

Изотермы коэффициента Холла твердых растворов $PbTe_{1-x}Se_x$

О. С. Водорез, А. О. Месечко, Е. И. Рогачева

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

Одним из основных методов повышения термоэлектрической добротности материалов является создание твердых растворов на их основе с целью снижения фоновой теплопроводности и последующее легирование для получения оптимальной концентрации носителей заряда [1].

Изовалентные и изоструктурные твердые растворы $PbTe-PbSe$ принадлежат к числу перспективных термоэлектрических материалов среднетемпературного диапазона, широко используемых в настоящее время в термогенераторах [1]. Большинство имеющихся работ посвящено изучению легированных твердых растворов $PbTe-PbSe$ электронного или дырочного типа. Между тем для прогнозируемого управления гальваномагнитными и термоэлектрическими свойствами путем введения примесей необходимо получение сведений о свойствах нелегированной матрицы. Одним из важных параметров термоэлектрического материала является концентрация носителей заряда, определяемая методом измерения коэффициента Холла.

Цель настоящей работы — исследование температурных зависимостей коэффициента Холла нелегированных твердых растворов $PbTe-PbSe$ в области малых концентраций $PbSe$ (0–5,0 мол. %) в интервале температур 77–300 К и построение на их основе изотерм коэффициента Холла.

Поликристаллы $PbTe-PbSe$ были получены методом прямого сплавления элементов Pb , Te и Se высокой степени чистоты (не менее 99,999% основного компонента) в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1300 ± 10 К в течение 6 часов с применением вибрационного перемешивания. После синтеза образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 200 часов при температуре 870 К с последующим охлаждением со скоростью выключенной печи до комнатной температуры. Измерения коэффициента Холла проводились в интервале температур 77–300 К методом постоянного тока и постоянного магнитного поля на образцах сплавов $PbTe-PbSe$ в форме параллелепипеда. Погрешность измерения R_H не превышала $\pm 5\%$.

Все исследуемые нелегированные образцы имели дырочный тип проводимости, обусловленный наличием термодинамически равновесного отклонения от стехиометрии в соединениях $PbTe$ и $PbSe$ и, соответственно, в твердых растворах $PbTe-PbSe$.

Установлено, что увеличение температуры приводит для образцов всех составов к монотонному росту коэффициента Холла, что объясняется сложной структурой валентной зоны теллурида свинца, состоящей из двух подзон с различной плотностью состояний [2].

На основе температурных зависимостей R_H были построены изотермы коэффициента Холла. Установлено, что введение в $PbTe$ первых порций селенида свинца (до ~ 0,2 мол. % $PbSe$) приводит к резкому росту R_H , после чего коэффициент Холла падает, достигая уже при ~ 0,5 мол. % $PbSe$ исходного значения. При дальнейшем увеличении концентрации $PbSe$ наблюдается тенденция к незначительному снижению R_H (несмотря на изовалентный характер замещения), что связывается с более высокой концентрацией дырок в $PbSe$ по сравнению с теллуридом свинца. Первоначальный рост R_H объясняется сложным механизмом дефектообразования при введении первых порций примесных атомов Se , когда изменение свободной энергии обусловлено в основном энтропийным членом и увеличивается вероятность процессов, связанных с ростом конфигурационной энтропии, стимулируя такие явления как делокализация атомов примеси относительно основных структурных позиций (например, внедрение их в междоузлия), образование новых типов дефектов и т.д.

Полученные результаты являются основой для дальнейшего легирования твердых растворов $PbTe-PbSe$ с целью оптимизации их термоэлектрических параметров.

1. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: Florida, 1995).
2. Ю. И. Равич, Р. А. Ефимова, И. А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS* (Москва: Наука, 1968).