

УДК 53.096
 EDN: LRNTRU

PACS: 72.20Pa, 81.05-t



Исследования изменения проводимости твёрдых растворов на основе PbTe с примесями CdSe

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

Исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и на основе уравнений Максвелла проведена оценка вклада образующихся новых фаз в общую проводимость полученных сплавов в диапазоне температур 460–720 К. Обнаружено, что в сплавах с примесями от 5 мол. % до 10 мол. % E_a не меняется и составляет 0,11 эВ. Также получено значение энергии активации проводимости PbTe при комнатной температуре, $E_a = 0,36$ эВ, которое хорошо согласуется с литературными данными.

Ключевые слова: теллурид свинца, селенид кадмия, проводимость, изотермический отжиг.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-56-60

Введение

Теллурид свинца и твёрдые растворы на его основе – это эффективные полупроводниковые соединения для термоэлектрических преобразователей энергии и приборов, работающих в ИК-области. Их электрофизические свойства были исследованы достаточно многократно [1–5]. В первую очередь, это связано с высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в диапазоне температур 400–850 К.

Как показывает анализ фазовой диаграммы состояния теллурида свинца [3], дан-

ный полупроводниковый материал относится к веществам, которые могут существовать при неточном стехиометрическом соотношении компонентов. При этом состав, обладающий максимальной температурой плавления, не совпадает со стехиометрическим. Эти условия оказывают существенное влияние на термоэлектрические свойства полученных материалов.

В связи с этим, учитывая актуальность исследования данного класса материалов, в настоящей работе исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и определена энергия активации проводимости полученных сплавов в интервале температур 460–720 К.

Эксперимент

В качестве исходных материалов 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 проведения синтеза исследованных материалов более подробно описан в [6].

Объектами исследования в данной работе были PbTe стехиометрического состава и

 Калмыков Рустам Мухамедович, к.ф.-м.н., доцент.

E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

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

Кармокова Рита Юрьевна, к.ф.-м.н., старший преподаватель.

Шомахов Замир Валериевич, к.ф.-м.н., доцент.

Афашагов Анзор Артурович, ассистент.

Кабардино-Балкарский государственный университет.

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

Статья поступила в редакцию 10.10.2022

После доработки 2.11.2022

Принята к публикации 10.11.2022

 © Калмыков Р. М., Кармоков А. М., Кармокова Р. Ю.,
 Шомахов З. В., Афашагов А. А., 2023

PbTe с содержанием 0,5 мол. %, 1 мол. %, 2 мол. %, 3 мол. %, 5 мол. %, 7 мол. % и 10 мол. % CdSe.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (производство НПО «Буревестник», Россия) [7], центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты исследования показали, что исходный нелегированный сплав теллурида свинца является однофазным и беспримесным, которое подтверждается отсутствием дополнительных фаз свинца либо теллура в матрице PbTe [8]. Также значения параметра решетки и сингонии хорошо согласуются с литературными данными. При введении легирующей примеси CdSe наблюдается образование новых фаз. Показано, что в молекулах этих фаз, где преобладают содержание атомов Cd и Se, изменяется сингония кристаллической решетки. Также с возрастанием концентрации примесных атомов параметр решетки a уменьшается.

Для оценки электропроводности образующихся новых фаз, которые также вносят вклад в проводимость сплава, в качестве модельного эксперимента была использована теория Максвелла для обобщенной проводимости изотропной среды с включениями частиц сферической формы [9, 10]. При этом предполагается, что расстояние между частицами настолько велико, чтобы взаимодействием можно было пренебречь.

Используя уравнения Максвелла, можно рассчитать температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ для компонентов гетерогенной структуры:

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) \times \frac{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) - 2\vartheta[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) + \vartheta[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}, \quad (1)$$

где $\sigma(T)$ – температурная зависимость электропроводности сплава; $\sigma_1(T)$ – температур-

ная зависимость электропроводности исходной матрицы; $\sigma_2(T)$ – температурная зависимость электропроводности новых фаз; ϑ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Путем алгебраических преобразований, из выражения (1) выразим $\sigma_2(T)$ для определения вклада новых фаз в общую проводимость:

$$\sigma_2(T) = \frac{\sigma_1(T)[2\sigma_1(T) - 2\vartheta\sigma_1(T) - 2\sigma(T) - \vartheta\sigma(T)]}{\sigma(T) - \vartheta\sigma(T) - \sigma_1(T) - 2\vartheta\sigma_1(T)}. \quad (2)$$

Для определения вклада новых фаз $\sigma_2(T)$ в общую проводимость по формуле (2) использовались следующие данные: $\sigma_1(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей электропроводности исходного нелегированного соединения PbTe; $\sigma(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe от 0,5 до 10 мол. %.

Результаты расчета проводимости $\sigma_2(T)$ представлены на рис. 1.

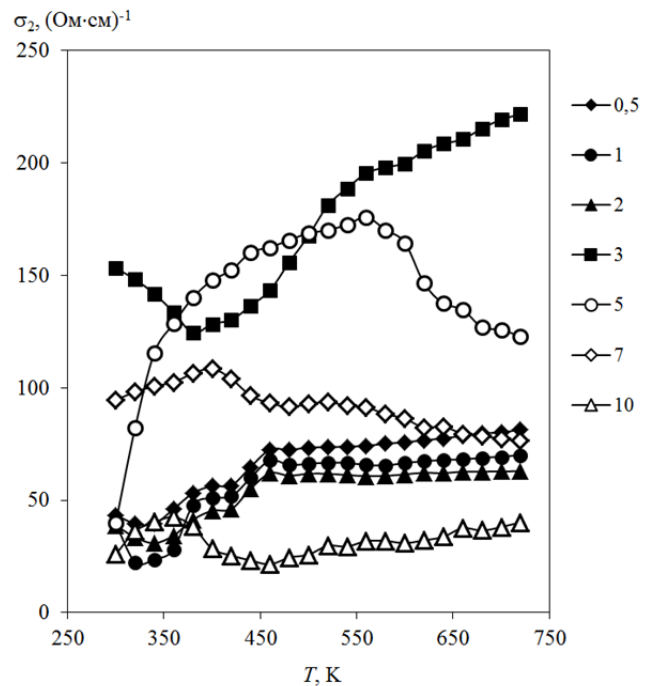


Рис. 1. Температурная зависимость суммарной удельной электропроводности образующихся новых фаз в сплавах: 1 – 0,5 мол. %; 2 – 1 мол. %; 3 – 2 мол. %; 4 – 3 мол. %; 5 – 5 мол. %; 6 – 7 мол. %; 7 – 10 мол. %

Полученные результаты показывают, что наибольший вклад новых фаз матрицы основного компонента в общую проводимость характерен для сплава, содержащего 3 мол. % CdSe. Обнаружено, что после проведения изотермического отжига при температуре $T = 750$ К в течение 10 часов для данного же сплава получено наибольшее значение удельной электропроводности ($\sigma = 470$ (Ом·см)⁻¹ при температуре $T = 718$ К).

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что образующиеся новые фазы в полученных сплавах способствуют увеличению электропроводности.

Расчет энергии активации проводился по следующему выражению:

$$E_a = 2k \frac{(\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (3)$$

где $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T_1 и T_2 – температуры исследованного участка; σ_1 и σ_2 – соответствующие им проводимости.

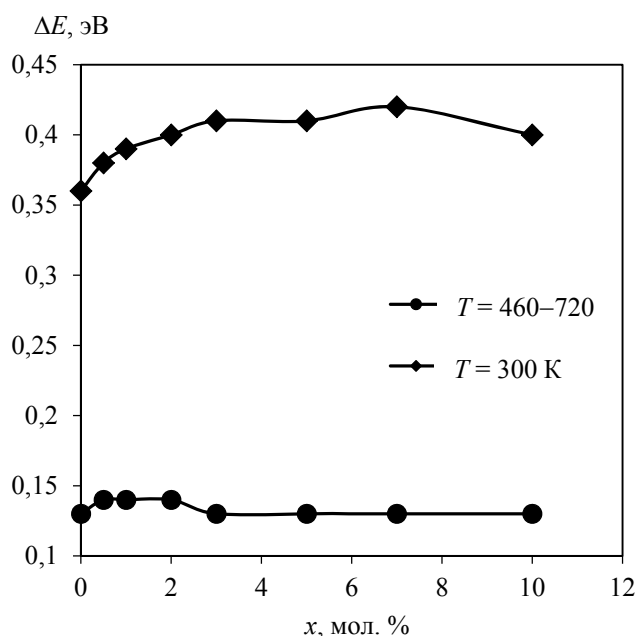


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости системы PbTe–CdSe от концентрации примеси CdSe

На рис. 2 представлены зависимости энергии активации от концентрации, рассчитанные по формуле 3.

Таблица

Значения энергии активации сплавов PbTe при различных концентрациях примеси CdSe

x, мол. %	$T = 300$ К	$T = 460-720$ К
	E_a , эВ	E_a , эВ
PbTe	0,36	0,13
0,5	0,38	0,14
1	0,39	0,14
2	0,40	0,14
3	0,41	0,13
5	0,41	0,13
7	0,42	0,13
10	0,40	0,12

Как следует из политерм $\sigma(T)$ полученных сплавов, на некоторых участках отмечается уменьшение проводимости с температурой. На остальных участках этой же зависимости наблюдается полупроводниковый характер. Такой характер зависимости (неоднородность электрических параметров) можно объяснить неравномерным распределением атомов вводимой примеси CdSe в матрице основного компонента PbTe [11]. Эти уровни связаны с дефектами и неоднородным распределением атомов примеси CdSe в образце, возникающие в процессе выращивания сплавов PbTe.

Кроме неоднородных температурных деформаций, наиболее часто являющихся причиной возникновения дефектов в слитках может служить также неоднородное распределение примесей в слитках при их выращивании. Это положение может играть существенную роль в кристаллах PbTe, т. к. исследование области устойчивости PbTe показывает, что относительно стехиометрического состава она сдвинута в сторону теллура и при затвердевании из стехиометрического расплава в первую очередь выпадает твердая фаза с избытком теллура [1, 2].

Полагается, что изотермический отжиг при температуре 750 К устраняет упругие напряжения, обусловленные температурными градиентами при выращивании кристаллов. В связи с этим растет подвижность электронов и электропроводность материалов. Отсутствие акцепторных уровней с энергией активации порядка 0,1 эВ в образцах, прошедших отжиг, дает основание предполагать, что наличие

этих уровней в неотожженных образцах связаны с указанными объемными несовершенствами.

Заключение

Также 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 *p*-типом проводимости.

Таким образом, установлен характер изменения температурной зависимости удельной электропроводности в сплавах на основе PbTe с содержанием в основной матрице примеси CdSe до 10 мол. %.

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. Раевский С. Д., Збигли К. Р., Казак Г. Ф., Прунич М. Д. / Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 6. С. 889.

4. Калмыков Р. М., Кармоков А. М. / Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 3. С. 76.

5. Калмыков Р. М., Кармоков А. М., Шомахов З. В., Дышекова А. Х. / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 187.

6. Калмыков Р. М., Кармоков А. М. / Патент на изобретение № 2642890 от МПК H01L 35/16 (2006.01). Опубликовано: 29.01.2018 Бюл. № 4. 6 с.

7. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб: Научно-производственное предприятие Буревестник, 2002. С. 56.

8. Kalmykov R. M., Karmokov A. M., Ansokova Z. V. / Nano Hybrids and Composites. 2020. Vol. 28. P. 20. DOI: 10.4028.

9. Калмыков Р. М., Кармоков А. М., Молоканова О. О., Молоканов О. А., Кармоков М. М., Дышекова А. А., Усаев А. А. / Фундаментальные исследования. 2017. Т. 1. № 11. С. 76.

10. Максвелл Д. К. Трактат об электричестве и магнетизме. – М.: Наука. 1989. Т. 1. С. 349.

11. Ахмедова Г. А., Багиева Г. З., Агаев З. Ф., Абдинов Д. Ш. / Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 11. С. 1456.

PACS: 72.20Pa, 81.05–t

The research of changes in the conductivity of solid solutions based on PbTe with CdSe impurities

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

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

Received 10.10.2022; revised 2.11.2022; accepted 10.11.2022

The temperature dependences of the specific electrical conductivity were studied and, on the basis of Maxwell's equations, the contribution of the new phases formed to the total conductivity of the obtained alloys in the temperature range 460–720 K was estimated. It was found, that in alloys with impurities from 5 mol % to 10 mol % E_a does not change and it is 0.11 eV. The value of the activation energy of PbTe conduction at room temperature, $E_a = 0.36$ eV, was also obtained, which is in good agreement with the literature data.

Keywords: lead telluride, cadmium selenide, conductivity, isothermal annealing.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-56-60

REFERENCES

1. Ravich Yu. I., Efimova B. A. and Smirnov I. A., Research methods of semiconductors applied to lead chalcogenides PbTe, PbSe and PbS, Moscow, Nauka, 1968 [in Russian].
2. Zimin S. P. and Gorlachev E. S., Nanostructured lead chalcogenides, Yaroslavl, 2011 [in Russian].
3. Rajewski S. D., Zbigli K. R., Kazak G. F. and Prunich M. D., Neorgan. Materialy, № 6, Part 19, 889 (1983).
4. Kalmykov R. M. and Karmokov A. M., Russian Physics Journal **61** (3), 76 (2018).
5. Kalmykov R. M., Karmokov A. M., Shomakhov Z. V. and Dyshekova A. H., Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials. **13** (2021).
6. Kalmykov R. M. and Karmokov A. M., Invention patent of RF № 2642890 from MPK H01L (2018).
7. X-ray diffractometer DRON-6. Operating manual, 56 (2002) [in Russian].
8. Kalmykov R. M., Karmokov A. M. and Ansokova Z. V., Nano Hybrids and Composites. **28**, 20 (2020).
9. Kalmykov R. M., Karmokov A. M., Molokanova O. O., Molokanov O. A., Karmokov M. M., Dyshekova A. H. and Usaev A. A., Fundamental Research. **1** (11), (2017).
10. Maxwell D. K., Treatise on electricity and magnetism, Moscow, Nauka, 1989 [in Russian].
11. Ahmedova G. A., Bagieva G. Z., Agaev Z. Ph. and Abdinov D. Sh., Semiconductors **43** (11), 1456 (2009).