

PACS numbers: 62.20.-x, 64.60.ah, 72.10.Fk, 72.15.Jf, 72.20.-i

## Механічні та термоелектричні властивості напівпровідникових твердих розчинів $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ( $x = 0-0,045$ )

О. С. Водоріз, Т. В. Тавріна, Г. О. Ніколаєнко, О. І. Рогачова

*Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кирпичова, 2,  
61002 Харків, Україна*

Одержано залежності мікротвердості  $H$ , коефіцієнта Зеєбека  $S$  та електропровідності  $\sigma$  від складу литих і гарячепресованих полікристалів напівпровідникових твердих розчинів заміщення  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0-0,045$ ) за кімнатної температури. Встановлено, що всі зразки мають дірковий тип провідності. На залежностях  $H(x)$ ,  $S(x)$  і  $\sigma(x)$  спостерігаються концентраційні аномалії властивостей поблизу  $x = 0,01$  та  $0,02$  як для литих, так і для пресованих зразків. Наявність аномалій пов'язується з ефектами взаємодії атомів в домішковій підсистемі кристалу при переході від розведених до концентрованих твердих розчинів. Показано, що спосіб приготування зразків (литі або гарячепресовані) не впливає на наявність аномальних ділянок на залежностях властивостей від складу твердого розчину, але дещо змінює їх характер. При практичному застосуванні твердих розчинів  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  необхідно приймати до уваги немонотонний характер зміни властивостей.

**Ключові слова:** тверді розчини  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , полікристали, пресування, мікротвердість, коефіцієнт Зеєбека, електропровідність, поріг перколяції.

The room-temperature dependences of microhardness  $H$ , Seebeck coefficient  $S$  and electrical conductivity  $\sigma$  on the substitution of both the cast and hot

Corresponding author: Olga Stanislavivna VodORIZ  
E-mail: [olga.vodorez@gmail.com](mailto:olga.vodorez@gmail.com)

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',  
2 Kyrpychova Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

Citation: O. S. VodORIZ, T. V. Tavrina, G. O. Nikolaenko, and O. I. Rogachova, Mechanical and Thermoelectric Properties of  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Semiconductor Solid Solutions ( $x = 0-0.045$ ), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 487–495 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.04.0487](https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0487).

pressed samples of  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0-0.045$ ) solid solution are obtained. As established, all of samples have a  $p$ -type of conductivity. Concentration anomalies in the dependences of  $H(x)$ ,  $S(x)$  and  $\sigma(x)$  in the vicinity of  $x = 0.01$  and  $0.02$  for both the cast and pressed samples are detected. The existence of anomalies is connected with the interaction of atoms in the impurity subsystem of crystal under transition from the diluted solid solution to concentrated one. As shown, a method of preparing (cast or hot pressed samples) has no impact on the existence of anomalous areas in composition dependences of solid solution properties, but slightly changes their character. The non-monotonic character of the properties should be taken into account in practical application of  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions.

**Key words:**  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions, polycrystals, pressing, microhardness, Seebeck coefficient, electrical conductivity, percolation threshold.

Получены зависимости микротвёрдости  $H$ , коэффициента Зеебека  $S$  и электропроводности  $\sigma$  литых и горячепрессованных поликристаллов твёрдых растворов замещения  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0-0,045$ ) при комнатной температуре. Установлено, что все образцы имеют дырочный тип проводимости. На зависимостях  $H(x)$ ,  $S(x)$  и  $\sigma(x)$  наблюдаются концентрационные аномалии свойств вблизи  $x = 0,01$  и  $0,02$  как для литых, так и для прессованных образцов. Наличие аномалий связывается с эффектами взаимодействия атомов в примесной подсистеме кристалла при переходе от разбавленных к концентрированным твёрдым растворам. Показано, что способ приготовления образцов (литые или горячепрессованные) не влияет на наличие аномальных участков на зависимостях свойств от состава твёрдого раствора, но несколько изменяет их характер. При практическом применении твёрдых растворов  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  необходимо учитывать немонотонный характер изменения свойств.

**Ключевые слова:** твёрдые растворы  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , поликристаллы, прессование, микротвёрдость, коэффициент Зеебека, электропроводность, порог перколяции.

(Отримано 10 червня 2019 р.; остаточн. варіант — 20 січня 2020 р.)

## 1. ВСТУП

Внаслідок вичерпності природних корисних копалин, традиційні способи одержання та використання енергії поступово замінюються на альтернативні, які є більш екологічними й економічними. До таких джерел електричної енергії можна віднести пристрої з безпосереднім перетворенням теплової енергії в електричну, такі як термоелектрогенератори (ТЕГ). Відсутність рухливих частин, надійність роботи, довгостроковість використання та компактність ТЕГ роблять їх незамінними джерелами живлення для віддалених і не-населених місцевостей, а також для енергопостачання невеликих автономних пристроїв наземного й космічного використання.

Ефективність використання матеріалу визначається термоелектричною (ТЕ) добротністю  $Z = S^2\sigma/\lambda$  ( $S$  — коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  — електропровідність,  $P = S^2\sigma$  — ТЕ потужність та  $\lambda$  — теплопровідність). Одним із традиційних методів підвищення  $Z$ , який був запропонований акад. А. Ф. Йоффе [1], є метод створення твердих розчинів (ТР).

До числа перспективних матеріалів для виготовлення ТЕГ, які працюють в середньотемпературному інтервалі (600–900 К), належать ізовалентні та ізоструктурні напівпровідникові тверді розчини заміщення  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  [1].

Зазвичай на практиці використовуються пресовані зразки, які, порівняно з литими, мають більш високі значення міцності й ступінь гомогенності. Тому питання про співвідношення ТЕ характеристик литих і пресованих зразків одного й того ж матеріалу є актуальним.

Згідно з загальноприйнятими уявленнями, утворення ТР приводить до монотонної залежності властивостей від складу. Раніше при дослідженні як ізовалентних, так і гетеровалентних ТР на основі сполук IV–VI груп, було виявлено аномалії на ізотермах властивостей (мікротвердості, електропровідності, рухливості носіїв заряду, теплопровідності та ін.) в інтервалі  $x = 0,995$ – $0,99$  вмісту другого компонента [2]. Автори пояснювали наявність цих аномалій якісними змінами, які відбуваються в домішкочивій підсистемі ТР в результаті переходу від слабкого до сильного легування. Подібні концентраційні аномалії (наприклад, [3]), які раніше спостерігалися для напівпровідникових ТР, були виявлені також у твердих розчинах  $\text{Bi-Sb}$  на ізотермах механічних, акустичних, електрофізичних, гальваноманітних і термоелектричних властивостей у напівметалевій області концентрацій. Наявність аномалій як у напівметалевих, так і у напівпровідникових ТР підтверджує універсальний характер цих явищ незалежно від типу ТР і виду міжчастинкової взаємодії в ньому. Тому предмет даного дослідження зацікавить широке коло фахівців, які вивчають властивості не тільки напівпровідникових, а й металевих сполук.

При дослідженні нами нелегованих ТР на основі  $\text{PbTe}$  ( $x = 1$ – $0,95$ ) в системі  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , як у литому, так і у пресованому станах [4–6], на концентраційних залежностях механічних та ТЕ властивостей за кімнатної температури поблизу  $x = 0,995$  були виявлені аномальні ділянки.

В існуючих роботах (наприклад, [7, 8]) з вивчення твердих розчинів  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  дослідження проводилися в усьому інтервалі існування ТР з великим кроком по концентрації (через 20–25%). Робота [7] присвячена теоретичним дослідженням структурних і термодинамічних характеристик. Автори [8] наводять результати структурних і ТЕ експериментальних досліджень зразків з електронним

типом провідності, хоча стехіометричний PbSe і ТР PbSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> мають дірковий тип провідності. Це обумовлено тим, що максимум на кривих ліквідусу і солідусу у системі Pb–Se не співпадає зі стехіометричним складом і знаходиться при 50,005 ат. % Se. Також існує незначна кількість робіт, присвячених дослідженню додатково леггованих ТР PbSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> [9–11].

Наскільки нам відомо, детальні дослідження властивостей ТР у вузькому інтервалі концентрацій ( $x < 0,05$ ) поблизу селеніду свинцю в цій же системі PbSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> взагалі відсутні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей концентраційних залежностей мікротвердості, коефіцієнта Зеєбека та електропровідності твердих розчинів заміщення PbSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $x = 0–0,045$ ) в залежності від способу приготування (лиття чи пресування).

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктами дослідження служили литі та пресовані зразки напівпровідникових твердих розчинів заміщення PbSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $x = 0–0,045$ ). Всі зразки виявили провідність *p*-типу.

Литі полікристалічні зразки синтезували шляхом stoпплення високоочищених елементів (99,999% основного компонента) за температури 1380 К. Після повільного нагріву і витримки в розтопі протягом 2 годин із застосуванням вібраційного перемішування, зразки піддавали гомогенізуючому відпалу за температури 870 К протягом 240 годин, після чого охолоджували в режимі вимкненої печі. Одночасний синтез і термічна обробка всіх стопів забезпечували ідентичність умов приготування зразків.

Пресовані зразки були отримані з порошків литих полікристалів методом гарячого пресування (температура пресування 650 К, тиск 0,4 ГПа, час витримки під навантаженням 10 с). Ступінь дисперсності подрібненого порошку становила  $\cong 200$  мкм.

Мікротвердість *H* вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3, юстування якого проводили на свіжому відколі кристалу NaCl. Механічне шліфування та полірування поверхні було ідентичним для всіх зразків. Час навантаження, витримки і зняття навантаження (по 10 с), а також величину навантаження на індентор (0,05 Н) підбирали такими, щоб залежність *H* від цих параметрів була практично відсутньою. Величину *H* кожного зразка визначали шляхом статистичної обробки результатів вимірювання не менше ніж 30 відбитків.

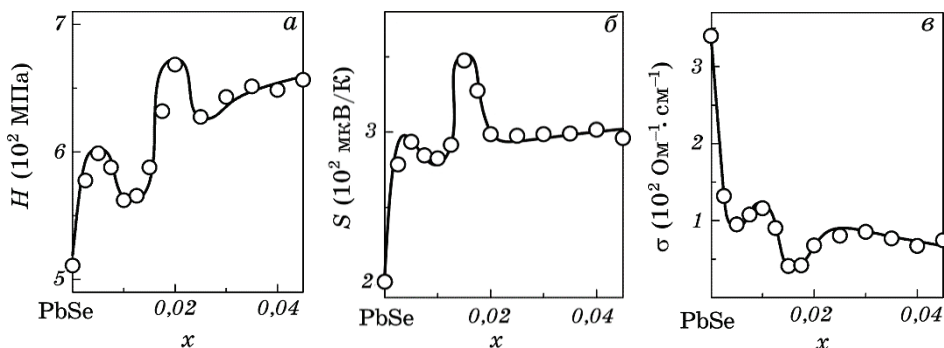
Вимірювання *S* проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів, а  $\sigma$  — чотирьохзондовим методом. Значення *S* і  $\sigma$  отримували за результатами не менше ніж 20 вимірювань на кожному із зразків. Середня відносна флуктуація серії вимірювань не перевищувала 3% для *H* і *S* та 5% для  $\sigma$ . Локальні вимірювання *H*, *S* і  $\sigma$  різних частин зразка підтвердили досить високу ступінь одно-

рідності зливків, оскільки розкид значень цих параметрів не перевищував похибки їх визначення. Всі вимірювання проводили за кімнатної температури.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено залежності  $H(x)$ ,  $S(x)$  та  $\sigma(x)$  для литих зразків твердих розчинів  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . При збільшенні вмісту  $\text{PbTe}$  спостерігається зростання  $H$  (рис. 1, а), яке обумовлено зміцненням кристала при введенні другого компонента. Однак при цьому залежність  $H(x)$  носить немонотонний характер, що суперечить загальноприйнятому уявленню про монотонну зміну властивостей при утворенні ідеального ТР. Так, поблизу  $x = 0,01$  і  $0,02$  на залежності  $H(x)$  присутні ділянки зниження  $H$ , наявність яких свідчить про часткову компенсацію напружень деформаційних полів навколо домішкових атомів.

Залежність  $S(x)$  (рис. 1, б) також носить немонотонний характер: ділянки зростання значень  $S$  (до  $x = 0,005$  та в інтервалі  $x = 0,01 - 0,015$ ) чергуються з ділянками зниження  $S$ , після чого при  $x \geq 0,02$  значення коефіцієнта Зеебека практично не змінюються. Тенденцію до зростання  $S$  при збільшенні концентрації  $\text{PbTe}$  можна пояснити наступним чином. Вимірювання концентрації носіїв заряду для стехіометричних  $\text{PbSe}$  та  $\text{PbTe}$  за кімнатної температури, проведені нами раніше [12], показали, що вона складає  $p = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$



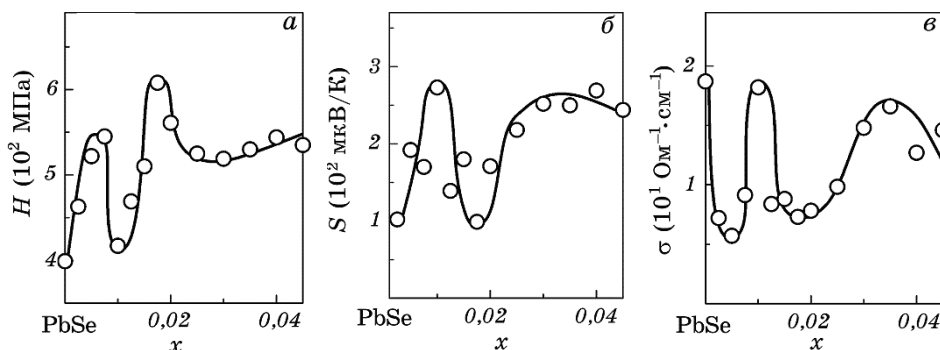
**Рис. 1.** Мікротвердість  $H$  (а), коефіцієнт Зеебека  $S$  (б) та електропровідність  $\sigma$  (в) литих полікристалів твердих розчинів заміщення  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  в залежності від складу  $x$  за кімнатної температури.

**Fig. 1.** The microhardness  $H$  (а), Seebeck coefficient  $S$  (б) and electrical conductivity  $\sigma$  (в) versus the composition of  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions for cast samples at room temperature.

та  $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  відповідно. Різниця у концентраціях дірок призводить до відмінності у значеннях коефіцієнта Зеебека:  $S = +160$  мкВ/К для PbSe і  $S = +240$  мкВ/К для PbTe. Оскільки ТР  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  є ізовалентними та існують в усьому інтервалі складів, за умови реалізації ідеальної схеми аніонного заміщення  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ , додаткові носії заряду не повинні утворюватися і концентрація носіїв заряду повинна несуттєво знижуватися, а значення  $S$  — збільшуватися при переході від PbSe до PbTe. Але наявність концентраційних аномалій на залежностях  $S(x)$  вказує, що ідеальна схема аніонного заміщення не реалізується.

З рисунку 1, *в* видно, що на залежності  $\sigma(x)$  литих зразків твердих розчинів  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  спостерігається тенденція до зниження  $\sigma$  при зростанні  $x$ , але в інтервалах концентрацій  $x = 0,005\text{--}0,01$  і  $x = 0,015\text{--}0,03$  можна бачити аномальне зростання  $\sigma$ . Оскільки електропровідність визначається не лише концентрацією носіїв заряду, а також їх рухливістю, зниження значень  $\sigma$  можна пов'язати з появою додаткових центрів розсіювання носіїв заряду в результаті зростання дефектності кристалу при введенні атомів домішки, а збільшення  $\sigma$  потребує пояснення.

На рисунку 2 представлені залежності  $H(x)$ ,  $S(x)$  та  $\sigma(x)$  для пресованих зразків твердих розчинів  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  [13]. Можна бачити, що, як і у випадку литих зразків, характер залежностей не є монотонним. Залежності  $H(x)$  майже співпадають, хоча після пресування значення  $H$  дещо зменшуються. Це можна пояснити тим, що



**Рис. 2.** Мікротвердість  $H$  (*a*), коефіцієнт Зеебека  $S$  (*б*) та електропровідність  $\sigma$  (*в*) пресованих полікристалів твердих розчинів заміщення  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  в залежності від складу  $x$  за кімнатної температури [13].

**Fig. 2.** The microhardness  $H$  (*a*), Seebeck coefficient  $S$  (*б*) and electrical conductivity  $\sigma$  (*в*) versus the composition of  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions for pressed samples at room temperature [13].

пресовані зразки мають більш високий ступінь гомогенності внаслідок зменшення кількості пор та інших порожнин в об'ємі зразків та проведення додаткового гомогенізуючого відпалу.

Деяка різниця спостерігається і для залежностей  $S(x)$  для литих та пресованих зразків. Для литих зразків досить чітко можна бачити дві концентраційні аномалії (падіння  $S$  при зростанні  $x$ ) в інтервалах  $x = 0,005-0,01$  і  $x = 0,015-0,02$ . Для пресованих зразків спостерігається тільки один пік з максимумом при  $x = 0,01$  та аномальна ділянка в інтервалі  $x = 0,01-0,02$ . Крім того, при  $x \cong 0,03$  можна спостерігати слабо виражений максимум.

Що стосується електропровідності, то на залежностях  $\sigma(x)$  як для литих, так і для пресованих зразків можна бачити два піки: при  $x \cong 0,01$  та  $x \cong 0,03$ , проте для пресованих зразків ці екстремуми виражені більш чітко.

Проаналізуємо одержані експериментальні результати.

Подібні концентраційні аномалії (зниження  $H$  і  $S$ , зростання  $\sigma$  при збільшенні концентрації другого компонента) в області малих концентрацій домішки спостерігалися раніше в інших ТР на основі сполук IV-VI та, ймовірно, носять універсальний характер і пов'язані з критичними явищами, які є результатом переходу від розведених до концентрованих ТР [2].

Для пояснення немонотонного характеру залежностей від складу ТР, який спостерігається для всіх досліджених в даній роботі властивостей ( $H$ ,  $S$  та  $\sigma$ ), скористаємося уявленнями теорії перколяції [14]. Коли концентрація другого компонента (в даному випадку телуриду свинцю) в ТР є незначною (до  $x = 0,005$ ), поля пружних деформацій навколо окремих домішкових атомів не взаємодіють між собою. Оскільки основним механізмом впливу дефектів на  $H$  є пружна взаємодія їх полів з полями дислокацій, то рухливість останніх знижується, що призводить до зростання характеристик міцності, в тому числі й мікротвердості. У міру збільшення концентрації другого компонента, стає можливим утворення безперервного ланцюжка взаємодії пружних полів, який охоплює весь кристал. При цьому відбувається часткове зняття напружень протилежного знаку, наслідком якого є полегшення руху дислокацій і, відповідно, знеміцнення кристалу та падіння значень  $H$ . Після утворення безперервного ланцюжка взаємодії домішкових атомів між собою, кристал знаходиться вже у новому стані, який можна характеризувати переходом від розведеного до концентрованого ТР. Подальше введення другого компонента викликає зростання  $H$ , яке відбувається на фоні кооперативного характеру взаємодії домішкових атомів. Другу аномальну ділянку зниження мікротвердості можна пояснити процесами комплексоутворення і вірогідними процесами упорядкування в домішковій підсистемі кристала. В рамках теорії перколяції пояснюються особливості на залежностях не лише ме-

ханічних властивостей, а й термоелектричних — коефіцієнта Зеєбека та електропровідності. Кооперативний характер взаємодії домішкових атомів між собою і процеси, які його супроводжують (комплексоутворення та упорядкування) здатні викликати зростання  $\sigma$  при збільшенні концентрації домішки.

Цікавий результат одержано у випадку коефіцієнта Зеєбека, коли при переході до пресованих зразків в інтервалі  $x = 0-0,02$  замість двох піків спостерігається тільки один. Можна припустити, що перший пік в литих зразках пов'язаний із досягненням порогу перколяції, а другий пік відповідає процесам упорядкування домішкових атомів, які стають можливими після досягнення цього критичного складу. Після пресування обидва процеси проходять майже одночасно, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням швидкості дифузії завдяки наявності більшої кількості границь у пресованих зразках.

Експериментальні результати, отримані у даній роботі, є ще одним підтвердженням нашого припущення щодо універсальності характеру аномальної зміни властивостей, який не залежить ні від типу ТР і виду міжчастинкової взаємодії, ні від способу приготування зразків (лиття чи пресування).

#### 4. ВИСНОВКИ

На залежностях мікротвердості, коефіцієнта Зеєбека та електропровідності від складу нелегованих твердих розчинів заміщення  $PbSe_{1-x}Te_x$  в області малих концентрацій  $PbTe$  ( $x = 0-0,045$ ) виявлено немонотонний характер зміни властивостей. Наявність аномалій пов'язується із переходом від розведених до концентрованих твердих розчинів, а також із процесами взаємодії та перерозподілу атомів у домішковій підсистемі твердого розчину.

Показано, що наявність аномалій і концентраційні інтервали їх існування не залежать від способу приготування зразків (литі або гарячепресовані). Спосіб приготування зразків визначає тільки характер зміни властивостей на аномальних ділянках.

Для оптимізації термоелектричних параметрів твердих розчинів  $PbSe_{1-x}Te_x$  з метою їх подальшого практичного застосування в термогенераторах середньотемпературного діапазону слід приймати до уваги немонотонний характер властивостей при зміні складу твердого розчину.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D. M. Rowe) (London, New York, Washington, Boca Raton: CRC Press: 1995).



2. E. Rogacheva and O. Nashchekina, *Advanced Thermoelectric Materials* (Ed. Ch. R. Park) (Hoboken, NJ, USA: Scrivener Publishing Wiley: 2019), p. 383.
3. E. I. Rogacheva, A. A. Drozdova, and M. S. Dresselhaus, *Proc. of XXV Int. Conf. on Thermoelectrics (Austria, Vienna, 2006)*, p. 107.
4. E. I. Rogacheva and O. S. Vodoretz, *J. Thermoelectricity*, **2**: 61 (2013).
5. E. I. Rogacheva, O. S. Vodoretz, O. N. Nashchekina, and M. S. Dresselhaus, *phys. status solidi (b)*, **251**: 1231 (2014).
6. O. S. Vodoretz and E. I. Rogacheva, *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*, **24**: 217 (2009) (in Russian).
7. N. Boukhris, H. Meradji, S. Ghemid, S. Drablia, and F. E. H. Hassan, *Phys. Scr.*, **83**, No. 6: 065701 (2011).
8. J. Li, S. P. Li, and Q. B. Wang, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 13: 4516 (2011).
9. E. A. Gurieva, P. P. Konstantinov, L. V. Prokof'ev, Yu. I. Ravich, and M. I. Fedorov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **37**, No. 3: 292 (2003) (in Russian).
10. A. N. Veis, V. I. Kaidanov, R. Yu. Krupitskaya, R. B. Mel'nik, and S. A. Nemov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **14**, No. 12: 2349 (1980) (in Russian).
11. N. A. Erasova, *Neorganicheskie Materialy*, **14**, No. 5: 870 (1978) (in Russian).
12. O. S. Vodoretz, A. A. Mesechko, V. I. Pinegin, and E. I. Rogacheva, *Novye Tekhnologii*, **2**: 118 (2008) (in Russian).
13. O. S. Vodoretz, T. V. Tavrina, and O. I. Rogachova, *Proc. X<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference 'Electronics and Information Technologies' (ELIT-2018)*, p. B-49.
14. D. Stauffer and A. Aharony *Introduction to Percolation Theory* (Washington, DC: Taylor&Fransis: 1992).