

Исследования влияния примеси CdSe на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов PbTe

Р. М. Калмыков, А. М. Кармоков, З. В. Шомахов, Р. Ю. Кармокова

В работе проведены исследования влияния структурных и фазовых изменений на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов на основе PbTe, содержащих CdSe различных мольных концентраций. Исследования показали, что при минимальном значении параметра решетки образующихся новых фаз в матрице PbTe (при концентрации примеси 0,5 мол. %) имеют минимальное значение удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС. Дальнейшее увеличение концентрации добавляемой примеси приводит к увеличению этих параметров.

Ключевые слова: теллурид свинца, селенид кадмия, коэффициент термо-ЭДС, удельная электропроводность.

Ссылка: Калмыков Р. М., Кармоков А. М., Шомахов З. В., Кармокова Р. Ю. // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 52.

Reference: R. M. Kalmykov, A. M. Karmokov, Z. V. Shomakhov, and R. Yu. Karmokova, Applied Physics, No. 3, 52 (2020).

Введение

Повышение термоэлектрических свойств PbTe и твердых растворов на его основе требует поиска новых легирующих примесей [1–4]. При этом повышенный интерес представляет исследование поведения в матрице данного полупроводникового соединения примесей, близких по своей физико-химической природе к исходному сплаву. Анализ фазовой диаграммы состояния теллурида свинца показывает [5], что данное полупроводниковое соединение относится к веществам, которые могут существовать при неточном стехиометрическом соотношении компонентов. При этом состав, обладающий максимальной тем-

пературой плавления, не совпадает со стехиометрическим. Эти условия оказывают существенное влияние на термоэлектрические свойства полученного материала.

Исследования области устойчивости теллурида свинца показали, что ее расположение относительно стехиометрического состава сдвинуто в сторону халькогена (т. е. теллура). Причем, в процессе кристаллизации сначала выпадают кристаллы *p*-типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца и проводимость меняет свой знак с дырочной на электронную.

Такая особенность кристаллизации расплава приводит к тому, что кристаллы PbTe обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют достаточно высокую концентрацию носителей тока. Следовательно, в легированных соединениях концентрация носителей тока определяется в первую очередь концентрацией электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках теллура и свинца).

Кроме того, значения и характер температурных зависимостей термоэлектрических параметров существенно зависят от температуры изотермического отжига.

Калмыков Рустам Мухамедович, старший преподаватель.

Кармоков Ахмед Мацевич, д.ф.-м.н., профессор.

Шомахов Замир Валерьевич, к.ф.-м.н., доцент, в.н.с.

Кармокова Рита Юрьевна, старший преподаватель.

Кабардино-Балкарский государственный университет.

Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 20 мая 2020 г.

© Калмыков Р. М., Кармоков А. М., Шомахов З. В., Кармокова Р. Ю., 2020

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования влияния структурных и фазовых изменений на термоэлектрические свойства сплавов на основе теллурида свинца, содержащих соединения CdSe различных мольных концентраций [6].

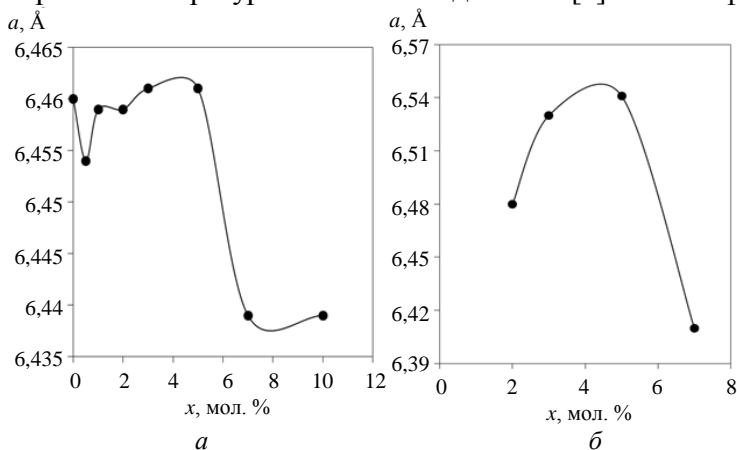
Эксперимент

Для проведения исследования были подготовлены образцы теллурида свинца с добавками соединения CdSe (0,5 мол. %, 1 мол. %, 2 мол. %, 3 мол. %, 5 мол. %, 7 мол. %, 10 мол. %). Исходными материалами были свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты (99,999 %) в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм [7]. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре ~ 1190 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 20 мин при температуре 1220 К. Полученный сплав охлаждался со скоростью ~ 130 град/мин до температуры 850 К, после чего подвергался отжигу в течение 10 ч [8].

В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 ч при температуре 750 К.

Для полученных образцов были исследованы структурные и фазовые изменения, а также изучены их влияние на термоэлектрические свойства материалов.

Исследования удельной электропроводности проводились четырехзондовым методом в интервале температур от комнатной до 750 К [9].



Результаты и их обсуждение

Полученные значения параметра решетки для соединения теллурида свинца и сингония хорошо согласуются с литературными данными [1] и составляют $a = 6,460 \text{ \AA}$, а сингония – Fm-3m (225). При добавлении в матрицу теллурида свинца примеси селенида кадмия порядка 0,5 мол. % наблюдается образование новых фаз. Структура образующих фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение PbTe, границентрированную кубическую решетку с классом симметрии Fm3m. Дальнейшее увеличение легирующей примеси CdSe до 1 мол. % приводит к повышению значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в матрице теллурида свинца с содержанием 0,5 мол. % примеси CdSe: $(\text{Cd}_{0,16}\text{Pb}_{0,84})\text{Te}$ и $\text{Pb}(\text{Se}_{0,18}\text{Te}_{0,82})$.

При увеличении концентрации легирующей примеси CdSe до 2 и 3 мол. % формируются новые фазы, которые присутствуют в обоих образцах: CdTe и $\text{Cd}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4})$. Эти фазы имеют границентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой F-43m и P63mc, соответственно.

На рис. 1, а представлена зависимость параметра решетки от концентрации для исходной матрицы PbTe, а на рис. 1, б – для новой фазы CdTe.

Рис. 1. Зависимость параметра решетки от концентрации для соединения: а – PbTe; б – CdTe.

Параметр решетки a для фазы CdTe растет с увеличением концентрации легирующей примеси: $a = 6,480 \text{ \AA}$ для 2 мол. %, $a = 6,530 \text{ \AA}$ для 3 мол. %.

Для соединения теллурида свинца с содержанием 2 мол. % CdSe помимо указанных фаз также присутствуют новые фазы: Cd(Pb₁₉Te₂₀) и Cd(Se_{0,7}Te_{0,3}). Кристаллографическая симметрия и параметр решетки этих фаз существенно различаются и составляют Fm-3m (225), $a = 6,454 \text{ \AA}$ и P63mc (186), $a = 6,360 \text{ \AA}$, соответственно.

Для образца с содержанием примеси 3 мол. % CdSe также характерно присутствие новой фазы: (Cd_{0,06}Pb_{0,94})Se. Симметрия данной фазы совпадает с исходной матрицей, гранцентрированный куб с пространственной группой Fm-3m, но параметр решетки существенно уменьшается и составляет $a = 6,105 \text{ \AA}$. Эти изменения в процессах фазообразования существенно оказывают влияние на термоэлектрические свойства исследованных образцов.

Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси CdSe до 5 мол. % не приводит к образованию новых молекул в соединении и имеющаяся в этом образце фаза Cd(Se_{0,6}Te_{0,4}) характеризуется теми же значениями параметра решетки a , что и для PbTe при концентрациях примеси 2 и 3 мол. % CdSe. Однако значение параметра решетки a для фазы CdTe выше, чем в остальных образцах, и составляет $a = 6,541 \text{ \AA}$.

В соответствии с полученными результатами исследования следует отметить, что матрица PbTe является α -фазой со структурой поваренной соли, соединение CdTe – β -фаза со структурой сфалерита, соединение Cd(Se_{0,6}Te_{0,4}) – γ -фаза со структурой вюрцита.

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после проведения изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 ч.

Для теллурида свинца, прошедшего изотермический отжиг при температуре 750 К в течение 10 часов (линия 1, рис. 2), максимальное значение коэффициента термо-ЭДС составляет $\alpha = 350 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T = 415 \text{ К}$. При добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол. % наблюдается небольшой спад

значения термо-ЭДС и смещение температуры, при котором параметр достигает максимума, в область высоких значений на графиках температурной зависимости (линия 2, рис. 2).

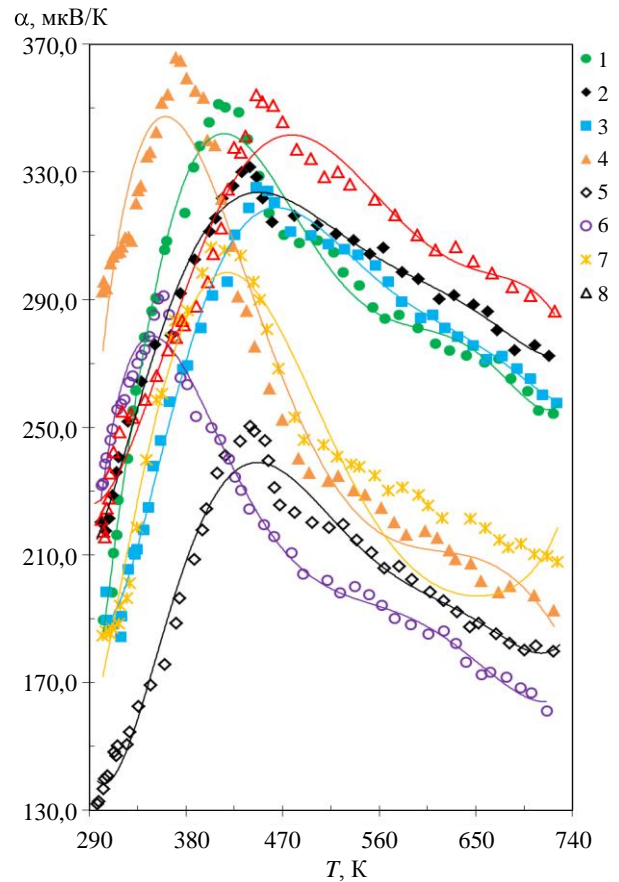


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 – 1 мол. %; 4 – 2 мол. %; 5 – 3 мол. %; 6 – 5 мол. %; 7 – 7 мол. %; 8 – 10 мол. %.

Наибольшее значение составляет $\alpha = 330 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T = 440 \text{ К}$. Эти явления по-видимому связаны с процессами фазообразования в сплаве.

Исследования, проведенные в указанном интервале температур, показали, что наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС получено для образца PbTe, содержащего 2 мол. % CdSe и составляет $\alpha = 365 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T = 370 \text{ К}$ (линия 4, рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости удельной электропроводности исследованных образцов от обратной температуры после проведения изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 ч.

Характер температурной зависимости удельной электропроводности и ее абсолютные значения существенно отличаются от ре-

зультатов исследований, полученных в работе [10]. После проведения отжига удельная электропроводность увеличивается для исходного нелегированного соединения PbTe и имеет максимальное значение $\sigma \sim 424 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $T = 710 \text{ К}$.

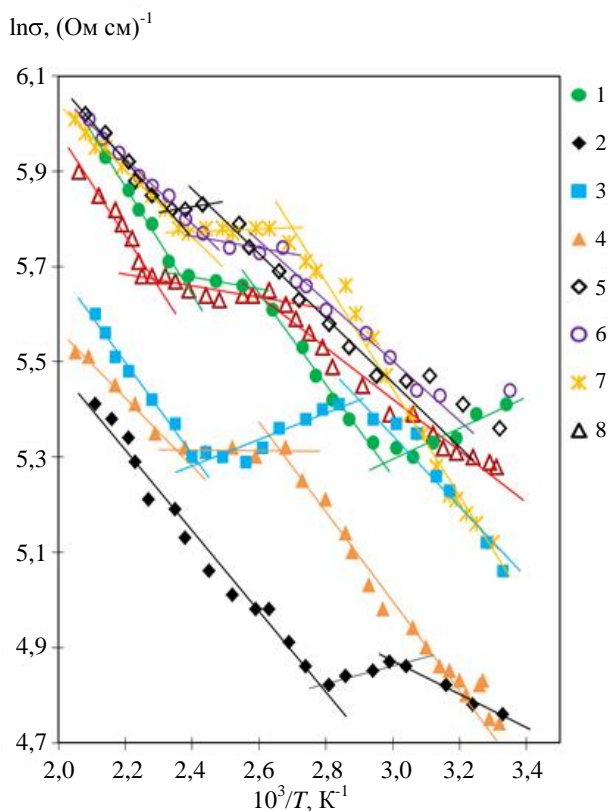


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 – 1 мол. %; 4 – 2 мол. %; 5 – 3 мол. %; 6 – 5 мол. %; 7 – 7 мол. %; 8 – 10 мол. %.

Видно, что малые добавки CdSe после изотермического отжига снижают удельную электропроводность. Образец, содержащий 0,5 мол. % CdSe, имеет максимальное значение $\sigma \sim 280 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $T = 720 \text{ К}$, а для образца, содержащего 1 мол. % CdSe, наибольшее значение электропроводности составляет $\sigma \sim 340 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $T = 710 \text{ К}$.

При дальнейшем увеличении концентрации примеси CdSe до 10 мол. % характер температурной зависимости удельной электропроводности не изменяется. При этой концентрации примеси наибольшее значение электропроводности составляет $\sigma \sim 420 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $T = 730 \text{ К}$. Максимальное значение удельной электропроводности после изотермического отжига получено для образца, содержа-

щего 3 мол. % CdSe при $T = 720 \text{ К}$ и составляет $\sigma \sim 470 \text{ (Ом см)}^{-1}$.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности, значение которой растет с увеличением концентрации примеси, можно отметить, что вклад в проводимость легирующей примеси CdSe является закономерным. Увеличение содержания примеси приводит к росту концентрации носителей, возрастанию электропроводности и незначительному уменьшению коэффициента термо-ЭДС.

Отжиг образцов при температуре 750 К в течение 10 ч в основном направлен на стабилизацию структуры сплавов. В результате этого процесса, на наш взгляд, наблюдается преимущественно диффузия и происходит более равномерное распределение примеси по объему образцов. В связи с этим уменьшается концентрация электронов. Это приводит к тому, что образцы в исследованном интервале температур обладают р-типом проводимости.

Заключение

Таким образом, установлен характер изменения температурной зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Исследования изменения фазового состава, удельной электропроводности и термо-ЭДС PbTe при малых концентрациях CdSe показывают взаимосвязь между этими параметрами. При концентрации примеси 0,5 мол. % параметр решетки образующихся новых фаз в матрице PbTe имеют минимальное значение. При этой концентрации удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС также имеют наименьшее значение. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению этих параметров.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенофазовый анализ исследуемых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. – М.: Наука, 1968.

2. Зимин С. П., Горлачев Е. С. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Я.: ЯГУ, 2011.
3. Патли Е. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. – М.: Мир, 1968.
4. Дмитриев А. В., Звягин И. П. // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.
5. Чижиков Д. М. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966.
6. Раевский С. Д., Збигли К. Р., Казак Г. Ф., Прунич М. Д. // Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 6. С. 889.
7. Кармоков А. М., Калмыков Р. М. Патент РФ № 2642890 от 29.01.2018 г. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.
8. Калмыков Р. М., Кармоков А. М. // Известия КБГУ. 2016. Т. 6. № 4. С. 31.
9. Охотин А. С. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974.
10. Kalmykov R. M., Karmokov A. M., Shomakhov Z. V. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 816.

PACS: 72.20Pa, 81.05–t

The research of the effect of CdSe impurities on the temperature dependences of the thermoelectric properties of PbTe alloys

R. M. Kalmykov, A. M. Karmokov, Z. V. Shomakhov, and R. Yu. Karmokova

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevsky st., Nalchik, 360004, Russia

Received May 20, 2020

In this article the research of influence of structure and phase change on thermoelectric properties of PbTe doping by different mole concentration of CdSe is proposed. The research showed, that the minimum value of the lattice parameter of the emerging new phases in the PbTe matrix (at a concentration of 0.5 mol. %) has a minimum value of the specific electric conductivity and the thermoelectric power coefficient. The further increase of concentration leads to an increase in these parameters.

Keywords: lead telluride, cadmium selenide, thermoelectric power coefficient, electrical conductivity.

REFERENCES

1. Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, *Research methods of semiconductors applied to lead chalcogenides PbTe, PbSe and PbS* (Nauka, Moscow, 1968) [in Russian].
2. S. P. Zimin and E. S. Gorlachev, *Nanostructured lead chalcogenides* (Yaroslavl, 2011) [in Russian].
3. E. Patli, *Materials used in semiconductor devices* (Mir, Moscow, 1968) [in Russian].
4. A. V. Dmitriev and I. P. Zvyagin, *Phys. Usp.* **180** (8), 821 (2010).
5. D. M. Chigikov, *Tellur and tellurium* (Nauka, Moscow, 1966) [in Russian].
6. S. D. Rajewski, K. R. Zbigli, G. F. Kazak, and M. D. Prunich, *Neorgan. Materialy*, No. 6, Part 19, 889 (1983).
7. A. M. Karmokov and R. M. Kalmykov, *The method of producing a thermoelectric material for thermoelectric generator devices based on lead telluride* (Patent Rus. Fed. №2642890 29.01.2018).
8. A. M. Karmokov and R. M. Kalmykov, *Izvestia Kab.-Balk. State Univ.* **6** (4), 31 (2016).
9. A. S. Okhotin, *Methods for measuring the characteristics of thermoelectric materials and converters* (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].
10. R. M. Kalmykov, A. M. Karmokov, and Z. V. Shomakhov, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.* **816** (2017).