

## ВЛИЯНИЕ ПРЕССОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-PbSe

О.С. Водорез, Е.И. Рогачева

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002  
e-mail: vodorez@kpi.kharkov.ua

Исследовано влияние прессования на микротвердость, коэффициент Зеебека, электропроводность и подвижность носителей заряда поликристаллов твердых растворов PbTe-PbSe в области концентраций 0–5,0 мол.% PbSe при комнатной температуре. Установлено, что в прессованных образцах возрастает микротвердость, а электропроводность и подвижность носителей заряда снижаются. Отжиг прессованных образцов приводит к смене типа проводимости, снижению микротвердости, росту электропроводности и подвижности носителей заряда. Показано, что концентрационные аномалии свойств в области составов 0,5–2,0 мол.% PbSe, наблюдаемые ранее в литых образцах, и предположительно связанные с переходом к примесному континууму, имеют место в прессованных образцах. Таким образом, подтверждая факт существования концентрационного фазового перехода от слабого легирования к сильному.

### Вступление

В настоящее время продолжается активный поиск полупроводниковых материалов, управляя свойствами которых, можно ожидать повышения термоэлектрической добротности  $Z=S^2\sigma/\lambda$  ( $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность и  $\lambda$  – теплопроводность). Одним из способов повышения  $Z$  является предложенный еще академиком Иоффе А.Ф. метод образования твердых растворов [1, 2]. Твердые растворы PbTe-PbSe относятся к числу перспективных материалов для термогенераторов, работающих в интервале температур 600–900 К [1, 2].

В настоящее время существует ряд работ, в которых в твердых растворах на основе соединений типа IV-VI (PbTe, SnTe, GeTe) были обнаружены аномалии на концентрационных зависимостях различных физических свойств в области малых содержаний примеси [3–6]. Было высказано предположение [7], что наблюдаемый эффект носит универсальный

характер, присущ всем твердым растворам независимо от вида и типа легирующей добавки и связан с критическими явлениями, сопровождающими переход от разбавленных твердых растворов к концентрированным.

Концентрационные аномалии механических и термоэлектрических свойств были ранее нами обнаружены и для литых нелегированных сплавов PbTe-PbSe в области составов вблизи теллурида свинца [8, 9].

При изготовлении термоэлектрических устройств широко используется прессование материалов, обычно сопровождаемое последующим отжигом. Использование прессованных материалов позволяет повысить прочность и степень гомогенности образцов по сравнению с литыми [1]. Возникает вопрос о соотношении характеристик литых и прессованных, отожженных и неотожженных образцов одного и того же материала.

Целью настоящей работы было установление влияния прессования и после-

дуючого отжига на характер изотерм микротвердости  $H$ , коэффициента Зеебека  $S$ , электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R_H$  в твердых растворах PbTe-PbSe в области концентраций 0–5,0 мол.% PbSe при 300 К.

### Методика эксперимента

Прессованные образцы изготавливались из литых отожженных сплавов PbTe-PbSe с дырочным типом проводимости, синтезированных по методике, описанной в [7, 8], при температуре 670 К и давлении 400 МПа и подвергались последующему гомогенизирующему отжигу в вакууме при 770 К в течение 260 часов. Химический состав и однородность образцов контролировались методом электронно-зондового микроанализа. Все исследования проводили при комнатной температуре. Микротвердость измеряли при постоянной нагрузке 50 г на микротвердомере ПМТ-3 вдоль всего образца, не менее чем в 30 точках, с последующей статистической обработкой результатов. Измерения коэффициента Зеебека проводили компенсационным методом относительно медных электродов. Электропроводность и коэффициент Холла измеряли методом постоянного тока и постоянного магнитного поля на образцах размером 2x3x10 мм. Холловскую подвижность носителей заряда  $\mu_H$  рассчитывали по формуле  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ . Погрешность измерения  $H$  составляла  $\pm 3\%$ ,  $S$ ,  $\sigma$  и  $R_H$  –  $\pm 5\%$ . Все прессованные неотожженные образцы, как и литые, имели дырочный тип проводимости, однако отжиг привел к смене типа проводимости на электронный.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а–в представлены зависимости микротвердости от содержания PbSe для литых и прессованных образцов твердых растворов PbTe-PbSe. Видно, что в области малых концентраций второго компонента (до 0,5 мол. % PbSe)

прессование приводит к увеличению на ~ 10 % значений  $H$  по сравнению с литыми образцами, что, по-видимому, обусловлено появлением дополнительных границ в микроструктуре, которые тормозят движение дислокаций.

После отжига прессованных образцов увеличения значений  $H$  по сравнению с литыми образцами не наблюдается, что свидетельствует о снятии напряжений кристаллической решетки, возникающих в результате прессования. Независимо от способа приготовления образцов (литые или горячепрессованные) изотермы  $H$  носят сложный характер: при общей тенденции к росту микротвердости с увеличением содержания PbSe в интервале 0,5 – 1,2 мол.% PbSe для литых и 0,5 – 2,0 мол. % PbSe для неотожженных прессованных образцов наблюдается постоянство  $H$ , а для отожженных прессованных образцов – снижение  $H$  в области 0,5 – 1,0 мол. % PbSe, которое переходит в плато (1,0 – 2,0 мол.% PbSe).

Из рис.1,г – е видно, что прессование не влияет на общий ход зависимости коэффициента Зеебека от состава, а значения  $S$  прессованных образцов практически совпадают со значениями для литых образцов. Однако, отжиг прессованных образцов в вакууме приводит к смене типа проводимости ( $p \rightarrow n$ ), свидетельствуя о нарушении стехиометрии, возможно, в результате частичного реиспарения Te в процессе отжига. Аналогично литым слиткам, на зависимости для неотожженных образцов наблюдается аномальный рост  $S$  в интервале концентраций 0,5 – 2,0 мол. % PbSe. Однако при исследовании прессованных отожженных образцов наблюдать отчетливо выраженный на изотермах  $S$  аномальный участок не удается ввиду значительного разброса значений в критической области. Это трудно объяснить, учитывая, что значения  $S$  в значительной степени определяются концентрацией носителей заряда, тип которых изменяется в результате отжига и концентрация которых весьма

чувствительна к отклонению от стехиометрии, изменяющейся в процессе отжига. Кроме того, смена типа проводимости характеризуется и соответствующим изменением дефектной структуры (напри-

мер, появлением анионных вакансий или внедрением избыточных атомов свинца в междоузлия катионной подрешетки).

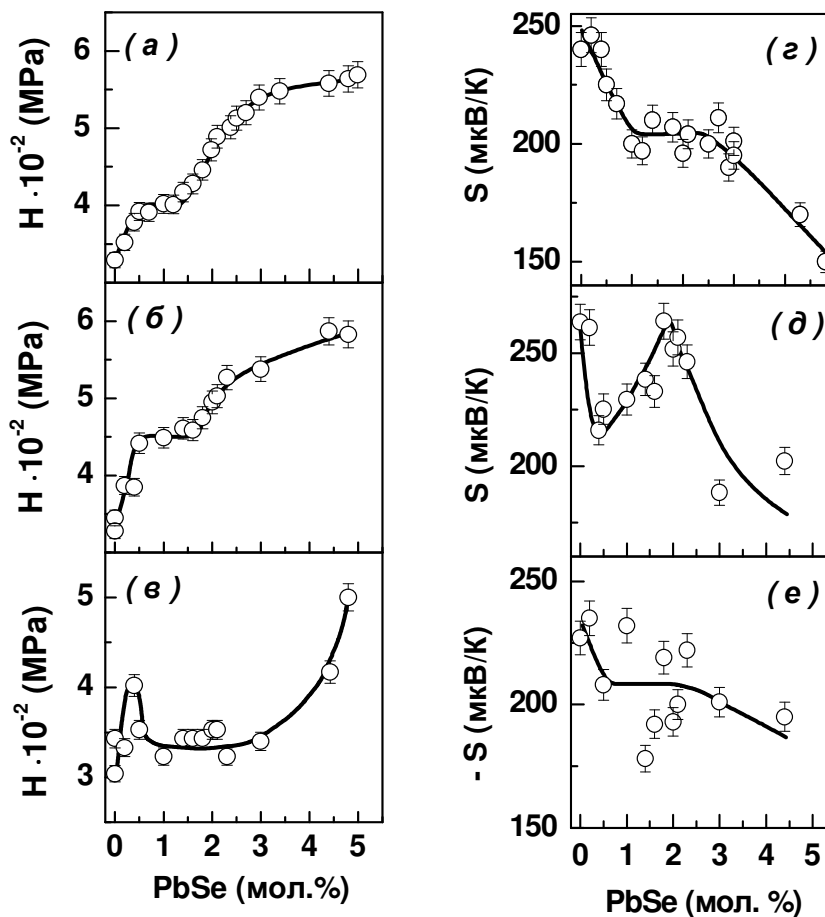


Рис. 1. Зависимости микротвердости  $H$  и коэффициента Зеебека  $S$  от состава твердых растворов PbTe-PbSe: а, г – литые образцы; б, д – прессованные образцы без отжига; в, е – прессованные образцы после отжига.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности (рис. 2, а – в) и подвижности носителей заряда (рис. 2, г – е) от содержания PbSe для литых и прессованных образцов твердых растворов PbTe-PbSe. В результате прессования снижается электропроводность и подвижность носителей заряда по сравнению с литыми образцами, что обусловлено появлением дополнительных границ в микроструктуре и, соответственно, дополнительных центров рассеяния для носителей заряда. Однако отжиг горяче-

прессованных слитков приводит к повышению значений  $\sigma$  и  $\mu_H$ , которое вызвано частичным снятием напряжений в кристаллической решетке, повышением степени гомогенизации и степени совершенства структуры сплавов. Независимо от способа приготовления (литые или горячепрессованные) на всех зависимостях  $\sigma$  и  $\mu_H$  наблюдается аномальный рост: начиная с ~ 0,5 мол. % PbSe для литых и неотожженных горячепрессованных образцов и с ~ 0,2 мол. % PbSe для отожженных горячепрессованных образ-

цов, свидетельствующий о качественных изменениях свойств твердого раствора

при изменении содержания легирующего компонента.

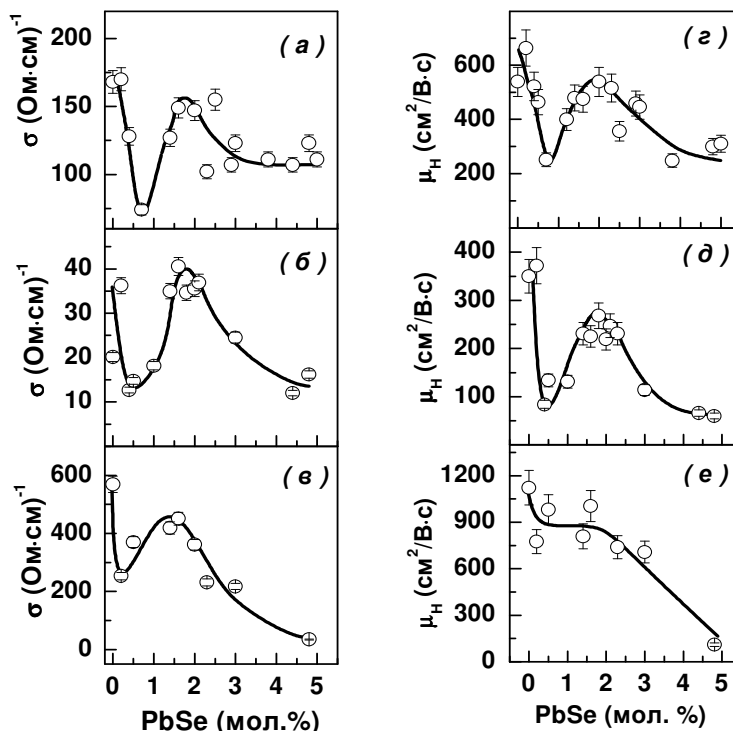


Рис.2. Зависимости электропроводности  $\sigma$  и подвижности носителей заряда  $\mu_H$  от состава твердых растворов PbTe-PbSe при комнатной температуре: а, г – литые образцы; б, д – прессованные образцы без отжига; в, е – прессованные образцы после отжига.

Общий характер изотерм  $H$ ,  $S$ ,  $\sigma$  и  $\mu_H$ , наблюдаемый для литых образцов твердых растворов PbTe-PbSe, сохраняется и для горячепрессованных образцов, однако для отожженных прессованных образцов на изотермах  $S$  и  $\mu_H$  не удается наблюдать отчетливо выраженный аномальный участок ввиду значительного разброса значений в критической области.

Воспроизводимость на прессованных образцах сплавов PbTe-PbSe аномалий, наблюдаемых на изотермах свойств литых образцов, подтверждает факт существования концентрационного фазового перехода от слабого к сильному легированию, наличие которого не зависит от способа приготовления образцов (литые или прессованные образцы) и от термической обработки. Технология приготовления образцов влияет на характер проявления концентрационных аномалий

свойств, например, на степень размытия перехода. Это говорит о том, что появление особенностей на концентрационных зависимостях различных свойств имеет общую природу для различных твердых растворов и связано с критическими явлениями, сопровождающими переход кристалла в качественно новое состояние, когда силовые поля, создаваемые примесными атомами, оказываются де-локализованными.

### Выводы

Установлено, что после прессования литых образцов твердых растворов PbTe-PbSe значения электропроводности и подвижности носителей заряда снижаются, микротвердости – незначительно возрастают, а значения коэффициента Зеебека – практически совпадают для литых и прессованных образцов. Отжиг прессованных образцов приводит к смене типа

проводимости с дырочного на электронный, снижению микротвердости, росту электропроводности и подвижности носителей заряда.

Показано, что концентрационные аномалии свойств в области составов 0,5–2,0 мол. % PbSe, наблюдаемые ранее в литых образцах твердых растворов PbTe-PbSe и предположительно связанные с переходом к примесному конти-

нууму, имеют место и в прессованных образцах, подтверждая факт существования концентрационного фазового перехода от слабого легирования к сильному.

Полученные результаты следует учитывать при изготовлении прессованных материалов на основе твердых растворов PbTe-PbSe для практического применения в среднетемпературных термогенераторах.

#### Литература

1. Л.И.Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Киев, 1979).
2. Ю.И.Равич, Р.А.Ефимова, И.А.Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1995).
3. Е.И.Рогачева, Термоэлектричество 2, 23 (2007).
4. Е.И.Рогачева, Н.К.Жигарева, А.Б.Иванова, Изв. АН СССР. Неорг. Матер., 24, 1629 (1988).
5. Е.И.Рогачева, А.С.Сологубенко, I.M.Krivulkin, Inorganic Materials. 34, 545 (1998).
6. Е.И. Рогачева. Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 25, 643 (1989).
7. Е.И.Рогачева, Jpn.J.Appl.Phys., 32, 775 (1993).
8. О.С.Водоріз, О.І.Рогачова, Вісник Львівського університету. Серія фізична, 42, 64 (2008).
9. О.С.Водорез, А.А.Месечко, В.И.Пинегин, Е.И.Рогачева, Нові технології, 2(20), 118 (2008).

## THE INFLUENCE OF THE PRESSING ON THE PROPERTIES OF PbTe-PbSe SOLID SOLUTIONS

**O.S.Vodorez, E.I.Rogacheva**

National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”,  
Frunze Str. 21, UA-61002, Kharkov, Ukraine  
e-mail: vodorez@kpi.kharkov.ua

Influence of pressing on the microhardness, Seebeck coefficient, electrical conductivity and charge carrier mobility of the PbTe-PbSe polycrystalline solid solutions in the concentration range 0 – 5.0 mol. % PbSe was investigated at a room temperature. The microhardness was shown to increase in the pressed samples while the electrical conductivity and the charge carrier mobility decrease. The annealing of the pressed samples leads to the change in the conductivity type, the microhardness decrease, and an increase in the electrical conductivity and charge carrier mobility. It was shown that the concentration anomalies of the properties in the range 0.5 – 2.0 mol. % PbSe, which had been observed earlier in the cast samples and attributed to the transition to the impurity continuum, occurring in the pressed samples and confirm the fact of existence of the transition from diluted to concentrated solid solutions.

