

УДК 537.322; 54-165; 621.315.5

ВЛИЯНИЕ ПРЕССОВАНИЯ И СТАРЕНИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ЗЕЕБЕКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$

О.С. Водорез, А.А. Месечко, Н.В. Щуркова, Е.И. Рогачева.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

Исследовано влияние прессования и старения в течение 25 лет при комнатной температуре на микротвердость H и коэффициент Зеебека S полупроводниковых твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ в интервале концентраций 0-10 мол.% Bi_2Te_3 . Показано, что независимо от способа приготовления (литые или горячепрессованные образцы) общий характер зависимостей H и S от состава сохраняется. Установлено, что прессование практически не влияет на величину коэффициента Зеебека и концентрацию электронов, старение приводит к незначительному росту значений S , а микротвердость после прессования и старения снижается.

Ключевые слова: твердые растворы $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, состав, микротвердость, коэффициент Зеебека, концентрация носителей заряда, прессование, старение.

Введение

В настоящее время теллурид свинца и твердые растворы на его основе относятся к числу перспективных материалов для изготовления полупроводниковых термогенераторов, работающих в интервале средних температур [1-4]. Висмут является донорной добавкой в PbTe и позволяет в широких пределах управлять концентрацией электронов. Легирование PbTe висмутом может осуществляться различными способами: путем введения элементарного Bi [5], катионного замещения $\text{Pb} \rightarrow \text{Bi}$ [6], введением конгруэнтно плавящегося соединения Bi_2Te_3 [7-11] и т.д. Перспективность твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ для практического использования в термоэлектричестве определяется резким снижением решеточной теплопроводности, которое вызвано присутствием в составе соединений тяжелых атомов, а также высокой степенью разупорядочения кристаллической решетки за счет высокой концентрации точечных дефектов.

По результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов в системе $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ найдено одно соединение PbBi_4Te_7 , плавящееся конгруэнтно и четыре соединения, образующиеся по перитектической реакции [11]. В настоящее время возрос интерес к исследованию термоэлектрических свойств этих тройных соединений (например, [12, 13]).

Растворимость Bi_2Te_3 в PbTe составляет по данным различных авторов 5–10 мол.% [6-11]. Известно, что увеличение содержания Bi_2Te_3 приводит к снижению коэффициента Зеебека S и росту концентрации электронов n [6-11]. В работе [8] при исследовании литых сплавов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ нами было установлено, что, хотя граница области гомогенности PbTe соответствует ~5 мол. % Bi_2Te_3 , коэффициент Зеебека S и n перестают изменяться, начиная уже с ~3 мол. % Bi_2Te_3 . Авторы работы [14], исследовавшие твердые растворы $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ в интервале составов 0-1 мол.% Bi_2Te_3 , установили, что все сплавы имеют n -тип проводимости и при 0,3 мол.% Bi_2Te_3 на зависимости S от состава наблюдается максимум, наличие которого авторы приписали электронному топологическому переходу.

Термоэлектрические свойства полупроводниковых твердых растворов зависят не только от химического состава, но и от технологии приготовления образцов. При изготовлении термоэлектрических устройств широко используется прессование материалов, позволяющее повысить прочность и степень гомогенности образцов по сравнению с литыми образцами [4]. Поэтому возникает вопрос о соотношении характеристик литых и прессованных образцов одного и того же материала. Увеличение срока службы термоэлектрических устройств в значительной степени связано с влиянием временного фактора на свойства материала. Важной характеристикой термоэлектрических устройств являются механические свойства.

О влиянии способа приготовления на термоэлектрические свойства PbTe , легированного Bi_2Te_3 , известно, что у образцов, полученных методом НРНТ (высоких давлений и высоких температур), удается на 20 % повысить значения термоэлектрической добротности по сравнению со сплавами, полученными обычным синтезом [15]. Авторы работы [16] исследовали

влияние отжига на термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ во всем интервале концентраций и установили, что у отожженных образцов наблюдается повышение коэффициента Зеебека, по сравнению с неотожженными сплавами.

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения относительно влияния временного фактора на свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$.

Все вышесказанное определило **цель настоящей работы** – исследовать влияние прессования и старения на микротвердость H и коэффициент Зеебека S полупроводниковых твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$.

1. Методика эксперимента

Сплавы с содержанием 0-10 мол.% Bi_2Te_3 были получены методом прямого сплавления высокочистых исходных компонентов (чистота не менее 99,9999%) в эвакуированных кварцевых ампулах с выдержкой в расплаве в течение нескольких часов, последующего гомогенизирующего отжига при 820 К в течение 300 часов и охлаждения с печью (ТО1). Указанная технология приготовления литых образцов была идентичной описанной в работе [8]. Прессованные образцы $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ готовили методом горячего прессования при температуре $T_n = 650$ К и нагрузке $P = 4$ т/см², затем отжигали при 720 К в течение 200 часов (ТО2). Кроме того, исследовались литые (ТО3) и прессованные (ТО4) образцы, приготовленные ранее по аналогичной методике [8] и пролежавшие 25 лет при комнатной температуре. О степени однородности всех полученных слитков судили на основании данных измерения H и S вдоль и поперек каждого слитка. Было установлено, что разброс значений H и S по образцу не превышал погрешности измерения этих величин, что указывало на достаточную однородность полученных сплавов. Подготовка поверхности для измерения H и S (шлифовка и механическая полировка) была идентичной для всех исследуемых образцов. Микротвердость H определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г с погрешностью $\pm 3\%$. Коэффициент Зеебека S измеряли относительно медных электродов с погрешностью $\pm 3\%$. Оба параметра измерялись по всей длине слитка с дальнейшей статистической обработкой результатов измерений. Коэффициент Холла R_H измеряли методом постоянного тока и постоянного магнитного поля на образцах в виде параллелепипеда с погрешностью, не превышающей $\pm 5\%$. В качестве контактов использовали индий. Концентрацию носителей заряда рассчитывали по формуле: $n = 1/(R_H \cdot e)$. Все исследования проводили при комнатной температуре.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Исходный стехиометрический PbTe имел р-тип проводимости, что согласуется с незначительным смещением максимума на кривых плавкости в системе $\text{Pb} - \text{Te}$ в сторону избытка теллура [4]. При введении $\sim 0,1$ мол. % Bi_2Te_3 наблюдался переход к проводимости n-типа, о чем свидетельствовала смена знака коэффициента Зеебека и коэффициента Холла.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента Зеебека от состава для образцов после различных видов термической обработки (ТО1, ТО2 и ТО3) при комнатной температуре.

Для литых поликристаллов (ТО1) коэффициент Зеебека, изменив знак при $\sim 0,1$ мол.% Bi_2Te_3 , возрастает затем по абсолютной величине, при $\sim 0,5$ мол.% Bi_2Te_3 достигает максимального значения, затем снижается до значения ~ 45 мкВ/К при $\sim 2-3$ мол.% Bi_2Te_3 , после чего практически не изменяется. Характер зависимости S от состава и значения коэффициента Зеебека достаточно хорошо согласуются с данными работ [6-11].

Из приведенного рисунка 1 видно, что прессование (рис. 1а) и старение сплавов (рис. 1б) не влияют на общий характер изменения S при увеличении содержания Bi_2Te_3 в системе. При переходе от литых к прессованным образцам величина коэффициента Зеебека практически не изменяется.

Старение образцов в течение 25 лет приводит к повышению значений S по абсолютной величине в интервале концентраций 0-1 мол.% Bi_2Te_3 на $\sim 50\%$, что может быть связано с изменением концентрации носителей заряда.

Результаты измерения коэффициента Зеебека хорошо согласуются с результатами измерения концентрации носителей заряда.

На рис. 2 приведены зависимости концентрации носителей заряда после различных термообработок ТО1, ТО2 и ТО4. Для литых поликристаллов (ТО1) при увеличении содержа-

ния Bi_2Te_3 до ~ 3 мол.% наблюдается рост n , после чего концентрация носителей заряда практически не изменяется. Можно видеть также, что в результате прессования (рис. 2а) и старения в течение 25 лет при комнатной температуре (рис. 2б) концентрация носителей заряда практически не изменяется в пределах погрешности ее измерения.

Известно, что величина коэффициента Зеебека существенно зависит от концентрации носителей заряда. Например, для электронного невырожденного полупроводника эта зависимость определяется формулой [4]:

$$S = -\frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2p \cdot m_n \cdot k \cdot T)^{3/2}}{n \cdot h^3} \right],$$

где m_n – эффективная масса электронов; n – концентрация электронов; T – температура; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; r – показатель степени в соотношении $\lambda \approx E^r$, где λ – длина свободного пробега носителей заряда, а E – энергия. Поскольку существенных изменений концентрации носителей заряда в результате старения в течение 25 лет при комнатной температуре не наблюдается, можно предположить, что изменение значений S связано с изменениями в зонной структуре материала, которые могут привести к изменению эффективной массы носителей заряда, а, следовательно и коэффициента Зеебека.

На рис. 3 приведена зависимость микротвердости от состава твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ для литых (ТО1) и прессованных поликристаллов (ТО2), а также для литых образцов после старения в течение 25 лет (ТО3). На всех зависимостях отмечается рост H с увеличением содержания Bi_2Te_3 в PbTe , который вызван упрочнением кристалла в результате блокировки движения дислокаций атомами примеси. При концентрациях примеси выше 5 мол.% Bi_2Te_3 микротвердость не меняется от состава, что говорит о достижении границы области растворимости и находится в хорошем соответствии с данными более ранней нашей работы [8]. Некоторое различие в значениях H , полученных в настоящей работе и в работе [8], возможно связано с небольшим различием в способе приготовления образцов: охлаждение с печью до комнатной температуры после синтеза и охлаждение в «ледяную воду», соответственно.

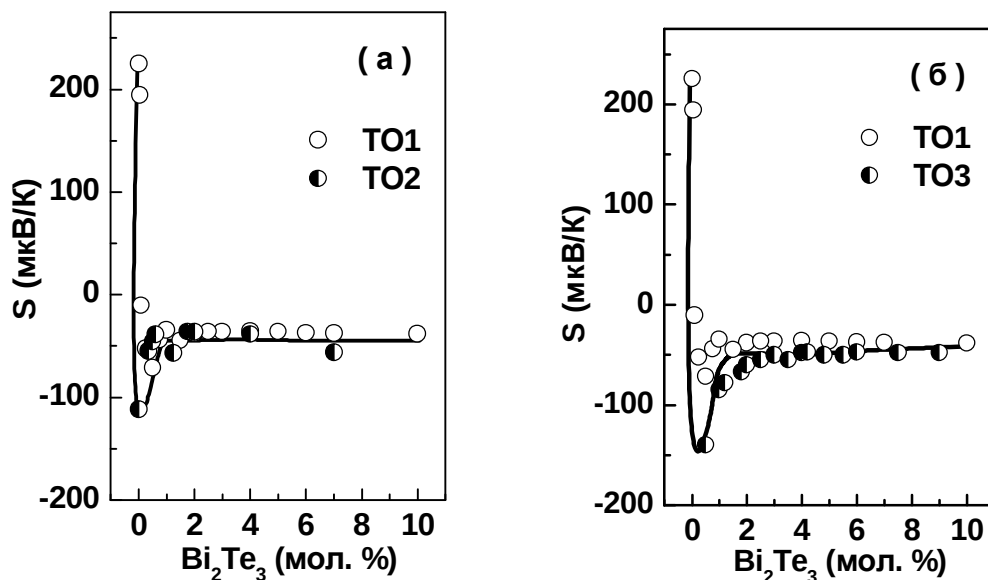


Рис. 1. Зависимость коэффициента Зеебека сплавов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ от состава: а – литые (ТО1) и прессованные (ТО2) образцы, б – литые образцы (ТО1) и литые образцы после старения в течение 25 лет (ТО3)

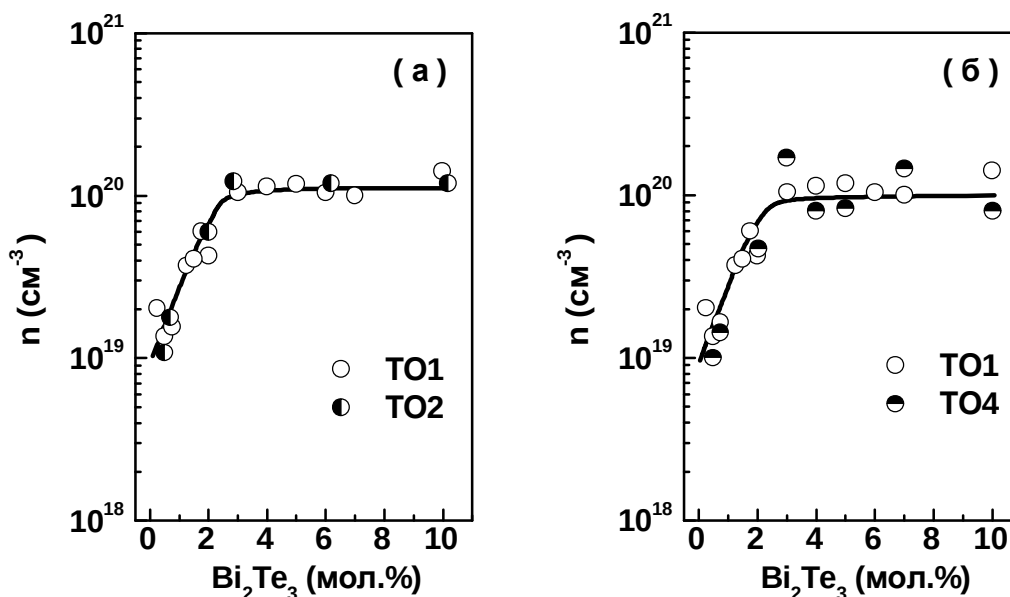


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов сплавов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ от состава: а – литые (TO1) и прессованные (TO2) образцы, б – литые образцы (TO1) и прессованные образцы после старения в течение 25 лет (TO4)

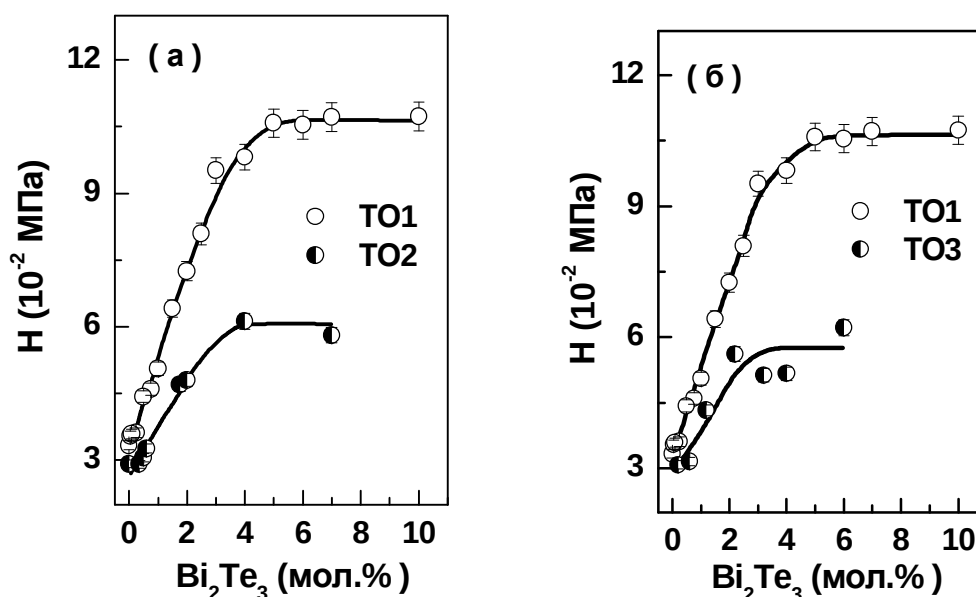


Рис. 3. Зависимость микротвердости сплавов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ от состава: а – литые (TO1) и прессованные (TO2) образцы, б – литые образцы (TO1) и литые образцы после старения в течение 25 лет (TO3)

Из рис. 3 видно, что в результате прессования величина микротвердости снижается по сравнению с литыми образцами на $\sim 40\%$. В результате старения в течение 25 лет микротвердость литых образцов также снижается на $\sim 40\%$ и значения H становятся близкими к значениям микротвердости прессованных образцов, для которых микротвердость в результате старения изменяется незначительно. Снижение H в результате прессования и старения в течение 25 лет, по-видимому, связано с частичным снятием напряжений в кристалле. Можно также видеть, что в результате прессования и старения область растворимости сужается до ~ 4 мол.% Bi_2Te_3 , что естественно связать с установлением равновесия, соответствующего более низкой температуре.

Можно видеть, что независимо от способа приготовления образцов (литые или горяче-прессованные) общий характер зависимостей S , n и H от состава сохраняется. Поскольку S в значительной степени определяет термоэлектрическую добротность материала $Z = S^2\sigma/\lambda$ (σ – электропроводность, λ – теплопроводность), повышение которой является одной из важнейших задач при разработке эффективных термоэлектрических материалов, независимость значений коэффициента Зеебека от способа приготовления образцов (литые или прессованные) и от длительного старения является важным фактором при практическом использовании твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Полученные результаты представляют интерес при разработке технологических режимов изготовления термоэлектрических материалов.

Выводы

1. Установлено влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент Зеебека полупроводниковых твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ в интервале концентраций 0 – 10 мол.% Bi_2Te_3 при комнатной температуре.

2. Обнаружено, что прессование практически не влияет на величину коэффициента Зеебека и концентрации носителей заряда (электронов) и приводит к снижению микротвердости по сравнению с литыми образцами на ~40%. Независимо от способа приготовления образцов (литые или прессованные) общий характер зависимостей микротвердости и коэффициента Зеебека от состава сохраняется.

3. Установлено, что старение в течение 25 лет практически не влияет на величину коэффициента Зеебека и характер зависимости S от состава как в случае литых, так и в случае прессованных образцов. Микротвердость литых образцов в результате старения снижается на ~40%.

4. Полученные результаты необходимо принимать во внимание при практическом применении твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ в термоэлектричестве.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dughaish, Z. H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation / Z. H. Dughaish // *Physica B*. – 2002. – V. 322. – P. 205-233.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. Rowe D.M. – CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1995. – 701 p.
3. Анатычук, Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л. И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Равич, Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS / Ю. И. Равич, Р. А. Ефимова, И. А. Смирнов. – М.: Наука, 1968. – 384 с.
5. Rogacheva, E. I. Thermoelectric and mechanical properties of bismuth-doped lead telluride / E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko // *Journal of Thermoelectricity*. – 2005. – № 3. – P. 24-31.
6. Tavrina, T. V. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions / T. V. Tavrina, E. I. Rogacheva, V. I. Pinegin // *Mold. J. Phys. Sci.* – 2005. – V. 4. – No. 4. – P. 430-434.
7. Ефимова, Б. А. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ / Б. А. Ефимова, Г. Ф. Захарюгина, Л. А. Колomoец // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1968. – Т. 4. – № 1. – С. 32-38.
8. Рогачева, Е. И. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Bi-Te / Е. И. Рогачева, С. А. Лаптев, В. С. Плоская, В. А. Ефимова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1984. – Т. 20. – № 8. – С. 1350-1353.
9. Голованова, Н. С. Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания / Н. С. Голованова, В. П. Зломанов, О. И. Тананаева, Л. Д. Личева // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1984. – Т. 20. – № 4. – С. 574-577.
10. Christakudi, T. A. Thermoelectric power of solid solutions $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ with $0 \leq x \leq 0.02$ / T. A. Christakudi, G. Ch. Christakudis, L. D. Borissova // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1995. – V. 190. – P. 537-544.
11. Шелимова, Л. Е. Термоэлектрические материалы на основе промежуточных фаз в системах, образованных халькогенидами свинца и висмута / Л. Е. Шелимова, О. Г. Карпинский, П. П. Константинов, Е. С. Авилов, М. А. Кротова, И. Ю. Нихезина, В. С. Земсков // *Персп. Матер.* – 2009. – № 5. – С. 5-13.
12. Шелимова, Л. Е. Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений PbSb_2Te_4 и PbBi_4Te_7 / Л. Е. Шелимова, Т. Е. Свечникова, П. П. Константинов, О. Г. Карпинский, Е. С. Авилов, М. А. Кротова, В. С. Земсков // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С. 165-171.
13. Deng, Y. Low temperature preparation and transport properties of ternary Pb-Bi-Te alloy /

Y. Deng, X-S. Zhou, G-D. Wei, J. Liu, J. Wu, C-W. Nan // J. Alloys and Compounds. – 2003. – V. 350. – P. 271-274.

14. Zhu, P. W. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ / P. W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X-P. Jia, G-T. Zou // Chin. Phys. Lett. – 2005. – V. 22, No 8. – P. 2103-2105.

15. Su, T. Electrical transport and high thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ prepared by HPHT / T. Su, P. Zhu, H. Ma, G. Ren, L. Chen, W. Guo, Y. Iam // Solid State Commun. – 2006. – V. 138. – № 12. – P. 580-584.

16. Елагина Е.И. Исследование систем PbTe-Bi₂Te₃ и SnTe-Sb₂Te₃ / Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов // ЖНХ. – 1959. – Т. 4. – № 7. – с. 1638–1642.

Отримано редакцією 02.03.2010 р.

Водорез Ольга Станиславовна, стажер-преподаватель кафедры теоретической и экспериментальной физики, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 0577076092, email: vodorez@kpi.kharkov.ua.

Месечко Анна Александровна, студент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

Щуркова Наталия Васильевна, инженер кафедры теоретической и экспериментальной физики, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 0577076092.

Рогачева Елена Ивановна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 0577076092, email: rogacheva@kpi.kharkov.ua.