

УДК 546.811
PACS number(s): 61.82.Fk

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-PbSe

О. Водоріз, О. Рогачова

*Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут"
кафедра теоретичної та експериментальної фізики
вул. Фрунзе 21, 61002 Харків, Україна
vodorez@kpi.kharkov.ua*

Одержано залежність мікротвердості твердих розчинів на основі телуриду свинцю у напівпровідниковій системі PbTe-PbSe від складу в інтервалі концентрацій 0–3 мол.% PbSe. Дослідження проведено за кімнатної температури на полікристалічних зразках після трьох типів термообробки. Виявлено концентраційні аномалії в інтервалі 0,5–1,2% PbSe і з'ясовано, що підвищення температури відпаду не змінює загального характеру залежності. Наявність концентраційних аномалій пов'язують з критичними явищами, що супроводжують перехід від розчинених до концентрованих твердих розчинів.

Ключові слова: мікротвердість, тверді розчини PbTe-PbSe, склад, термічна обробка, критичні явища.

Халькогеніди свинцю широко застосовують у різних галузях науки і техніки – ІЧ-техніці, термоелектриці та ін. Тверді розчини PbTe-PbSe належать до числа перспективних термоелектричних матеріалів [1]. На сьогодні є низка праць, автори яких у гетеровалентних або неізоструктурних ізовалентних твердих розчинах на підставі сполук IV-VI на залежностях властивостей від складу виявили аномалії в області малих концентрацій домішки і пов'язали їх існування з явищами перколяційного типу, що простежені під час певних концентрацій твердого розчину (наприклад, [2–4]). Виникає запитання, чи будуть спостерігатися концентраційні аномалії властивостей в ізоструктурних та ізовалентних напівпровідникових твердих розчинах.

Виявлення закономірностей впливу домішки на механічні властивості напівпровідникових твердих розчинів важливе як з фундаментального, так і з практичного погляду. Вимірювання мікротвердості є одним з найзручніших, високочутливих та інформаційних методів механічних випробувань напівпровідникових матеріалів [5].

Сполуки PbTe та PbSe кристалізуються в структурі типу NaCl з параметрами ґратки $a=6,45$ та $6,12$ Å, відповідно, утворюючи неперервний ряд твердих розчинів [6]. У попередніх дослідженнях механічних властивостей твердих розчинів PbTe-PbSe було виявлено вагоме зростання мікротвердості порівняно з вихідними компонентами, що пов'язувалося із різницею у розмірах атомів селену і телуру [7].

Дослідження фазової рівноваги у системі PbTe-PbSe засвідчило можливість існування області незмішуваності у твердому стані нижче від температур 873–773 К. Припускаємо, що максимальна температура, яка відповідає повному взаємному розчиненню компонентів, зсунута в бік надлишку селеніду свинцю, що корелює з характером кривої залежності мікротвердості від складу [6].

Мета статті – визначення залежності мікротвердості твердих розчинів на основі телуриду свинцю у системі PbTe-PbSe від складу в області малих концентрацій домішки PbSe (0–3,0%).

Сплави PbTe-PbSe були одержані методом прямого сплавлення елементів Pb, Te та Se високої чистоти (не менше 99,999% основного компонента) у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1300 ± 10 К упродовж 6 год з використанням вібраційного перемішування. Після синтезу зразки піддавали трьом видам термічної обробки (ТО): ТО1 – відпал упродовж 200 год за температури 870 К з подальшим охолодженням з піччю до кімнатної температури; ТО2 – відпал упродовж 200 год за температури 1020 К з подальшим охолодженням з піччю до кімнатної температури; ТО3 – старіння зразків після ТО2 впродовж трьох років за кімнатної температури.

Мікротвердість (Н) вимірювали за кімнатної температури на мікротвердомірі ПМТ-3, використовуючи алмазну пірамідку, при постійному навантаженні на індентор 50 г. Час навантаження, час витримки під навантаженням і час зняття навантаження становив 10 с. Юстування приладу проводили за допомогою свіжих сколів кристалів NaCl. Підготовка поверхні для вимірювання Н (шліфування, механічне полірування і травлення) була схожою для всіх зразків. Вимірювали Н у не менш ніж 30 точках вздовж усього злитка з подальшою статистичною обробкою результатів. Похибка вимірювання становила $\pm 2\%$ [8].

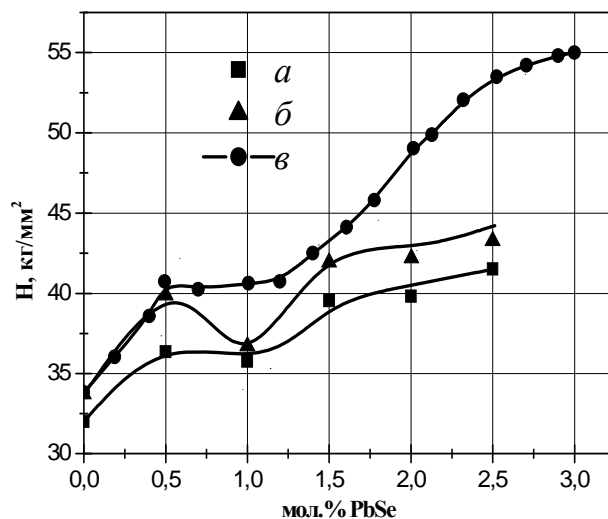


Рис. 1. Залежність мікротвердості від вмісту PbSe в системі PbTe-PbSe: а – термічна обробка ТО3; б – термічна обробка ТО2; в – термічна обробка ТО1

На рис. 1 наведено концентраційні залежності мікротвердості твердих розчинів PbTe-PbSe після трьох видів термічної обробки. Видно, що під час введення перших порцій (до $\sim 0,5$ мол.%) домішки (PbSe) величина мікротвердості зростає. Таке зростання характерно для твердих розчинів і спричинено зміцненням кристала унаслідок блокування руху дислокацій атомами домішки.

Особливістю кривої залежності H від складу після всіх термообробок є наявність аномалії (плато, сходинка) в інтервалі концентрацій $\sim 0,5$ – $1,2\%$ PbSe, коли величина мікротвердості майже не змінюється або навіть знижується, не зважаючи на подальше збільшення концентрації PbSe. Тобто простежено таку ж ситуацію, яка траплялася раніше у гетеровалентних неізоструктурних напівпровідникових твердих розчинах на основі сполук типу IV–VI [2–4].

Щоб якісніше пояснити наявності концентраційної аномалії мікротвердості можна скористатися уявленнями перколяційної теорії. За малих концентрацій легуючої домішки (до $\sim 0,5$ мол. % PbSe) поля пружних деформацій, створені окремими атомами домішки, ізольовані одне від одного і, гальмуючи рух дислокацій, адитивно впливають на H , унаслідок чого величина мікротвердості зростає. Але у разі збільшення концентрації домішки, поля пружних деформацій починають перекриватися, що призводить до часткового зняття напруги у кристалі. Загалом атоми домішки розташовуються нерівномірно, тому одні сфери перекриваються, а інші – ні. У кристалі утворюються ділянки зниженої напруги, які до визначеної концентрації не пов'язані між собою. Коли концентрація домішки стає такою, що утворюється неперервний ланцюжок взаємозв'язаних пружних полів, який перетинає весь об'єм кристала (досягається порог перколяції), характер концентраційної залежності мікротвердості змінюється – в інтервалі $\sim 0,5$ – $1,2\%$ PbSe на залежності H -склад з'являється плато. За умови подальшого збільшення концентрації PbSe мікротвердість знову починає зростати, але кристал перебуває вже у новому стані (є домішковий континуум). Тобто зміна залежності мікротвердості від складу свідчить про перехід від розчинених до концентрованих твердих розчинів, коли досягається поріг перколяції і взаємодія між атомами домішки має кооперативний характер.

Як бачимо з рис. 1, на характер залежності мікротвердості від складу і на характер виявлення аномалії впливає тип термічної обробки після синтезу, зокрема температура відпалу. Підвищення температури відпалу від 870 до 1020 K, не змінюючи загального типу концентраційної залежності мікротвердості (наявність аномалії), призводить до появи сходинки замість плато. Припустімо, що за підвищення температури відпалу від 870 до 1020 K під час охолодження зразків з піччю до кімнатної температури фіксується стан з іншим перерозподілом домішкових атомів за кристалом і досягнення порогу перколяції більш помітне зняття напруги у кристалі.

Отже, наявність концентраційних аномалій на залежності мікротвердості від складу ізовалентних ізоструктурних твердих розчинів PbTe-PbSe в інтервалі $0,5$ – $1,2\%$ PbSe, ще раз підтверджує, що цей ефект має універсальний характер, пов'язаний із критичними явищами, що супроводжують перехід від розчинених до концентрованих твердих розчинів під час збільшення вмісту домішкових атомів, і може розглядатися у межах перколяційної теорії.

1. Rowe D. M. CRC Handbook of Thermoelectrics, Boca Raton, Florida, 1995. 701 p.
2. Rogacheva E. I. Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds. Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. 775 p.
3. Рогачева Е. И. Концентрационная зависимость микротвердости в полупроводниковых твердых растворах. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 5. С. 754–757.
4. Рогачева Е. И., Нащекина О. Н., Жигарева Н. К. и др. Аномальное изменение микротвердости в системе PbTe-SnTe. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 3. С. 393–395.
5. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука. 1976. 236 с.
6. Абрикосов Н. Х., Шелмова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 194 с.
7. Gangulee A. On the solid solutions of the quasibinary system PbTe-PbSe. Trans. Metallurg Soc. AIME, 1969. Vol. 245. N 8. P. 1839–1840.
8. Глазов В. М., Вигдорович В. М. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Metallurgia, 1969. 248 с.

MECHANICAL PROPERTIES OF PbTe-PbSe SOLID SOLUTIONS

O. VodORIZ, O. Rogachova

*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute",
Theoretical And Experimental Physics Department
Frunze Str., 21, UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

The microhardness dependence of solid solutions on the basis of lead telluride in PbTe-PbSe semiconductor system on composition in the concentration range 0–3 mol.% PbSe was obtained. The investigation was conducted on the polycrystalline samples after three thermal treatment types at the room temperature. The concentration anomalies were detected in the range 0,5–1,2% PbSe and it was established that the annealing temperature increase did not change the general dependence character. The presence of concentration anomalies is connected with the critical phenomena accompanying the transition from diluted to concentrated solid solutions.

Key words: microhardness, PbTe-PbSe solid solution, composition, heat treatment, critical phenomena.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007
Прийнята до друку 08.07.2008