

УДК 53.096

PACS: 72.20Pa, 81.05-t

Влияние изотермического отжига на электропроводность и термо-ЭДС PbTe, легированного CdSe

Р. М. Калмыков, А. М. Кармоков

Исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС твердых растворов системы PbTe–CdSe на основе PbTe (до 3 мол. % CdSe) и из экспериментальных данных рассчитаны термоэлектрические мощности образцов. Полученные зависимости показывают, что эти коэффициенты имеют максимальное значение при концентрации CdSe 3 мол. % в интервале температур 420–450 К. Последовательный отжиг исследованных образцов на воздухе в течение 10 часов при температуре $T = 750$ К приводит к увеличению удельной электропроводности, незначительному уменьшению коэффициента термо-ЭДС и существенному росту термоэлектрической мощности, что важно для приборов, работающих в средней области температур.

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

Введение

Для создания термоэлектрических преобразователей с высокой добротностью в области низких и средних температурных интервалов, а также приемников инфракрасного излучения широкого диапазона длин волн применяют полупроводниковые соединения на основе халькогенидов свинца $A^{IV}B^{VI}$, в частности, на основе PbTe [1–5]. Использование твердых растворов на основе PbTe в качестве термоэлектрических преобразователей требует поиска легирующих примесей, введение которых повышает его термоэлектрическую эффективность. Особый интерес представляют исследования поведения в матрице данного химического соединения примесей, близких по своей физико-химической природе к исходному компоненту. Легирование PbTe Tl до 2 ат. % [6] увеличивает термоэлектрическую добротность ZT материала что в основном применяют при низких температурах. Добавление наночастиц Na до 1 ат. % [7] также увеличивает ZT при высоких температурах, а добавки In [8] повышают чувствительность фотоприемника тонких пленок в терагерцовой области спектра. В области температур 600–800 К-

наиболее технологически и экономически выгодным является использование примесей полупроводниковых соединений в PbTe, в частности, добавки CdSe.

Особенности фазовой диаграммы теллурида свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких по составу к стехиометрии [1]. При затвердевании теллурида свинца, у которого максимальная температура плавления смещена в сторону халькогена, изменения состава носят следующий характер: в первую очередь выпадают кристаллы p -типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца, и проводимость может изменить знак с дырочной на электронную.

Только в одной точке системы, соответствующей максимальной температуре плавления, жидкая фаза при затвердевании сохраняет свой состав (т. н. «инвариантная точка»), и только для этого состава однородные слитки могут быть получены любым методом кристаллизации из расплава. Во всех остальных точках диаграммы состояния системы наблюдается различие составов расплава и твердой фазы.

В связи с этим в настоящей работе проводилось исследование влияния малых добавок CdSe до 3 мол. % [9] в PbTe на температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС в интервале температур от 300 до 480 К. Одновременно исследовалось влияние изотермического отжига образцов в течение 10 часов при температуре 750 К на эти характеристики и термоэлектрическую мощность образцов.

Калмыков Рустам Мухамедович, аспирант.
Кармоков Ахмед Мацевич, профессор.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 175.
Тел.: 8 (8662) 42-25-60
E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28 марта 2017 г.

© Калмыков Р. М., Кармоков А. М., 2017

Эксперимент

Для исследования были изготовлены образцы РbТе с добавками CdSe различных мольных концентраций (0 мол. %, 0,5 мол. %, 1 мол. %, 3 мол. %). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм.

Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре порядка 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью излучения генератора акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью порядка 130 град/мин до температуры 823 К, после чего подвергался изотермическому отжигу в течение 8 часов.

На первом этапе эксперимента проводились исследования термо-ЭДС и электропроводности полученных полупроводниковых соединений в диапазоне температур от 300 до 480 К. На втором этапе в целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К и повторно строились температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС в тех же температурных интервалах.

Исследованные образцы имели форму диска диаметром 14–17 мм и толщиной 3–4 мм, которые были тщательно отполированы алмазной пастой и протравлены в растворе CrO_3 (3 г) + H_2SO_4 (25 мл) + H_2O (75 мл) в течение 3 минут.

Измерение удельной электропроводности образцов проводилось четырехзондовым методом.

Измерение температурной зависимости термо-ЭДС проводилось стандартным дифференциальным методом в вакууме, остаточное давление которого составляло 1×10^{-4} мм рт. ст. в диапазоне температур от 300 до 480 К.

Результаты и их обсуждение

Полученные температурные зависимости удельной электропроводности системы РbТе–CdSe (см рис. 1) показывают, что в области температур от 300 до 350 К наибольшее значение удельной электропроводности имеет нелегированное соединение РbТе и это значение равно $\sigma = 250 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 340 \text{ К}$ (рис. 1, линия 1).

Малые добавки до 1 мол. % CdSe (рис. 1, линия 3) снижают удельную электропроводность в этой же области температур и имеет значение $\sigma = 110 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 340 \text{ К}$.

Для линии 2, т. е. сплава, содержащего 0,5 мол. % CdSe, характерно незначительное изменение удельной электропроводности по всей области температуры исследования. Максимальное значение удельной электропроводности получено при концентрации 3 мол. % CdSe (рис. 1, линия 4) и температуре образца 470 К, что составляет $\sigma = 210 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$.

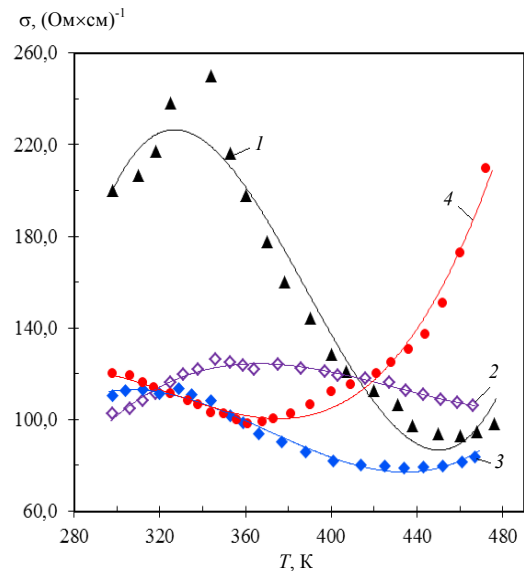


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности РbТе с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига: 1 – 0 мол. %; 2 – 0,5 мол. %; 3 – 1 мол. %; 4 – 3 мол. %.

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости термо-ЭДС чистого РbТе и его же с добавками CdSe.

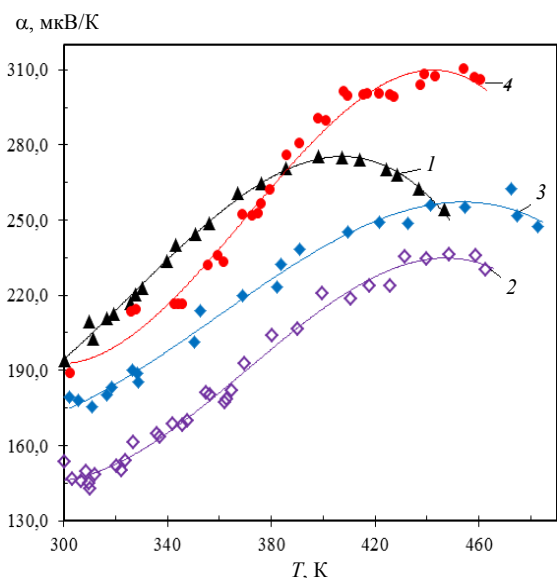


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС РbТе с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига: 1 – 0 мол. %; 2 – 0,5 мол. %; 3 – 1 мол. %; 4 – 3 мол. %.

Из полученных данных следует, что для всех исследованных полупроводниковых соединений с повышением температуры значение термо-ЭДС увеличивается. Для исходного нелегированного соединения PbTe (рис. 2, линия 1) максимальное значение составляет $\alpha = 275$ мкВ/К при температуре $T = 410$ К. При добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол. % (рис. 2, линия 2) наблюдается уменьшение значения коэффициента термо-ЭДС, а его максимальное значение смещается в область высоких температур ($\alpha = 236$ мкВ/К при температуре 450 К).

При концентрации легирующей примеси равной 1 мол. % (рис. 2. линия 3) сохраняется рост значения коэффициента термо-ЭДС с увеличением температуры. Максимальное значение коэффициента составляет $\alpha = 262$ мкВ/К при температуре $T = 470$ К. При увеличении концентрации CdSe до 3 мол. % (рис. 2. линия 4) коэффициент термо-ЭДС принимает максимальное значение, которое составляет $\alpha = 310$ мкВ/К при температуре $T = 450$ К, что важно для приборов, работающих в высокотемпературной области.

Отжиг синтезированных образцов приводит к существенному изменению их свойств.

Результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности после изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 часов представлены на рис. 3.

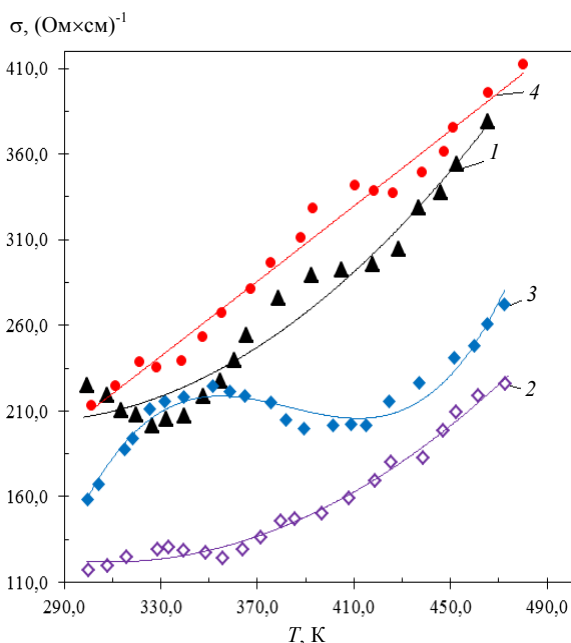


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – 0 мол%; 2 – 0,5 мол%; 3 – 1 мол%; 4 – 3 мол%.

В этом случае ход температурной зависимости удельной электропроводности и ее абсолютные

значения существенно изменяются по сравнению с зависимостями, полученными на первом этапе эксперимента (без отжига). Для исходного нелегированного соединения PbTe после отжига значение электропроводности увеличивается и максимальное значение составляет $\sigma = 378$ (Ом×см)⁻¹ при $T = 460$ К (рис. 3. линия 1). Видно, что малые добавки CdSe после изотермического отжига, как и для образцов, исследованных на первом этапе, снижают удельную электропроводность, а ее максимальное значение составляет $\sigma = 225$ (Ом×см)⁻¹ при $T = 470$ К для образца, содержащего 0,5 мол. % CdSe (рис. 3, линия 2) и $\sigma = 270$ (Ом×см)⁻¹ при $T = 470$ К для образца, содержащего 1 мол. % CdSe (рис. 3, линия 3). Максимальные значения удельной электропроводности после изотермического отжига получены на образцах, содержащих 3 мол. % CdSe (рис. 3, линия 4) при $T = 480$ К и составляет $\sigma = 412$ (Ом×см)⁻¹.

Характер изменения температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС после отжига в исследованном интервале температур 300–480 К (см. рис. 4) существенно не отличается от результатов первого этапа обработки образцов. Однако по сравнению с неотожженными образцами значение коэффициента термо-ЭДС для отожженных образцов с увеличением концентрации CdSe уменьшается. Для образца, содержащего 3 мол. % CdSe, максимальное значение при $T = 445$ К соответствует $\alpha = 310$ мкВ/К, а для исходного нелегированного PbTe максимум соответствует $\alpha = 350$ мкВ/К при $T = 410$ К.

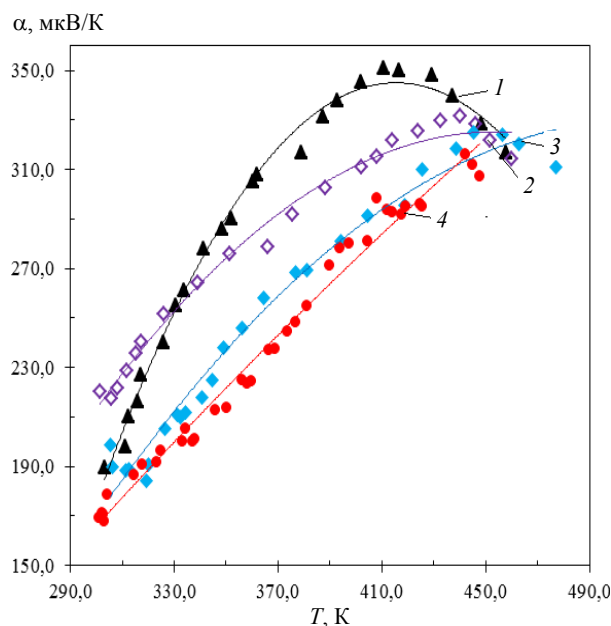


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – 0 мол. %; 2 – 0,5 мол. %; 3 – 1 мол. %; 4 – 3 мол. %.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности, значение которой растет с увеличением концентрации примеси, можно отметить, что вклад в проводимость CdSe является закономерным, а именно, рост количества введенной примеси приводит к росту концентрации носителей, увеличивает электропроводность и незначительно уменьшает коэффициент термо-ЭДС.

Используя полученные экспериментальные результаты температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, можно рассчитать термоэлектрические мощности исследованных образцов по известной формуле из работы [11]:

$$P = \alpha^2 \times \sigma.$$

Результаты расчета мощности представлены в таблице.

Таблица

Результаты расчета термоэлектрической мощности образцов до (P_1 , мкВт/(К²×см)) и после (P_2 , мкВт/(К²×см)) изотермического отжига

T, К	x = 0 мол. %		x = 0,5 мол. %		x = 1 мол. %		x = 3 мол. %	
	P_1	P_2	P_1	P_2	P_1	P_2	P_1	P_2
300	8,3	8,1	2,1	5,7	2,8	6,2	3,4	3,9
340	14,4	16,1	3,6	9,1	4,8	10,4	4,3	6,3
380	11,8	27,7	5,6	13,1	4,8	14,9	6,7	13,6
420	9,1	36,3	6,2	18,1	4,9	20,7	10,5	19,7
450	6,8	38,1	5,8	21,7	5,6	25,3	14,2	20,6

Из таблицы видно, что отжиг существенно увеличивает термоэлектрическую мощность образцов. Значение мощности для исходного нелегированного соединения PbTe до изотермического отжига составляет $P = 6,8$ мкВт/(К²×см) при температуре $T = 450$ К, а для образца с максимальным содержанием примеси CdSe до 3 мол. % значение мощности составляет $P = 14,2$ мкВт/(К²×см) при этой же температуре. После отжига образцов значения термоэлектрической мощности при температуре $T = 450$ К исходного нелегированного соединения составляет 38,1 мкВт/(К²×см), а образца, содержащего 3 мол. %, составляет 20,6 мкВт/(К²×см).

Эти параметры для PbTe имеют максимальные значения в интервале температур 420–450 К и составляют $\sigma = 354$ (Ом×см)⁻¹, $\alpha = 328$ мкВ/К и $P = 38,1$ мкВт/(см×К²), а для образца с содержанием 3 мол. % CdSe при этих же температурах составляют $\sigma = 375$ (Ом×см)⁻¹, $\alpha = 311$ мкВ/К и $P = 20,6$ мкВт/(см×К²).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере Российской Федерации. Грант № 0017817.

Заключение

Проведённое в работе исследование температурных зависимостей коэффициента термо-ЭДС, удельной электропроводности и термоэлектрической мощности твердых растворов системы PbTe–CdSe на основе PbTe показало, что они имеют наибольшее значение при концентрации CdSe 3 мол. % в интервале температур 420–450 К и соответственно составляют $\alpha = 310$ мкВ/К, $\sigma = 210$ (Ом×см)⁻¹ и $P = 14,2$ мкВт/(см×К²), а для PbTe значения этих параметров составляют $\alpha = 265$ мкВ/К, $\sigma = 112$ (Ом×см)⁻¹ и $P = 6,8$ мкВт/(см×К²) при этих же температурах. Последовательный изотермический отжиг исследованных образцов на воздухе в течение 10 часов при температуре $T = 750$ К приводит к увеличению удельной электропроводности, незначительному уменьшению коэффициента термо-ЭДС и существенному росту термоэлектрической мощности.

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. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. – М.: Наука, 1975.
3. Зимин С. П., Горлачев Е. С. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Я.: ЯГУ, 2011.
4. Александрова О. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Чеснова Д. Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. – СПб.: Технолит, 2008.
5. Кармоков А. М., Карамурзов Б. С., Молоканов О. А., Усаев А. А., Калмыков Р. М. / Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2012). С. 45–50.
6. Прокофьева Л. В., Шабалдин А. А., Корчагин В. А., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 2008. Т. 42. № 10. С. 1180.
7. Дмитриев А. В., Звягин И. П. // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.

8. Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033.
 9. Раевский С. Д., Збигли К. Р., Казак Г. Ф., Прунич М. Д. // Неорганические материалы. 1983. № 6. Ч. 19. С. 889.

10. Алиев С. А., Зульфугаров Э. И. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике. – Баку: ЭЛМ, 2009.
 11. Галуцак М. А., Горичок И. В., Криницкий А. С., Фреик Д. М. // Термоэлектричество. 2014. № 2. С. 24.

PACS: 72.20Pa, 81.05–t

Influence of isothermal annealing on electrical conductivity and thermoelectric power of PbTe doped CdSe

R. M. Kalmykov and A. M. Karmokov

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
 175 Chernyshevsky str., Nalchik, 360004, Russia
 E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Received March 28, 2017

The temperature dependences of a specific electrical conductivity and thermoelectric power coefficient of solid solutions of the PbTe–CdSe system based on PbTe (up to 3 mol %) were investigated. The thermoelectric power of the samples was calculated from the experimental data. The obtained dependences show that these coefficients have a maximum value at a CdSe concentration of 3 mol % in the temperature range of 420–450 K. The sequential annealing of the samples under study in air for 10 hours at the temperature $T = 750$ K lead to increase of the electrical conductivity, an insignificant decrease in the thermoelectric power coefficient, significant increase in the thermoelectric energy. It is of important for devices operating in the middle temperature region.

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

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. N. Kh. Abrikosov and L. E. Shelimova, *Semiconductor materials on the base $A^IV B^VI$ compounds* (Nauka, Moscow, 1975) [in Russian].
3. S. P. Zimin and E. S. Goralchev, *Nanostructured lead chalcogenides* (Yaroslavl, 2011) [in Russian].
4. O. A. Aleksandrova, A. I. Maksimov, V. A. Moshnikov, and D. B. Chesnova, *Chalcogenides and oxides of elements of group IV. Obtaining, research and application* (Technolit, Saint-Petersburg, 2008) [in Russian].
5. A. M. Karmokov, B. S. Karamurzov, O. A. Molokanov, A. A. Usaev, and R. M. Kalmykov, in *Materials of V International scientific and technical conference «Micro- and nanotechnology in electronics»* (Nalchik, 2012), pp. 45–50.
6. L. V. Prokofeva, A. A. Shabal'din, V. A. Korchagin, S. A. Nemov, and Yu. I. Ravich, *Semiconductors*. **42** (10), 1180 (2008).
7. A. V. Dmitriev and I. P. Zvyagin, *Phys. Usp.* **180** (8), 821 (2010).
8. L. I. Ryabova and D. R. Khokhlov, *Phys. Usp.* **184** (10), 1033 (2014).
9. S. D. Rajewski, K. R. Zbigli, G. F. Kazak, and M. D. Prunich, *Neorgan. Materialy*, No. 6, Part 19, 889 (1983).
10. S. A. Aliiev and E. I. Zulfugarov, *Thermomagnetic and thermoelectric phenomenon in science and technique* (ELM, Baku, 2009) [in Russian].
11. M. A. Galushak, I. V. Gorichok, A. S. Krinicky, and D. M. Freik, *Termoelectrichestvo*, No. 2, 24 (2014).