

На правах рукописи



КАЛМЫКОВ РУСТАМ МУХАМЕДОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ CdSe НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СПЛАВОВ PbTe**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК 2020

Работа выполнена на кафедре электроники и информационных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик).

Научный руководитель: **Кармоков Ахмед Мацевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», профессор кафедры электроники и информационных технологий, г. Нальчик

Официальные оппоненты: **Палчаев Даир Каирович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», профессор кафедры физики конденсированного состояния и наносистем, г. Махачкала

Сдобняков Николай Юрьевич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», доцент кафедры общей физики, г. Тверь

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ), г. Воронеж

Защита состоится «14» декабря 2020 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д.212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://diser.kbsu.ru/>)

Автореферат разослан «09» октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.212.076.02,
д.ф.-м.н., профессор



Ахкубеков Анатолий Амишевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Композиционные материалы на основе PbTe и их твердые растворы получили наибольшее распространение для повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую в области средних температур, а также для создания высокочувствительных приемников ИК-излучения [1,2]. К преимуществам данного класса полупроводников можно отнести наличие прямой щели в спектре и возможность плавно варьировать ее величину, изменяя состав. Фактором, ограничивающим возможности их применения, является высокая концентрация электрически активных собственных дефектов, обусловленных отклонением состава от стехиометрии [3]. Некоторые легирующие примеси, вводимые в PbTe , повышают его термоэлектрическую эффективность [4,5]. Например, добавки Tl до 2 ат.% в PbTe увеличивают термоэлектрическую эффективность материала и этот сплав в основном применяют при низких температурах (до 400 К) [6], добавление наночастиц Na до 1 ат.% также увеличивает эффективность при температурах ~ 700 К, а добавки In повышают чувствительность фотоприемника тонких пленок в терагерцовой области спектра [7]. В [8] показаны возможности повышения термоэлектрической эффективности за счет увеличения коэффициента мощности и уменьшения теплопроводности путем наноструктурирования и использования примесных материалов с низкой теплопроводностью.

Повышение термоэлектрической эффективности достигается путем изменения химического состава и оптимизации технологических процессов изготовления образцов: температуры синтеза, скорости охлаждения, чистоты исходных материалов, температур отжига и т.д. При этом формируется квазиравновесная гетерогенная структура, существенно влияющая на теплофизические и электрофизические свойства материала. В частности, заметно возрос интерес к исследованию процессов легирования кристаллов теллурида свинца элементами пятой группы, что при определенных условиях приводит к оптимизации параметров материала: росту удельной электропроводности образцов и уменьшению коэффициента теплопроводности [9].

Применение термоэлектрических преобразователей имеет высокую экономическую эффективность, так как зачастую утилизирует неиспользуемую тепловую энергию, которая растворяется в пространстве. Также немаловажным является то, что удешевление производства за счет перехода к массовому выпуску позволит снизить стоимость одного термоэлектрического элемента. Это откроет перспективы создания большого количества устройств с термоэлектрическими модулями, таких как холодильники, приборы освещения, устройства для зарядки мобильной электроники, генераторы электрического тока для автомобилей и т.д.

В связи с этим, поиск новых сплавов полупроводниковых соединений на основе PbTe с высокоэффективными термоэлектрическими свойствами является важной задачей.

Цель диссертационной работы – исследование влияния структурных и фазовых изменений на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов PbTe с примесями CdSe.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка новой методики получения однородных сплавов полупроводниковых соединений на основе теллурида свинца под воздействием ультразвуковых волн на жидкий расплав.
2. Исследование структуры и фазообразования в сплавах полупроводниковых соединений PbTe с примесями CdSe методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.
3. Исследование температурных зависимостей удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности PbTe с примесями CdSe.
4. Исследование влияния изотермического отжига на температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности в сплавах PbTe с примесями CdSe.

Научная новизна результатов исследования и практическая значимость работы

В процессе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты, обладающие признаками научной новизны:

1. Разработана новая методика получения термоэлектрических материалов на основе теллурида свинца путем воздействия на жидкий расплав ультразвуковыми волнами при оптимальных условиях, защищенная патентом Российской Федерации.
2. Установлены структурные изменения и образование новых фаз в твердых сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%.
3. Установлена зависимость параметра решетки a от концентрации примеси CdSe в матрице PbTe, а также образование новых фаз кубической и гексагональной сингонии.
4. Установлено влияние изотермического отжига на фазообразование и политермы удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности в твердых сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%.
5. Используя модель обобщенной проводимости Максвелла, проведена оценка вклада проводимости образующихся новых фаз.

Полученные экспериментальные результаты фазообразования, температурных зависимостей термоэлектрических параметров теллурида свинца и системы PbTe-CdSe могут быть использованы для дальнейшего развития физики термоэлектрических материалов, а также включены в справочные издания по теплофизическим свойствам полупроводниковых материалов. Они

также могут найти практическое применение при создании приборов и устройств микро- и нанoeлектроники, новых композиционных материалов, термоэлектрических преобразователей и др.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс института Информатики, электроники и робототехники КБГУ и используются студентами направления «Электроника и нанoeлектроника» при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ (бакалаврских работ и магистерских диссертаций), а также при проведении учебных занятий с аспирантами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Однородный сплав полупроводниковых соединений на основе теллурида свинца формируется при использовании высокотемпературного флюса и воздействии на жидкий расплав ультразвуковых волн при частоте 24 кГц и мощности 600 Вт без образования кавитационных пузырьков.
2. При изотермическом отжиге сплавов теллурида свинца с содержанием примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол% изменяется кристаллическая структура и образуются новые фазы кубической и гексагональной сингонии.
3. В сплавах PbTe-CdSe и в образующейся в них новой фазы CdTe, параметр решетки a меняется нелинейно и при концентрациях CdSe больше 5 мол% значительно уменьшаются.
4. Политермы удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности PbTe изменяются при добавлении примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%, причем характер изменения существенно зависит от концентрации примеси.
5. При изотермическом отжиге структура сплавов PbTe с содержанием примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%, а также их политермы термоэлектрических свойств и энергия активации проводимости стабилизируются при высоких температурах.

Степень достоверности и обоснованности результатов

Полученные в диссертационной работе основные научные положения, данные экспериментальных измерений и выводы физически обоснованы и согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность полученных данных также обеспечена тщательным и многократным исследованием каждого образца. Основные результаты и сделанные выводы неоднократно докладывались и обсуждались на различных научных форумах.

В проведенных экспериментах для получения сплавов использованы следующие материалы: теллур ОСЧ-99,999 %; свинец ОСЧ-99,999 % и CdSe ОСЧ-99,999 %.

Апробация результатов

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и симпозиумах: Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик (2012 г., 2014 г., 2017 г., 2018 г., 2019 г.); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», г. Москва, 2014 г.; Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых», г. Нальчик (2015 г., 2017 г.); XVIII Всероссийская молодежная конференция «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая оптика и наноэлектроника», г. Санкт-Петербург, 2016 г.; Международная конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника», г. Нальчик, 2017 г.; Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Туапсе (2017 г., 2018 г.); III Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноструктур», г. Курск, 2017 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере Российской Федерации. Грант №0017817. Тема НИР: «Разработка новых полупроводниковых материалов теллурида свинца и тонкопленочных систем на их основе для приборов электронной техники».

Личный вклад автора

Диссертация в целом является результатом самостоятельной работы автора, который обобщил полученные лично им и совместно с научным руководителем результаты. Частично исследования были проведены в центрах коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» и «Физика поверхности наносистем и технологии наноструктур» КБГУ. Задачи и направления исследования, разработка методики, приборов и устройств для экспериментального изучения теплофизических и электрофизических свойств сплавов системы PbTe-CdSe поставлены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором А.М. Кармоковым, который также принимал участие в обсуждении полученных результатов.

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 20 печатных изданиях, в том числе: 6 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов кандидатских и докторских диссертаций, из которых 3 работы индексируются международными системами цитирования Scopus и Web of Science, 13 – в сборниках конференций и 1 патент на изобретения.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 146 страницах, содержит 72 рисунка и 5 таблиц. Она состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения и списка использованной литературы из 147 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведена научная новизна и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. В данной главе представлены результаты анализа публикаций, касающихся методов получения, исследований физико-химических, электрофизических и теплофизических свойств теллурида свинца. Особое внимание уделено поведению различных примесей в матрице исходного соединения и их влияние на термоэлектрические свойства полученных образцов. Анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальной установки, а также методике приготовления и исследования полученных образцов. Для проведения процессов исследования были приготовлены образцы теллурида свинца с добавками примесей CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%. В качестве исходных материалов использовались свинец ОСЧ-99,999 %, теллур ОСЧ-99,999 % и селенид кадмия ОСЧ-99,999 % в форме дисперсного порошка. Процесс сплавления проводился в алундовом тигле, установленный внутри нагревательного элемента. Перед загрузкой исходных материалов тигель нагревался до температуры 1080 К, затем осуществлялась загрузка флюса в нагретый тигель и при температуре 1150 К. В образовавшуюся жидкость загружались свинец, теллур и селенид кадмия в определенных соотношениях. Процесс синтеза проводился при температуре 1200 К. С целью получения однородного состава образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью ультразвуковых волн частотой 24 кГц и мощностью 600 Вт в течение 30 минут. При этих параметрах воздействия в сплаве не образуются кавитационные пузырьки. В целях уменьшения ликвации полученных образцов проводилась выдержка расплава в течение 20 минут при температуре 1230 К. Полученный таким образом расплав охлаждался со скоростью 150 град/мин до температуры 870 К, после чего подвергался изотермическому отжигу в течение 10 часов до проведения исследований.

Самым распространенным видом несовершенств в получаемых кристаллах являются дефекты, которые возникают главным образом за счет

градиента температур, существующего в процессе синтеза. Кроме того, наиболее часто являющейся причиной возникновения несовершенств может служить и неоднородное распределение примесей в слитках в процессе синтеза. Это положение играет 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 формируется твердая фаза с избытком теллура [1].

Поэтому изотермический отжиг сплавов при температуре 750 К в течение 10 ч в основном направлен на стабилизацию структуры. В результате этого процесса наблюдается преимущественно диффузия и происходит более равномерное распределение примеси по объему образцов.

Структурные изменения и фазообразования в сплавах полупроводниковых соединений PbTe с примесями CdSe исследовались методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

В **третьей главе** представлены результаты исследования структурных изменений и фазообразований в полученных соединениях методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Результаты исследования суммарного спектра карты для исходного не легированного соединения теллурида свинца, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рисунке 1.

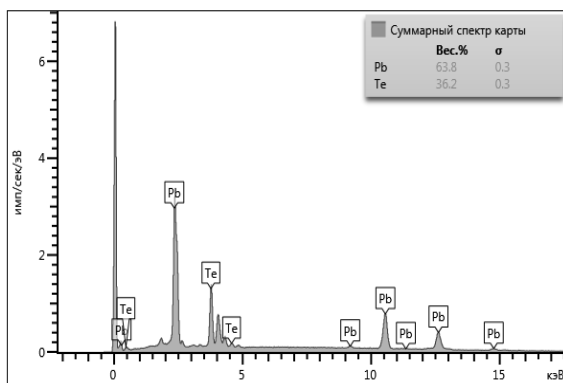


Рисунок 1. Суммарный спектр карты для соединения PbTe

Как следует из рис. 1, в исходном соединении содержание атомов свинца составляет около 63,8 вес%, а содержание теллура составляет 36,2 вес%, т.е. соответствует стехиометрическому составу. Согласно изображениям электронного микроскопа, эти компоненты равномерно распределены по площади.

На рис. 2 представлен суммарный спектр карты структуры соединения теллурида свинца, содержащего 0,5 мол% CdSe, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Размер исследуемого участка составлял порядка ~50 мкм.

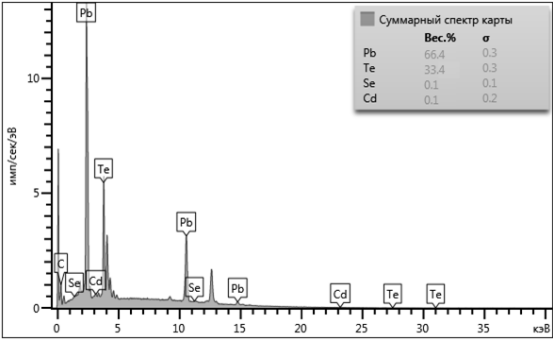


Рисунок 2. Суммарный спектр карты соединения PbTe+0,5 мол% CdSe

Как следует из рис. 2, содержание атомов свинца в сплаве составляет около 66,4 вес%. Содержание атомов теллура составляет 33,4 вес%. Доли примесных атомов примеси селена и кадмия практически одинаковы в данном сплаве и составляют около 0,1 вес%.

Результаты исследования фазообразования, проведенные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов

Концентрация, х, мол%	Фазы	Сингония	Параметр решетки, а, Å	Параметр решетки, с, Å
—	PbTe	Fm-3m (225)	6,460	—
0,5	PbTe	Fm-3m (225)	6,454	—
	Cd _{0,16} Pb _{0,84} Te	Fm-3m (225)	6,409	
	Pb(Se _{0,18} Te _{0,82})	Fm-3m (225)	6,400	
	(Cd _{0,15} Pb _{0,85})-(Se _{0,15} Te _{0,85})	Fm-3m (225)	6,350	
1	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	—
	Cd(Pb ₁₉ Te ₂₀)	Fm-3m (225)	6,454	
	Cd _{0,16} Pb _{0,84} Te	Fm-3m (225)	6,454	
	Pb(Se _{0,18} Te _{0,82})	Fm-3m (225)	6,460	
2	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	—
	CdTe	F-43m (216)	6,480	
	Cd(Pb ₁₉ Te ₂₀)	Fm-3m (225)	6,454	
	Cd(Se _{0,6} Te _{0,4})	P63mc (186)	4,404	
	Cd(Se _{0,7} Te _{0,3})	P63mc (186)	4,360	
3	PbTe	Fm-3m (225)	6,461	7,205
	Cd(Se _{0,6} Te _{0,4})	P63mc (186)	4,404	
	CdTe	F-43m (216)	6,530	
	(Cd _{0,06} Pb _{0,94})Se	Fm-3m (225)	6,105	
5	PbTe	Fm-3m (225)	6,461	—

7	$\text{Cd}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4})$	P63mc (186)	4,404	7,205
	CdTe	F-43m (216)	6,541	
	CdTe	Fm-3m (225)	6,410	–
	PbTe	Fm-3m (225)	6,439	
10	$\text{Cd}(\text{Se}_{0,1}\text{Te}_{0,9})$	F-43m (216)	6,431	
	$(\text{Cd}_{0,15}\text{Pb}_{0,85}) \cdot (\text{Se}_{0,15}\text{Te}_{0,85})$	Fm-3m (225)	6,350	–
	$(\text{Pb}_{10}\text{Se}_3\text{Te}_7)_{0,4}$	Fm-3m (225)	6,362	
	CdPb_3Te_4	Fm-3m (225)	6,364	

Полученные результаты показывают, что синтезированное полупроводниковое соединение теллурида свинца является беспримесным, о чем свидетельствуют отсутствия дополнительных фаз свинца либо теллура в матрице PbTe. Полученные значения параметра решетки и сингония хорошо согласуются с литературными данными и составляют $a = 6.460 \text{ \AA}$, а сингония – Fm-3m (225).

Из представленных данных в таблице также следует, что с увеличением концентрации CdSe параметры кубических решеток образующихся фаз уменьшаются при 0,5 мол% легирующей примеси, затем возрастают в идентичных фазах и при концентрациях 2 и 3 мол% образуются еще фазы с гексагональной симметрией. Подобные изменения параметра решетки в полученных сплавах в зависимости от концентрации более наглядно представлены на графиках зависимостей 3 и 4.

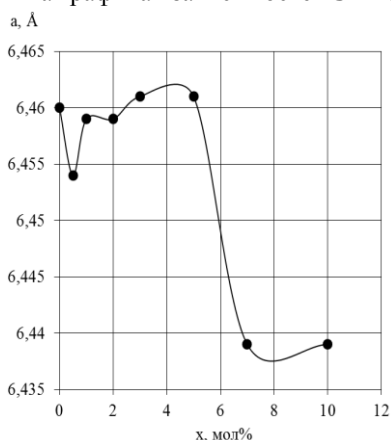


Рисунок 3. Зависимость параметра решетки от концентрации для PbTe

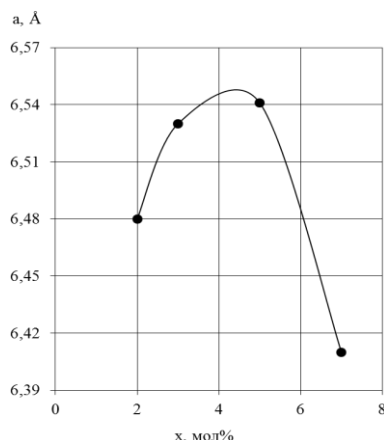


Рисунок 4. Зависимость параметра решетки от концентрации для CdTe

Полученные результаты рентгенофазового анализа показывают наличие следующих структур: α фаза (структура поваренной соли) – PbTe; β фаза (структура сфалерита) – CdTe; γ фаза (структура вюрцита) – $\text{Cd}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4})$. В молекулах новых образующихся фаз, в которых преобладают содержания элементов Cd и Se, наблюдается изменение сингонии кристаллической решетки. Причем, чем больше концентрация этих примесных атомов, тем

меньше параметр решетки a в матрице, что приводит к изменению кристаллической решетки теллурида свинца.

Четвертая глава диссертации посвящена результатам исследования температурных зависимостей удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС, коэффициента термоэлектрической мощности, а также влиянию изотермического отжига на политермы этих термоэлектрических параметров. Также в этой главе приведены результаты оценки изменения энергии активации в зависимости от концентрации примеси в сплавах.

Исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов проводились четырехзондовым методом в интервале температур от комнатной до 750 К. Исследованы материалы исходного PbTe и PbTe с примесями CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%. На рис. 5а и 5б представлены политермы удельной электропроводности до и после изотермического отжига образцов (соответственно) при температуре 750 К в течение 10 часов.

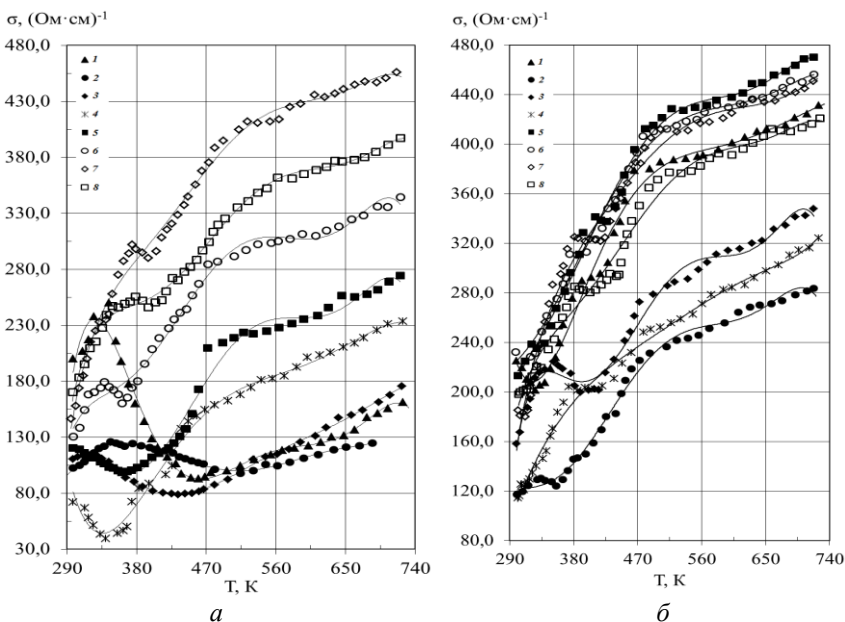


Рисунок 5. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига (а) и после отжига (б) при температуре 750 К в течение 10 часов: 1 - PbTe; 2 - 0,5 мол%; 3 - 1 мол%; 4 - 2 мол%; 5 - 3 мол%; 6 - 5 мол%; 7 - 7 мол%; 8 - 10 мол%

Результаты показывают, что для соединения PbTe наибольшее значение удельной электропроводности составляет порядка $\sigma=250 \text{ (}\Omega\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре 330 К (кривая 1, рис. 5а). Для образца, содержащего 0,5 мол%

CdSe, характерно незначительное изменение удельной электропроводности по всей области температуры исследования. Максимальное значение удельной электропроводности до изотермического отжига $\sigma \sim 456 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ имеет сплав с содержанием 7 мол% CdSe при температуре образца 730 К (кривая 7, рис. 5а), в то время, как для образца, содержащего 10 мол% CdSe, это значение составляет $\sigma = 395 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при этой же температуре образца (кривая 8, рис. 5а).

После проведения изотермического отжига характер температурной зависимости и ее абсолютные значения для некоторых образцов существенно изменяются. Например, для исходного соединения PbTe после отжига проводимость увеличивается до $\sigma = 424 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре 710 К, а наибольшее значение $\sigma = 470 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ получено для образца PbTe с примесями 10 мол% CdSe при температуре $T = 718 \text{ К}$.

Для оценки электропроводности образующихся новых фаз, которые также вносят вклад в проводимость сплава, в качестве модельного эксперимента была применена теория Максвелла для обобщенной проводимости изотропной среды с включениями частиц сферической формы [10]. При этом предполагается, что расстояние между частицами настолько велико, поэтому их взаимодействием можно пренебречь. Используя уравнения Максвелла, можно рассчитать температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ для компонентов гетерогенной структуры:

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

где $\sigma(T)$ – температурная зависимость электропроводности сплава; $\sigma_1(T)$ – температурная зависимость электропроводности исходной матрицы; $\sigma_2(T)$ – температурная зависимость электропроводности новых фаз; ϑ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Для определения вклада новых фаз в общую проводимость $\sigma_2(T)$ из уравнения (1) имеем:

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

Для определения суммарного вклада новых фаз $\sigma_2(T)$ в общую проводимость по формуле (2) использовались следующие данные: $\sigma_1(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей электропроводности исходного соединения PbTe (кривая 1, рис. 5б); $\sigma(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe от 0,5 до 10 мол% (кривые 2-8, рис. 5б).

Результаты расчета проводимости $\sigma_2(T)$ представлены на рис. 6.

Полученные результаты показывают, что наибольший вклад новых фаз в общую проводимость матрицы основного компонента 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).

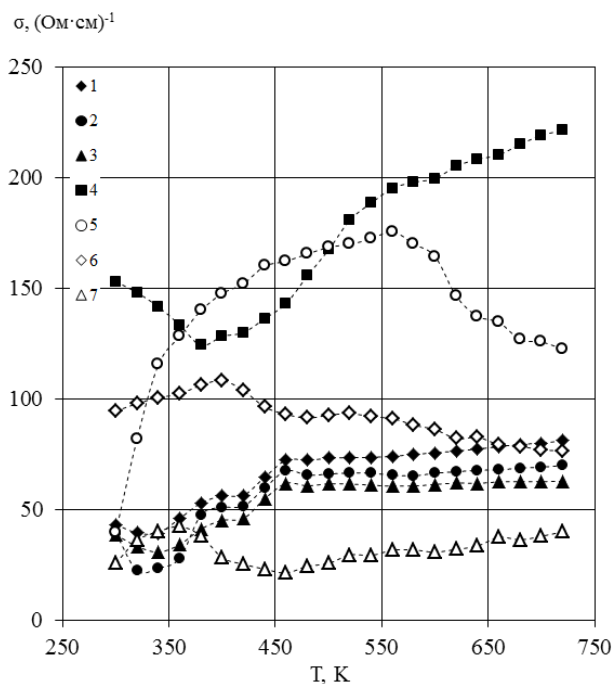


Рисунок 6. Температурная зависимость суммарной удельной электропроводности образующихся новых фаз в сплавах: 1 - 0,5 мол%; 2 - 1 мол%; 3 - 2 мол%; 4 - 3 мол%; 5 - 5 мол%; 6 - 7 мол%; 7 - 10 мол%

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

Энергия активации проводимости в сплавах оценивалась из зависимостей $\ln(\sigma)$ и $1/T$ для образцов, прошедших изотермический отжиг при температуре $T=750$ К в течение 10 часов (рис. 7). Из рисунка видно, что на каждой кривой имеются несколько изломов, причем наиболее стабильные параллельные прямые линии для всех концентраций наблюдаются в интервале температур $2,2-1,4$ К $^{-1}$ (460-720 К). Поэтому, энергия активации проводимо-

сти оценивалась в этом температурном интервале и для сравнения при комнатной температуре.

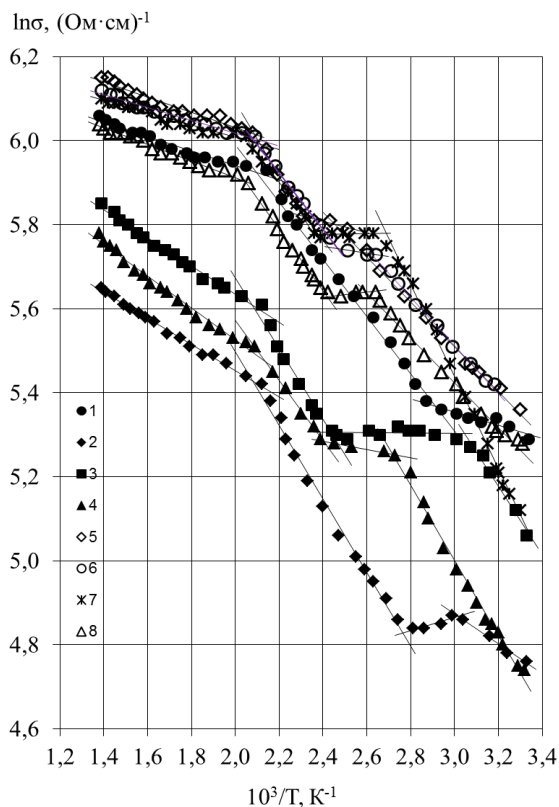


Рисунок 7. Зависимость удельной электропроводности PbTe с примесью CdSe различных концентраций от обратной температуры после изотермического отжига: 1 - PbTe; 2 - 0,5 мол%; 3 - 1 мол%; 4 - 2 мол%; 5 - 3 мол%; 6 - 5 мол%; 7 - 7 мол%; 8 - 10 мол%.

На рис. 8 представлены зависимости энергии активации проводимости от концентрации, а в таблице 2 значения энергии активации проводимости сплавов PbTe при различных концентрациях примеси CdSe.

Результаты оценки показали, что в области высоких температур и при увеличении концентрации примеси CdSe энергия активации проводимости уменьшается и стремится к постоянному значению (рис. 8).

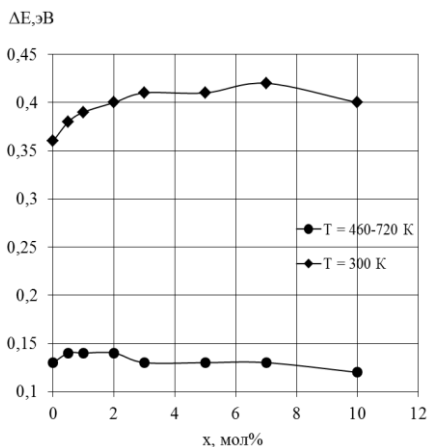
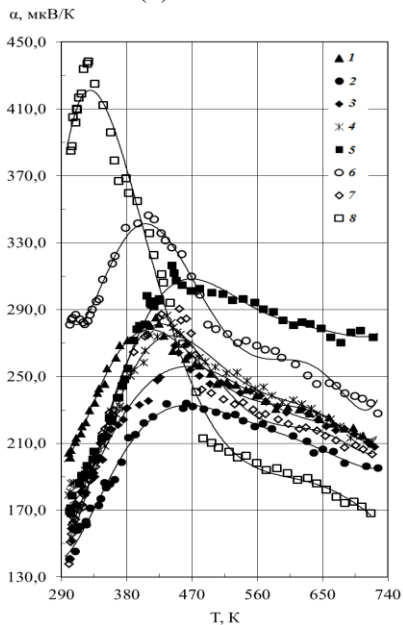


Рисунок 8. Зависимость энергии активации проводимости PbTe от концентрации примеси CdSe

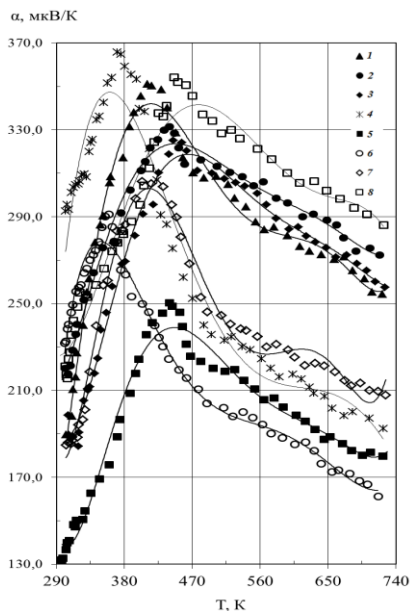
x, мол%	T=300 K	T=460-720 K
	E_a , эВ	E_a , эВ
PbTe	0,36	0,13
0,5	0,38	0,14
1	0,39	0,14
2	0,40	0,14
3	0,41	0,13
5	0,41	0,13
7	0,42	0,13
10	0,40	0,12

Таблица 2. Значения энергии активации проводимости сплавов PbTe при различных концентрациях примеси CdSe

На рис. 9 представлены политермы коэффициента термоЭДС до отжига (а) и после изотермического отжига образцов при температуре 750 К в течение 10 часов (б).



а



б

Рисунок 9. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига (а) и после отжига (б) при температуре 750 К в течение 10 часов: 1 - PbTe; 2 - 0,5 мол%; 3 - 1 мол%; 4 - 2 мол%; 5 - 3 мол%; 6 - 5 мол%; 7 - 7 мол%; 8 - 10 мол%

Как следует из рис. 9а, в интервале температур от 300 до 450 К значение коэффициента термоЭДС для сплавов (PbTe, PbTe+0,5; 1; 2; 3; 5 и 7 мол% CdSe) возрастает с повышением температуры, а для образца PbTe с примесями 10 мол% CdSe этот интервал существенно меньше (300-350 К). Для PbTe максимальное значение коэффициента термоЭДС составляет $\alpha=275$ мкВ/К при температуре образца 410 К (кривая 1, рис. 9а). Добавки малых примесей CdSe до 2 мол% приводят к снижению коэффициента термоЭДС. Дальнейшее увеличение концентрации примеси равномерно повышает коэффициент α . При этом наибольшее значение коэффициента термоЭДС 435 мкВ/К при температуре образца 330 К до изотермического отжига получено для соединения PbTe с примесями 10 мол% CdSe (кривая 8, рис. 9а).

Характер изменения температурной зависимости коэффициента термоЭДС после изотермического отжига в исследованном температурном интервале существенно не отличается от результатов, полученных до изотермического отжига. Однако следует отметить, что после отжига значения коэффициента термоЭДС для некоторых исследованных образцов незначительно уменьшаются. Для нелегированного соединения теллурида свинца после изотермического отжига наблюдается увеличение коэффициента термоЭДС и максимальное значение соответствует $\alpha=350$ мкВ/К при температуре образца $T=410$ К (кривая 1, рис. 10б). Из полученных зависимостей видно, что наибольшее значение коэффициента термоЭДС в исследованном температурном интервале характерно для образца, содержащего 2 мол% CdSe, и составляет $\alpha=365$ мкВ/К при температуре образца $T=370$ К.

С учетом температурных зависимостей удельной электропроводности теллурида свинца, значение которой возрастает с увеличением концентрации примеси селенида кадмия, можно отметить, что вклад в проводимость легирующей примеси CdSe является закономерным: увеличение содержания примеси приводит к росту концентрации носителей, возрастанию удельной электропроводности и незначительному уменьшению коэффициента термоЭДС.

На основе полученных экспериментальных результатов температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС были оценены термоэлектрические мощности исследованных соединений согласно выражению:

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

На рис. 10 представлены политермы коэффициента термоэлектрической мощности до отжига (а) и после изотермического отжига образцов при температуре 750 К в течение 10 часов (б).

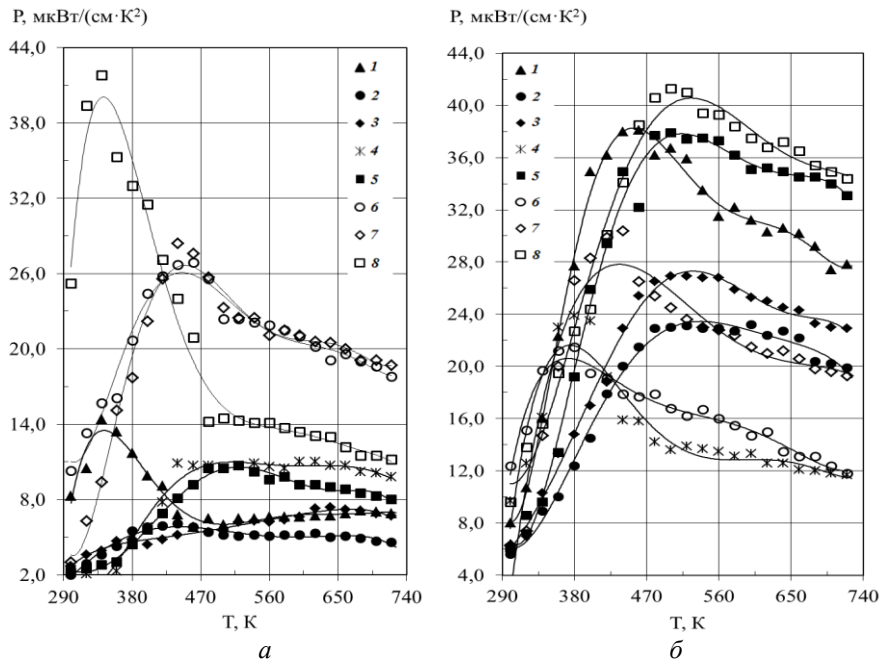


Рисунок 10. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической мощности PbTe с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига (а) и после отжига (б) при температуре 750 К в течение 10 часов: 1 - PbTe; 2 - 0,5 мол%; 3 - 1 мол%; 4 - 2 мол%; 5 - 3 мол%; 6 - 5 мол%; 7 - 7 мол%; 8 - 10 мол%

Показано, что для соединения теллурида свинца максимальное значение коэффициента термоэлектрической мощности соответствует $P=14,4$ мВт/(К²·см) при температуре образца $T=340$ К (кривая 1, рис. 10а), а при добавлении примеси 0,5 мол% CdSe значение мощности уменьшается до $P=6,1$ мВт/(К²·см) при температуре образца $T=440$ К (кривая 2, рис. 10а). Дальнейшее увеличение температуры характеризуется уменьшением значений коэффициента термоэлектрической мощности.

Максимальное значение термоэлектрической мощности получено для сплава, содержащего 10 мол% примеси CdSe (кривая 8, рис. 10а), и составляет $P=41,5$ мВт/(см·К²) при температуре образца $T=340$ К.

После проведения изотермического отжига характер температурной зависимости и значения коэффициента термоэлектрической мощности исследованных образцов существенно изменяются. Полученные результаты представлены на рис. 11б. Показано, что для исходного соединения теллурида свинца максимальное значение мощности возрастает до $P=38,1$ мкВт/(см·К²) при температуре образца $T=460$ К (кривая 1, рис. 11б), а для образца с содержанием примеси CdSe 0,5 мол% это значение составляет $P=23,1$ мкВт/(см·К²) при температуре образца $T=520$ К (кривая 2, рис. 11б). При этом максимальное значение термоэлектрической мощности на всем интервале температуры исследования получено для сплава, содержащего 10 мол% CdSe (кривая 8, рис. 11б), и составляет $P=43,6$ мкВт/(см·К²) при температуре образца $T=460$ К.

В **заключении** подводятся итоги диссертационного исследования, излагаются его основные результаты:

1. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии обнаружены структурные изменения и образование новых фаз в твердых сплавах PbTe при добавлении примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%.
2. Установлены закономерности изменения параметра решетки a в зависимости от концентрации примеси CdSe в матрице PbTe. Показано, что в молекулах образующихся новых фаз с преобладанием содержание атомов Cd и Se, наблюдается изменение сингонии кристаллической решетки. Обнаруженные новые фазы имеют кубическую (β фаза, CdTe) и гексагональную (γ фаза, Cd(Se_{0.6}Te_{0.4})) сингонии.
3. Экспериментально исследованы особенности политерм удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности в сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe от 0,5 до 10 мол%. Обнаружено, что с увеличением содержания примеси возрастает удельная электропроводность и незначительно уменьшается коэффициент термоЭДС. Показано, что наибольшее значение проводимости $\sigma=456$ (Ом·см)⁻¹ при температуре $T=715$ К и коэффициента термоЭДС $\alpha=435$ мВ/К при температуре $T=330$ К соответствуют образцам PbTe с примесями 7 мол% и 10 мол%, соответственно. При этом максимальная термоэлектрическая мощность составляет $P=41,5$ мкВт/(см·К²) при температуре $T=340$ К для образца PbTe с примесями 10 мол% CdSe.
4. Результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности показывают изменение энергии активации проводимости E_a полученных сплавов при $T=300$ К и в диапазоне температур от 460 до 720 К. Установлено, что в сплавах PbTe, в которых концентрация примеси CdSe составляет 3 мол%, 5 мол% и 7

мол%, E_a не меняется и составляет 0,13 эВ. Полученное значение энергии активации проводимости PbTe при комнатной температуре, $E_a=0,36$ эВ, хорошо согласуется с литературными данными.

5. Установлено влияние изотермического отжига на фазообразование и температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности в твердых сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe от 0,5 до 10 мол%. Показано, что наибольшее значение проводимости $\sigma=470$ (Ом·см)⁻¹ при температуре $T=718$ К и коэффициента термоЭДС $\alpha=365$ мкВ/К при температуре $T=370$ К соответствуют образцам PbTe с примесями 3 мол% и 2 мол% CdSe, соответственно. При этом максимальная термоэлектрическая мощность $P=43,6$ мВт/(см·К²) при температуре $T=460$ К соответствует образцу PbTe с примесями 10 мол% CdSe.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Калмыков Р.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия КБГУ. – 2016. – Т.6. – №4. – С. 31-34.
2. Калмыков Р.М. Влияние изотермического отжига на электропроводность и термоЭДС PbTe, легированного CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Прикладная физика. – 2017. – №4. – С. 55-59.
3. Калмыков Р.М. Удельная электропроводность и термоЭДС соединения PbTe с примесями CdSe / А.М. Кармоков, Р.М. Калмыков, Х.Х. Лосанов // Известия КБГУ. – 2017. – Т.7. – №3. – С. 71-74.
4. Калмыков Р.М. Зависимость площади межфазной поверхности в поликристаллах и композиционных материалах от концентрации и геометрии наночастиц / А.М. Кармоков, Р.М. Калмыков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т.3. – №10. – С. 449-453.
5. Калмыков Р.М. Термоэлектрическая добротность композита PbTe-углеродные наночастицы / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, О.О. Молоканова, О.А. Молоканов, М.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, А.А. Усаев // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т.1. – №11. – С. 76-81.
6. Калмыков Р.М. Температурные и концентрационные зависимости электропроводности и термоЭДС соединения PbTe с примесями CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия вузов. Физика. – 2018. – Т.61. – №3. – С. 76-81.

Публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. Kalmykov R.M. Electrophysical properties of PbTe doped with CdSe / R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 816, (2017). DOI:10.1088/1742-6596/816/1/012006.
2. Kalmykov R.M. Temperature and concentration dependences of the electrical conductivity and thermal EMF of the PbTe compound with CdSe impurities / R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61. – №3. – P. 484-490. DOI: 10.1007/s11182-018-1423-5.
3. Kalmykov R.M. The influence of structural and phase changes on the thermoelectric properties of PbTe doped with CdSe/ R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Ansokova // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – Vol. 28. – P. 20-25. DOI: 10.4028

Публикации в материалах конференций:

1. Калмыков Р.М. Влияние границ раздела фаз на термоэлектрические свойства теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.А. Усаев, А.М. Кармоков, Б.С. Карамурзов // Материалы VI международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2014. – С. 93-98.
2. Калмыков Р.М. Эффективные термоэлектрические преобразователи на основе теллурида свинца с различными присадками / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Материалы V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых». – Нальчик: 2015. – С. 318-320.
3. Калмыков Р.М. Влияние изменения концентрации примеси CdSe на структуру и фазовый состав матрицы PbTe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Международная конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника». – Москва: 2017. – С. 126-131.
4. Калмыков Р.М. Структурные и фазовые изменения PbTe, легированного CdSe / Р.М. Калмыков, Б.С. Карамурзов, А.М. Кармоков, Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков // Физика и технология наноструктур: сборник 3-й Международной научно-практической конференции. – Курск: 2017. – С. 257-262.
5. Калмыков Р.М. Влияние примеси CdSe на термоЭДС и удельную электропроводность соединения PbTe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, М.В. Мамеев // Материалы IX международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2017. – С. 276-281.
6. Калмыков Р.М. Температурная зависимость удельной электропроводности и термоЭДС соединения PbTe с примесями CdSe

после изотермического отжига / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Труды международного междисциплинарного симпозиума. – 2017. – С. 221-224.

7. Калмыков Р.М. Влияние технологических факторов на изменение фазового состава сплавов на основе теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Материалы X международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2018. – С. 319-322.
8. Калмыков Р.М. Влияние структурных и фазовых изменений на термоэлектрические свойства PbTe, допированного CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Материалы XI международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2019. – С. 354-361.

Патент:

1. ПАТЕНТ РФ №2642890. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца. 29.01.2018. Бюл. №4.

Цитируемая литература:

1. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1968. – 384с.
2. Зимин, С.П. Наноструктурированные халькогениды свинца / С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232с.
3. Волков, Б.А. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1985. – Т. 88, №1. – С. 280-293.
4. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195с.
5. Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, №8. – С. 821-837.
6. Прокофьева, Л.В. Число Лоренца и фактор Холла в вырожденных полупроводниках при резонансном рассеянии носителей тока / Л.В. Прокофьева, А.А. Шабалдин, В.А. Корчагин, С.А. Немов, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, №10. – С. 1180-1189.
7. Рябова, Л.И. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на

- основе теллурида свинца / Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // Успехи физических наук. – 2014. – Т.184, №10. – С. 1033-1044.
8. Sootsman, J.R. New and old concepts in thermoelectric materials / J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 8616.
 9. 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, №8. – P. 2103-2105.
 10. Максвелл, Д.К. Трактат об электричестве и магнетизме / Д.К. Максвелл. –М.: Наука, 1989. – Т. 1. – С. 349-361

Благодарность:

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Кармокову А.М. за всестороннюю поддержку, внимание и интерес к настоящей диссертационной работе, а также за помощь при проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов.