnTe, GeTe) в інтервалі малого вмісту легуючої домішки спостерігалися аномалії на залежностях фізичних властивостей від концентрації домішки [3 - 5]. Виникає питання, чи будуть спостерігатися концентраційні аномалії властивостей в ізоструктурних ізовалентних напівпровідникових твердих розчинах.

В роботах [6, 7] було проведено дослідження гальваноманітних і механічних властивостей твердих розчинів PbTe-PbSe в інтервалі концентрацій 0 — 5 мол.% PbSe. На залежності мікротвердості  $H$  від вмісту PbSe в інтервалі 0.5 — 1.5 мол.% PbSe спостерігалися концентраційні аномалії, наявність яких не залежала від виду термообробки [6]. У тому ж інтервалі концентрацій на литих відпалених зразках спостерігали аномалії на залежностях електропровідності та рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  від складу твердого розчину [7]. У роботі [8] при дослідженні температурної залежності теплопровідності твердих розчинів PbTe-PbSe в інтервалі складів 0 — 3 мол.% PbSe на залежності степеневого коефіцієнту  $\nu$  в температурній залежності теплопровідності від концентрації PbSe спостерігалось аномальне зростання  $\nu$  в

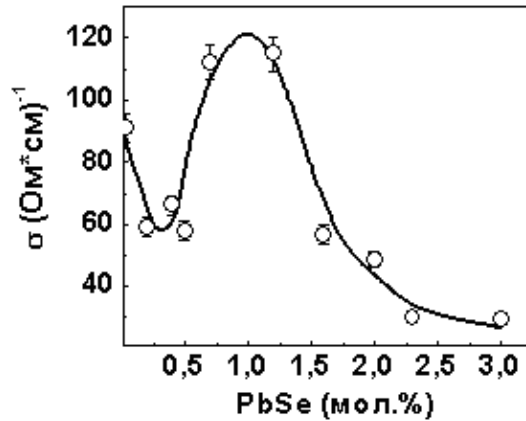


Рис. 1: Залежність електропровідності твердих розчинів PbTe-PbSe від вмісту PbSe ( $T = 300$  K)

інтервалі 0.5 — 1.2 мол.% PbSe. У рамках подальшого дослідження цього явища постає питання про характер концентраційних залежностей електронних властивостей твердих розчинів PbTe-PbSe в інтервалі малого вмісту домішки для пресованих зразків.

Мета даної роботи — дослідити електропровідність і рухливість носіїв заряду пресованих зразків твердих розчинів PbTe-PbSe методом Ван дер Пау за кімнатної температури.

Об'єкт дослідження — 10 пресованих циліндричних зразків ( $d = 15$  мм,  $h = 5$  мм) твердих розчинів PbTe-PbSe з концентрацією PbSe від 0 до 3 мол.%.

Пресовані зразки виготовлялися з литих відпалених сплавів методом гарячого пресування ( $T = 670$  K, тиск  $P = 4$  т/см<sup>2</sup>, час витримки під пресом  $t = 10$  с, ступінь дисперсності порошоків  $\sim 200$  мкм). Після виготовлення всі зразки піддавалися гомогенізуючому відпалу ( $T = 770$  K,  $t = 260$  год.).

Вимірювання електропровідності та коефіцієнта Холла здійснювалося методом Ван дер Пау за кімнатної температури. Чотири точкові контакти розташовувалися по периметру зразка на бічній поверхні. Точковий контакт із поверхнею здійснювався за допомогою індієвого припою мідних електродів. Похибка вимірювання  $\sigma$  та  $R_H$  не перевищувала  $\pm 5\%$ . Коефіцієнт Холла вимірювали у магнітному полі  $B = 1$  Тл. Величина  $\mu_H$  розраховувалася за формулою  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ .

На рис.1 наведено залежність електропровідності твердих розчинів PbTe-PbSe від вмісту PbSe, з якого видно, що при збільшенні концентрації домішки до  $\sim 0.5$  мол. % PbSe електропровідність знижується. Таке зниження характерне для твердих розчинів і є наслідком того, що атоми домішки (Se) виступають центрами розсіяння для носіїв заряду. В інтервалі 0.5 — 1.2 мол.% PbSe спостерігається зростання електропровідності, після чого  $\sigma$  знову поступово знижується.

На рис. 2 наведено залежність холлівської рухливості носіїв заряду твердих розчинів PbTe-PbSe від складу, з якого випливає, що  $\mu_H$ , як і електропровідність, проявляє загальну тенденцію до зниження при збільшенні концентрації PbSe, але на

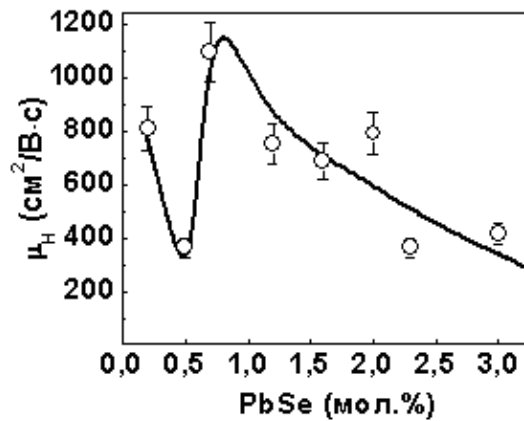


Рис. 2: Залежність холлівської рухливості носіїв заряду твердих розчинів PbTe-PbSe від вмісту PbSe ( $T = 300$  K)

фоні загального зниження в інтервалі  $\sim 0.5 - 1.2$  мол. % спостерігається ділянка зростання  $\mu_H$ .

Такий аномальний, з точки зору загальних уявлень про концентраційні залежності властивостей у твердих розчинах, характер ізотерм  $\sigma$  та  $\mu_H$  можна пояснити у рамках перколяційної теорії (теорії протікання). Коли концентрація домішки у твердому розчині є нижчою від критичного значення (у данному випадку –  $\sim 0.5$  мол.% PbSe), розчин є розбавленим. Деформаційні поля, які створюються атомами домішки, не взаємодіють одне з одним і не можуть кооперовано впливати на властивості твердого розчину. Збільшення концентрації домішки призводить до зниження рухливості носіїв заряду за рахунок розсіяння на домішкових атомах, і, як наслідок, зниження електропровідності.

При збільшенні концентрації PbSe деформаційні поля атомів Se починають взаємодіяти між собою, в результаті чого утворюються поодинокі ізольовані області підвищеної провідності, які ще не вносять помітного внеску у рухливість носіїв заряду. При досягненні порогу перколяції, тобто концентрації, при якій весь об'єм зразка перетинає безперервний ланцюжок пов'язаних між собою пружних полів (створюється домішковий континуум), на залежностях  $\sigma$  та  $\mu_H$  спостерігається інтервал зростання ( $\sim 0.5 - 1.2\%$  PbSe), припустимо пов'язаний з тим, що наявність домішкового континууму спрощує рух носіїв заряду.

При подальшому збільшенні концентрації домішкових атомів  $\mu_H$  та  $\sigma$  знову знижуються, але тепер кристал вже перебуває у новому якісному стані, що характеризується наявністю домішкового континууму, тобто твердий розчин є концентрованим. Якщо припустити, що пружні поля взаємодіють між собою як сфери, які перетинаються, то можна скористатися формулою із теорії перколяції для “задачі сфер” [9]:

$$\frac{4\pi}{3} N_c r_c^3 \approx 2.7,$$

де  $N_c$  - критичне число сфер на одиницю об'єму,  $r_c$  - радіус сфери.

Розрахунок за цією формулою дає значення радіусу сфери пружних деформацій  $r_c = 10.27 \text{ \AA}$ . Період решітки PbTe складає  $a = 6.46 \text{ \AA}$ , [1] тобто  $r_c \approx 1.59a$ . Такий радіус деформаційної сфери узгоджується з короткодіючим потенціалом домішок у напівпровідникових сполуках типу IV-VI [10].

Таким чином, наявність ділянки аномального зростання  $\sigma$  та  $\mu_H$  при збільшенні концентрації PbSe у напівпровідникових твердих розчинах PbTe-PbSe ще раз підтверджує припущення, зроблене у роботах [3–7] про те, що перехід від розбавлених до концентрованих твердих розчинів супроводжується критичними явищами і цей перехід можна розглядати у межах перколяційної теорії. У зв'язку з цим можна припустити, що ефект має універсальний характер і спостерігається у твердих розчинах різного типу.

### Список використаної літератури

1. *Rowe D.M.* CRC Handbook of Thermoelectrics. / Rowe D.M. — CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1995. — 701 p.
2. *Равич Ю.И.* Методы исследования полупроводников в применении к халькоге-нидам свинца PbTe, PbSe, PbS. / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова., И.А. Смирнов — Москва: Наука, 1968. — 384 с.
3. *Rogacheva E.I.* Self-Organization Processes in Impurity Subsystem of Solid Solutions / Rogacheva E.I. // Journal of Physics and Chemistry Solids. — 2003 — V. 64, — P. 1579.
4. *Rogacheva E.I.* Percolation effects and thermoelectric materials science / Rogacheva E.I. // Journal of Thermoelectricity. — 2007. — V.2. — P.61.
5. *Рогачева Е. И.* Аномальное изменение микротвердости в системе PbTe-SnTe / Рогачева Е. И., Нашекина О. Н., Жигарева Н. К. // Неорганические материалы. — 1989. — Т. 25. — № 3. — С. 393 — 395.
6. *Водоріз О.С.* Механічні властивості твердих розчинів PbTe-PbSe. // Водоріз О.С., Рогачова О. І. — Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. — 2008. — Вип. 42. — С.46 — 67.
7. *Водорез О. С.* Влияние прессования на свойства твердых растворов PbTe-PbSe. // Водорез О. С., Рогачева Е.И. — Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. — 2009. — Вип. 24. — С. 217 — 221.
8. *Мартинова К. В.* Теплопровідність напівпровідникових твердих розчинів PbTe-PbSe / Мартинова К. В., Рогачова О. І. // Еврика-2011: Міжнародн. наук. конф., 18 — 20 травн. 2011 р. : тез. доп. / Львів: ЛНУ ім. І. Франка. — Львівськ. націон. університет імені Івана Франка. — Л., 2011. — А22.
9. *Shklovskii B.I.* Electronic Properties of Doped Demiconductors / Shklovskii B.I., Efros A.L. — New York: Springer-Verlag, 1984. — 395 p.
10. *Судзуки Т.* Динамика дислокаций и пластичность. / Судзуки Т., Есианага Х., Такеути С. — Москва: Мир, 1989. — 296 с.

Стаття надійшла до редакції 5.06.2012  
прийнята до друку 17.10.2012

## ELECTRONIC PROPERTIES OF PbTe-PbSe SOLID SOLUTIONS

**К. Martynova, O. Vodoriz, O. Rogachova**

*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute"*

*Theoretical & Experimental Physics Department*

*Frunze Str., 21, UA-61002 Kharkov, Ukraine*

The concentration dependences of electrical conductivity and carrier mobility of solid solutions PbTe-PbSe in the concentration range 0 — 3 mol.% PbSe were obtained. The study of electrical conductivity was carried out using Van der Pauw method on pressed and annealed samples at room temperature. It was established that the dependences are nonmonotonic in the range 0.5 — 1.2 mol.% PbSe which presumably attributed to the critical phenomena accompanying the phase transition from diluted to concentrated solid solutions. The deformation sphere radius is evaluated.

**Key words:** PbTe-PbSe solid solutions, electronic properties, composition, critical phenomena

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-PbSe

**К. Мартынова, О. Водорез, О. Рогачова**

*Национальный технический университет*

*"Харьковский политехнический институт"*

Получены зависимости электропроводности и подвижности носителей заряда твердых растворов PbTe-PbSe от состава в интервале концентраций 0 — 3 мол.% PbSe. Исследования электропроводности проводились методом Ван дер Пау на прессованных образцах комнатной температуры. Установлено, что зависимости имеют немонотонный характер в интервале 0.5 — 1.2 мол.% PbSe, что, возможно, связано с критическими явлениями, которые сопровождают фазовый переход от разбавленных к концентрированным твердым растворам. Проведена оценка радиуса деформационной сферы.

**Ключевые слова:** твердые растворы PbTe-PbSe, электронные характеристики, состав, критические явления.