

УДК 539.21; 54–165.2

Рогачова О.І., Водоріз О.С.



Рогачова О.І

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул.Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна



Водоріз О.С

**ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ
ЗАЛЕЖНОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ ТА
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $PbTe-PbSe$**

Наведено нові експериментальні результати та зроблено огляд раніше одержаних авторами даних щодо дослідження залежностей структури, механічних, гальваномагнітних та термоелектричних властивостей від складу ізовалентних напівпровідникових твердих розчинів $PbTe-PbSe$ в області малого вмісту $PbSe$ (0 – 5 мол.%), а також з вивчення температурних залежностей гальваномагнітних властивостей (80 – 300 K). Вперше в межах досліджуваного інтервалу концентрацій виявлено аномальне зростання електропровідності, рухливості носіїв заряду та степеневого коефіцієнта в температурній залежності рухливості зі збільшенням вмісту $PbSe$, а також осцилюючий характер залежностей ширини рентгенівських ліній, мікротвердості, коефіцієнтів Холла та Зеебека від складу. Ефекти, що спостерігаються, пов'язуються з існуванням концентраційного фазового переходу перколяційного типу, який імовірно властивий усім твердим розчинам, та з процесами самоорганізації, які відбуваються в твердих розчинах з переходом до домішкового континуума.

Ключові слова: твердий розчин $PbTe-PbSe$, склад, термічна обробка, поріг перколяції, температурна залежність, мікротвердість, ширина дифракційної лінії, електропровідність, рухливість носіїв заряду, коефіцієнт Холла, коефіцієнт Зеебека.

New experimental results and an overview of the results obtained earlier by the authors on the dependences of structural, 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 of all solid solutions, and to the self-organization processes occurring in solid solutions under the transition to the impurity continuum.

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

Вступ

Одним із основних методів підвищення термоелектричної (ТЕ) добротності Z матеріалів ($Z = S^2\sigma/\lambda$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, λ – теплопровідність) і на сьогоднішній день залишається запропонований ще акад. А.Ф. Йоффе метод твердих розчинів [1-3]. При цьому зазвичай передбачається, що збільшення концентрації компонента, який вводиться, супроводжується монотонною зміною ТЕ властивостей. Проте в деяких твердих розчинах на основі напівпровідникових сполук типу IV-VI ($PbTe$, $SnTe$, $GeTe$) нами було виявлено немонотонний характер концентраційних залежностей різноманітних властивостей в області малого вмісту домішки (див., наприклад, [4-9]) та висловлено припущення [10,11] про те, що ефект, який спостерігається, властивий усім твердим розчинам та пов'язаний з критичними явищами, що супроводжують перехід від розбавлених твердих розчинів до концентрованих.

Нещодавно під час дослідження концентраційних залежностей ТЕ властивостей твердих розчинів на основі $PbTe$ в системі $PbTe-Bi_2Te_3$ нами було виявлено [12] ще один ефект – осцилюючий характер залежностей властивостей від складу, – який ми пов'язуємо зі структурними перебудовами, що відбуваються в концентрованому твердому розчині зі збільшенням вмісту домішки.

Важливість ефектів, що спостерігаються, з точки зору ТЕ матеріалознавства стимулює розширення кола досліджуваних твердих розчинів та більш детальне вивчення концентраційних залежностей властивостей. Зокрема, становить інтерес з'ясувати, чи будуть вказані ефекти виявлятися на залежностях склад – властивість у разі ізовалентних та ізоstrukturних твердих розчинів. До таких матеріалів належать тверді розчини $PbTe-PbSe$ – перспективні ТЕ матеріали, що використовуються в термогенераторах, які працюють в середньотемпературному режимі (600 – 900 K) [2,3]. Зазначимо, що саме ця система виявилася однією з перших систем, на яких була продемонстрована ефективність застосування методу твердих розчинів для підвищення Z .

Бінарні сполуки $PbTe$ та $PbSe$ кристалізуються в структурі типу NaCl з параметрами елементарної комірки $a = 0.645$ нм та $a = 0.612$ нм відповідно [13]. Це нестехіометричні сполуки з двосторонніми областями гомогенності, що мають провідність n -типу за надлишку свинцю і p -типу за надлишку халькогена. Максимуми на кривих ліквідусу і солідусу в системах $Pb - Te$ і $Pb - Se$ не збігаються зі стехіометричним складом, трохи зміщуючись у бік надлишку Te (50.002 ат.%) або Se (50.005 ат.%), що визначає p -тип провідності стехіометричних складів $PbTe$ і $PbSe$ та нелегованих твердих розчинів $PbTe-PbSe$ [13]. $PbTe$ і $PbSe$ мають складну структуру валентної зони, що складається з двох підзон, які перекриваються, із різною густиною станів [14].

$PbTe$ і $PbSe$ утворюють між собою безперервний ряд ізовалентних та ізоstrukturних твердих розчинів з мінімумом за 18 мол.% $PbSe$ [13]. Параметр елементарної комірки в залежності від складу змінюється лінійно, з незначним негативним відхиленням від лінійності [13,15], а мікротвердість зростає порівняно з вихідними сполуками та утворює криву з максимумом [16]. Наскільки нам відомо, ні в одній з наявних робіт з дослідження параметра елементарної комірки і мікротвердості не вивчалися сплави з вмістом $PbSe$ менше 5 мол.%. Ширина забороненої зони сплавів $PbTe-PbSe$, визначена по краю власного поглинання, є монотонною функцією складу і майже лінійно зростає із збільшенням вмісту $PbSe$ [14,15]. У роботі [17] вивчалися ТЕ властивості твердих розчинів $PbTe-PbSe$ як n -, так і p -типу. Дослідження сплавів $p-PbTe-PbSe$ (0 – 15 мол.% $PbSe$), легованих Na , показало, що використання твердих розчинів дає можливість зменшити фонону теплопровідність без істотного погіршення електричних властивостей і що максимальне значення

Z ($Z = 2.0 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹), яке перевищує на 30 % значення Z для p - $PbTe$, досягається за 650 К для твердого розчину з 5 мол.% $PbSe$ та 0.7 ат.% Na .

У працях за вивчення ТЕ властивостей твердих розчинів $PbTe$ - $PbSe$ досліджувалися переважно леговані сплави електронного або діркового типу з різною концентрацією домішок і визначалися склади і рівень легування, оптимальні з точки зору практичного використання, тобто з максимальними значеннями Z . Проте для виявлення концентраційних аномалій властивостей, пов'язаних з переходом в область сильного легування, дослідження мають бути проведені на нелегованих стехіометричних твердих розчинах, в яких роль домішки відіграє другий компонент (у даному випадку – селен).

У працях [18-22] ми доповідали про результати вимірювань різноманітних властивостей твердих розчинів $PbTe$ - $PbSe$ в інтервалі концентрацій, що не перевищує 5 мол.% $PbSe$. Було встановлено, що ізотерми мікротвердості H , коефіцієнта Зеєбека S , коефіцієнта Холла R_H , електропровідності σ , холлівської рухливості носіїв заряду μ_H містять аномальні ділянки, на яких порушується монотонна зміна властивостей від складу.

Мета пропонованої роботи – детальніше дослідження і аналіз характеру зміни структури і ТЕ властивостей залежно від складу і температури в нелегованих полікристалічних твердих розчинах $PbTe$ - $PbSe$ в області складів 0–5 мол.% $PbSe$. Оскільки у виготовленні ТЕ пристроїв широко використовується пресування матеріалів, що дає можливість підвищити міцність і ступінь гомогенності зразків порівнянно з литими і зазвичай супроводжуване подальшим відпалом, виникає питання про співвідношення характеристик литих і пресованих, відпалених і невідпалених зразків одного і того ж матеріалу.

В результаті аналізу отриманих даних удалося виявити нові ефекти, що мають місце в досліджуваних твердих розчинах і визначають специфіку залежностей ТЕ властивостей від складу і температури.

Методика експерименту

Полікристалічні зразки системи $PbTe$ - $PbSe$ (0–5 мол.% $PbSe$) виготовлено методом прямого сплавлення елементів Pb , Te та Se високого ступеню чистоти (99.999 % основного компонента) у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1250 ± 10 К упродовж 6 годин із застосуванням вібраційного перемішування та наступного відпалу за температури ~ 870 К упродовж 250 годин (серія 1). З частини зразків серії виготовлено пресовані зразки за температури 670 К та за тиску 400 МПа (серія 2), які після проведення вимірювань піддавали наступному гомогенізованому відпалу у вакуумі за 770 К упродовж 260 годин (серія 3). Крім того, сплави в інтервалі концентрацій 0–2.5 мол.% $PbSe$ додатково були піддані ще одній термообробці: після синтезу сплави відпалювали за вищої температури – 1020 К – упродовж 200 годин (серія 4). Сплави кожної серії готували одночасно для забезпечення ідентичності умов їх приготування. Методами рентгенівської спектроскопії і хімічного аналізу була встановлена однорідність зразків і показано, що відхилення хімічного складу від заданого не перевищувало ± 0.02 ат.%.

Мікротвердість вимірювали за кімнатної температури на мікротвердомірі ПМТ-3 з використанням алмазної пірамідки з постійним навантаженням на індентор $P = 0.49$ Н. Для встановлення необхідного значення навантаження перед вимірюванням H заздалегідь досліджували залежності $H(P)$ в інтервалі $P = 0.03 - 0.49$ Н, і було показано, що H зменшується зі зростанням P і практично не залежить від навантаження, починаючи з $P \sim 0.30$ Н. На рис 1 в як приклад наведено залежності $H(P)$ для сплавів серії 4. Час навантаження, час витримки під навантаженням і час зняття

навантаження складали по 10 с. Юстирування приладу проводили за допомогою свіжих сколів кристалів NaCl. Підготовка поверхні для вимірювання H (шліфування, механічне полірування та травлення) була ідентичною для всіх зразків. Вимірювання H кожного зразка проводили не менш ніж у 30 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів. Відносна середньоквадратична флуктуація не перевищувала для всіх зразків 3 %.

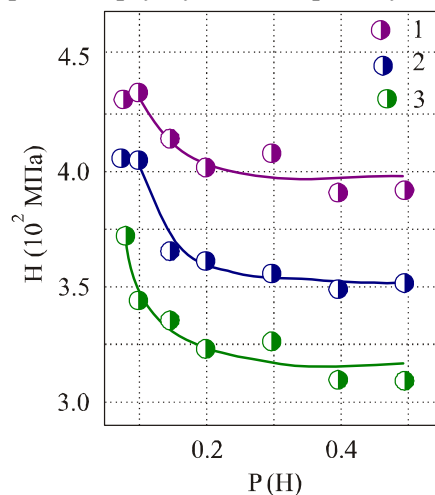


Рис. 1. Залежність мікротвердості твердих розчинів PbTe-PbSe

від навантаження на індентор:

1 – PbTe, 2 – 1 мол.% PbSe, 3 – 1.5 мол.% PbSe.

Параметри елементарної комірки a визначали на рентгенівському дифрактометрії ДРОН-2 з фокусувальною геометрією Бреґга-Брентано у фільтрованому випромінюванні мідного аноду рентгенівської трубки з точністю не нижче $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$ нм.

Коефіцієнт Холла R_H та електропровідність σ вимірювали з використанням стандартного dc методу в температурному інтервалі 80 – 300 К. Похибка вимірювань R_H та σ не перевищувала 5 %. Холівська рухливість розраховувалася за формулою $\mu_H = \sigma \cdot R_H$. Вимірювання коефіцієнта Зеебека S проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів за кімнатної температури в не менш ніж 20 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів вимірювання. Середньоквадратична відносна похибка для всіх зразків не перевищувала 3 %. Всі зразки, окрім зразків серії 3, мали p – тип провідності.

Результати та їх обговорення

Згідно з результатами мікроструктурного і рентгенографічного аналізів у всій досліджуваній області складів сплави були однофазні і мали кристалічну структуру типу NaCl. На рис. 2,а наведено залежність параметра елементарної комірки від складу сплавів PbTe-PbSe в інтервалі 0 – 5 мол.% PbSe для серій 1 та 4 за кімнатної температури. Видно, що для обох серій точки укладаються на одну пряму, яка з великою точністю відповідає прямій Вегарда, підтверджуючи факт утворення безперервного ряду твердих розчинів у досліджуваному інтервалі концентрацій.

На відміну від параметра елементарної комірки залежність ширини рентгенівських ліній B від складу не є монотонною. З рис. 2,б видно, що при загальній тенденції до зростання відносної зміни $\Delta B/B$ зі збільшенням концентрації PbSe залежність має чітко виражений осцилюючий характер.

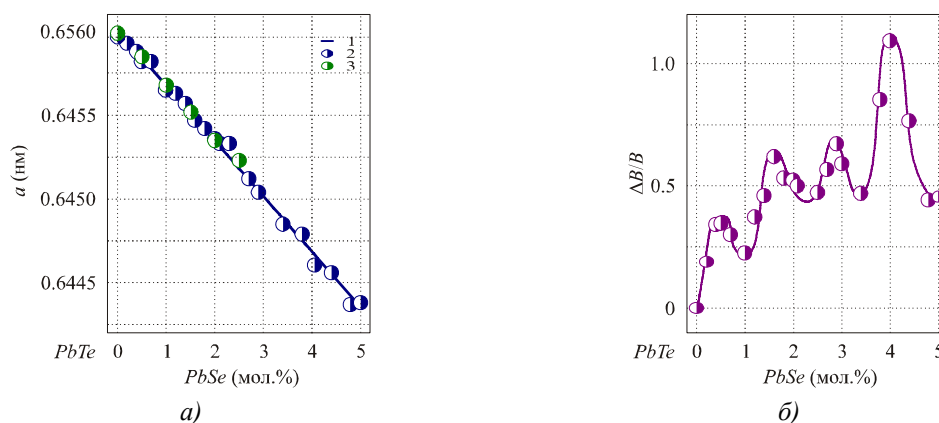
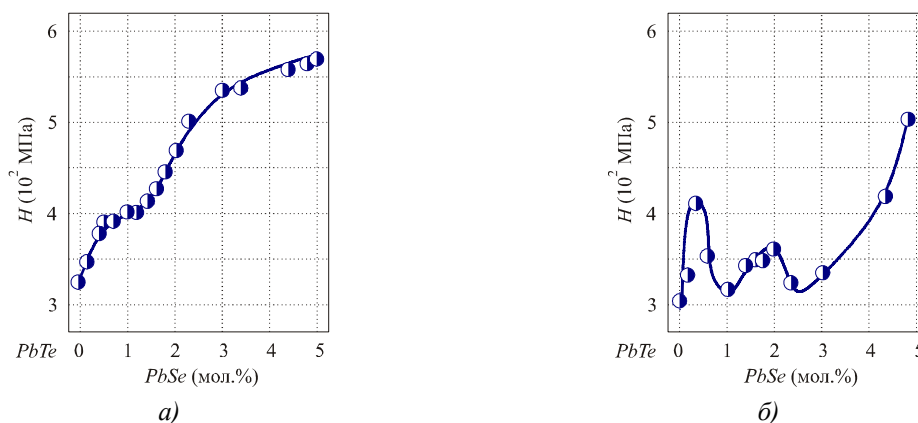


Рис. 2. Залежність параметра елементарної комірки a (а) та відносної зміни ширини дифракційної лінії $(644)_a + (820)_a \Delta B/B$ (б) від складу твердого розчину $PbTe-PbSe$ для зразків серії 1. а:

1 – пряма Вегарда; 2 – серія 1; 3 – серія 4.

На рис. 3 наведено залежності H від складу сплавів $PbTe-PbSe$, які виготовлені з використанням різноманітних методик, і видно, що ні одна з цих залежностей не є монотонною, чого можливо було б чекати при утворенні ідеального твердого розчину. Із введенням перших порцій $PbSe$ (до ~ 0.5 мол.%) величина H для всіх серій зразків зростає, вказуючи на зміцнення кристала із введенням домішки Se . Проте з подальшим зростанням $PbSe$ характер залежностей H від складу для різних серій різний, хоча загальна тенденція до зростання H в межах усього інтервалу концентрацій дослідження (0 – 5 мол.% $PbSe$) зберігається. Так, для литих зразків серії 1 в інтервалі складів 0.5 – 1.25 мол.% $PbSe$ на залежності спостерігається горизонтальна площадка; аналогічна площадка спостерігається і для пресованих невідпалених зразків (серія 2), але її концентраційний інтервал дещо розширюється (0.5 – 1.75 мол.% $PbSe$). При цьому для пресованих зразків відмічається значніше зростання H на ділянці 0 – 0.5 мол.% $PbSe$, ніж для литих, хоча значення H зразків серій 1 і 2, що досягаються на межі досліджуваного інтервалу складів, практично однакові. Відпал пресованих зразків у вакуумі (серія 3), що призводить до інверсії знаку провідності ($p \rightarrow n$), істотно змінює характер залежності H від складу: в інтервалі 0.5 – 2.5 мол.% $PbSe$ на ізотермі H спостерігаються чітко виражені осциляції, після чого H різко зростає з наближенням до складу 5 мол.% $PbSe$ (Рис. 3,в). Подібний осцилюючий характер залежності H спостерігається для литих зразків, що піддавалися високотемпературному відпалу (серія 4), які були виготовлені в інтервалі концентрацій 0 – 2.5 мол.% $PbSe$. З рис. 3, г видно, що такий осцилюючий характер залежності H від складу зберігається для серії 4 і зі зміною навантаження на індентор.



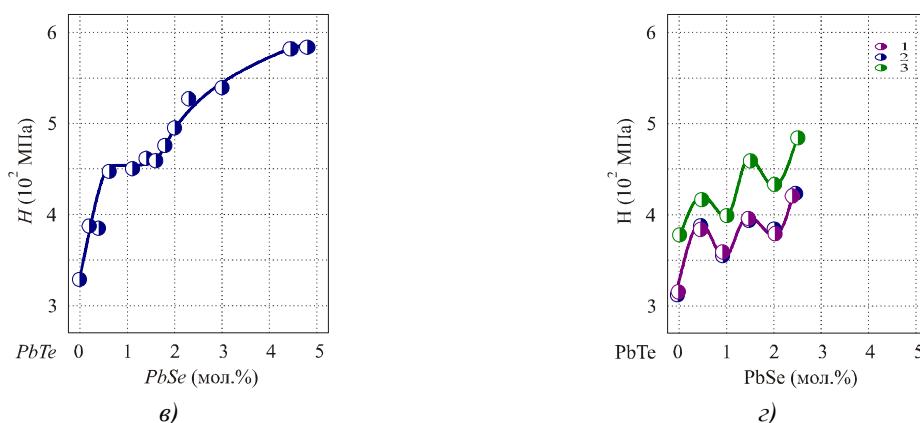


Рис. 3. Залежність мікротвердості H від складу твердого розчину $PbTe-PbSe$ для зразків, виготовлених різними методами: а – серія 1; б – серія 2; в – серія 3 та г – серія 4: 1 – 0.049 H , 2 – 0.39 H , 3 – 0.49 H .

Таким чином, незалежно від способу виготовлення зразків (литі чи пресовані) та термообробки, введення $PbSe$ до 0.5 мол.% призводить до різкого зростання H . Ефект твердорозчинного зміцнення із введенням домішок, пов'язаний з блокуванням домішковими атомами (ДА) руху дислокацій, добре відомий [23]. Проте вимагає пояснення той факт, що, починаючи з ~ 0.5 мол.% $PbSe$, для всіх серій наявна якісна зміна характеру залежності – поява плато чи осциляцій.

Дослідження кінетичних властивостей за кімнатної температури підтвердили наявність концентраційних аномалій у твердих розчинах $PbTe-PbSe$. З рис. 4, а та б, на якому наведені залежності σ та μ_H від складу для литих полікристалічних зразків серії 1, можна бачити, що ці залежності мають незвичний для твердих розчинів хід: після зменшення вказаних параметрів зі збільшенням концентрації $PbSe$ до 0.5 – 0.75 мол.% спостерігається різке (більш ніж на 100 %) зростання σ та μ_H в достатньо вузькому концентраційному інтервалі, після чого σ і μ_H знову зменшуються зі збільшення вмісту $PbSe$ до 5.0 мол.%. Ділянки спаду σ і μ_H зі збільшенням концентрації $PbSe$ цілком пояснимі, оскільки при введенні в кристал домішкових атомів рухливість носіїв заряду зазвичай зменшується у зв'язку зі зростанням дефектності кристалічної решітки і появою додаткових центрів розсіювання носіїв заряду, але зростання σ і μ_H з цієї точки зору є аномальним.

Ще складніший характер залежності від складу спостерігається для коефіцієнтів Холла і Зеєбека (рис. 4, в, г): до ~ 2.5 мол.% $PbSe$, не зважаючи на загальну тенденцію до зменшення R_H і S зі збільшенням концентрації $PbSe$, ділянки падіння R_H і S чергуються з ділянками зростання, внаслідок чого залежність R_H і S від складу виявляє чітко виражений осцилюючий характер.

Немонотонний характер кінетичних коефіцієнтів визначає і складний характер залежності ТЕ потужності $P = S^2 \sigma$ від складу (рис. 4, д).

Дослідження впливу пресування на значення S , σ і μ_H полікристалів твердих розчинів $PbTe-PbSe$ в області концентрацій 0 – 5.0 мол.% $PbSe$ за кімнатної температури, яке було проведено в роботі [21], показало, що в пресованих зразках значення S залишаються практично незмінними, а σ і μ_H знижуються порівняно з литими зразками. Відпал пресованих зразків призводить до зміни типу провідності з діркового на електронний, зростанню σ і μ_H . Проте концентраційні аномалії властивостей в області складів 0.5 – 2.5 мол.% $PbSe$, що спостерігаються в литих зразках і ймовірно

пов'язані з переходом до домішкового континууму, наявні і в пресованих зразках, підтверджуючи факт існування концентраційного фазового переходу перколяційного типу.

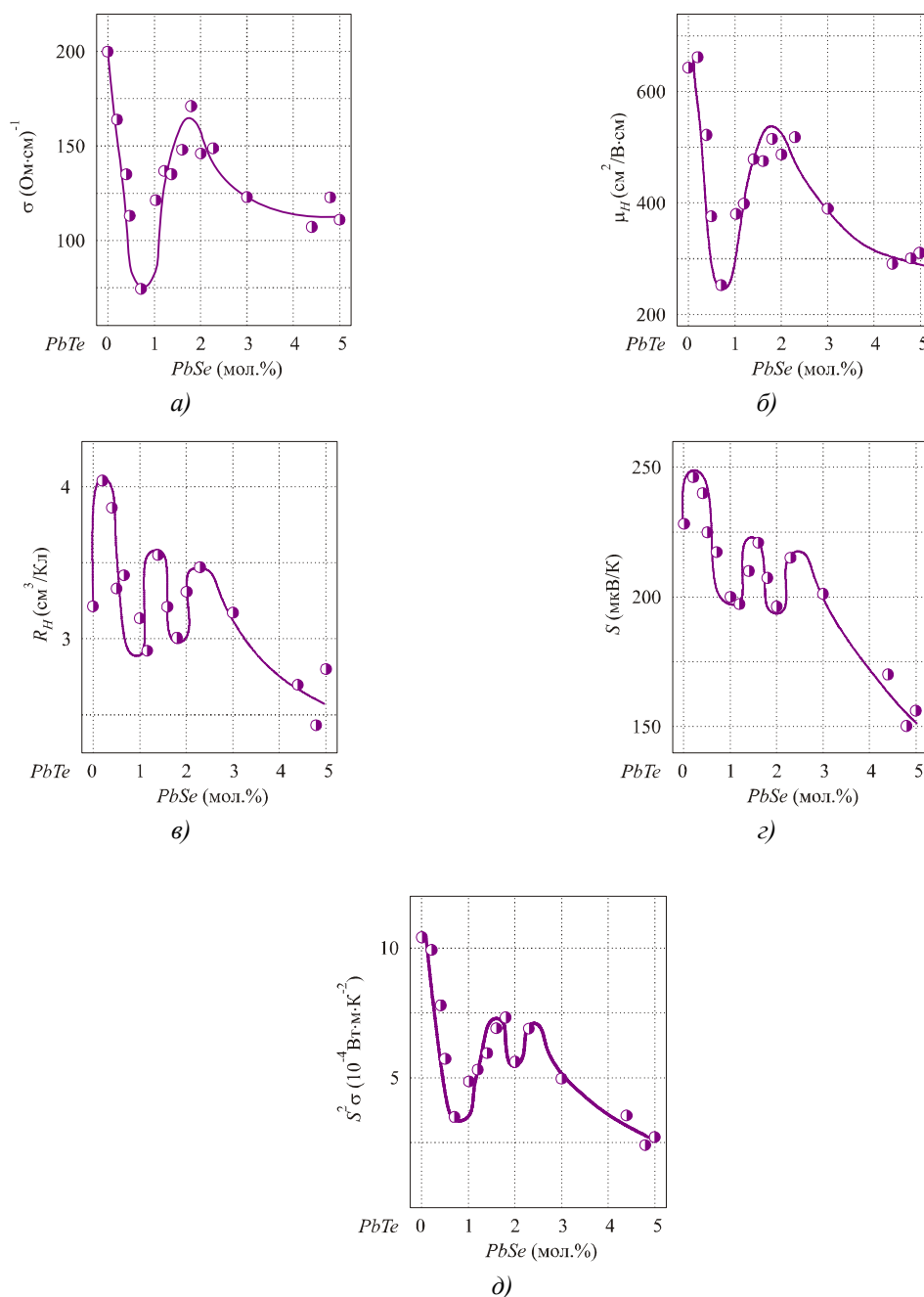


Рис. 4. Залежність електропровідності σ (а), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (б), коефіцієнта Холла R_H (в), коефіцієнта Зеебека S (г) та термоелектричної потужності $P = S^2 \sigma$ (д) від складу твердих розчинів PbTe-PbSe для зразків серії 1.

На рис. 5 наведено температурні залежності σ , μ_H і R_H для зразків серії 1 різного складу В. Всі зразки мають дірковий тип провідності у всьому досліджуваному інтервалі температур і складів. Для зразків усіх складів збільшення температури призводить до монотонного зниження σ і μ_H і незначного зростання R_H . На відміну від інших халькогенідів свинцю, де, як правило, залежність

$R_H(T)$ в інтервалі від гелієвої до кімнатної температури та вище дуже слабка, в $p\text{-PbTe}$ за температурах, вищих 150 К, спостерігається помітне зростання R_H . Така поведінка R_H в $p\text{-PbTe}$ пояснюється впливом другої валентної зони, яка характеризується більшою ефективною масою та розташована нижче краю зони легких дірок на відстані в межах 0.1 еВ. Внаслідок низької рухливості і великої ефективною маси дірки в другій валентній зоні вносять відносно малий вклад в ефект Холла, та в міру переходу дірок у другу зону із зростанням температури ефективна концентрація носіїв заряду спадає, а R_H зростає. Враховуючи наявність легких і важких дірок, формулу для R_H можна записати таким чином:

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

Тут p_1 і p_2 – концентрації легких і важких дірок відповідно, сума їх не залежить від температури і дорівнює числу акцепторів, μ_1 і μ_2 – їх рухливості, $\gamma = p_1/p_2$, $f = \mu_1/\mu_2$, r – холл-фактор, який залежить від ступеня виродження та механізму розсіювання носіїв заряду. З формули (1) випливає, що зі збільшенням внеску важких дірок зі зростанням температури зростає і R_H . Як видно з рис.5,а,б,в, аналогічний ефект має місце і в твердих розчинах PbTe-PbSe , структура валентної зони яких ідентична структурі валентної зони телуриду свинцю.

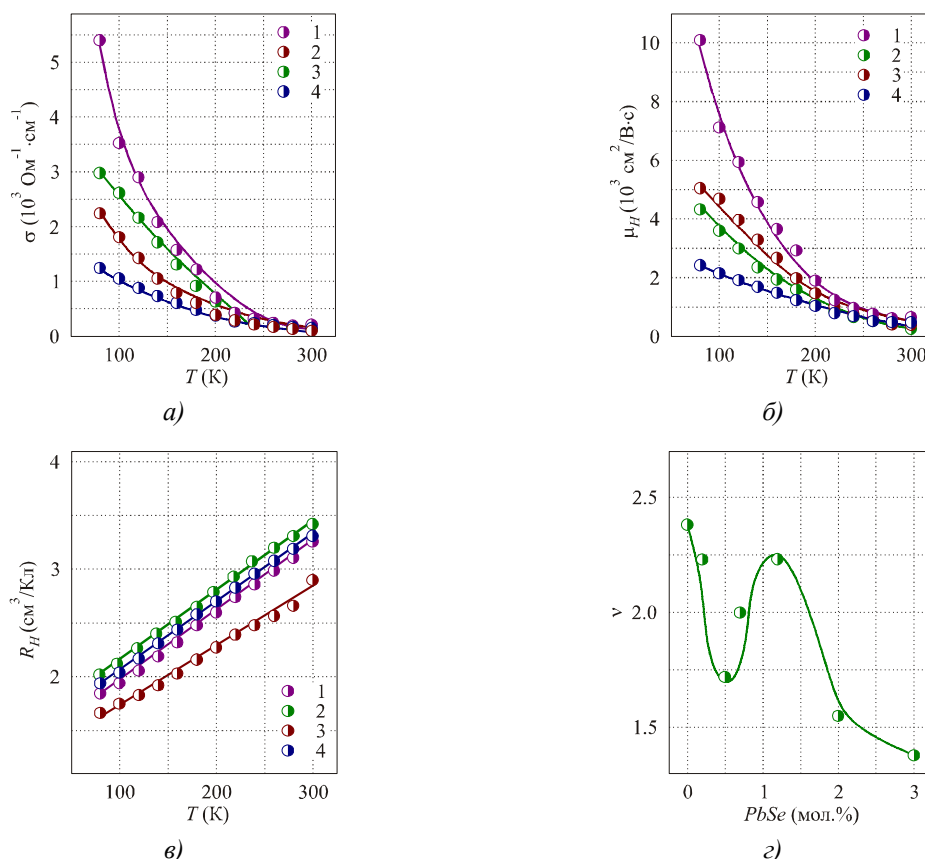


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності σ (а), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (б), коефіцієнта Холла R_H (в) та степеневого коефіцієнта ν в температурній залежності $\mu_H = A \cdot T^\nu$ (г) 1 – PbTe ; 2 – 0.7 мол. % PbSe ; 3 – 1.2 мол. % PbSe ; 4 – 2.0 мол. % PbSe .

Викликає інтерес залежність степеневого коефіцієнта ν у температурній залежності рухливості носіїв заряду $\mu_H \sim T^\nu$ від складу (рис. 5, г), яка, як і інші характеристики, носить

немонотонний характер. За загальної тенденції до падіння ν із зростанням вмісту PbSe на кривій спостерігається аномальна ділянка зростання степеневого коефіцієнта, що є ще одним підтвердженням складної концентраційної залежності властивостей в твердому розчині *PbTe-PbSe*.

Для якісного пояснення зміни характеру залежності властивостей від складу, що спостерігається для всіх властивостей, починаючи з ~ 0.5 мол.% *PbSe*, можна скористатися представленнями теорії перколяції, як це робилося нами для інших напівпровідникових твердих розчинів [4-11]. Припускається, що в будь-якому твердому розчині, незалежно від характеру міждомішкової взаємодії, є критична концентрація x_c – “порог перколяції”, – за якої вперше утворюється безперервний ланцюжок взаємодій ДА («безкінечний кластер» – у термінах теорії перколяції) [24]. Оскільки перколяційний перехід належить до фазових переходів другого роду він повинен супроводжуватися критичними явищами, тобто різкою зміною властивостей. Використовуючи наближення теорії перколяції, можна допустити, що початок аномальних ділянок відповідає досягненню порогу перколяції x_c , а в інтервалах концентрацій, що відповідають аномальній зміні властивостей, йде збільшення густини безкінечного кластеру. Після завершення останнього процесу кристал переходить в новий стан – домішковий континуум, – коли домішкові атоми виявляються зв'язаними між собою і їх взаємодія набуває кооперативного характеру. Ми вважаємо, що саме поріг перколяції міг би бути тією межею, яка відокремлює розбавлені тверді розчини від концентрованих. Звичайно, в загальному випадку для різних властивостей, які визначаються різними типами взаємодій (деформаційним, кулонівським, диполь – дипольним та ін.), значення порогів перколяції x_c для однієї і тієї ж системи можуть розрізнятися. Проте в досліджуваній системі *PbTe-PbSe* ці значення практично збігаються – аномалії починаються з $\sim 0.5 - 0.75$ мол.% *PbSe*.

Для прикладу розглянемо таку властивість, як мікротвердість. Відомо, що основний механізм твердорозчинного зміцнення пов'язаний з пружною взаємодією полів дислокацій і ДА, в результаті якого рухливість дислокацій знижується, а отже, зростають характеристики міцності, такі як межа текучості, мікротвердість та ін. Оскільки помітні зсуви атомів виникають на відстані одного-двох атомних відстаней, поле пружних деформацій можна вважати близькодійним і говорити про характерний радіус деформаційної взаємодії r_0 . За малих концентрацій домішки (у цьому випадку – атомів Se), коли відстань між ними значно більше r_0 , поля пружних деформацій, що створюються окремими ДА, ізольовані один від одного, практично не перекриваються і вносять адитивний вклад у величину H . Це призводить до зростання H із збільшенням концентрації домішки, що і спостерігається в інтервалі до ~ 0.5 мол.% *PbSe*.

При подальшому зростанні вмісту ДА для зразків серій 1 та 2 на ізотермі H з'являються плато в інтервалі $0.5 - 1.25$ та $0.5 - 1.75$ мол.% *PbSe* відповідно, а для зразків серій 3 та 4 залежність набуває осцилюючого характеру в інтервалі складів $0 - 2.5$ мол.% *PbSe*. Цей факт свідчить про наявність концентраційного фазового переходу, який в загальному випадку може бути пов'язаний з розпадом твердого розчину або з перебудовою кристалічної або електронної структури. Припущення про можливість розпаду або зміни кристалічної структури протирічить результатам рентгеноструктурного аналізу. Наявність аномалій на залежності H – склад вказує на зміну в характері руху дислокацій, в результаті якого рухливість дислокацій зростає і кристал розміцнюється. Це можна пояснити таким чином. При збільшенні концентрації домішки, поля пружних деформацій починають перекриватися, що приводить до часткового зняття напруг у кристалі. Оскільки атоми домішки розподіляються по кристалічній решітці нерівномірно, одні деформаційні сфери перекриваються, а інші – ні, і в кристалі утворюються ділянки зниженої напруги, які до певної концентрації домішкових атомів не зв'язані між собою. Проте, коли

концентрація ДА стає такою, що утворюється безперервний ланцюжок, який пронизує весь кристал і зв'язує атоми домішки між собою через їх деформаційні поля, характер концентраційної залежності H повинен змінитися, оскільки зміниться характер руху дислокацій під дією прикладеного навантаження. Оскільки перекриття деформаційних полів двох сусідніх атомів призводить до часткової компенсації пружних напружень протилежного знака, утворенню каналів протікання відповідатиме різке збільшення рухливості дислокацій, а отже, зниження H . Конкретний механізм колективної дії домішок на пластичні властивості кристала, який залежить від багатьох чинників і визначає розміщення кристала, поки не відомий і вимагає спеціального розгляду. Після переходу кристала в якісно новий стан, пов'язаний з утворенням “домішкового конденсату”, з'являються нові центри, що гальмують рух дислокацій і H знову зростає.

Як видно з рис. 3, на характер залежності H від складу і на характер прояву концентраційної аномалії в цій області впливає спосіб приготування зразка (литий чи пресований), наявність або відсутність відпалу, а також температура відпалу. Цього цілком природно чекати, оскільки ступінь розмиття ФП, характер зміни властивостей при ФП істотно залежать від дефектної структури кристала, ступеня його однорідності, кінетичних чинників, які у свою чергу значною мірою визначаються характером термічної обробки. Можна допустити, що з підвищенням температури відпалу литих зразків з 870 до 1020 К і з відпалом пресованих зразків, по-перше, досягається вищий ступінь гомогенізації, ніж для зразків серій 1 і 2, і, по-друге, збільшується кількість міжвузлових атомів, які для серії 4, можливо, стають переважаючими точковими дефектами, враховуючи, що після відпалу пресованих зразків має місце інверсія типу провідності, обумовлена, мабуть, незначними втратами халькогена з відпалом. Поки невідомі мікроскопічні механізми, що призводять до осцилюючого характеру зміни H зі складом у проміжній області складів, яка відповідає переходу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів, але зрозуміло, що значну роль в характері прояву концентраційних аномалій відіграють процеси самоорганізації (коли H падає), які чергуються з процесами накопичення дефектів (коли H зростає). На користь цього припущення свідчить наявність осцилюючої концентраційної залежності ширини рентгенівських ліній $(644)_\alpha + (820)_\alpha$ (Рис. 2,б). Відомо, що до основних чинників, які викликають розширення рентгенівських ліній, належать флуктуації міжатомних відстаней унаслідок мікронапружень і малого розміру областей когерентного розсіювання [25]. У гомогенних твердих розчинах розширення може бути викликане безладом у розподілі атомів різного сорту і статичними зсувами атомів, що оточують домішковий атом відносно їх положення в ідеальному кристалі. Тому зростання ширини ліній із введенням перших порцій ДА неважко пояснити. Оскільки всі зразки були виготовлені за одною методикою і рентгенівське дослідження було однаковим, зміна в $\Delta B/B$ зі зміною концентрації ДА може бути пов'язана з внутрішніми структурними змінами, які викликаними безладом в розподілі ДА і викликаними ними мікронапруженнями. Коли концентрація домішки досягає x_c напруження в решітці частково знімаються і характер залежності змінюється.

Аномальне зростання σ та μ_H , що спостерігається, також свідчить про якісні зміни властивостей твердого розчину зі зміною вмісту домішки. Аналогічні концентраційні аномалії σ та μ_H спостерігалися нами і при дослідженні інших твердих розчинів ($PbTe-MnTe$ [7], $PbTe-GeTe$ [9] та ін.) і також пояснювалися наявністю критичних явищ, які супроводжують концентраційні фазові переходи.

Розглядаючи ці критичні явища з точки зору перколяційної теорії [24], можна оцінити радіус сфери дії домішкового атома r_0 , використовуючи рівняння задачі сфер

$$4\pi/3 \cdot N_c (2r_0)^3 \approx 2,7, \quad (2)$$

де N_c – середня кількість центрів сфер в одиниці об'єму, яка відповідає порогу перколяції. Така оцінка для твердих розчинів $PbTe-PbSe$ дає значення $r_0 \approx 1.5 a_0$ (a_0 – параметр елементарної комірки $PbTe$), що добре узгоджується з короткодіючим характером домішкового потенціалу в сполуках IV-VI [14].

Осцилюючий характер залежностей R_H , S , H и $\Delta B/B$ від складу за вмісту $PbSe$ менше $\sim 2.5 - 3.0$ мол.% показує, що система проходить через ряд проміжних станів з дуже близькими складами, але різним характером просторової кореляції. Така поведінка може свідчити про те, що за певних концентрацій домішкового компонента відбуваються процеси самоорганізації, які чергуються з процесами накопичення дефектів у впорядкованому середовищі. Аналогічна ситуація спостерігалася нами в системі $PbTe-Bi_2Te_3$ в області складів до ~ 3 мол.% Bi_2Te_3 – концентраційні залежності σ , R_H , μ_H , а також $\Delta B/B$ мали осцилюючий характер [12]. І така ситуація не є унікальною. Добре відомі нестехіометричні фази змінного складу, в яких область гомогенності розбивається на ряд підобластей з різним типом дальнього або ближнього впорядкування і з дуже близькими складами.

Початкове зростання R_H із введенням перших порцій $PbSe$ – до 0.2 мол.% (рис. 4, г) можна пов'язати із складним механізмом дефектоутворення, що має при цьому місце. Річ у тім, що за малого вмісту ДА зміна вільної енергії обумовлена в основному ентропійним членом і зростає вірогідність процесів, які пов'язані зі збільшенням конфігураційної ентропії, стимулюючи такі явища, як делокалізація ДА відносно основних структурних позицій (наприклад, впровадження їх в міжвузловини), утворення нових типів дефектів та ін. Із впровадженням ДА селену в міжвузловини аніонної підрешітки атоми халькогенів створюють еквівалентну кількість однократно іонізованих вакансій, що проявляють донорні властивості. Крім того, слід врахувати, що із введенням перших порцій ДА, зважаючи на зміну умов термодинамічної рівноваги в легованому кристалі, можлива зміна рівноважної концентрації нестехіометричних катіонних вакансій, які володіють акцепторними властивостями, що призводить до зменшення концентрації дірок і, відповідно зростання R_H . Наступне зниження R_H із зростанням вмісту $PbSe$ до ~ 0.75 мол.% добре узгоджується зі зниженням коефіцієнта термоЕРС. (рис. 4, г).

Процеси перерозподілу ДА зі збільшенням концентрації домішки можуть включати: 1) утворення надструктури з періодичним розподілом домішкових атомів у структурі базового матеріалу; 2) утворення структури з ближнім впорядкуванням, яке поширюється на одну або декілька координаційних сфер; 3) зміна характеру локалізації ДА; 4) утворення кластерів, структура яких відрізняється від структури основного матеріалу.

Можна чекати якісної зміни властивостей, коли зі збільшенням концентрації легуючого компонента середні відстані між ДА досягають значень, за яких взаємодія між ними охоплює весь кристал та стимулює процеси самоорганізації, що призводять до зниження внутрішньої енергії кристала і забезпечують стабілізацію твердого розчину. Можна передбачити, що утворення перколяційних каналів через ДА Se з досягненням порогу перколяції стимулює процеси самоорганізації або супроводжується ними. Відмітимо, що значення $r_0 \approx 1.5 a_0$ відповідає щільній упаковці домішкових сфер з утворенням кубічної г.ц.к. решітки з параметром елементарної комірки $a = 4 a_0$.

У гетеровалентних неізоструктурних твердих розчинах між двома хімічними сполуками після утворення «домішкового конденсату» велика вірогідність ближнього впорядкування твердого розчину з утворенням у вихідній сполуці комплексів з кристалічною структурою, яка відмінна від структури матриці і відповідає структурі другого компонента. Що стосується ізовалентних і

ізоstrukturних твердих розчинів, до яких належать і розчин PbTe-PbSe, то в них збільшується вірогідність дальнього впорядкування.

Отже, результати розглянутої роботи дають ще один доказ універсального характеру критичних явищ, що супроводжують перехід від слабкого легування до утворення домішкового континууму і визначають складний характер концентраційних залежностей властивостей. Незалежно від характеру взаємодії між ДА, властивості кристала якісно змінюються, в результаті утворення безперервного ланцюжку взаємодій ДА і швидкість розповсюдження елементарних збуджень змінюється. Крім того, з отриманих результатів випливає, що поява перколяційних каналів у твердому розчині ініціює процеси самоорганізації в твердому розчині, які призводять до складних концентраційних залежностей властивостей.

Висновки

Залежності структурних, механічних, гальваномагнітних і ТЕ властивостей від складу ізоvalентних і ізоstrukturних твердих розчинів PbTe-PbSe в області концентрацій 0 – 5 мол.% PbSe виявляють чітко виражений немонотонний характер. Спостережувані концентраційні аномалії підтверджують факт існування фазового переходу перколяційного типу в межах будь-якого твердого розчину і свідчать про складний характер ізоterm властивостей в перехідній області концентрацій між розбавленими і концентрованими твердими розчинами поблизу порогу перколяції.

Одержані результати необхідно приймати до уваги під час дослідження й інтерпретації властивостей твердих розчинів *PbTe-PbSe* та їх подальшого легування з метою оптимізації ТЕ параметрів, а також при розробці нових ТЕ матеріалів як на основі телуриду свинцю, так і на основі інших матеріалів, оскільки виявлені ефекти, мабуть, носять загальний характер.

Автори висловлюють подяку студентці Мартиновій К. за допомогу в роботі.

Література

1. Anatyshuk L.I. Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book. – 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. О повышении эффективности полупроводниковых термопар, / А.Ф. Иоффе, С.В. Айрапетянц, А.В. Иоффе [и др] // Докл. АН СССР. 106. – 1956. – 981 – 982.
4. Rogacheva E.I., Zhigareva N.K., Ivanova A.B., *PbTe*-based solid solutions in the system *PbTe-CdTe*, Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 24. – 1988. – 1394 – 1397.
5. Rogacheva E.I., Concentration-Dependent microhardness in semiconductor solid solutions, Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 25. – 1989. – 643 – 646.
6. Rogacheva E.I., Sologubenko A.S., Krivulkin I.M., Microhardness of *Pb_{1-x}Mn_xTe* semimagnetic Solid Solutions, Inorganic materials, 34. – 1998. – 545 – 549.
7. Rogacheva E.I. and Krivulkin I.M., The Temperature and Concentration Dependences of the Charge Carrier Mobility in *PbTe-MnTe* Solid Solutions, Semiconductors, 36. – 2002. – 966 – 970.
8. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Thermal conductivity isotherm anomalies in semiconductor solid solutions based on IV-VI compounds, J. Thermoelectricity, 4. – 2005. – 82 – 92.
9. Rogacheva E.I., Sinelnik N.A., Nashchekina O.N., Concentration anomalies of properties in *Pb_(1-x)Ge_(x)Te* solid solutions, Acta Phys. Polonica (A), 84. – 1993. – 729 – 732.

10. Rogacheva E.I., Percolation effects and thermoelectric materials science, *Journal of Thermoelectricity*, 2. – 2007. – 61 – 72.
11. Rogacheva E.I., Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32. – 1993. – 775 – 777.
12. Rogacheva E.I., Vodorez O.S., and Nashchekina O.N., Oscillations of transport properties in $PbTe-Bi_2Te_3$ solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*. 74. – 2013. – 35 – 39.
13. Abrikosov N.Kh. and Shelimova L.E. Semiconducting materials based on A^4B^6 compounds. – 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 $PbTe-PbSe$, *Trans. Metallurg Soc. AIME*. 245. – 1969. – 1830 – 1840.
16. Darrow M.S., Micro-indentation hardness variation as a function of composition for polycrystalline solutions in the systems $PbS/PbTe$, $PbSe/PbTe$, and $PbS/PbSe$, *J. Mater. Sci.* 4. – 1969. – 313 – 319.
17. Kudman I., Thermoelectric properties of p-type $PbTe-PbSe$ alloys, *J. Mater. Sci.* 7. – 1972. – 1027 – 1029.
18. Водоріз О.С. Механічні властивості твердих розчинів $PbTe-PbSe$, / О.С. Водоріз, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична. 42. – 2008. – 64 – 67.
19. Аномальное изменение коэффициента Зеебека в теллуриде свинца при сильном легировании селеном, / О.С. Водорез, А.А. Месечко, В.И. Пенегин [и др] // Новые технологии. 2 (20). – 2008. – 118 – 124.
20. Водорез О.С. Изотермы коэффициента Холла твердых растворов $PbTe_{1-x}Se_x$, / О.С. Водорез, Е.И. Рогачова // Металлофизика и новейшие технологии. 30. – 2008. – 47 – 55.
21. Водорез О.С. Влияние прессования на свойства твердых растворов $PbTe-PbSe$, / О.С. Водорез, Е.И. Рогачова // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. 24. – 2009. – 217 – 221.
22. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vodorez O.S., Enhancement in charge carrier mobility under transition to heavy doping, *PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. AIP Conference Proceedings*. 1199. – 2009. – 83 – 84.
23. Suzuki T., Yoshinaga H., and Takeuchi S. *Dislocation Dynamics and Plasticity*. – Moscow: Mir, 1989. – 78 p.
24. Stauffer D. and Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. – Washington, DC: Taylor & Francis, 1992. – 127 p.
25. Umanskii Ya.S. *X-Ray Study of Metals and Semiconductors*. – Moscow, Metalurgiya, 1969. – 38 p.

Надійшла до редакції 09.04.2013.