

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$**

З.Ф. АГАЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Приведены результаты исследований коэффициентов электропроводности (σ), термоэдс (α), Холла (R_x) и теплопроводности (χ_0) экструдированных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в интервале температур 77÷300К. Установлено, что характер температурных зависимостей кинетических коэффициентов определяется влиянием примесных атомов марганца, играющих компенсирующую роль для электронов. Легирование PbTe марганцем приводит к изменению характера проводимости от металлического к полупроводниковому, а также типа проводимости от электронного к дырочному.

Теллурид свинца и твердые растворы на его основе давно применяются при изготовлении различных преобразователей энергии [1]. В последние годы интенсивно исследуются полупроводниковые полумагнитные твердые растворы на основе теллурида свинца, одним из представителей которых является $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [2-4]. Однако при изготовлении приборов используются, в основном, монокристаллические или поликристаллические образцы PbTe и его твердых растворов. Монокристаллические образцы легко скалываются по плоскостям [100], а поликристаллические образцы являются хрупкими [5,6]. При изготовлении полупроводниковых приборов используемые материалы помимо высоких термо- и фотоэлектрических свойств, должны обладать и высокой механической прочностью. Для повышения механической прочности наряду с другими методами в последнее время эффективно используется метод экструзии [7-9]. Следует отметить, что метод экструзии позволяет существенно повысить механическую прочность материала, однако при этом термоэлектрические параметры остаются близкими к параметрам монокристаллических материалов.

В настоящей работе приведены результаты по получению экструдированных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и исследованию в них коэффициентов электропроводности (σ), термоэдс (α), Холла (R_x) и теплопроводности (χ) в области температур 77÷300К.

Образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0; 0,0025; 0,005$ и $0,04$) были получены методом горячей экструзии. Сущность метода состоит в том, что пластическая деформация производится путем выдавливания через отверстия разогретого до пластического состояния исходного материала.

Технология получения образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ включает в себя следующие операции: синтез исходных компонентов, измельчения сплава и изготовление из него методом холодного прессования заготовок (брикетов), экструзия мелкодисперсных заготовок.

Синтез образцов производился в графитизированных кварцевых ампулах при температуре ~1300К в течение 6 часов с применением вибрационного перемешивания. Ампулы откачивались до остаточного давления 10^{-2} Па. В качестве исходных компонентов использовались свинец марки С-0000, зонноочищенный теллур и электролитический марганец. Измельчение сплава производилось путем дробления в фарфоровой чашке. Отбирались фракции с размерами частиц ≤ 630 мкм. Из размельченного вещества прессовались заготовки (брикеты) в форме удобной для последующей экструзии. Экструзия производилась в условиях, сверхпластичности без макро- и микронарушений формируемых брусков.

Однородность полученных образцов проверялась измерением распределения потенциала вдоль образца.

Технологические параметры процесса экструзии имели следующие значения:

Давления прессования брикетов	-----	$90 \div 100 \text{ kH/cm}^2$
Температура прессования	-----	$300 \div 320 \text{ K}$
Давление экструзии	-----	$130 \div 150 \text{ kH/cm}^2$
Температура экструзии	-----	830 K

Образцы для измерения с размерами $12 \times 2 \times 5 \text{ мм}^3$ были вырезаны из экструдированных прутков на электроискровой установке. Поверхности образцов обрабатывались методом приведенным в [10].

Коэффициенты электропроводности (σ), термоэдс (α), Холла (R_x) и теплопроводности (χ) измеряли методом описанным в [11] вдоль оси экструзии на неотожженных образцах и на образцах, прошедших отжиг в среде спектрально чистого аргона при давлении 10^5 Па и температуре 800 K в течение 120 часов.

Результаты исследований приведены на Рис.1- Рис.4 и в Таблице 1.

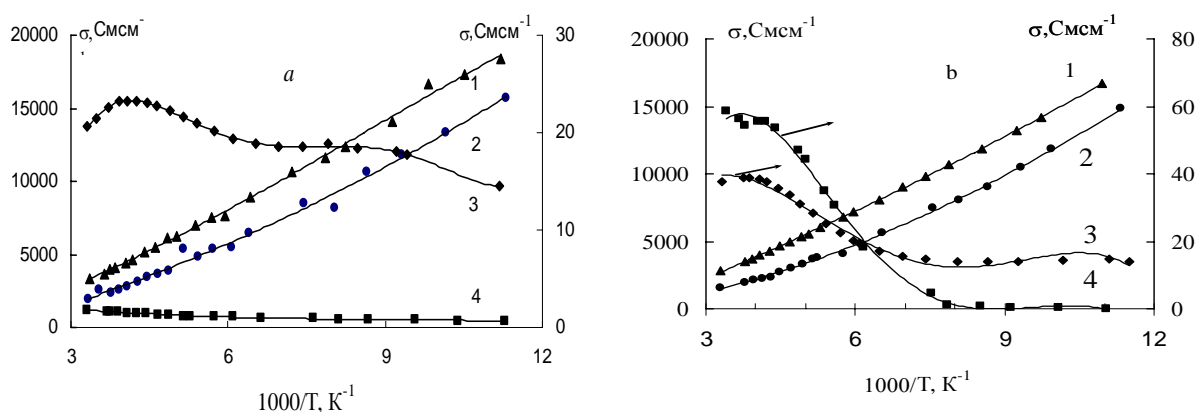


Рис.1.

Температурная зависимость удельной электропроводности экструдированных образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, до (a) и после (b) отжига; x: 1- 0; 2 - 0,0025; 3 - 0,005 и 4 - 0,04.

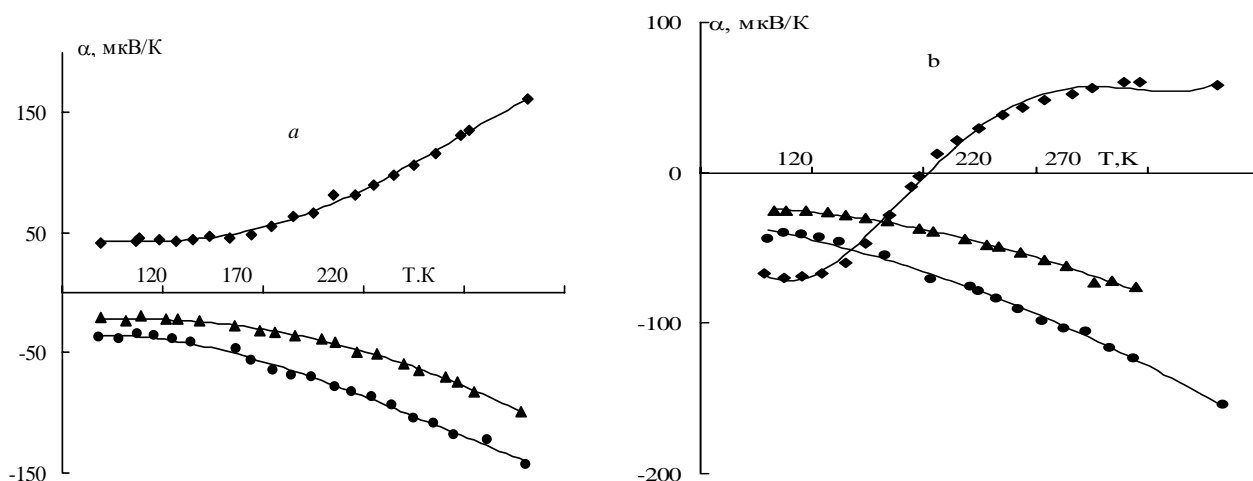


Рис.2.

Температурная зависимость коэффициента термо-эд.с. экструдированных образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, до (a) и после (b) отжига (обозначения те же, что на Рис.1).

Видно, что для неотожженных образцов как значения, так и температурные зависимости электропроводности образцов с различным содержанием марганца значительно отличаются (Рис.1.a). Отжиг почти не изменяет характер температурной зависимости σ , лишь приводит к незначительному изменению ее значений. По знаку термоэдс образец с $x=0,005$ до термообработки во всей исследованной области температур обладает р-типом проводимости (Рис.2.a). Однако после отжига у этого образца наблюдается п-тип проводимости при температурах ниже $\sim 170\text{K}$, а выше 170K происходит смена типа проводимости от электронного к дырочному (Рис.2.b). Температурные зависимости коэффициента Холла (Рис.3) хорошо коррелирует с зависимостями $\alpha(T)$. На зависимости $R(T)$ для отожженного образца с $x=0,05$ и $x=0,04$ также наблюдается смена типа проводимости от электронного к дырочному. Однако с ростом содержания марганца температура перехода сдвигается в область более высоких температур ($T > 250\text{K}$). Температурные зависимости коэффициента теплопроводности для экструдированных образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ приведены на Рис.4. С ростом температуры для неотожженных образцов теплопроводность резко убывает, затем почти не зависит от температуры (Рис.4.a). Отжиг не изменяет характер температурной зависимости теплопроводности, лишь приводит к некоторому уменьшению значений χ . Уменьшение значений χ происходит и с ростом содержания атомов марганца.

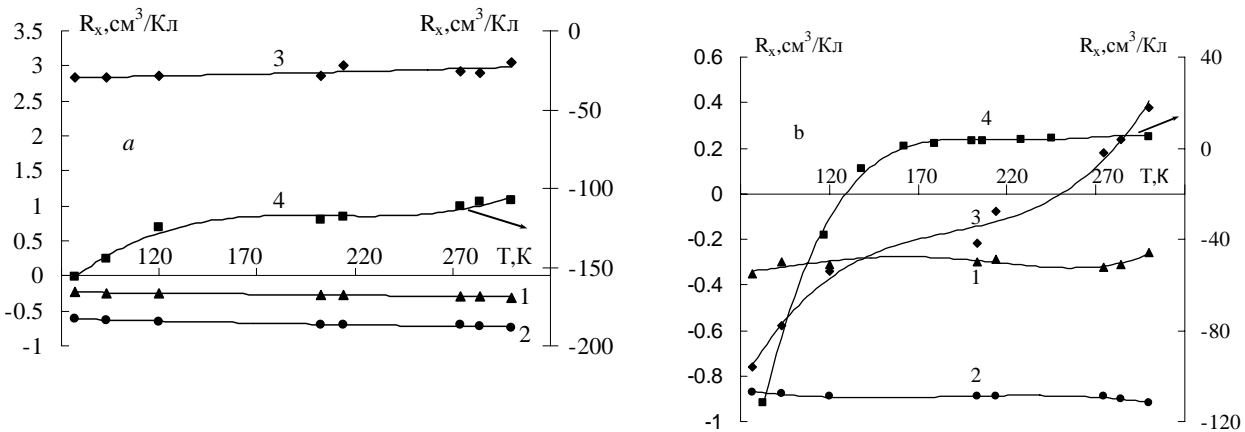


Рис.3.

Температурная зависимость коэффициента Холла экструдированных образцов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, до (a) и после (b) отжига (обозначения те же, что на Рис.1).

Для сравнения в Таблице1 приведены также данные для поликристаллических (синтезированных слитков) и монокристаллических образцов PbTe , содержащих атомы марганца [10,12]. Видно, что атомы Mn в PbTe существенно влияют на значения, знак (в случае α и R_x) и температурные зависимости электрофизических параметров. При этом значения σ экструдированных образцов PbTe , легированных атомами марганца, находятся между значениями σ для монокристаллических [10] и поликристаллических (синтезированных слитков) [12] образцов. Характер температурной зависимости α для экструдированных образцов соответствует характеру $\alpha(T)$ для поли- и монокристаллических образцов [10, 12]: во всех случаях с ростом температуры значения α растут. Коэффициент термо-эд.с. как в случае отожженных монокристаллических образцов, так и для поликристаллических образцов в интервале температур $77 \div 300\text{K}$ является отрицательным (за исключением α для

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

поликристаллических слитков $PbTe$, который положителен ниже $\sim 220K$). В случае же экструдированных образцов знак α для чистого образца и состава с 0,25ат.%Mn в интервале $77\div 300K$ отрицательный, а для состава с 0,5ат.%Mn до $\sim 170K$ отрицательный, а выше этой температуры положительный. Знак коэффициента термо-э.д.с. хорошо коррелирует со знаком коэффициента Холла.

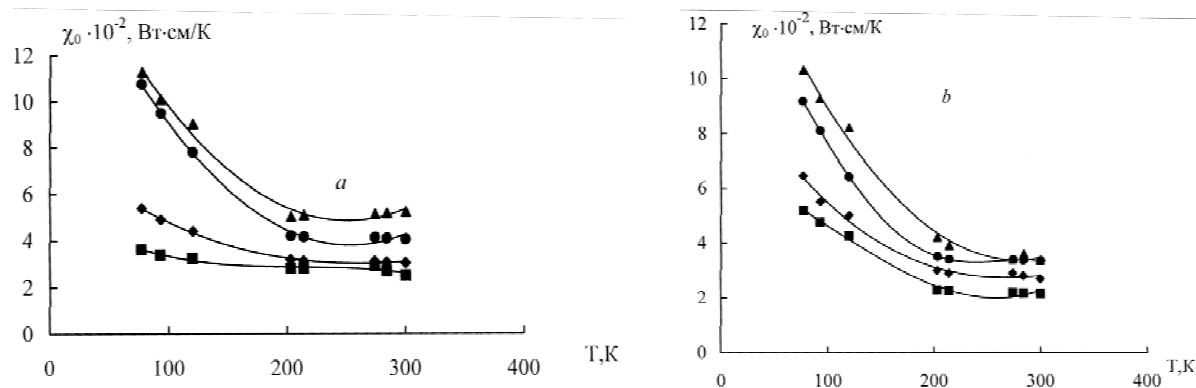


Рис.4.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности экструдированных образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, до (a) и после (b) отжига (обозначения те же, что на Рис.1).

Таблица 1.

Электрические параметры образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$.

Поликристаллические образцы (синтезированные слитки)										
x	До термообработки					После термообработки				
	α , мкВ/К	σ , Смсм ⁻¹	R_x , см ³ /Кл	χ_0 , Вт-см/К	μ , см ² /В·с	α , мкВ/К	σ , Смсм ⁻¹	R_x , см ³ /Кл	χ_0 , Вт-см/К	μ , см ² /В·с
При $\sim 77K$										
0	75,5	35000	-0,1	10,0	3500	-31	21520	-0,05	11,5	1076
0,0025	-48,1	11781	0,84	9,1	989	-42	14714	-0,75	9,0	10630
0,005	-38	9840	-0,19	7,4	18696	-36	14587	-0,05	8,7	729
0,01	-28	10256	0,1	6,1	1025	-26	13172	-0,05	7,4	659
При 300K										
0	-69	552	2,4	2,61	1324	-116	2405	0,29	3,73	697
0,0025	152,5	1168	0,8	2,73	934	145	1562	0,8	3,34	1250
0,005	-153	1034	1,52	2,96	1572	-141	1767	0,35	3,75	619
0,01	-135	1507	0,3	3,62	452	-132	1888	0,37	3,93	699
Монокристаллические образцы										
При $\sim 77 K$										
0	122,7	9,5	50	8,5	475	15,5	2363	9	9,5	21267
0,005	132,6	2,1	2,8	7,5	6	-19,6	8007	0,2	9,1	1601
0,01	122,9	6,4	2,8	7,5	18	-57,2	4305	1	7,7	4305
При 300 K										
0	235,8	135,6	2,4	2,4	325	-99	1100	9	2,60	9900
0,005	356	4,4	2,8	1,67	12,3	-67	1608	0,2	2,62	322
0,01	321	72,4	1,8	2,10	130,3	-152	504	0,8	2,71	403
Экструдированные образцы										
При $\sim 77K$										
0	-38,3	15686	-0,61	11,28	9568	-41,3	14815	-0,87	10,31	12889
0,0025	-23,5	18390	-0,35	10,76	6438	-25	16666	-0,35	9,17	5833
0,005	42,5	14,5	-5,42	5,39	79	-67,3	14,8	-1,08	6,44	16
При 300K										
0	-143,6	1953,6	-0,61	5,22	1192	-154	1541	-0,95	3,36	1464
0,0025	-99,5	3375	-0,35	4,04	1181	-95,4	2777	-0,36	3,34	1000
0,005	161	21,5	3,25	3,04	16	58	37,5	0,43	2,70	16

Отметим, что характер температурной зависимости σ для нелегированных монокристаллических образцов и монокристаллических образцов, содержащих атомы Mn, при низких температурах является полупроводниковым [10], а для поликристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,005$) (слитков) - металлическим [12]. Характер температурной зависимости теплопроводности для экструдированных, поликристаллических и монокристаллических образцов как для отожженных, так и для неотожженных образцов имеет одинаковый ход: с ростом температуры во всех случаях χ уменьшается.

Для выяснения механизма влияния отжига и содержания Mn на теплопроводность $Pb_{1-x}Mn_xTe$ были вычислены электронная (χ_e) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности. При расчете электронной составляющей теплопроводности использовались значения коэффициентов термоэдс (α), удельной электропроводности (σ) и общей теплопроводности (χ_o). Расчеты были проведены по методике, описанной в [13]. В полупроводниках при наличии вклада в общую теплопроводность (χ_o) только χ_p и χ_e общая теплопроводность определяется как

$$\chi_o = \chi_p + \chi_e \tag{1}$$

Вычислив χ_e на основании экспериментальных данных, из (1) была определена решеточная теплопроводность.

Расчет электронной составляющей теплопроводности проведен для температуры 77К для параболической зоны, в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей заряда по формулу

$$\chi_e = L\sigma T, \tag{2}$$

где
$$L = \frac{\left[\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+\frac{5}{2}} - \frac{\left(r + \frac{5}{2} \right)^2 F_{r+\frac{3}{2}}^2 (M^*)}{\left(r + \frac{3}{2} \right)^2 F_{r+\frac{1}{2}}^2 (M^*)} \right] \left(\frac{k_0}{e} \right)^2}{\left(\frac{k_0}{e} \right)^2} = A \left(\frac{k_0}{e} \right)^2$$
 - число Лоренца,

μ^* - приведенный химический потенциал, r – показатель степени в зависимости времени релаксации носителей заряда τ от энергии.

При расчетах предполагалась, что рассеяние происходит на акустических колебаниях решетки и $r = 0,5$.

Значения A определены из зависимости $A=f(\alpha)$, где

$$\bar{\alpha} = \frac{k}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}} (M^*)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}} (M^*)} - M^* \right] \tag{3}$$

- коэффициент термоэдс.

Результаты приведены в Таблице 2.

Как следует из таблицы с ростом содержания Mn в неотожженных экструдированных образцах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ как решеточная, так и электронная составляющие теплопроводности уменьшаются. После отжига характер зависимости и χ_e от содержания Mn не изменяется. Отжиг приводит к уменьшению χ_p у образцов с содержанием марганца $x=0$ и $x=0,0025$. Однако после отжига у образцов с $x=0,005$ и $x=0,04$ наблюдается рост решеточной составляющей теплопроводности. У образцов с $x=0$ и $0,0025$ электронная составляющая теплопроводности составляет почти 30÷50% от общей теплопроводности, в то время для остальных образцов χ_e почти отсутствует.

При экструзии поликристаллического материала, в том числе $PbTe$, происходит текстура [7], т.е. часть зерен ориентируется вдоль оси экструзии. Поэтому структура и электрические свойства поликристаллических экструдированных образцов приближаются к таковым для монокристаллических образцов.

Таблица 2.

Зависимость общей (χ_o), решеточной (χ_p), электронной (χ_s) теплопроводностей, коэффициентов термоэдс(α) и электропроводности (σ) от содержания марганца (x) экструдированных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ при 77К.

Параметры	Время отжига, сутки	x			
		0	0,0025	0,005	0,04
α , мкВ/К	0	-38,3	-23,5	42,5	-438,3
	5	-41,3	-25	-67,3	125
σ , Смсм ⁻¹	0	15686	18390	14,5	0,7
	5	14815	16666	14,5	0,1
χ_o , Вт/смК	0	11,28	10,76	5,39	3,61
	5	10,31	9,17	6,44	5,17
χ_p , Вт/смК	0	$8,39 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
	5	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-2}$
χ_s , Вт/смК	0	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$8,33 \cdot 10^{-7}$
	5	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-7}$

Область устойчивости теллурида свинца сдвинута в сторону теллура и при затвердевании, в первую очередь, выделяются кристаллы с избытком теллура [5]. Избыточные атомы теллура, создавая акцепторные центры, приводят к p – типу проводимости в монокристаллах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [10]. Структурные дефекты, вызванные поликристаллическостью, приводят к n – типу проводимости этих составов. Согласно данным по коэффициентам термо-э.д.с. примеси марганца играют компенсирующую роль для электронов. Поэтому с ростом концентрации Mn в образцах превалирует дырочная проводимость. Кроме этого, электропроводность образцов с 0,5 и 4ат.%Mn в области температур $\sim 130 \div 250K$ обладает полупроводниковым характером. В области $\sim 77 \div 170K$ отожженные образцы обладают n-типом проводимости, а при $\sim 170 \div 250K$ происходит переход электронной проводимости к дырочной (Рис.2 и Рис.3). Это говорит о том, что акцепторные центры в этом составе продолжают ионизироваться вплоть до $\sim 250K$. Электронная проводимость отожженных образцов, содержащих 0,5 и 4ат.%Mn, при низких температурах, вероятно, вызвана частичным улетучиванием избыточных акцепторных атомов теллура при отжиге. Большое значение электронной теплопроводности образцов с $x=0$ и 0,0025, вероятно, связано с большим значением подвижности u этих образцов (Таблица1). Так как атомы Mn играют компенсирующую роль для электронов, то с ростом содержания марганца подвижность сильно падает и, следовательно, χ_s имеет незначительное значение. Уменьшение решеточной теплопроводности с ростом содержания марганца, а также различное влияние отжига на решеточную теплопроводность исследованных образцов видимо, связано как с локальными искажениями кристаллической решетки при введении атомов марганца, так и выходом примесей атомов Mn из тетраэдрических пустот плотной упаковки атомов Te, тем самым приводя к упорядочению кристаллической структуры [14].

1. Н.П.Гавалешко, П.Н.Горлей, В.А.Шендеровский, *Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев: Науково думка, (1984) 287.*
2. И.И.Засавицкий, Л.Ковальчик, Б.Н.Мацонашвили, А.В.Сазонов, *ФТП, 32 (1988) 2118.*
3. Е.И.Рогачева, А.С.Сологубенко, И.М.Кривулькин, *Неорг. Материалы., 34 (1998) 669.*
4. M.Gorska, I.R.Anderson, *Phys.Rev., 38 (19880) 9120.*
5. Ю.И.Равич, Д.А.Ефимова, И.А.Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, (1968) 381.*
6. Е.Патли, *Сульфид, селенид и теллурид свинца. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, (1968)271.*
7. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский, *Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, (1988) 574.*
8. М.Г.Дик, З.Ф.Агаев, А.Н.Дубровина, Д.Ш.Абдинов, *Неорган. Материалы, 23. (1987) 1393.*
9. *М.М.Тагиев, З.Ф.Агаев, Д.Ш. Абдинов, Неорган. Материалы, 30. (1994) 375.*
10. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш. Абдинов, *Неорган. Материалы, 39 (2003) 543.*
11. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.Л.Боровиков, В.А.Симонов, *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука. (1974) 168.*
12. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов, *Прикладная физика, №6 (2002) 87.*
13. *И.А.Смирнов, В.И.Тамарченко, Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.: Наука. (1977)151с.*
14. Е.И.Рогачев, С.А.Белоконь, С.О.Климовский, В.М.Лакеенко, *ФТП, 22 (1988) 670.*

Pb_{1-x}Mn_xTe BƏRK MƏHLULLARININ EKSTRUZIYA NÜMUNƏLƏRİNİN TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Z.F. AĞAYEV

Pb_{1-x}Mn_xTe ekstruziya nümunələrinin elektrikkeçirmə (σ), termochq (α), Holl (R_H) və istilikkeçirmə (χ) əmsalları 77300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kinetik əmsalların temperatur asılılıqlarının xarakteri, elektronlar üçün kompensəedici rol oynayan manqan atomlarının təsiri ilə müəyyən edilir. PbTe-un manqanla aşqarlanması keçiriciliyin xarakterini metallikdən yarımkeçiriciyə, onun tipini isə elektron keçiriciliyindən dəşik keçiriciliyinə dəyişməsinə gətirir.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF EXTRUDED SAMPLES OF Pb_{1-x}Mn_xTe SOLID SOLUTIONS

Z.F. AGAYEV

Results of the research of electrical conductivity (σ), thermo-emf (α), Hall (R_H) and heat conductivity (χ) coefficients for the extruded samples of Pb_{1-x}Mn_xTe in the 77-300 K temperature range hve been presented. The character of the temperature dependence of kinetic coefficients have been determined by an influence of the impurity manganese atoms playing compensating role for electrons. Doping of PbTe with manganese resulted in the change of character of conductivity from metal to semiconductor, as well as the type of conductivity from electronic to hole.

Редактор: Дж.Абдинов