

Рогачева Е.И., Водорез О.С.



Рогачева Е.И.

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина



Водорез О.С.

**ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ  
ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ И  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $PbTe-PbSe$**

*Представлены новые экспериментальные результаты и дан обзор ранее полученных авторами данных по исследованию зависимостей структуры, механических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств от состава изовалентных полупроводниковых твердых растворов  $PbTe-PbSe$  в области малых концентраций  $PbSe$  (0 – 5 мол.%), а также по изучению температурных зависимостей гальваномагнитных свойств (80 – 300 К). Впервые в пределах исследуемого интервала концентраций обнаружены аномальный рост электропроводности, подвижности носителей заряда и степенного коэффициента в температурной зависимости подвижности при увеличении содержания  $PbSe$ , а также осциллирующий характер зависимостей ширины рентгеновских линий, микротвердости, коэффициентов Холла и Зеебека от состава. Наблюдаемые эффекты связываются с наличием концентрационного фазового перехода перколяционного типа, предположительно присущего всем твердым растворам, и с процессами самоорганизации, идущими в твердых растворах при переходе к примесному континууму.*

**Ключевые слова:** твердый раствор  $PbTe-PbSe$ , состав, термическая обработка, порог перколяции, температурная зависимость, микротвердость, ширина дифракционной линии, электропроводность, подвижность носителей заряда, коэффициент Холла, коэффициент Зеебека.

*New experimental results and an overview of the results obtained earlier by the authors on the dependences of structure, mechanical, galvanomagnetic and thermoelectric properties on the composition of isovalent semiconductor solid solutions  $PbTe-PbSe$  in the range of small concentrations of  $PbSe$  (0 – 5 mol.%) as well as on the temperature dependences of galvanomagnetic properties (80 – 300 K) are presented. For the first time within the studied range of concentrations, an anomalous increase in electrical conductivity, charge carrier mobility and the exponent in the temperature dependence of charge carrier mobility under increasing  $PbSe$  content and an oscillatory behavior of the dependences of X-ray linewidth, microhardness, the Hall coefficient and the Seebeck coefficient on composition were registered. The observed effects are attributed to the existence of a percolation-type phase transition, presumably typical for all solid solutions, and to the self-organization processes occurring in solid solutions under the transition to the impurity continuum.*

**Key words:**  $PbTe-PbSe$  solid solution, composition, heat treatment, percolation threshold, temperature dependence, microhardness, diffraction line width, electroconductivity, charge carrier mobility, Hall coefficient, Seebeck coefficient.

## Введение

Одним из основных методов повышения термоэлектрической (ТЭ) добротности  $Z$  материалов ( $Z = S^2\sigma/\lambda$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\lambda$  – теплопроводность) остается и на сегодняшний день, предложенный еще акад. А.Ф. Иоффе метод твердых растворов [1-3]. При этом обычно предполагается, что увеличение концентрации вводимого компонента сопровождается монотонным изменением ТЭ свойств. Однако в ряде твердых растворов на основе полупроводниковых соединений типа IV-VI ( $PbTe$ ,  $SnTe$ ,  $GeTe$ ) нами был обнаружен немонотонный характер концентрационных зависимостей различных свойств в области малых содержаний примеси (см., например, [4 – 9]) и высказано предположение [10, 11] о том, что наблюдаемый эффект присущ всем твердым растворам и связан с критическими явлениями, сопровождающими переход от разбавленных твердых растворов к концентрированным.

Недавно при исследовании концентрационных зависимостей ТЭ свойств твердых растворов на основе  $PbTe$  в системе  $PbTe-Bi_2Te_3$  нами был обнаружен [12] еще один эффект – осциллирующий характер зависимостей свойств от состава, – который мы связали со структурными перестройками, идущими в концентрированном твердом растворе при увеличении содержания примеси.

Важность наблюдаемых эффектов, с точки зрения ТЭ материаловедения, стимулирует расширение круга исследуемых твердых растворов и более детальное изучение концентрационных зависимостей их свойств. В частности, представляет интерес выяснить, будут ли указанные эффекты проявляться на зависимостях состав – свойство в случае изовалентных и изоструктурных твердых растворов. К числу таких материалов относятся твердые растворы  $PbTe-PbSe$  – перспективные ТЭ материалы, используемые в термогенераторах, работающих в средне-температурном режиме (600 – 900 К) [2, 3]. Заметим, что именно эта система явилась одной из первых, на которых была продемонстрирована эффективность применения метода твердых растворов для повышения  $Z$ .

Бинарные соединения  $PbTe$  и  $PbSe$  кристаллизуются в структуре типа  $NaCl$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.645$  нм и  $a = 0.612$  нм, соответственно [13]. Это нестехиометрические соединения с двухсторонними областями гомогенности, имеющие проводимость  $n$ -типа при избытке свинца и  $p$ -типа при избытке халькогена. Максимумы на кривых ликвидуса и солидуса в системах  $Pb-Te$  и  $Pb-Se$  не совпадают со стехиометрическим составом, незначительно смещаясь в сторону избытка  $Te$  (50.002 ат.%) или  $Se$  (50.005 ат.%), что определяет  $p$ -тип проводимости стехиометрических составов  $PbTe$  и  $PbSe$  и нелегированных твердых растворов  $PbTe-PbSe$  [13].  $PbTe$  и  $PbSe$  имеют сложную структуру валентной зоны, состоящую из двух перекрывающихся подзон с различной плотностью состояний [14].

$PbTe$  и  $PbSe$  образуют между собой непрерывный ряд изовалентных и изоструктурных твердых растворов с минимумом при 18 мол.%  $PbSe$  [13]. Параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется линейно, с небольшим отрицательным отклонением от линейности [13, 15], а микротвердость растет по сравнению с исходными соединениями, образуя кривую с максимумом [16]. Насколько нам известно, ни в одной из имеющихся работ по исследованию параметра элементарной ячейки и микротвердости не изучались сплавы с содержанием  $PbSe$  менее 5 мол.%. Ширина запрещенной зоны сплавов  $PbTe-PbSe$ , определенная по краю собственного поглощения, является монотонной функцией состава и почти линейно возрастает с увеличением содержания  $PbSe$  [14, 15]. В работе [17] изучались ТЭ свойства твердых растворов  $PbTe-PbSe$  как  $n$ -, так и  $p$ -типа. Исследование сплавов  $p$ - $PbTe-PbSe$  (0 – 15 мол.%  $PbSe$ ),

легированных  $Na$ , показало, что использование твердых растворов позволяет уменьшить фонную теплопроводность без существенного ухудшения электрических свойств и что максимальное значение добротности ( $Z = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ), превышающее на 30 % значение  $Z$  для  $p\text{-PbTe}$ , достигается при 650 К для твердого раствора с 5 мол.%  $PbSe$  и 0.7 ат.%  $Na$ .

В имеющихся работах по изучению ТЭ свойств твердых растворов  $PbTe\text{-}PbSe$  исследовались в основном легированные сплавы электронного либо дырочного типов с различной концентрацией примесей и определялись составы и уровень легирования, оптимальные с точки зрения практических применений, то есть с максимальными значениями  $Z$ . Однако для выявления концентрационных аномалий свойств, связанных с переходом в область сильного легирования, исследования должны быть проведены на нелегированных стехиометрических твердых растворах, в которых роль примеси играет второй компонент (в рассматриваемом случае – селен).

В работах [18-22] мы сообщали о результатах измерений различных свойств твердых растворов  $PbTe\text{-}PbSe$  в интервале концентраций, не превышающем 5 мол.%  $PbSe$ . Было установлено, что изотермы микротвердости  $H$ , коэффициента Зеебека  $S$ , коэффициента Холла  $R_H$ , электропроводности  $\sigma$ , холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H$  содержат аномальные участки, на которых нарушается монотонное изменение свойств с составом.

Цель настоящей работы – более детальное дополнительное исследование и анализ характера изменения структуры и ТЭ свойств в зависимости от состава и температуры в нелегированных поликристаллических твердых растворах  $PbTe\text{-}PbSe$  в области составов 0 – 5 мол.%  $PbSe$ . Поскольку при изготовлении ТЭ устройств широко используется прессование материалов, позволяющее повысить прочность и степень гомогенности образцов по сравнению с литыми и обычно сопровождаемое последующим отжигом, возникает вопрос о соотношении характеристик литых и прессованных, отожженных и неотожженных образцов одного и того же материала.

В результате анализа полученных данных удалось выявить новые эффекты, имеющие место в исследуемых твердых растворах и определяющие специфику зависимостей ТЭ свойств от состава и температуры.

### Методика эксперимента

Поликристаллические образцы системы  $PbTe\text{-}PbSe$  (0 – 5 мол.%  $PbSe$ ) были приготовлены методом прямого сплавления элементов  $Pb$ ,  $Te$  и  $Se$  высокой степени чистоты (99.999 % основного компонента) в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре  $1250 \pm 10 \text{ К}$  в течение 6 часов с применением вибрационного перемешивания и последующего отжига при температуре  $\sim 870 \text{ К}$  в течение 250 часов (серия 1). Из части образцов серии 1 изготавливались прессованные образцы при температуре 670 К и давлении 400 МПа (серия 2), которые после проведения измерений подвергались последующему гомогенизирующему отжигу в вакууме при 770 К в течение 260 часов (серия 3). Кроме того, сплавы в интервале концентраций 0 – 2.5 мол.%  $PbSe$  дополнительно были подвергнуты еще одной термообработке: после синтеза сплавы отжигались при более высокой температуре (1020 К) в течение 200 часов (серия 4). Сплавы каждой серии готовились одновременно, чтобы обеспечить идентичность условий их приготовления. Методами рентгеновской спектроскопии и химического анализа была установлена однородность образцов и показано, что отклонение химического состава от заданного не превышало  $\pm 0.02 \text{ ат.}\%$ .

Микротвердость измеряли при комнатной температуре на микротвердомере ПМТ-3, используя алмазную пирамидку, при постоянной нагрузке на индентор  $P = 0.49 \text{ Н}$ . Для

установления необходимого значения нагрузки перед измерением  $H$  предварительно исследовались зависимости  $H(P)$  в интервале  $P = 0.03 - 0.49$  Н, и было показано, что  $H$  уменьшается с ростом  $P$  и практически не зависит от нагрузки, начиная с  $P \sim 0.30$  Н. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости  $H(P)$  для сплавов серии 4. Время нагружения, время выдержки под нагрузкой и время снятия нагрузки составляли по 10 с. Юстировку прибора проводили с помощью свежих сколов кристаллов  $NaCl$ . Подготовка поверхности для измерения  $H$  (шлифовка, механическая полировка и травление) была идентичной для всех образцов. Измерение  $H$  каждого образца проводили не менее чем в 30 точках образца с последующей статистической обработкой результатов. Относительная среднеквадратичная флуктуация не превышала для всех образцов 3 %.

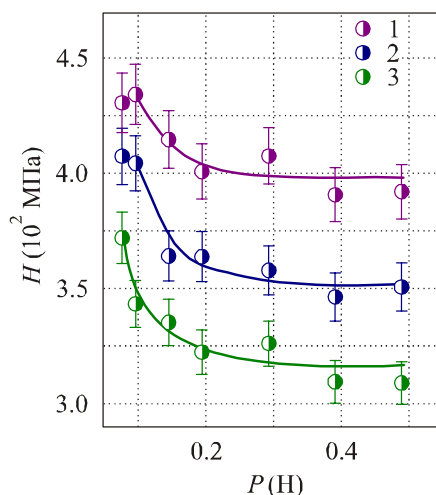


Рис. 1. Зависимость микротвердости твердых растворов  $PbTe-PbSe$  от нагрузки на индентор: 1 –  $PbTe$ , 2 – 1 мол.%  $PbSe$ , 3 – 1.5 мол.%  $PbSe$ .

Параметры элементарной ячейки  $a$  определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с фокусирующей геометрией Брэгга-Брентано в фильтрованном излучении медного анода рентгеновской трубки с точностью не ниже  $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$  нм.

Коэффициент Холла  $R_H$  и электропроводность  $\sigma$  измеряли с использованием стандартного  $dc$  метода в температурном интервале 80 – 300 К. Погрешность измерений  $R_H$  и  $\sigma$  не превышала 5 %. Холловская подвижность рассчитывалась по формуле  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ . Измерения коэффициента Зеебека  $S$  проводили компенсационным методом относительно медных электродов при комнатной температуре в не менее чем 20 точках образца с дальнейшей статистической обработкой результатов измерения. Среднеквадратичная относительная ошибка для всех образцов не превышала 3 %. Все образцы, кроме образцов серии 3, имели  $p$ -тип проводимости.

## Результаты и их обсуждение

Согласно результатам микроструктурного и рентгенографического анализов во всей исследованной области составов сплавы были однофазны и имели кристаллическую структуру типа  $NaCl$ . На рис. 2, а приведена зависимость параметра элементарной ячейки от состава сплавов  $PbTe-PbSe$  в интервале 0 – 5 мол.%  $PbSe$  для серий 1 и 4 при комнатной температуре. Видно, что для обеих серий точки укладываются на одну прямую, которая с большой точностью соответствует прямой Вегарда, подтверждая факт образования непрерывного ряда твердых растворов в исследуемом интервале концентраций.

В отличие от параметра элементарной ячейки зависимость ширины рентгеновских линий  $B$  от состава сплавов не является монотонной. Из рис. 2, б видно, что при общей тенденции к росту относительного изменения  $\Delta B/B$  при увеличении концентрации  $PbSe$  зависимость носит отчетливо выраженный осциллирующий характер.

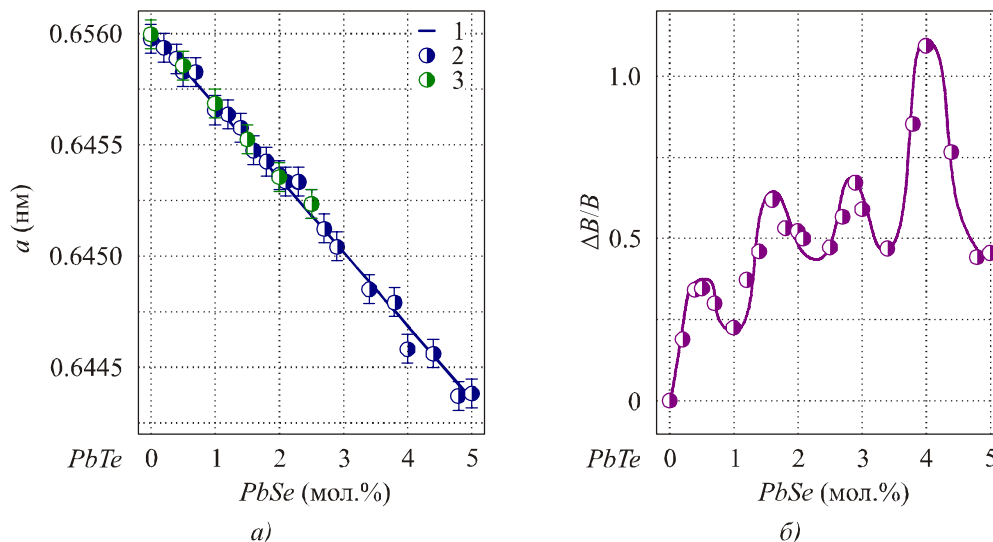


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  (а) и относительного изменения ширины дифракционной линии  $(644)_\alpha + (820)_\alpha \Delta B/B$  (б) от состава твердого раствора  $PbTe-PbSe$  для образцов серии 1. а: 1 – прямая Вегарда; 2 – серия 1; 3 – серия 4.

На рис. 3 приведены зависимости  $H$  от состава сплавов  $PbTe-PbSe$ , приготовленных с использованием различных методик, и видно, что ни одна из этих зависимостей не является монотонной, что следовало бы ожидать при образовании идеального твердого раствора. При введении первых порций  $PbSe$  (до  $\sim 0.5$  мол.%) величина  $H$  для всех серий образцов увеличивается, указывая на упрочнение кристалла при введении примеси  $Se$ . Однако при дальнейшем увеличении концентрации  $PbSe$ , характер зависимостей  $H$  – состав для различных серий различен, хотя общая тенденция к росту  $H$  в пределах всего исследуемого интервала концентраций (0 – 5 мол.%  $PbSe$ ) сохраняется. Так, для литых образцов серии 1 в интервале составов 0.5 – 1.25 мол.%  $PbSe$  на зависимости наблюдается горизонтальная площадка; аналогичная площадка наблюдается и для прессованных неотожженных образцов (серия 2), но ее концентрационный интервал несколько расширяется (0.5 – 1.75 мол.%  $PbSe$ ). При этом для прессованных образцов отмечается более значительное увеличение  $H$  на участке 0 – 0.5 мол.%  $PbSe$ , чем для литых, хотя значения  $H$  образцов серий 1 и 2, достигаемые на границе исследуемого интервала составов, практически одинаковы. Отжиг прессованных образцов в вакууме (серия 3), приводящий к инверсии знака проводимости ( $p \rightarrow n$ ), существенно изменяет характер зависимости  $H$  от состава: в интервале 0.5 – 2.5 мол.%  $PbSe$  на изотерме  $H$  наблюдаются отчетливо выраженные осцилляции, после чего  $H$  резко возрастает при приближении к составу 5 мол.%  $PbSe$  (рис. 3, в). Сходный осциллирующий характер зависимости  $H$  наблюдается для литых образцов, под вергнутых высокотемпературному отжигу (серия 4), которые были приготовлены в интервале концентраций 0 – 2.5 мол.%  $PbSe$ . Из рис. 3, г видно, что такой осциллирующий характер зависимости  $H$  от состава сохраняется для серии 4 и при изменении нагрузки на индентор.

Таким образом, независимо от способа приготовления образцов (литые или прессованные) и термообработки введение  $PbSe$  до 0.5 мол.% приводит к резкому возрастанию  $H$ . Эффект твердорастворного упрочнения при введении примесей, связанный с блокированием

примесными атомами (ПА) движения дислокаций, хорошо известен [23]. Однако требует объяснения тот факт, что, начиная с  $\sim 0.5$  мол.%  $PbSe$ , для всех серий имеет место качественное изменение характера зависимости – появление плато или осцилляций.

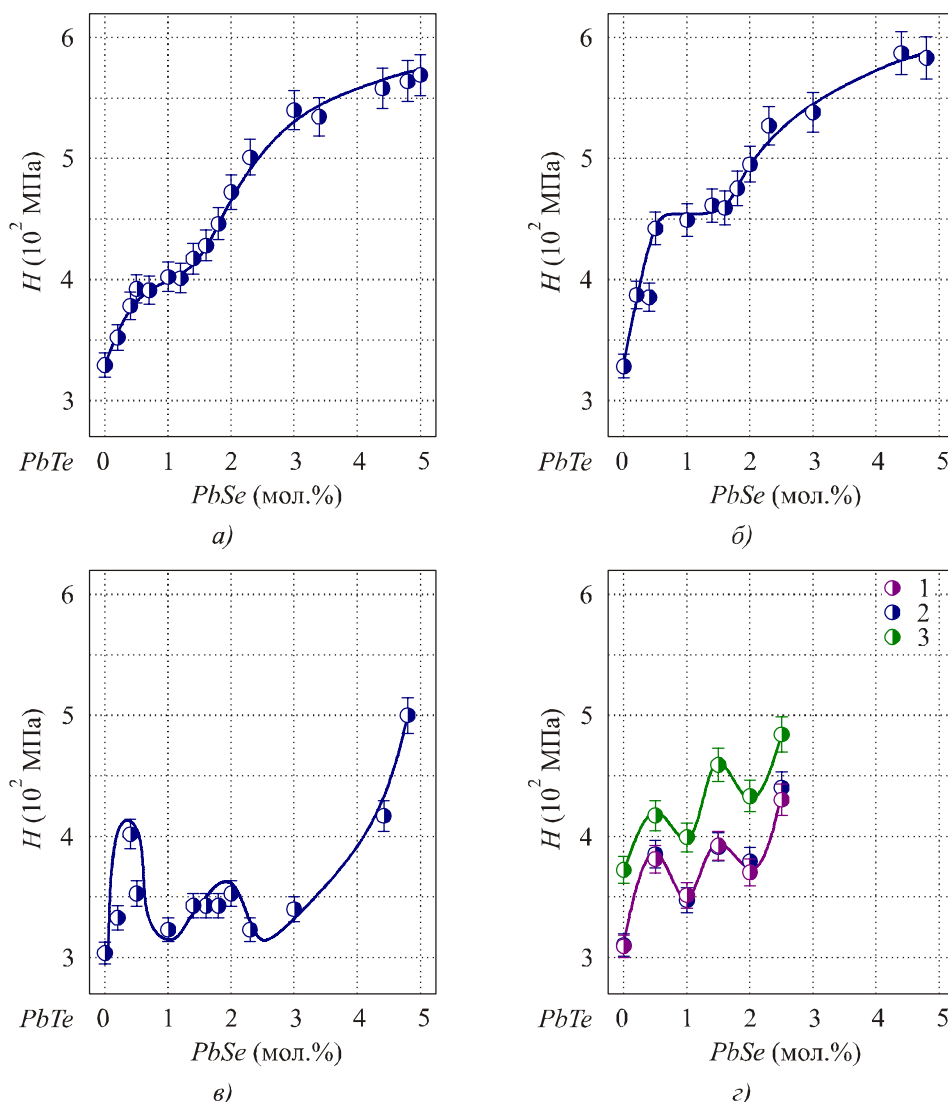


Рис. 3. Зависимость микротвердости  $H$  от состава твердого раствора  $PbTe-PbSe$  для образцов, приготовленных различными методами: а – серия 1; б – серия 2; в – серия 3 и г – серия 4: 1 – 0.049 Н, 2 – 0.39 Н, 3 – 0.49 Н.

Исследования кинетических свойств при комнатной температуре подтвердили наличие концентрационных аномалий в твердых растворах  $PbTe-PbSe$ . Из рис. 4, а и б, на котором представлены зависимости  $\sigma$  и  $\mu_H$  от состава для литых поликристаллических образцов серии 1, можно видеть, что эти зависимости имеют необычный для твердых растворов ход: после падения указанных параметров при увеличении концентрации  $PbSe$  до 0.5–0.75 мол.% наблюдается резкий (более чем на 100 %) рост  $\sigma$  и  $\mu_H$  в достаточно узком концентрационном интервале, после чего  $\sigma$  и  $\mu_H$  вновь падают с ростом содержания  $PbSe$  до 5.0 мол.%. Участки падения  $\sigma$  и  $\mu_H$  с ростом концентрации  $PbSe$  вполне объяснимы, так как при введении в кристалл примесных атомов подвижность носителей заряда обычно уменьшается в связи с возрастанием дефектности кристаллической решетки и появлением дополнительных центров рассеяния носителей заряда, но рост  $\sigma$  и  $\mu_H$  с этой точки зрения является аномальным.

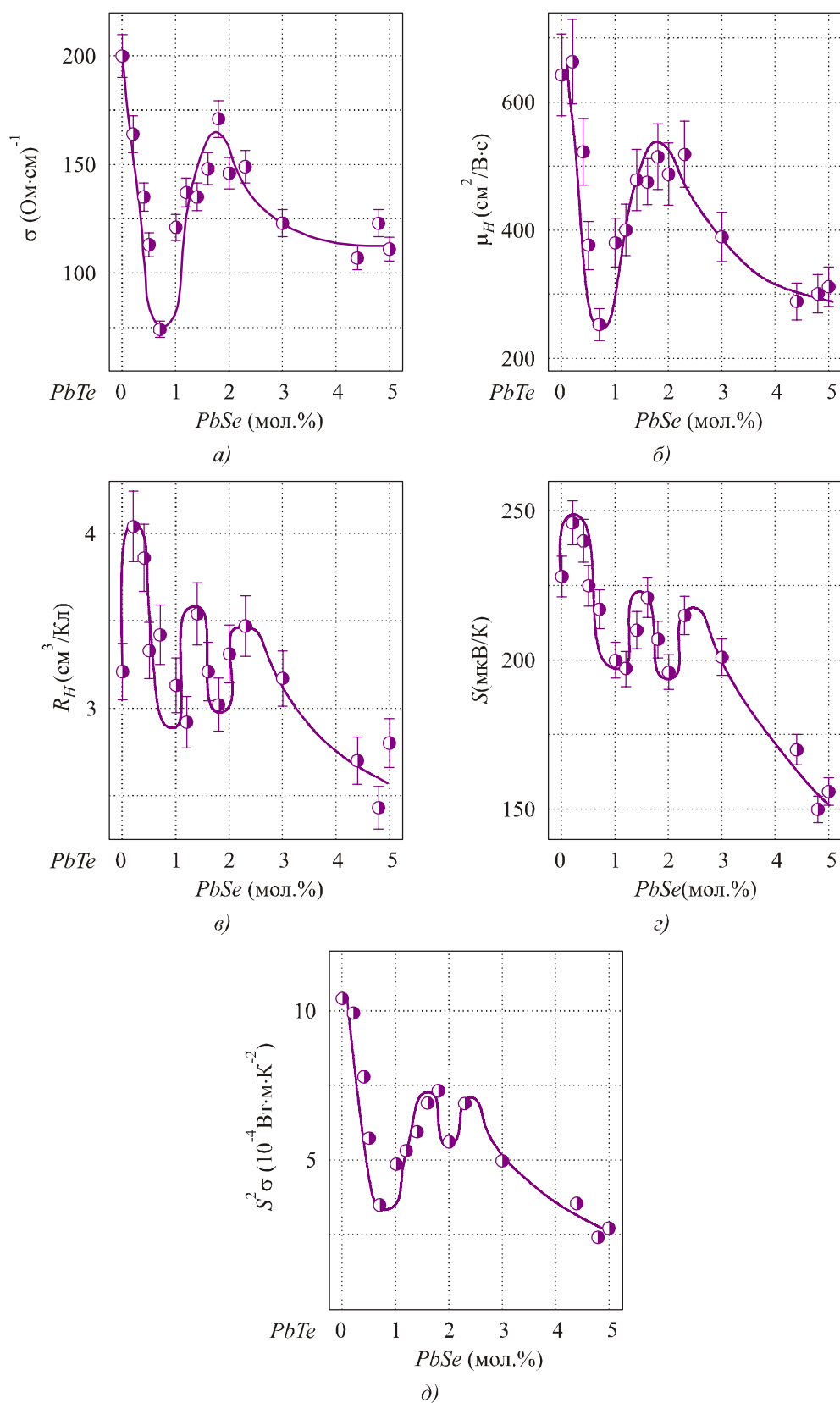


Рис. 4. Зависимость электропроводности  $\sigma$  (а), холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H$  (б), коэффициента Холла  $R_H$  (в), коэффициента Зеебека  $S$  (г) и термоэлектрической мощности  $P = S^2\sigma$  (д) от состава твердых растворов PbTe-PbSe для образцов серии 1.

Еще более сложный характер зависимости от состава наблюдается для коэффициентов Холла и Зеебека (рис. 4, в, з): до  $\sim 2.5$  мол.%  $PbSe$ , несмотря на общую тенденцию к уменьшению  $R_H$  и  $S$  с ростом концентрации  $PbSe$ , участки падения  $R_H$  и  $S$  чередуются с участками роста, в результате чего зависимость  $R_H$  и  $S$  от состава обнаруживает отчетливо выраженный осциллирующий характер.

Немонотонный характер кинетических коэффициентов определяет и сложный характер зависимости ТЭ мощности  $P = S^2\sigma$  от состава (рис. 4, д).

Исследование влияния прессования на значения  $S$ ,  $\sigma$  и  $\mu_H$  поликристаллов твердых растворов  $PbTe-PbSe$  в области концентраций 0 – 5.0 мол.%  $PbSe$  при комнатной температуре, проведенное в работе [21] показало, что в прессованных образцах значения  $S$  остаются практически неизменными, а  $\sigma$  и  $\mu_H$  снижаются по сравнению с литыми образцами. Отжиг прессованных образцов приводит к смене типа проводимости с дырочного на электронный, росту  $\sigma$  и  $\mu_H$ . Однако концентрационные аномалии свойств в области составов 0.5 – 2.5 мол.%  $PbSe$ , наблюдаемые в литых образцах и предположительно связанные с переходом к примесному континууму, имеют место и в прессованных образцах, подтверждая факт существования концентрационного фазового перехода перколяционного типа.

На рис. 5 приведены температурные зависимости  $\sigma$ ,  $\mu_H$  и  $R_H$  для образцов серии 1 различного состава. Все образцы имеют дырочный тип проводимости во всем исследуемом интервале температур и составов. Для образцов всех составов увеличение температуры приводит к монотонному снижению  $\sigma$  и  $\mu_H$  и незначительному росту  $R_H$ . В отличие от других халькогенидов свинца, где, как правило, зависимость  $R_H(T)$  в интервале от гелиевой до комнатной температуры и выше очень слабая, в  $p-PbTe$  при температурах выше 150 К наблюдается заметный рост  $R_H$ . Такое поведение  $R_H$  в  $p-PbTe$  объясняют влиянием второй валентной зоны, характеризующейся большей эффективной массой и расположенной ниже края зоны легких дырок на расстоянии порядка 0.1 эВ. Вследствие низкой подвижности и большей эффективной массы дырки во второй валентной зоне вносят относительно малый вклад в эффект Холла, и по мере перехода дырок во вторую зону с ростом температуры эффективная концентрация носителей заряда убывает, а  $R_H$  – увеличивается. Учитывая наличие легких и тяжелых дырок, выражение для  $R_H$  можно записать следующим образом:

$$R_H = \frac{r}{e} \frac{p_1\mu_1 + p_2\mu_2}{(p_1\mu_1 + p_2\mu_2)^2} = \frac{r}{ep_1} \frac{1 + \gamma f^2}{(1 + \gamma f)^2}, \quad (1)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – концентрации легких и тяжелых дырок, соответственно, сумма которых не зависит от температуры и равна числу акцепторов,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – их подвижности,  $\gamma = p_1/p_2$ ,  $f = \mu_1/\mu_2$ ,  $r$  – холл-фактор, зависящий от степени вырождения и механизма рассеяния носителей заряда. Из формулы (1) следует, что при увеличении вклада тяжелых дырок с ростом температуры, растет и  $R_H$ . Как видно из рис. 5, а, б, в, аналогичный эффект имеет место и в твердых растворах  $PbTe-PbSe$ , структура валентной зоны которых идентична структуре валентной зоны теллурида свинца.

Представляет интерес зависимость степенного коэффициента  $\nu$  в температурной зависимости подвижности носителей заряда  $\mu_H \sim T^\nu$  от состава (рис. 5, з), которая, как и другие характеристики, имеет немонотонный характер. При общей тенденции к падению  $\nu$  с ростом содержания  $PbSe$  на кривой отмечается аномальный участок роста степенного коэффициента, что является еще одним подтверждением сложной концентрационной зависимости свойств в твердом растворе  $PbTe-PbSe$ .



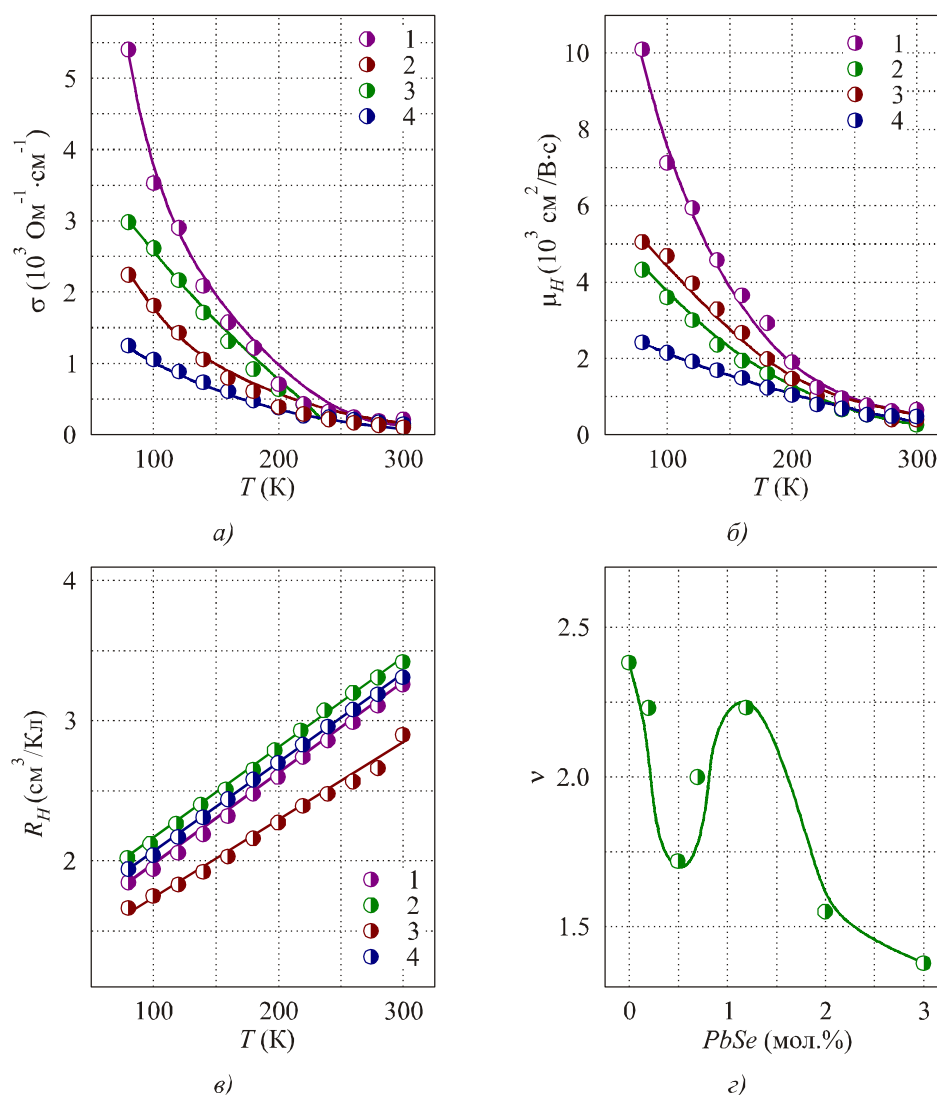


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  (а), холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H$  (б), коэффициента Холла  $R_H$  (в) и степенного коэффициента  $\nu$  в температурной зависимости  $\mu_H = A \cdot T^\nu$  (г) 1 – PbTe; 2 – 0.7 мол.% PbSe; 3 – 1.2 мол.% PbSe; 4 – 2.0 мол. % PbSe.

Для качественного объяснения изменения характера зависимости свойств от состава, наблюдаемого для всех свойств, начиная с  $\sim 0.5$  мол.% PbSe, можно воспользоваться представлениями теории перколяции, как это делалось нами для других полупроводниковых твердых растворов [4-11]. Предполагается, что в любом твердом растворе, независимо от характера межпримесного взаимодействия, существует критическая концентрация  $x_C$  – “порог перколяции”, – при которой впервые образуется непрерывная цепочка взаимодействий примесных атомов (ПА) («бесконечный кластер» – в терминах теории перколяции) [24]. Поскольку перколяционный переход относится к фазовым переходам второго рода, он должен сопровождаться критическими явлениями, то есть резким изменением свойств. Используя приближение теории перколяции, можно допустить, что начало аномальных участков соответствует достижению порога перколяции  $x_C$ , а в интервалах концентраций, соответствующих аномальному изменению свойств, идет увеличение плотности бесконечного кластера. После завершения последнего процесса кристалл переходит в новое состояние – примесный континуум, – когда примесные атомы оказываются связанными между собой и их

взаимодействие приобретает кооперативный характер. Мы считаем, что именно порог перколяции мог бы служить той границей, которая отделяет разбавленные твердые растворы от концентрированных. Конечно, в общем случае для различных свойств, определяемых различными типами взаимодействий (деформационным, кулоновским, диполь – дипольным и т.д.), значения порогов перколяции  $x_C$  для одной и той же системы могут различаться. Однако в исследуемой системе  $PbTe-PbSe$  эти значения практически совпадают – аномалии начинаются с  $\sim 0.5 - 0.75$  мол.%  $PbSe$ .

Рассмотрим в качестве примера такое свойство как микротвердость. Известно, что основной механизм твердорастворного упрочнения связан с упругим взаимодействием полей дислокаций и ПА, в результате которого подвижность дислокаций снижается, а следовательно, возрастают прочностные характеристики, такие как предел текучести, микротвердость и т.д. Поскольку заметные смещения атомов создаются на расстоянии одного-двух атомных расстояний, поле упругих деформаций можно считать близкодействующим и говорить о характерном радиусе деформационного взаимодействия  $r_0$ . При малых концентрациях примеси (в данном случае – атомов  $Se$ ), когда расстояние между ними гораздо больше  $r_0$ , поля упругих деформаций, создаваемые отдельными ПА, изолированы друг от друга, практически не перекрываются и вносят аддитивный вклад в величину  $H$ . Это приводит к росту  $H$  при увеличении концентрации примеси, что и наблюдается в интервале до  $\sim 0.5$  мол.%  $PbSe$ .

При дальнейшем увеличении содержания ПА для образцов серий 1 и 2 на изотерме  $H$  появляются плато в интервале  $0.5 - 1.25$  и  $0.5 - 1.75$  мол.%  $PbSe$ , соответственно, а для образцов серий 3 и 4 зависимость приобретает осциллирующий характер в интервале составов  $0 - 2.5$  мол.%  $PbSe$ . Этот факт свидетельствует о наличии концентрационного фазового перехода, который в общем случае может быть связан с распадом твердого раствора либо с перестройкой кристаллической либо электронной структуры. Предположение о возможности распада либо изменения кристаллической структуры противоречит результатам рентгено-структурного анализа. Наличие аномалий на кривой  $H$  – состав указывает на изменение в характере движения дислокаций, в результате которого подвижность дислокаций возрастает и кристалл разупрочняется. Это можно объяснить следующим образом. При увеличении концентрации примеси, поля упругих деформаций начинают перекрываться, что приводит к частичному снятию напряжений в кристалле. Поскольку атомы примеси распределяются по кристаллической решетке неравномерно, одни деформационные сферы перекрываются, а другие – нет, и в кристалле образуются участки с пониженными напряжениями, которые до определенной концентрации примесных атомов не связаны между собой. Однако когда концентрация ПА становится такой, что образуется непрерывная цепочка, пронизывающая весь кристалл и связывающая атомы примеси через их деформационные поля между собой, характер концентрационной зависимости  $H$  должен изменяться, так как изменится характер движения дислокаций под действием приложенной нагрузки. Поскольку перекрытие деформационных полей двух соседних атомов приводит к частичной компенсации упругих напряжений противоположного знака, образованию каналов протекания будет соответствовать резкое увеличение подвижности дислокаций, а следовательно, снижение  $H$ . Конкретный механизм коллективного воздействия примесей на пластичные свойства кристалла, зависящий от многих факторов и определяющий разупрочнение кристалла, пока не известен и требует специального рассмотрения. После перехода кристалла в качественно новое состояние, связанное с образованием “примесного конденсата”, появляются новые центры, тормозящие движение дислокаций и  $H$  вновь растет.

Как видно из рис. 3, на характер зависимости  $H$  от состава и на характер проявления концентрационной аномалии в этой области влияет способ приготовления образца (литой или прессованный), наличие или отсутствие отжига, а также температура отжига. Это вполне естественно ожидать, поскольку степень размытия фазового перехода (ФП), характер изменения свойств при ФП существенно зависят от дефектной структуры кристалла, степени его однородности, кинетических факторов, которые, в свою очередь, в значительной степени определяются характером термической обработки. Можно предположить, что при повышении температуры отжига литых образцов с 870 до 1020 К и при отжиге прессованных образцов, во-первых, достигаются более высокие степени гомогенизации, чем для образцов серий 1 и 2, и, во-вторых, увеличивается количество межузельных атомов, которые для серии 4, возможно, становятся преобладающими точечными дефектами, учитывая, что после отжига прессованных образцов имеет место инверсия типа проводимости, обусловленная, по-видимому, незначительными потерями халькогена при отжиге. Пока не ясны микроскопические механизмы, приводящие к осциллирующему характеру изменения  $H$  с составом в промежуточной области составов, соответствующей переходу от разбавленных к концентрированным твердым растворам, но понятно, что значительную роль в характере проявления концентрационных аномалий играют процессы самоорганизации (когда  $H$  падает), чередующиеся с процессами накопления дефектов (когда  $H$  возрастает). В пользу этого предположения свидетельствует наличие осциллирующей концентрационной зависимости ширины рентгеновских линий  $(644)_\alpha + (820)_\alpha$  (рис. 2, б). Известно, что к числу основных факторов, вызывающих уширение рентгеновских линий относятся флуктуации межатомных расстояний вследствие микронапряжений и малого размера областей когерентного рассеяния [25]. В гомогенных твердых растворах уширение может быть вызвано беспорядком в распределении атомов различного сорта и статическими смещениями атомов, окружающих примесный атом относительно их положения в идеальном кристалле. Поэтому увеличение ширины линий при введении первых порций ПА нетрудно объяснить. Поскольку все образцы были приготовлены по одной методике и рентгеновское исследование было одинаковым, изменение в  $\Delta B/B$  при изменении концентрации ПА может быть связано с внутренними структурными изменениями, вызванными беспорядком в распределении ПА и вызванными ими микронапряжениями. Когда концентрация примеси достигает  $x_c$ , напряжения в решетке частично снимаются и характер зависимости изменяется.

Наблюдаемый аномальный рост  $\sigma$  и  $\mu_H$  также свидетельствует о качественных изменениях свойств твердого раствора при изменении содержания примеси. Аналогичные концентрационные аномалии  $\sigma$  и  $\mu_H$  наблюдались нами и при исследовании других твердых растворов ( $PbTe-MnTe$  [7],  $PbTe-GeTe$  [9] и др.) и также связывались с критическими явлениями, сопровождающимися концентрационные фазовые переходы.

Рассматривая эти критические явления в рамках перколяционной теории [24], можно оценить радиус сферы действия примесного атома  $r_0$ , используя уравнение задачи сфер:

$$\frac{4\pi}{3} \cdot N_c (2r_0)^3 \approx 2.7, \quad (2)$$

где  $N_c$  – среднее число центров сфер в единице объема, соответствующее порогу перколяции. Такая оценка для твердых растворов  $PbTe-PbSe$  дает значение  $r_0 \approx 1.5 a_0$  ( $a_0$  – параметр элементарной ячейки  $PbTe$ ), что хорошо согласуется с короткодействующим характером примесного потенциала в соединениях IV-VI [14].

Осциллирующий характер зависимостей  $R_H$ ,  $S$ ,  $H$  и  $\Delta B/B$  от состава при содержании  $PbSe$  менее  $\sim 2.5 - 3.0$  мол.% показывает, что система проходит через ряд промежуточных состояний с очень близкими составами, но различным характером пространственных корреляций. Такое поведение может свидетельствовать о том, что при определенных концентрациях примесного компонента идут процессы самоорганизации, которые чередуются с процессами накопления дефектов в упорядоченной среде. Аналогичная ситуация наблюдалась нами в системе  $PbTe-Bi_2Te_3$  в области составов до  $\sim 3$  мол.%  $Bi_2Te_3$  – концентрационные зависимости  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\mu_H$ , а также  $\Delta B/B$  носили осциллирующий характер [12]. И такая ситуация не является уникальной. Хорошо известны нестехиометрические фазы переменного состава, в которых область гомогенности разбивается на ряд подобластей с различным типом дальнего или ближнего упорядочения и с очень близкими составами.

Первоначальный рост  $R_H$  при введении первых порций  $PbSe$  – до 0.2 мол.% (рис. 4,  $z$ ) можно связать со сложным механизмом дефектообразования, имеющим при этом место. Дело в том, что при малом содержании ПА изменение свободной энергии обусловлено в основном энтропийным членом и увеличивается вероятность процессов, связанных с ростом конфигурационной энтропии, стимулируя такие явления как делокализация ПА относительно основных структурных позиций (например, внедрение их в междоузлия), образование новых типов дефектов и т.д. При внедрении ПА селена в междоузлия в анионной подрешетке атомы халькогенов создают эквивалентное количество однократно ионизированных вакансий, проявляющих донорные свойства. Кроме того, следует учесть, что при введении первых порций ПА ввиду изменения условий термодинамического равновесия в легированном кристалле возможно изменение равновесной концентрации нестехиометрических катионных вакансий, обладающих акцепторными свойствами, приводящее к уменьшению концентрации дырок и, соответственно, к росту  $R_H$ . Последующее снижение  $R_H$  при увеличении содержания  $PbSe$  до  $\sim 0.75$  мол.% хорошо согласуется со снижением коэффициента термоЭДС (рис. 4,  $z$ ).

Процессы перераспределения ПА при увеличении концентрации примеси могут включать в себя: 1) образование сверхструктуры с периодическим распределением примесных атомов в структуре базового материала; 2) образование структуры с ближним упорядочением, распространяющимся на одну или несколько координационных сфер; 3) изменение характера локализации ПА; 4) образование кластеров, структура которых отличается от структуры основного материала.

Можно ожидать качественного изменения свойств, когда при увеличении концентрации легирующего компонента средние расстояния между ПА достигают значений, при которых взаимодействие между ними охватывает весь кристалл, стимулируя процессы самоорганизации, приводящие к снижению внутренней энергии кристалла и обеспечивающие стабилизацию твердого раствора. Можно предположить, что образование перколяционных каналов через ПА  $Se$  при достижении порога перколяции стимулирует процессы самоорганизации или сопровождается ими. Заметим, что значение  $r_0 \approx 1.5 a_0$  соответствует плотной упаковке примесных сфер с образованием кубической г.ц.к. решетки с параметром элементарной ячейки  $a = 4 a_0$ .

В гетеровалентных неизоструктурных твердых растворах между двумя химическими соединениями после образования «примесного конденсата» велика вероятность ближнего упорядочения твердого раствора с образованием в исходном соединении комплексов с кристаллической структурой, отличной от структуры матрицы и соответствующей структуре второго компонента. Что касается изовалентных и изоструктурных твердых растворов, к которым

относится и раствор  $PbTe-PbSe$ , то в них увеличивается вероятность дальнего упорядочения.

Таким образом, результаты настоящей работы дают еще одно доказательство универсального характера критических явлений, сопровождающих переход от слабого легирования к образованию примесного континуума и определяющих сложный характер концентрационных зависимостей свойств. Независимо от характера взаимодействия между ПА свойства кристалла качественно изменяются, когда образуется непрерывная цепочка взаимодействий ПА и скорость распространения элементарных возбуждений изменяется. Кроме того, из полученных результатов следует, что появление перколяционных каналов в твердом растворе инициирует процессы самоорганизации в твердом растворе, приводящие к сложным концентрационным зависимостям свойств.

## Выводы

Зависимости структурных, механических, гальваномагнитных и ТЭ свойств от состава изовалентных и изоструктурных твердых растворах  $PbTe-PbSe$  в области концентраций 0 – 5 мол.%  $PbSe$  обнаруживают отчетливо выраженный немонотонный характер. Наблюдаемые концентрационные аномалии подтверждает факт существования фазового перехода перколяционного типа в пределах любого твердого раствора и свидетельствуют о сложном характере изотерм свойств в переходной области концентраций между разбавленными и концентрированными твердыми растворами вблизи порога перколяции.

Полученные результаты необходимо принимать во внимание при исследовании и интерпретации свойств твердых растворов  $PbTe-PbSe$ , при их дальнейшем легировании с целью оптимизации ТЭ параметров, а также при разработке новых ТЭ материалов как на основе теллурида свинца, так и на основе других материалов, поскольку обнаруженные эффекты носят, по-видимому, общий характер.

Авторы выражают благодарность студентке Мартыновой Е. за помощь в работе.

## Литература

1. Anatyshuk L.I. Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book. / L.I. Anatyshuk – Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 1979. – 768 p. [in Russian].
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. Rowe D.M. – CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1995. – 701 p.
3. Сильбанс Л.С., О повышении эффективности полупроводниковых термопар / А.Ф. Иоффе, С.В. Айрапетянц, А.В. Иоффе [и др.] // Докл. АН СССР. – 1956. – Т. 106. – С. 981 – 982.
4. Rogacheva E.I.  $PbTe$ -based solid solutions in the system  $PbTe-CdTe$  / E.I. Rogacheva, N.K. Zhigareva, A.B. Ivanova // Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. – 1988. – Т. 24. – 1394 – 1397 pp.
5. Rogacheva E.I., Concentration-Dependent microhardness in semiconductor solid solutions / E.I. Rogacheva // Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. – 1989. – Т. 25. – 643 – 646 pp.
6. Rogacheva E.I. Microhardness of  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  semimagnetic Solid Solutions / E.I. Rogacheva, A.S. Sologubenko, I.M. Krivulkin // Inorganic materials. – 1998. – Т. 34. – 545 – 549 pp.
7. Рогачева Е.И. Температурные и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда в твердых растворах  $PbTe-MnTe$  / Е.И. Рогачева, И.М. Кривулькин // ФТП. – 2002. – Т. 36., Вып. 9 – С. 1040 – 1044.
8. Рогачева Е.И. Аномалии на изотермах теплопроводности в полупроводниковых твердых растворах на основе соединений IV-VI / Е.И. Рогачева, О.Н. Нащекина, М.С. Дресслхаус //

- Термоэлектричество. – 2005. – 4. – С. 84 – 92.
9. Rogacheva E.I. Concentration anomalies of properties in  $Pb_{(1-x)}Ge_{(x)}Te$  solid solutions / E.I. Rogacheva, N.A. Sinelnik, O.N. Nashchekina // Acta Phys. Polonica (A). – 1993. – Vol. 84. – 729 – 732 pp.
  10. Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение / Е.И. Рогачева // Термоэлектричество – 2007. – № 2. – С. 74 – 76.
  11. Rogacheva E.I., Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds / E.I. Rogacheva // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 32. – 775 – 777 pp.
  12. Rogacheva E.I. Oscillations of transport properties in  $PbTe-Bi_2Te_3$  solid solutions / E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, O.N. Nashchekina // J. Phys. Chem. Solids. – 2013. – Vol. 74. – 35 – 39 pp.
  13. Abrikosov N.Kh. Semiconducting materials based on  $A^4B^6$  compounds. / N.Kh. Abrikosov, L.E. Shelimova – Moscow: Nauka, 1975. – 195 p. [in Russian].
  14. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$  и  $PbS$ . / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов – Москва: Наука, 1968. – 384 с.
  15. Gangulee A. On the solid solutions of the quasibinary system  $PbTe-PbSe$  / A. Gangulee // Trans. Metallurg Soc. AIME. – 1969. – Vol. 245. – 1830 – 1840 pp.
  16. Darrow M.S. Micro-indentation hardness variation as a function of composition for polycrystalline solutions in the systems  $PbS/PbTe$ ,  $PbSe/PbTe$ , and  $PbS/PbSe$  / M.S. Darrow // J. Matter. Sci. – 1969. – Vol. 4. – 313 – 319 pp.
  17. Kudman I. Thermoelectric properties of  $p$ -type  $PbTe-PbSe$  alloys / I. Kudman // J. Mater. Sci. – 1972. – Т. 7. – 1027 – 1029 pp.
  18. Водорез О.С. Механические свойства твердых растворов  $PbTe-PbSe$  / О.С. Водорез, Е.И. Рогачева // Висник Львовского университета. Серия физическая. – 2008. – № 42. – С. 64 – 67.
  19. Аномальное изменение коэффициента Зеебека в теллуриде свинца при сильном легировании селеном / О.С. Водорез, А.А. Месечко, В.И. Пинегин [и др.] // Новые технологии. – 2008. – Т. 2, № 20. – С. 118 – 124.
  20. Водорез О.С. Изотермы коэффициента Холла твердых растворов  $PbTe_{1-x}Se_x$  / О.С. Водорез, Е.И. Рогачева // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – С. 47 – 55.
  21. Водорез О.С. Влияние прессования на свойства твердых растворов  $PbTe-PbSe$  / О.С. Водорез, Е.И. Рогачева // Научный вестник Ужгородского университета. Серия физика. 2009. – Вып. 24. – С. 217 – 221.
  22. Rogacheva E.I. Enhancement in charge carrier mobility under transition to heavy doping / E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, O.S. Vodorez // PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. AIP Conference Proceedings. – 2009. – 1199. – 83 – 84 pp.
  23. Suzuki T. Dislocation Dynamics and Plasticity. / T. Suzuki, H. Yoshinaga, S. Takeuchi – Moscow: Mir, 1989. – 78 p.
  24. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. / D. Stauffer, A. Aharony – Washington, DC: Taylor & Francis, 1992. – 127 p.
  25. Umanskii Ya.S. X-Ray Study of Metals and Semiconductors / Umanskii Ya.S. – Moscow, Metalurgiya, 1969. – 38 p.

Поступила в редакцию 09.04.2013.