

А. И. БЛУМ и Н. А. ГОРЮНОВА

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СЕРОГО ОЛОВА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 22 IX 1950)

Серое олово является последним членом ряда элементов четвертой группы таблицы Менделеева, кристаллизующихся в решетке алмаза. Закономерное изменение параметров сверху вниз по четвертой группе приводит к постепенному изменению характера связи между атомами.

От ярко выраженной ковалентной у алмаза связь переходит к ковалентной со значительной долей металлической у германия. Предположительно такого же типа характер связи должен быть и у серого олова. Можно предположить также, что физико-химические свойства серого олова, в том числе и электрические, будут значительно отличаться от свойств предыдущих членов этого рода, так как его параметры предельны для данного типа решетки. (Для олова более устойчивой в обычных условиях является β -модификация — белое олово, кристаллизующееся в тетрагональной системе.) Физико-химические свойства серого олова, действительно, весьма специфичны (сравнительно низкая температура перехода модификаций и необходимость „затравки“ для этого перехода, чрезвычайно большая разница в плотности между α - и β -модификациями и пр.). Электрические свойства серого олова не изучались; лишь в работе Б. Лазарева (¹) приводится значение постоянной Холла $R > 0,01$ CGSM.

Нами были измерены величины электропроводности σ , термоэдс α и эффекта Холла R на образцах серого олова, изготовленных одним из авторов.

Специфическая особенность серого олова — невозможность получения из него сплошного монолитного образца — потребовала создания специальной методики получения образцов для изучения его электрических свойств.

Серое олово представляет собой хрупкий порошок, частицы которого обладают ничтожным сцеплением. Для электрических измерений пригодны лишь прессованные образцы. Однако давление смещает точку перехода Sn- β в Sn- α в сторону более низких температур, поэтому прессование даже с охлаждением прессформы жидким воздухом приводит или к частичному переходу серого олова в белое или не дает (при недостаточно высоком давлении) нужной механической прочности образцов. Для изготовления образцов мы применили метод „самопрессования“, основанный на большой разнице в объемах между серым и белым оловом. Наполовину превращенная однородная смесь белого и серого олова запрессовывалась под небольшим давлением в прессформу из изолирующего материала и погружалась в охлаждающую ванну. Равномерно распределенные частички белого олова, превращаясь в серую модификацию, сильно расширялись в объеме и

заполняли промежутки между кристаллами серого олова. Полученные таким образом образцы, по данным рентгеновского анализа, а также по удельному весу, состояли из чистого серого олова (спектральным анализом серого олова была установлена его чистота в смысле отсутствия заметного количества других металлов).

Все измерения производились на сером олове, спрессованном в непроводящей прессформе (эбонит или текстолит), сквозь стенки которой могли ввинчиваться зонды для измерений.

Одна из прессформ с прямоугольным вырезом матрицы и пуансоном была заключена между железными обоями. При помещении между полюсами электромагнита мы могли получить в зазоре между этими обоями (8 мм) магнитное поле напряженностью до 23 000 эрст., в котором и производилось измерение эффекта Холла. Размеры образца в этих измерениях составляли $15 \times 10 \times 5,5$ мм³. Измерения при низкой температуре проводились при охлаждении всей системы жидким воздухом или смесью углекислоты со спиртом. Измерение эффекта Холла, электропроводности и термоэдс производилось компенсационным методом. Для измерения температуры служили плотно прижатые к концам образца термопары медь — константан. Между медными концами этих же термопар измерялась термоэдс олова, которая в дальнейшем была пересчитана по отношению к свинцу. Градиенты температуры при этих измерениях составляли 20—100°.

То обстоятельство, что образцы представляли собой спрессованный порошок, наводило на мысль, что результаты наших измерений могут дать неправильное представление об электрических свойствах серого олова из-за наличия переходных сопротивлений между кристалликами (пленки окисла на поверхности и т. д.).

Для проверки этого обстоятельства мы сопровождали измерения σ , R и α образцов Sn- α измерением этих величин на тех же образцах Sn, переведенных путем прогрева при температуре +100° в β -модификацию.

Мы считаем, что условия контакта между кристалликами при этом сохраняются одинаковыми (при условии одинаково плотной упаковки) и поэтому на основании наших измерений мы вполне можем сопоставлять электрические свойства Sn- α и Sn- β .

В табл. 1 приведены результаты измерений на указанных образцах Sn, причем данные σ и R относятся к одному образцу (как в серой, так и в белой модификации), а значения α измерены на другом образце.

Таблица 1

Веще- ство	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹		R , CGSM		n , см ⁻²		u , см ² /в.сек.		α , мВ/1°	
	Температура в °C									
	+ 20	— 195	+ 20	— 195	+ 20	— 195	+ 20	— 195	+ 10	— 140
Sn- α	28	16,3	$\begin{matrix} -3,2 \\ (> 0,01^{(1)}) \end{matrix}$	—120	$2,3 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{17}$	7,6	165	—10	+4,6
Sn- β	$3,5 \cdot 10^3$	10^4	$< 3,7 \cdot 10^{-2}$						+0,3	

На основании измеренных σ и R вычислены концентрация носителей тока и их подвижность. Эффект Холла был измерен нами при $t = +20$ и -195° .

Измерение эффекта Холла достаточно убедительно подтвердило наше исходное предположение о полупроводниковых свойствах серого олова.

Уже при комнатной температуре постоянная Холла измеряется величиной $-3,2$ CGSM ($+5\%$), но особенно резко проявляется характер

тер проводимости серого олова при низкой температуре (-195°), где $R = -120$ CGSM. При промежуточной температуре -78° у серого олова, а также у белого олова во всем температурном интервале эффект Холла лежит за пределами чувствительности нашей установки ($R < 3,7 \cdot 10^{-2}$ CGSM).

На рис. 1 изображен температурный ход электропроводности нескольких образцов серого олова (1, 2, 3) и белого (4), полученного нагреванием серого.

Кривая 3 снята безэлектродным методом измерения сопротивления во вращающемся магнитном поле (2).

Как видно из кривых, температурный ход электропроводности Sn- α имеет вид, характерный для полупроводников. Разница в абсолютной величине электропроводности различных образцов может быть объяснена различием в степени их прессовки, а в случае безэлектродных измерений — наличием очень малого количества более электропроводного белого олова. Образец 1, данные электрических измерений которого приведены в табл. 1, является наиболее чистым и плотно спрессованным из исследованных нами образцов серого олова.

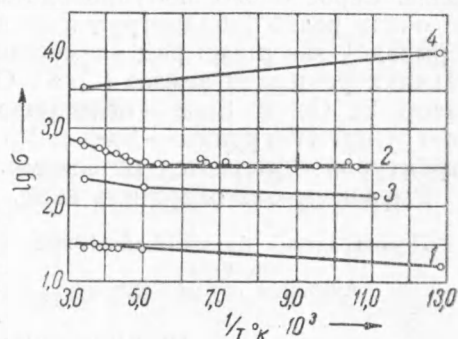


Рис. 1. Температурный ход электропроводности, 1, 2 — Sn- α , измерения зондовым методом; 3 — Sn- α , измерения безэлектродным методом; 4 — Sn- β , измерения зондовым методом

Из рис. 1 видно, что электропроводность белого порошкообразного олова отличается от электропроводности серого олова как по порядку величины (до 1000 раз), так и по температурному ходу. Температурный ход электропроводности Sn- β характерен для металлов, а несколько меньшее абсолютное значение его электропроводности по сравнению с табличными данными может быть объяснено его порошкообразным состоянием.

Температурный ход термоэдс, представленный на рис. 2, также позволяет сделать заключение о различии свойств белого и серого олова. Обе модификации имеют небольшую по величине термоэдс, но последняя больше у серого олова, чем у белого, и значительно отличается от белого по температурному ходу термоэдс, который у

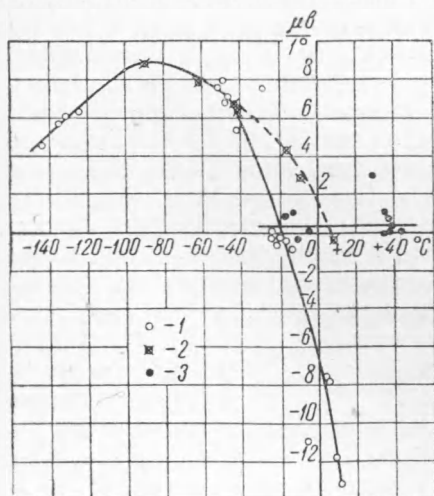


Рис. 2. Температурный ход термоэдс. 1 — Sn- α , прямой ход; 2 — Sn- α , обратный ход; 3 — Sn- β

серого олова имеет сложный характер. В области температур от $+20$ до -20° (по кривой обратного хода от $+20$ до $+8^\circ$) термоэдс Sn- α отрицательна, в области более низких температур от -20 до -140° она положительна и проходит через максимум при температуре около -80° . Следует отметить, что измерение эффекта Холла Sn- α при этой температуре дало R значительно меньше, чем при $+20$ и -195° ($R < 3,7 \cdot 10^{-2}$ CGSM). Сопоставляя этот факт с переменной знака термоэдс в этой области температур, можно сделать предположение о нали-

ции в $\text{Sn-}\alpha$ носителей тока двух знаков, что дает более сложный температурный ход R и α .

Обсуждение результатов

Электрические свойства серого олова позволяют отнести его к группе полупроводящих веществ, в отличие от белого олова — металла. Серое олово, полупроводниковые свойства которого выражены не очень резко (концентрация носителей тока 10^{19} при 20° и небольшая термоэдс), завершает ряд элементов нечетных рядов IV группы, обладающих решеткой алмаза (C, Si, Ge, $\text{Sn-}\alpha$). В этом ряду алмаз — изолятор, Si, Ge и $\text{Sn-}\alpha$ — полупроводники. Остальные элементы этой подгруппы IV группы — $\text{Sn-}\beta$ и Pb — обладают иной кристаллической структурой и являются металлами.

Выражаем благодарность акад. А. Ф. Иоффе за предложение темы.

Ленинградский физико-технический
институт
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Лазарев. Phys. Zs. d. Sowietunion, 4, 3 567 (1933). ² А. Р. Регель, ЖТФ, 18, 12, 1511 (1948).