

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО–БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА» (КБГУ)**

На правах рукописи

КАЛМЫКОВ РУСТАМ МУХАМЕДОВИЧ

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

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель:
доктор физико–математических наук,
профессор **Кармоков Ахмед Мацевич**

Нальчик 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Электрофизические и теплофизические свойства материалов на основе PbTe	12
1.1 Особенности кристаллической структуры и характера химической связи теллурида свинца..	12
1.2 Методы получения теллурида свинца	16
1.3 Свойства PbTe с добавками различных примесей.....	19
1.3.1 Оптические свойства	19
1.3.2 Теплофизические свойства.....	23
1.3.3 Электрофизические свойства.....	27
1.4 Области практического применения материалов на основе PbTe.....	41
Выводы по главе 1.....	48
ГЛАВА 2. Материалы и методы исследования	49
2.1 Диаграммы состояния исследуемых соединений.....	49
2.2 Методика получения исследованных материалов.....	55
2.3 Методика проведения электронно-микроскопического анализа.....	60
2.4 Методика проведения спектроскопического анализа	62
2.5 Методика проведения рентгенофазового анализа.....	64
Выводы по главе 2.....	66
ГЛАВА 3. Структурные изменения и фазообразования сплавов PbTe-CdSe.....	67
3.1 Результаты электронно-микроскопического исследования образцов.....	67
3.2 Особенности химического состояния и элементного состава материалов...	75

3.3 Фазообразования в матрице PbTe при различных концентрациях примеси CdSe.....	79
Выводы по главе 3.....	88
ГЛАВА 4. Политермы термоэлектрических свойств PbTe при малых концентрациях примеси CdSe.....	89
4.1 Результаты исследования политерм удельной электропроводности..	89
4.2 Результаты оценки энергии активации проводимости материалов...	99
4.3 Результаты исследования политерм коэффициента термоЭДС	103
4.4 Результаты исследования температурной зависимости коэффициента термоэлектрической мощности	113
Выводы по главе 4.....	125
Заключение	126
Список сокращений и обозначений	128
Список использованной литературы.....	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Для повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую в области средних температур, а также для создания высокочувствительных приемников ИК-излучения наибольшее распространение получили композиционные материалы на основе PbTe и их твердые растворы [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.

Поведение примесей в матрице данного полупроводникового соединения имеет достаточно сложный характер. Ряд примесных элементов, например Ga и In, проявляет переменную валентность. Зависимость параметра решетки PbTe от концентрации этих металлов проходит через резкий минимум [9-11], а при легировании теллурида свинца сурьмой и висмутом [9,12] обнаружены антиструктурные дефекты.

В процессе образования твердого раствора наблюдается изменение локального окружения атомов, которое приводит к изменению электронного спектра вещества, искажению кристаллической решетки матрицы, образованию дополнительного числа собственных дефектов. Более подробное исследование физико-химических свойств кристаллической матрицы при легировании необходимо для понимания фундаментальных основ поведения примеси.

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 [13,14].

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, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
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

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 фазооб-разование 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 теплофизических и электрофизических 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 изменяется нелинейно и при концентрациях примеси 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.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Отраженные в диссертационной работе научные положения соответствуют пунктам 1 и 2 Паспорта специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук:

1) Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

2) Исследование и разработка рекомендаций по повышению качества и улучшению теплофизических свойств веществ в жидком, твердом (кристаллическом и аморфном) состояниях для последующего использования в народном хозяйстве.

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:

- 1) V Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2012г.
- 2) VI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2014г.
- 3) Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», г. Москва, 2014г.
- 4) V Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых», г. Нальчик, 2015г.
- 5) XVIII Всероссийская молодежная конференция «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника», г. Санкт-Петербург, 2016г.

6) VII Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» г. Нальчик, 2017г.

7) Международная конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника», г. Нальчик, 2017г.

8) IX Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2017г.

9) Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Туапсе, 2017г.

10) III Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноструктур», г. Курск, 2017г.

11) X Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2018г.

12) Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Туапсе, 2018г.

13) XI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2019г.

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.

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.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ PbTe

В настоящей главе проводится анализ имеющихся в литературе физико-химических свойств и методов получения полупроводниковых соединений на основе PbTe, а также приводятся данные по оптическим, электрофизическим и теплофизическим свойствам этих сплавов и процессов легирования на эти свойства. Особое внимание уделяется и особенностям кристаллической структуры данного соединения.

1.1 Особенности кристаллической структуры и характера химической связи теллурида свинца

Халькогениды свинца, т.е. соединения свинца с элементами VI группы (серой, селеном, теллуром), принадлежат к классу полупроводниковых соединений, обозначаемых формулой $A^{IV}B^{VI}$ [1,4,15]. В зарубежной научной литературе данные бинарные соединения имеют еще одно название – бинарные «соли свинца» (lead salts). В природе материалы существуют в виде минералов алтаита (PbTe), клаусталита (PbSe) и галенита (PbS), однако для приборных применений эти минералы в настоящее время не используются [2]. Физико-химические свойства халькогенидов свинца имеют много общего: все они изоморфны, однотипны по характеру связи, во многом аналогичны методы их получения, фазовые диаграммы, способы легирования. Общность свойств также проявляется и в отчетливой корреляции между изменением степени ионности связей и такими параметрами, как постоянная решетки, температура плавления, плотность. Сходство физико-химических свойств позволяет в ряде случаев, без ущерба для общности, рассматривать свойства халькогенидов свинца на примере одного или двух наиболее исследованных материалов.

Соединения PbX кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl, класс симметрии $Fm\bar{3}m$. Элементарная ячейка представляет собой

гранецентрированный куб с координационным числом для всех атомов равным 6. В соответствии с рентгенографическими исследованиями, постоянная решетки при переходе от сульфида к теллуриду свинца монотонно изменяется приблизительно на 10 % и равна 5,94 Å; 6,12 Å и 6,50 Å в PbS, PbSe и PbTe соответственно. Значения плотностей, вычисленные на основе этих данных, хорошо согласуются с экспериментальными результатами и равны 7,6 г/см³; 8,3 г/см³ и 8,2 г/см³ в PbS, PbSe и PbTe соответственно. Важной особенностью халькогенидов свинца является высокая температура плавления (1193–1351 К) по сравнению с температурой плавления свинца (510 К).

Таблица 1. Свойства бинарных полупроводников PbX [1,2,15,16-21]

Параметр	PbS	PbSe	PbTe
Кристаллическая решетка (система, группа)	Кубическая, O _{5h}	Кубическая, O _{5h}	Кубическая, O _{5h}
Постоянная решетки (300 К), Å	5,94	6,12	6,46
ТКЛР (300 К), K ⁻¹	19,4·10 ⁻⁶	19,4·10 ⁻⁸	19,8·10 ⁻⁶
Плотность, г/см ³	7,6	8,3	8,2
Температура плавления, К	1387	1355	1190
Молярная масса	120	143	168
Энергия сублимации (300 К), ккал/моль	56,7	54	53,5
Энергия диссоциации молекул газа (300 К), ккал/моль	81,8	70,0	54,7
Ширина запрещенной зоны E _g (300 К), эВ	0,41	0,29	0,32
Ширина запрещенной зоны E _g (77 К), эВ	0,31	0,19	0,22
Ширина запрещенной зоны E _g (4,2 К), эВ	0,29	0,17	0,19
Статическая диэлектрическая	178 – 184	227	1300

проницаемость (77 К)			
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость (77 К)	18 – 40	24	33 – 35
Показатель преломления ($\lambda = 3$ мкм, 300 К)	4,1	4,6	5,3
Эффективная масса электронов m_{nl}/m_0 , m_{nt}/m_0 (4,2 К)	0,105 0,080	0,070 0,040	0,240 0,024
Эффективная масса дырок m_{pl}/m_0 (4,2 К) m_{pt}/m_0 (4,2 К)	0,105 0,075	0,068 0,034	0,310 0,022
Концентрация собственных носителей (300 К), $см^{-3}$	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
Коэффициент теплопроводности (300 К), $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	3,0	1,7	2,3

По внешнему виду кристаллы халькогенидов свинца непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском. Они отличаются большой хрупкостью и легко раскалываются по плоскостям (100). Способность к раскалыванию тем больше, чем ниже температура кристалла, и почти исчезает с повышением температуры (для PbS – при температуре выше 700 °С, для PbSe – выше 350 °С, для PbTe – выше 300 °С).

По характеру связи халькогениды свинца обычно относят к полярным полупроводникам, т.е. к полупроводникам со смешанной ионно-ковалентной связью. В отличие от случая чисто ковалентной связи, когда электронная пара в равной степени принадлежит обоим взаимодействующим атомам, в случае полярной связи электроны дольше пребывают в поле одного из ядер. В случае смешанного характера связи свойства соединений определяются тем, какой вид связи – ионный или ковалентный – является преобладающим. Халькогениды свинца относятся к полупроводникам с преимущественно ионным типом связи.

Однако, последующие работы, посвященные изучению механизма рассеяния носителей тока, показали, что существенную роль в связях играет и ковалентная составляющая. Согласно теории, в кристаллах с преимущественно ионным типом связи рассеяние носителей должно происходить в основном на оптических колебаниях решетки. Исследование механизма рассеяния носителей в халькогенидах свинца показывает, что рассеяние осуществляется главным образом акустическими, а не оптическими фононами, т.е. обусловлено не ионной, а ковалентной составляющей.

Существенный вклад ковалентной составляющей можно связать с сильной поляризуемостью солей свинца. Как известно, ионы серы, селена, теллура принадлежат к числу наиболее легко деформируемых. Это приводит к тому, что халькогениды свинца по поляризуемости оказываются значительно выше всех других соединений со структурой NaCl, т.е. ионность связи в них должна быть существенно ниже, чем в других изоморфных соединениях [22].

В работе [22] для PbTe приводятся следующие температурные зависимости эффективной массы плотности состояний: для электронов $\sim T^{0,5}$, а для дырок $\sim T^{0,8}$. Такое большое изменение эффективной массы с температурой позволяет объяснить экспериментальные зависимости подвижности от температуры. В случае невырожденной статистики при преобладании рассеяния на акустических колебаниях решетки теория дает выражение:

$$\mu \sim m^{*-2,5} T^{-1,5}. \quad (1.1)$$

С учетом зависимости $m^* = f(T)$ первый сомножитель примерно обратно пропорционален температуре. Выражение в целом дает наблюдаемую экспериментально зависимость подвижности от температуры.

При больших концентрациях носителей – порядка 10^{19} см^{-3} – в случае вырожденной статистики теория дает следующее соотношение:

$$\mu \sim m^{*-2} T^{-1}. \quad (1.2)$$

Температурная зависимость подвижности носителей тока в халькогенидах свинца с высокой концентрацией носителей слабее, чем при малых концентрациях при отсутствии вырождения.

Таким образом, представление о преобладании рассеяния на акустических колебаниях решетки позволило объяснить температурную зависимость подвижности по закону $\sim T^{-2,5}$, если учесть температурную зависимость эффективной массы. Механизм рассеяния в халькогенидах свинца в работе представлен следующим образом:

1. При высоких концентрациях носителей тока (порядка 10^{20} см^{-3}) преобладает рассеяние на длинноволновых акустических колебаниях.
2. При концентрациях $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и ниже наряду с акустическим существенную роль играет полярное рассеяние.
3. При относительно низких температурах – порядка $20 - 200 \text{ }^\circ\text{K}$ – на термоэлектрические и термомагнитные эффекты влияют столкновения между носителями.
4. При самых низких температурах существенную роль играет рассеяние на ионизованных примесях.

1.2 Методы получения теллурида свинца

Сплавление компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах

Ампула, загруженная шихтой соответствующего состава, откачивается до давления $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ и запаивается (рисунок 1). Если предъявляются повышенные требования к чистоте синтезируемого материала и качеству слитка, откачку ампулы проводят в течение нескольких часов при небольшом подогреве до вакуума $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ Запаянную ампулу помещают в печь и нагревают до температуры, превышающей температуру плавления синтезируемого соединения приблизительно на $30 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$. При более сильном перегреве ухудшается качество слитка и, кроме того, создается опасность взрыва.

После достижения температуры плавления ампула выдерживается в печи в течение $30 \div 60$ мин при периодическом перемешивании расплава. Для уменьшения ликвации и получения более однородных слитков используется быстрое охлаждение ампулы.

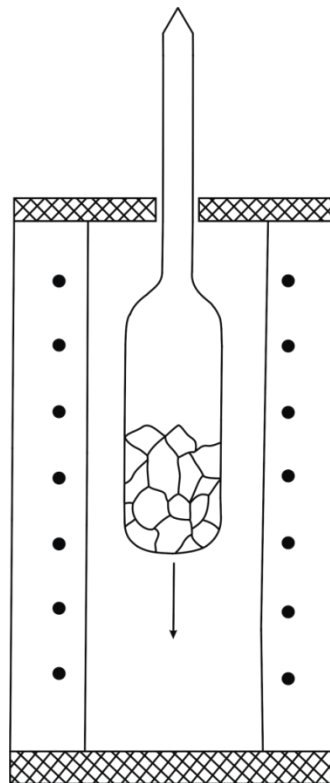


Рисунок 1. Ампула для быстрого плавления теллурида свинца [1]

На всех этапах синтеза очень существенной является тщательная защита вещества от проникновения кислорода. Присутствие кислорода приводит к загрязнению образцов и к созданию устойчивой проводимости p -типа. Кроме того, образующиеся окислы вступают в реакцию с кварцем, и это может явиться причиной взрыва или растрескивания ампулы.

Выращивание слитка PbTe методом Бриджмена-Стокбаргера

Полупроводниковые свойства халькогенидов свинца были сначала обнаружены и исследованы на мелкокристаллических и спеченных образцах, а также на естественных кристаллах галенита (PbS). Природные кристаллы PbSe

и PbTe (клаусталит и алтаит) практически не исследовались, т.к. они редко встречаются и обычно малы по размерам [1].

Важным этапом в изучении свойств материала явилась разработка технологии приготовления искусственных монокристаллов. Данная задача была решена Лоусоном, который впервые применил метод Бриджмена-Стокбаргера (Б-С) для выращивания теллурида свинца. В методе Б-С рост кристалла происходит в запаянной ампуле при направленном затвердевании расплава. Этот способ особенно удобен тем, что позволяет избежать потерь вещества за счет испарения и конденсации. Кварцевая ампула с оттянутым концом (для уменьшения числа начальных центров кристаллизации) загружается поликристаллическим материалом, откачивается и запаивается. Для роста кристалла используется двойная печь, схематически представленная на рисунке 2.

Печь 1 поддерживается при температуре несколько выше точки плавления вещества, печь 2 – при температуре ниже точки плавления. Экран Э способствует созданию резкого температурного градиента и выравниванию фронта кристаллизации. Для успешного выращивания кристалла величина температурного градиента должна быть не менее 25 град/см . Скорость опускания ампулы обычно колеблется в пределах $0,1 \div 10 \text{ см/ч}$. Вещество помещается в графитовый тигель, заключенный в запаянную откачанную кварцевую ампулу, и охлаждается вместе с печью со скоростью $20 \div 30 \text{ град/ч}$. Способ очень прост и не требует механических перемещений, однако скорость роста и температурный градиент плохо контролируются, и это затрудняет получение качественных кристаллов.

Температурные условия, близкие к методу Б-С, получаются и при выращивании монокристаллов путем медленного охлаждения расплава, при использовании естественного градиента печи. Вещество помещается в графитовый тигель, заключенный в запаянную откачанную кварцевую ампулу, и охлаждается вместе с печью со скоростью $20 \div 30 \text{ град/ч}$. Способ очень прост и не требует механических перемещений, однако скорость роста и

температурный градиент плохо контролируется, и это затрудняет получение качественных кристаллов.

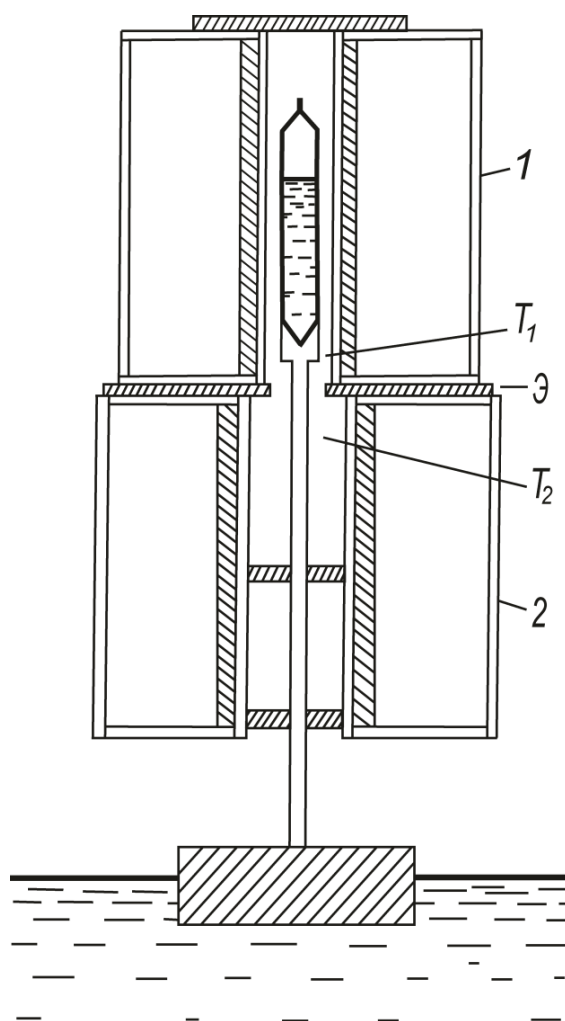


Рисунок 2. Печь для выращивания монокристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера [1]

1.3 Свойства PbTe с добавками различных примесей

1.3.1 Оптические свойства

Для халькогенидов свинца ширина запрещенной зоны определялась путем исследования положения края собственного поглощения. В результате анализа зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона был сделан вывод, что при 300 °K имеют место прямые оптические переходы с

минимальной энергией 0.41; 0.29 и 0.32 эВ для PbS, PbSe и PbTe соответственно, а также не прямые переходы с фононным взаимодействием с минимальной энергией 0.37; 0.26 и 0.29 эВ для того же ряда соединений. Малая разница между порогами прямых и непрямых переходов показывает, что последние происходят с поглощением длинноволнового оптического фонона, энергия которого равна 0.02 – 0.03 эВ.

Теллурид свинца относят к классу узкощелевых полупроводников – величина запрещенной зоны E_g составляет 190 мэВ (при $T=0$ К), причем E_g растет с увеличением температуры со скоростью $\partial E_g / \partial T = 0,4$ мэВ/К [146].

Исследования, проведенные в работах [23-27], показали, что в PbTe, в отличие от PbSe и PbS, валентная зона имеет более сложную структуру. Край валентной зоны PbTe состоит из двух вершин: зоны легких дырок и зоны тяжелых дырок. В зависимости от температуры относительные расположения верхних краев зоны легких и тяжелых дырок могут меняться. Для объяснения экспериментальных результатов в [25,26] предложена модель изменения края валентной зоны PbTe с температурой, которая представлена на рисунке 3.

Согласно данной модели, при низких температурах зона тяжелых дырок находится ниже, чем край зоны легких дырок на величину $\Delta\varepsilon \approx 0,17$ эВ. Поэтому, при низких температурах и слабых заполнениях вклад в проводимость вносят только легкие дырки.

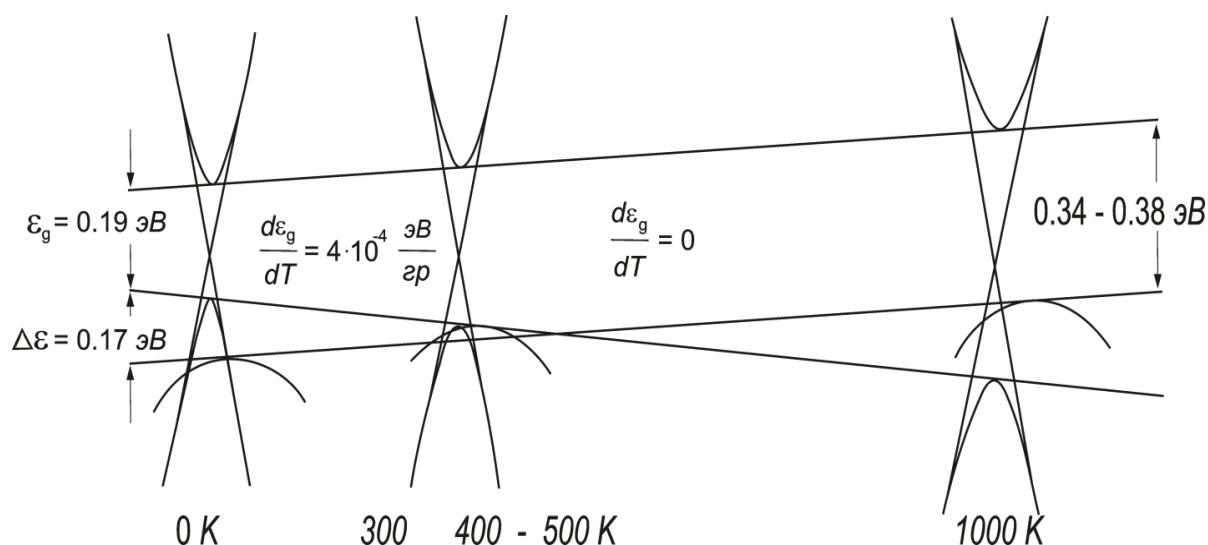


Рисунок 3. Схема изменения краев зон PbTe с температурой [25]

С ростом температуры ε_g растет, а $\Delta\varepsilon$ уменьшается. Когда температура достигает 400–500 К, $\Delta\varepsilon$ полностью исчезает и высота зон легких и тяжелых дырок становится одинаковыми. Дальнейший рост температуры опускает зону легких дырок еще ниже, а расстояние между зоной проводимости и зоной тяжелых дырок не меняется ($d\varepsilon_g/dT = 0$). В связи с этим, при высоких температурах край валентной зоны составляет зона тяжелых дырок, и можно не учитывать роль легких дырок в проводимости электрического заряда. Следовательно, необходимо полное экспериментальное исследование зависимости эффективных масс носителей заряда от концентрации, температуры, давления и других внешних воздействий.

С ростом температуры край собственного поглощения сдвигается в сторону более коротких волн. Это объясняется тем, что в отличие от большинства полупроводников ширина запрещенной зоны в халькогенидах свинца увеличивается с ростом температуры. В области температур 80 – 850 °К эта зависимость является линейной, и температурный коэффициент для всех трех соединений равен $dE_g/dT = 4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. При температурах выше 400 °К линейность температурной зависимости нарушается и ширина запрещенной зоны стремится к постоянному значению.

На рисунке 4 представлены результаты исследования температурной зависимости ширины запрещенной зоны PbTe, полученные из сдвига края собственного поглощения.

Ширина запрещенной зоны увеличивается в области температур 90 – 350 °К. При дальнейшем увеличении температуры рост ширины запрещенной зоны замедляется и выше 425 °К E_g стремится к постоянному значению. Экстраполяцией к 0 °К низкотемпературного участка кривой было получено значение $E_g = 0,19$ эВ, а высокотемпературного – $E_g = 0,36$ эВ.

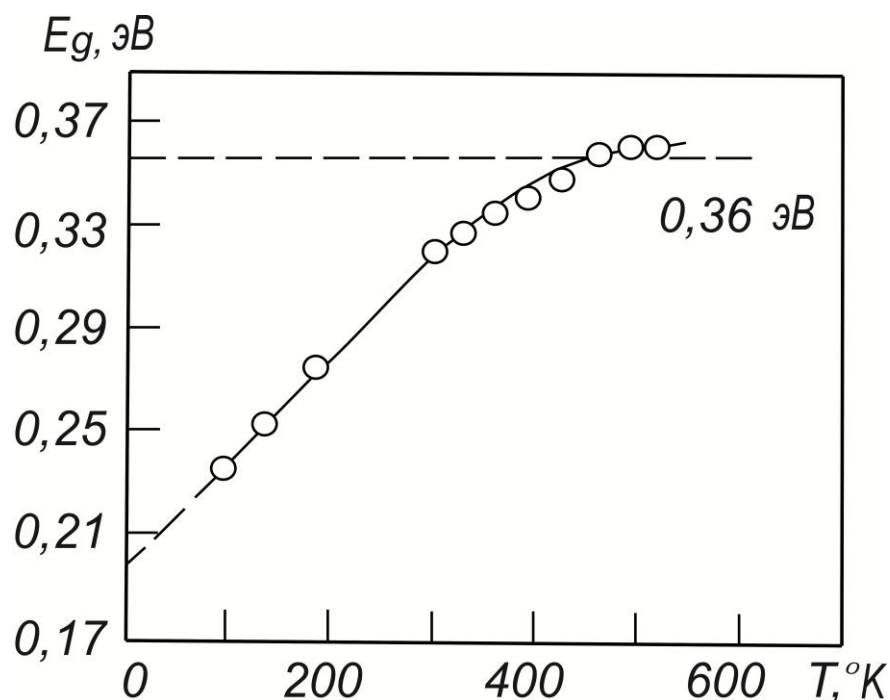


Рисунок 4. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны теллурида свинца от температуры [23]

Для объяснения результатов в работе [23] предложена модель двух валентных зон. Предполагалось, что при 0 °K основная валентная зона отделена от дна зоны проводимости энергетическим зазором, равным 0,19 эВ, а вторая валентная зона – зазором 0,36 эВ, который мало изменяется с температурой. С ростом температуры максимум основной валентной зоны удаляется от дна зоны проводимости ($dE_g/dT = + 4,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/град) и приближается к максимуму второй валентной зоны. Энергетический зазор между двумя валентными зонами составляет 0,17; 0,14 и 0,04 эВ при 0, 150 и 300 °K соответственно.

Выше 400 °K основная валентная зона находится дальше от дна зоны проводимости, чем вторая валентная зона. При температуре выше 400 °K оптические переходы в основном происходят между второй валентной зоной и зоной проводимости. Экстраполированное значение оптической ширины запрещенной зоны равно $E_g = 0,36$ эВ и не зависит от температуры.

1.3.2 Теплофизические свойства

Теплофизические свойства теллурида свинца исследованы наиболее подробно, чем любого другого полупроводникового материала. Это вызвано сложным механизмом теплопереноса в этом материале и широким его применением в термоэлектрических преобразователях, где глубокое знание теплофизических свойств является необходимым [28-31].

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности стехиометрического теллурида свинца представлена на рисунке 5.

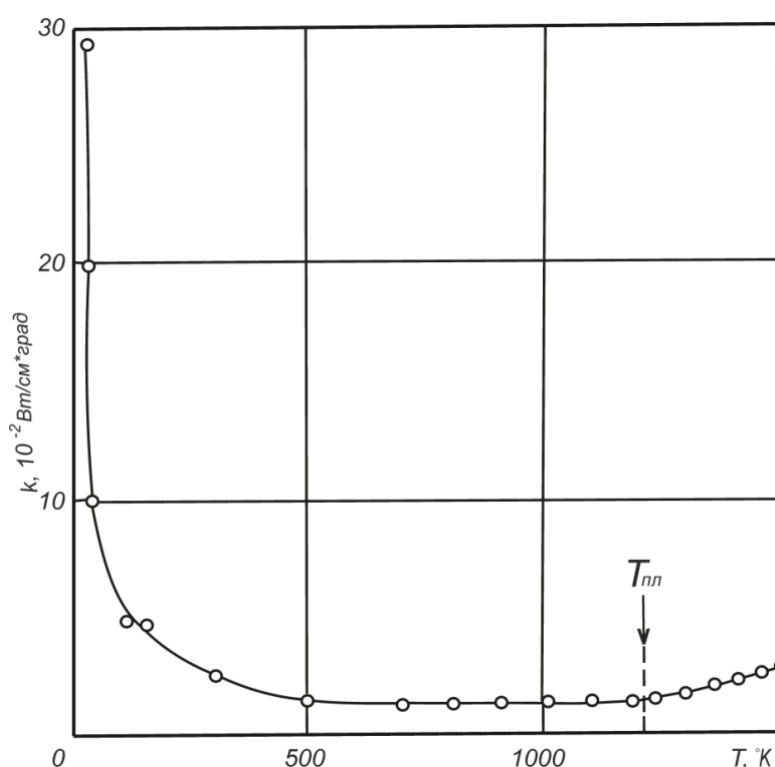


Рисунок 5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности теллурида свинца [28]

Максимальное значение $0.4 \text{ Вт/(см} \cdot \text{град)}$ соответствует $20 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Выше этой температуры вплоть до $400 - 500 \text{ }^{\circ}\text{K}$ он уменьшается по закону T^{-1} и полностью определяется фононной составляющей. Выше $500 \text{ }^{\circ}\text{K}$ вплоть до температуры плавления полная теплопроводность мало меняется. Выше температуры плавления без скачка начинается увеличение теплопроводности. Рост ее в жидкой фазе линеен до температуры $1500 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Фононная составляющая

теплопроводности выше $400 - 800 \text{ }^{\circ}\text{K}$ убывает по закону T^{-1} до температуры плавления, где скачком уменьшается от $0,6 \cdot 10^{-2}$ до $0,2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см}\cdot\text{град)}$ и с дальнейшим увеличением температуры практически не меняется.

При температурах выше $350 - 400 \text{ }^{\circ}\text{K}$ в теллуриде свинца появляется добавочная теплопроводность, вызванная биполярной диффузией. Эта составляющая тем больше, чем меньше концентрация носителей в материале. В теллуриде свинца p -типа имеется дополнительная биполярная диффузия, вызванная наличием сложной валентной зоны. Вклад ее не превышает 1% полной теплопроводности и учитывать его надо при температурах, близких к комнатной. В теллуриде свинца с концентрацией носителей зарядов порядка 10^{18} см^{-3} при температурах выше $550 \text{ }^{\circ}\text{K}$ наблюдалась также фоновая теплопроводность, составляющая около 5 % полной. В жидкой фазе теплопроводность теллурида свинца практически полностью определяется электронной составляющей при незначительной доле фоновой. Добавочных составляющих при этом не было обнаружено.

Подробное исследование теплопроводности теллуристого свинца проводилось в работе [32]. В этой работе исследование имело целью как изучение вещества, которое может применяться для создания термоэлектрических батарей, так и рассмотрение вопроса о возможных механизмах теплопроводности в полупроводниках. Теллурид свинца, исследованный в этой работе, обладал значениями электропроводности от 60 до $1740 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

У полупроводников с подобной величиной электропроводности теплопроводность, обусловленная переносом тепловой энергии движущимися электронами и дырками (электронная теплопроводность), и теплопроводность кристаллической решетки могут быть одного и того же порядка величины. Кроме этих двух механизмов передачи тепловой энергии в полупроводниках, возможны другие, создающие добавочную теплопроводность: перенос энергии диссоциации электронов и дырок и энергии возбуждения экситонов. Последние механизмы теплопроводности рассмотрены теоретически также в работе [32].

Теплопроводность теллуристого свинца изучалась на ряде образцов с электронным и дырочным характером проводимости и с концентрациями носителей электричества порядка $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Измерения проводились абсолютным методом в условиях стационарного теплового потока в установке, описанной в работе [32], и относились к области температур 80 – 450 °K.

Таблица 2. Результаты исследования электропроводности образцов

№ образца	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$n, \text{ см}^{-3}$
1	60	$4.6 \cdot 10^{17}$
3	1740	$9.8 \cdot 10^{17}$
5–6	1200	$6.2 \cdot 10^{17}$
11–H	430	$5.2 \cdot 10^{17}$
11	60	$6.0 \cdot 10^{17}$

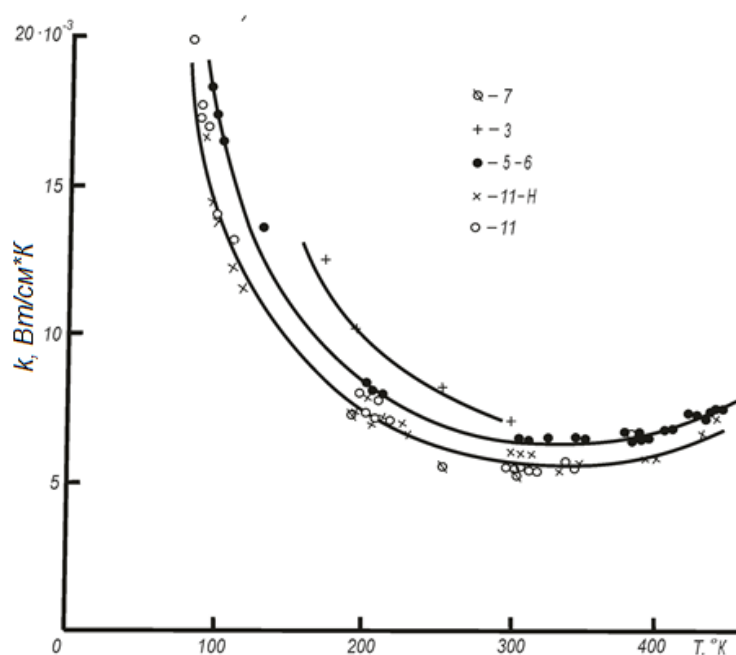


Рисунок 6. Температурная зависимость теплопроводности PbTe [32]

Результаты измерений пяти образцов приведены на рисунке 6. Образцы 1, 3 и 5–6 обладали электронной проводимостью, а образцы 11 и 11–H – дырочной. При комнатной температуре они имели значение

электропроводности σ и концентрации носителей электричества n , приведенные в таблице 2.

На рисунке 7 показана зависимость теплопроводности k от электропроводности σ шести измеренных образцов. Для пяти образцов имеется линейная связь между теплопроводностью и электропроводностью. Если экстраполировать прямую до значения $\sigma = 0$, то $k_0 = 5.25 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К). Отношение $(k - k_0)/\sigma = 1.10 \cdot 10^{-6}$ Вт·Ом/(см·К), что совпадает с соотношением Видемана – Франца для электронной теплопроводности веществ с атомным типом связи при невырожденном состоянии электронов ($k_e/\sigma = 3.56 \cdot 10^{-9}$, $T = 3.56 \cdot 10^{-9} \cdot 300 = 1.07 \cdot 10^{-6}$ Вт·Ом/(см·К)).

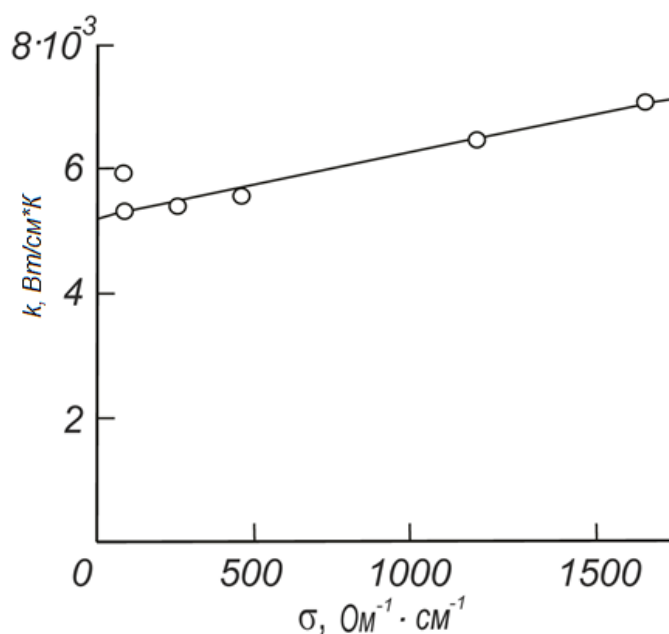


Рисунок 7. Зависимость теплопроводности от электропроводности PbTe [32]

Теплопроводность одного из образцов (11) лежит выше прямой $k \sim \sigma$ (рисунок 7). Этот образец, как отмечает автор, был изготовлен вместе с образцом 11–Н. Оба были закалены в вакууме при температуре немного выше 500 °С и имели почти одинаковые значения электропроводности и концентрации дырок. Затем образец 11 был дополнительно прогрет в вакууме в течение 40 ч при температуре 300 °С и быстро охлажден. При этом его электропроводность уменьшилась до $60 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и концентрация дырок – до

$6,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Возможно, что низкотемпературная обработка образца 11 привела к большему упорядочению кристаллической решетки и увеличению ее теплопроводности. Электронные образцы изготовлены одинаково: спрессованы при температуре около 450°C и быстро охлаждены. Таким образом, значение $k_0 = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$, при комнатной температуре относится к теллуристу свинца, у которого, по-видимому, состояние решетки является равновесным для температур порядка $450 - 500^\circ\text{C}$.

1.3.3 Электрофизические свойства

Эффективность термоэлемента зависит от термоэлектродвижущей силы и электропроводности полупроводника [33,34]. Немало важную роль на эти параметры оказывает и тип проводимости.

В работах [35-41] отмечается, что твердые растворы на основе теллурида свинца были значительно изучены для термоэлектричества и термоэлектрических материалов в связи с различными факторами, т.к. он является одним из лучших полупроводников в температурном диапазоне $300 - 700 \text{ K}$ [42,43].

В работе [44] изучены влияния химического состава, режимы синтеза, прессования на структурное состояние и электрические свойства PbTe . Результаты исследования представлены в таблице 3.

Анализы показали, что термоэлектрические параметры исследованных материалов зависят от технологических факторов. Образцы стехиометрического состава и с избытком свинца имеют n-тип проводимости, в то время как образцы с избытком теллура имеют p-тип проводимости. Максимальное значение коэффициента Зеебека, измеренного по методике, которая подробно описана в [45], были обнаружены при размерах порошков $d = 0,8-1,0 \text{ мм}$ и давлении прессования $0,75-1,0 \text{ ГПа}$.

Таблица 3. Технологические параметры синтезированных образцов [44]

Технологические параметры	I	II	III	IV
	$m_{Pb} = 61.887$ $m_{Te} = 38.113$ Стехиометрический состав	$m_{Pb} = 61.887$ $m_{Te} = 38.113$ Избыток теллура	$m_{Pb} = 61.887$ $m_{Te} = 38.113$ Избыток свинца	$m_{Pb} = 61.887$ $m_{Te} = 38.113$ Избыток теллура
Температура синтеза, T (K)	1 290	1 290	1 290	1 290
Время синтеза, t (ч)	132	132	1	1
Скорость нагрева, V_n (K/ч)	100	100	1000	1000
Скорость охлаждения, V_o (K/ч)	Охлаждение в печи, 100	Охлаждение в печи, 100	Охлаждение на воздухе, 1000	Охлаждение на воздухе, 1000
Тип проводимости	n	p	n	p
Коэффициент Зеебека α (mV/K) при 570 K	-123	303	-200	254

Влияния легирования и термической обработки на кинетические параметры теллурида свинца подробно изучены также в работах [46-54]. Показано [46], что в случае введения дополнительных атомов свинца для всех не отождествленных образцов термоЭДС с ростом температуры растет во всей исследованной области температур (рисунок 8а). Отжиг не изменяет характер температурной зависимости α , однако, термоЭДС по абсолютной величине несколько растет. Лишь для образца с избытком 0,1 ат.% Pb с ростом температуры α при низких температурах (80-170 K) уменьшается, затем растет (рисунок 8б).

Температурные зависимости удельной электропроводности этих же образцов приведены на рисунке 9.

Как следует из рисунка 9, для неотожженных образцов PbTe с избытком 0,005 ат.% Pb и 0,1 ат.% Pb температурная зависимость σ имеет металлический характер, т.е. с ростом температуры σ уменьшается (рисунок 9а). Причем с ростом концентрации избыточных атомов свинца значения σ заметно уменьшаются.

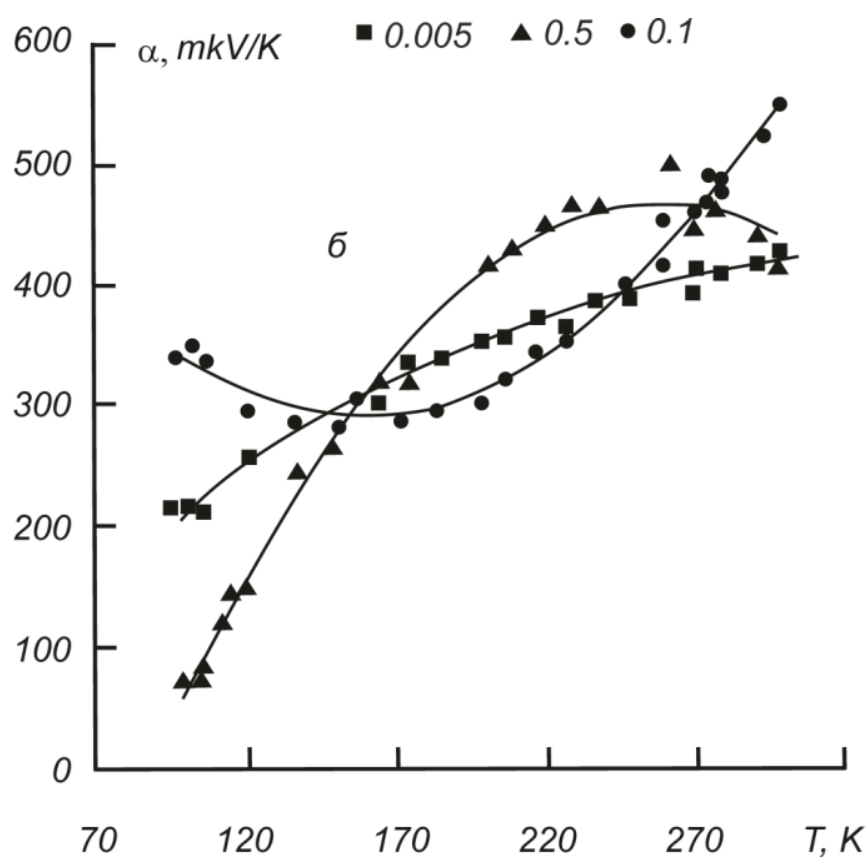
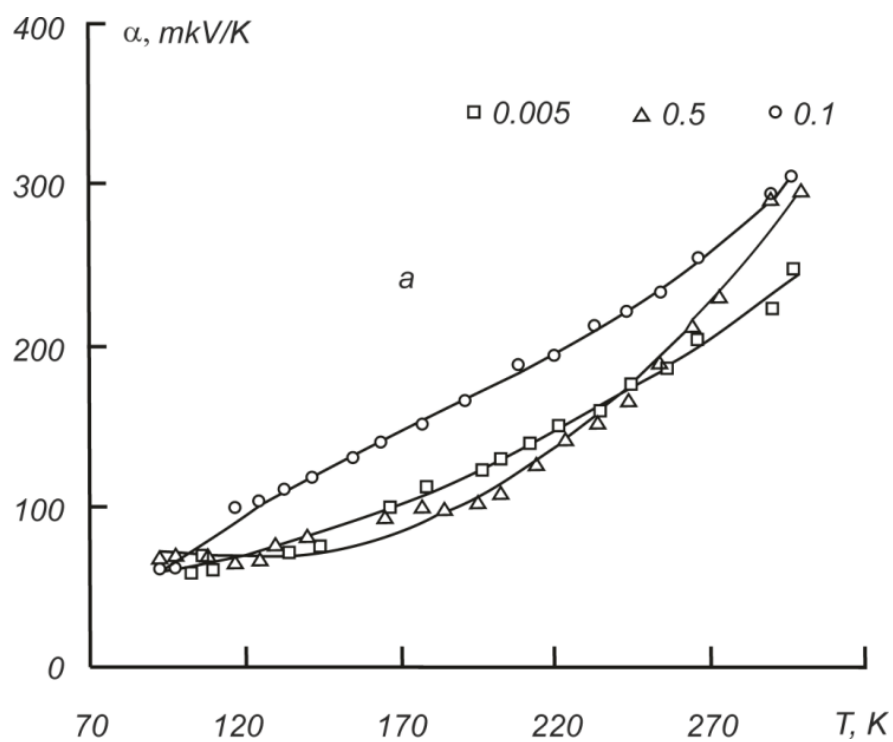


Рисунок 8. Температурные зависимости термоЭДС для монокристаллов PbTe до отжига (a) и после отжига (б) [46]

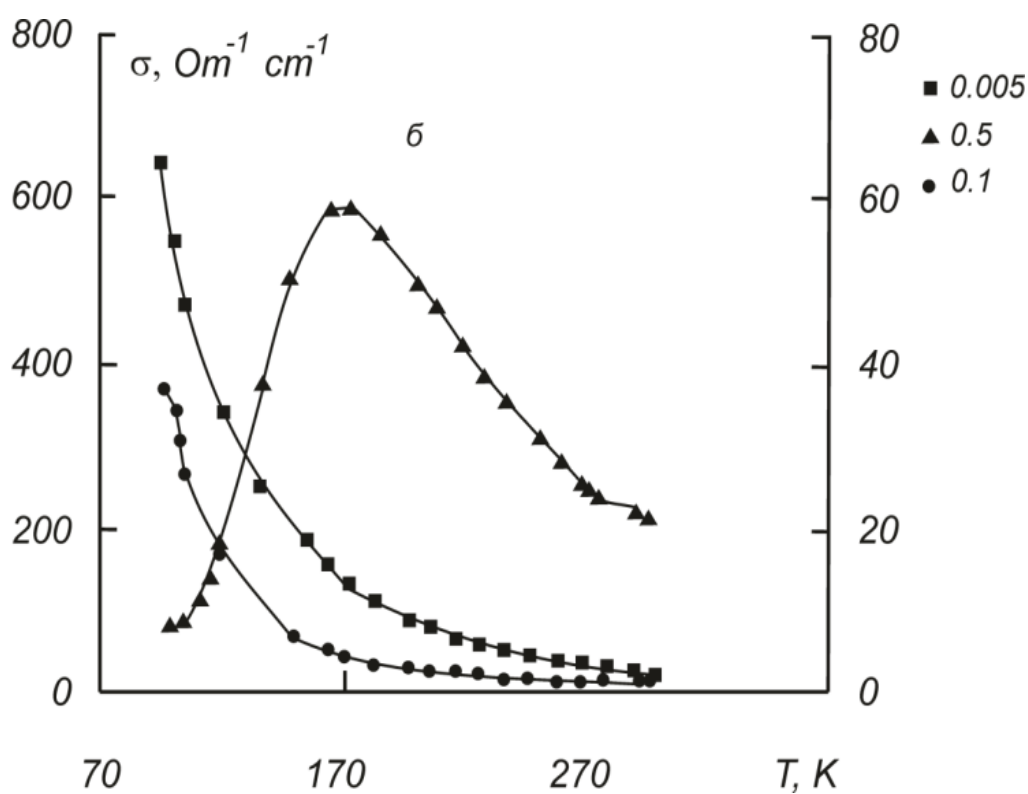
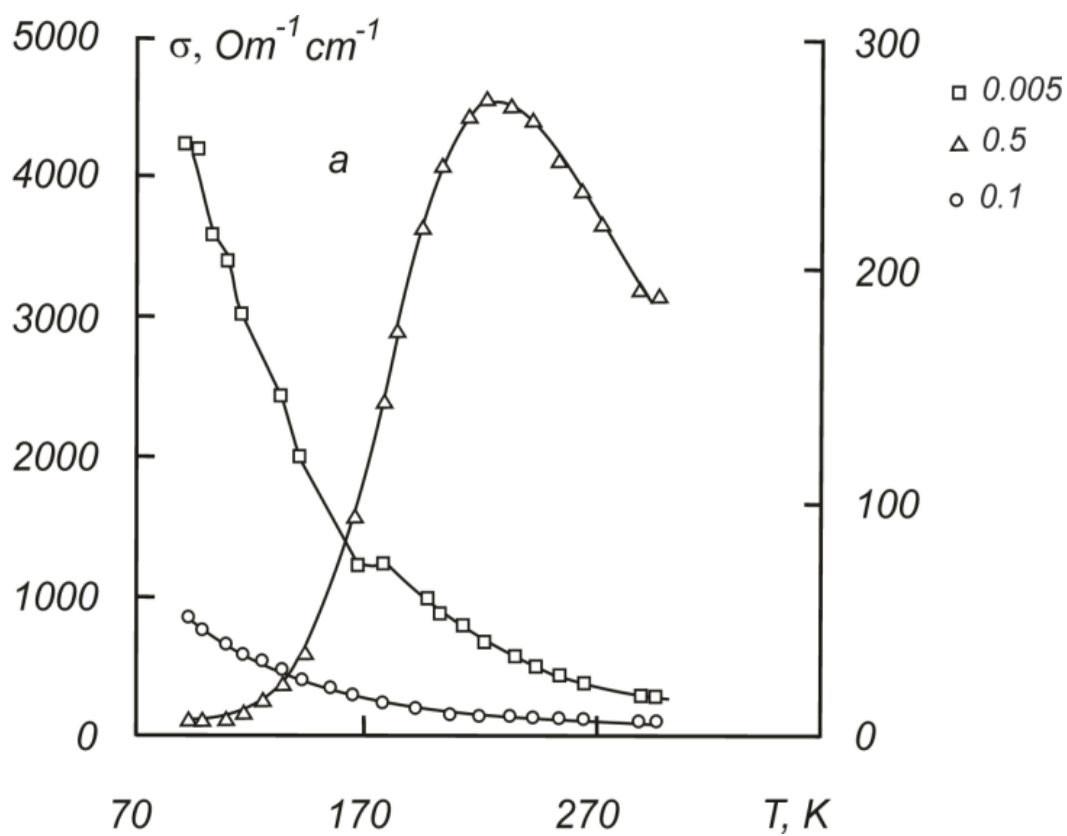
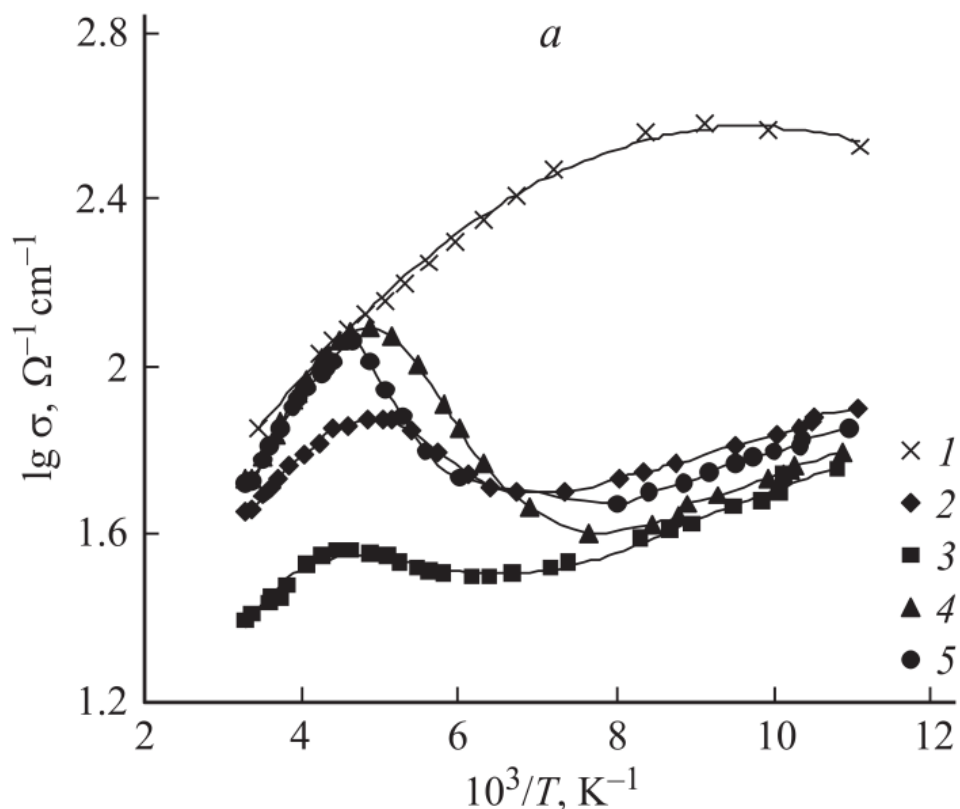


Рисунок 9. Температурные зависимости электропроводности монокристаллов PbTe до отжига (а) и после отжига (б) [46]

Для образца PbTe с избытком 0,5 ат.% Pb электропроводность σ с ростом температуры растет, т.е. имеет полупроводниковый ход, проходит через максимум, затем падает. После отжига (рисунок 9б) характер температурной зависимости σ для всех образцов почти не изменяется. Однако, значения σ значительно уменьшаются по сравнению с образцами, не прошедшими термическую обработку.

В работе [47] исследованы влияния избыточных атомов Te (до 0,1 ат.%) и термической обработки при 473 К и 573 К в течение 120 ч на удельную электропроводность и коэффициента термоЭДС.

Так, значения электропроводности образцов с избытком Te по сравнению с образцом стехиометрического состава при 77 К в ~ 600 – 1000 раз больше, а $\sigma(T)$ для этих образцов носит металлический характер (рисунок 10а). После отжига при 473 К (рисунок 10б) в течение 120 ч значения σ при 77 К для всех образцов с избытком Te, по сравнению с неотожженными образцами, сильно падают (в 50–500 раз), и $\sigma(T)$ в них при температурах ниже 150–110 К обладают полупроводниковым характером.



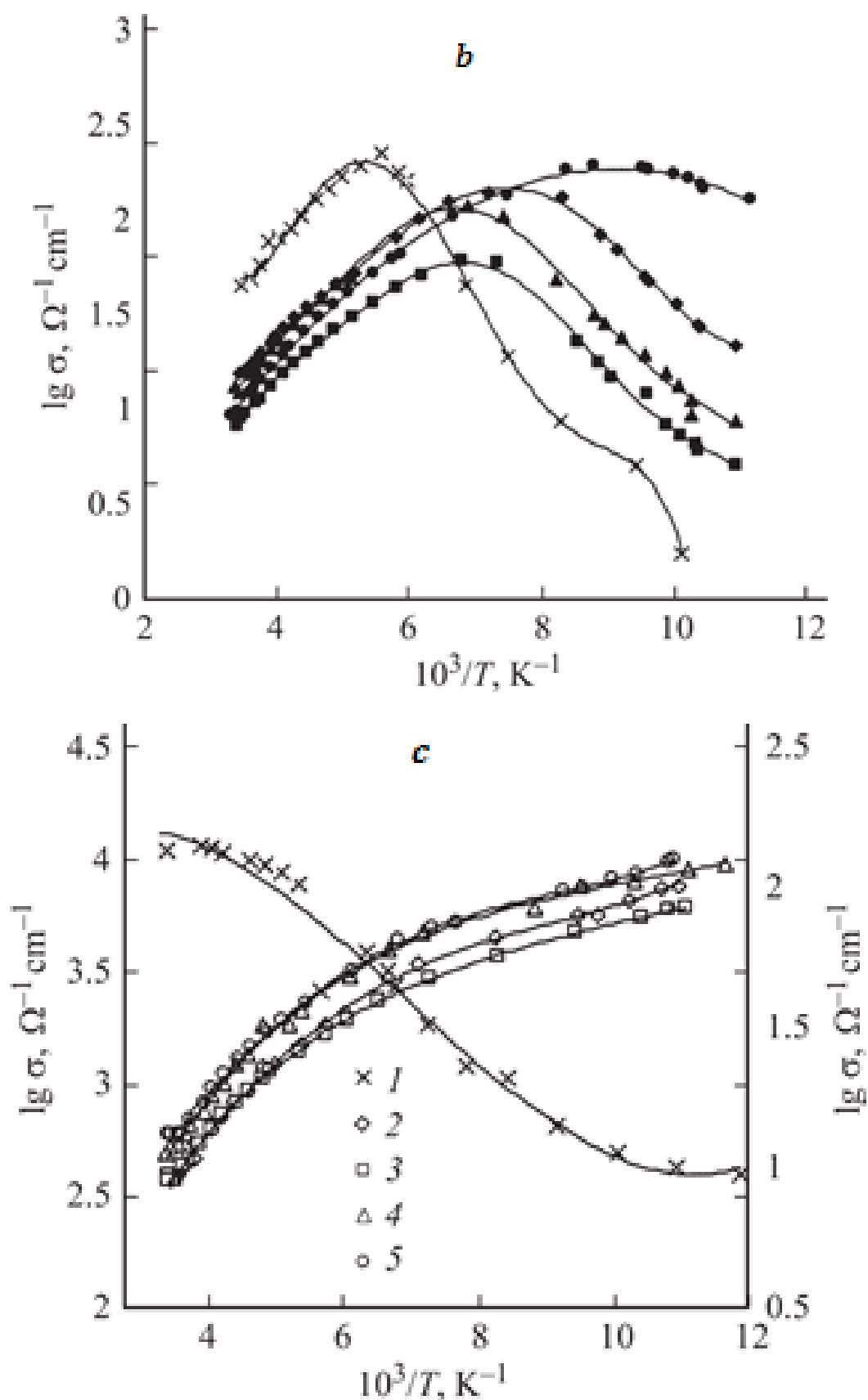
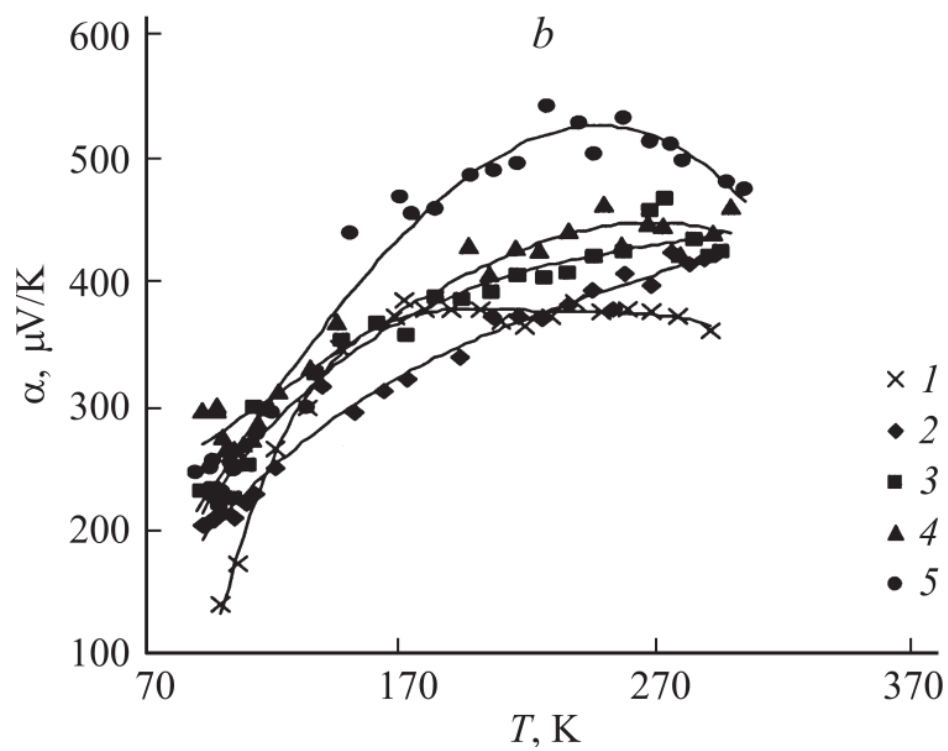
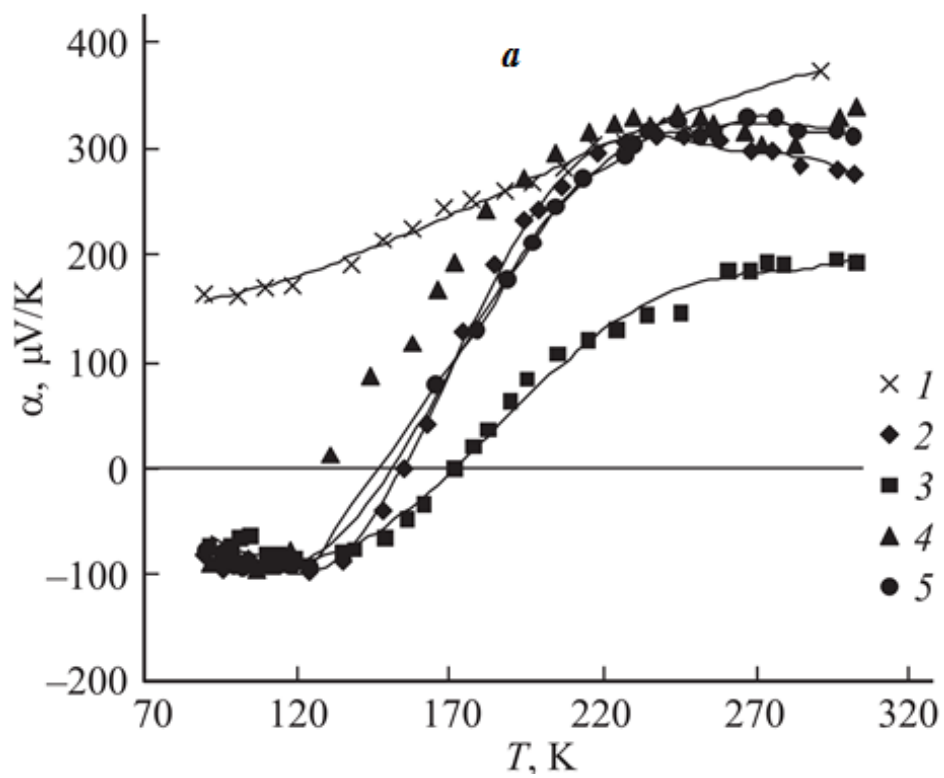


Рисунок 10. Температурная зависимость электропроводности PbTe: а–не отожженные образцы; б–отожженные при 473 К; с–отожженные при 573 К; 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,1 [47]

Для стехиометрического состава температурная область, где наблюдался полупроводниковый характер $\sigma(T)$, сужается (от $\sim 130\text{--}240$ до $\sim 130\text{--}180$ К). После отжига при 573 К (рисунок 10с) в области температур ниже ~ 140 К характер $\sigma(T)$ образцов с избытком теллура металлический, в интервале $\sim 140\text{--}220$ К полупроводниковый, а выше ~ 220 К опять металлический. В случае стехиометрического образца полупроводниковый характер $\sigma(T)$ наблюдался только в интервале температур $\sim 77\text{--}100$ К. Авторы отмечают, что полупроводниковый характер $\sigma(T)$ стехиометрического неотожженного образца монокристаллов PbTe в интервале температур $\sim 130\text{--}240$ К, связан с результатами исследований, проведенных в [54], где установлено, что вдоль монокристаллического слитка PbTe, выращенного методом Бриджмена, существует неоднородность электрических параметров, обусловленная неравномерным распределением «избыточного» теллура. Также показано, что в запрещенной зоне монокристаллов PbTe, кроме мелких акцепторных и донорных уровней, имеются глубокие акцепторные уровни с энергией активации $\sim 0,1$ эВ, не связанные с избыточным теллуrom и проявляющиеся в образцах с малой концентрацией мелких уровней при относительно высоких температурах. В работе [53] в результате исследования влияния отжига на электрические свойства монокристаллов PbTe сделано заключение о том, что эти уровни связаны с дефектами, вызванными макронапряжениями и неоднородным распределением атомов сверхстехиометрического теллура вдоль слитка, возникающими в процессе выращивания кристаллов PbTe.

Температурная зависимость термоЭДС образцов приведена на рисунке 11.

Образцы с избытком теллура обладают р-типом проводимости в интервале температур $\sim 77\text{--}300$ К. При этом отжиг сопровождается ростом значений термоЭДС образцов с избытком теллура. Знак коэффициента термоЭДС образцов с избытком теллура, прошедших отжиг при 573 К, при низких температурах отрицательный.



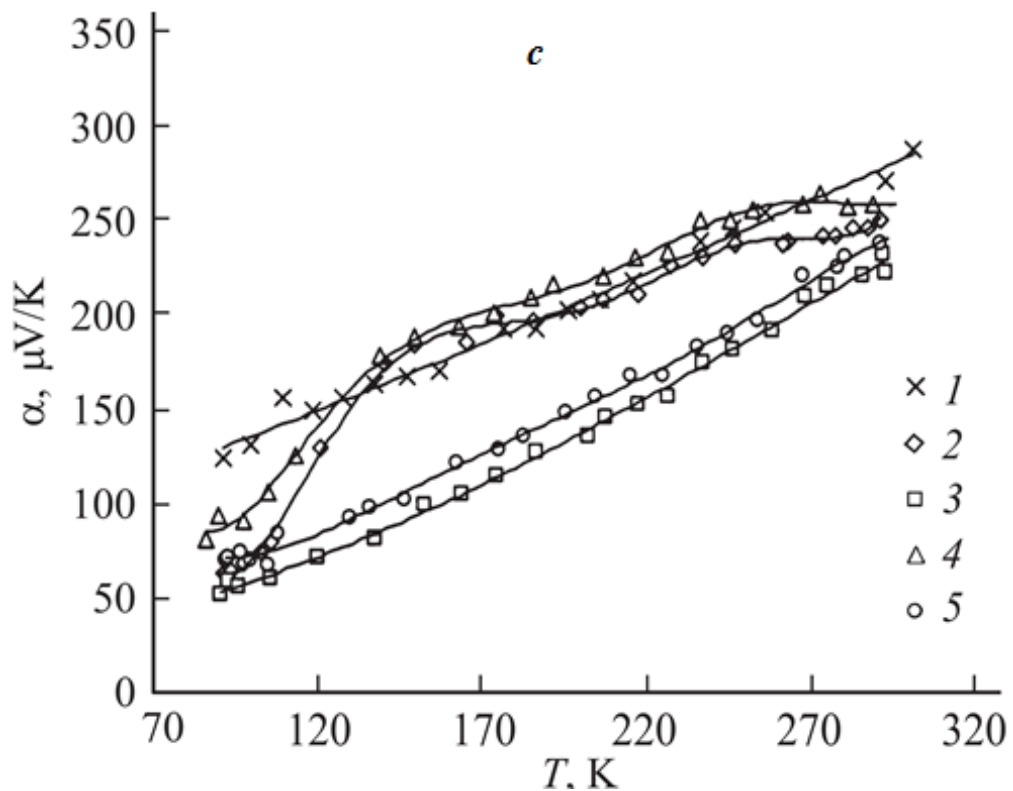


Рисунок 11. Температурная зависимость термоЭДС PbTe: а – не отожженные образцы; б – отожженные при 473 К; с – отожженные при 573 К;

1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,1 [47]

В работах [55-58] исследованы электрофизические свойства теллурида свинца при содержании различных элементов. Методами микротвердости, электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа определена растворимость кадмия в PbTe. На рисунке 12а показаны участки образца $\text{Pb}_{0.92}\text{Cd}_{0.08}\text{Te}$, полученные в режиме композиционного контраста, а на рисунке 12б – в режиме топографического контраста.

На рисунке 12а отчетливо видны включения второй фазы, в то же время, как видно из рисунка 12б, поверхность при этом остается достаточно гладкой. Согласно локальному рентгеноспектральному микроанализу, элементный состав включений соответствует соединению CdTe. Область существования твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ простирается до значений $x = 0,08$ при 670°C .

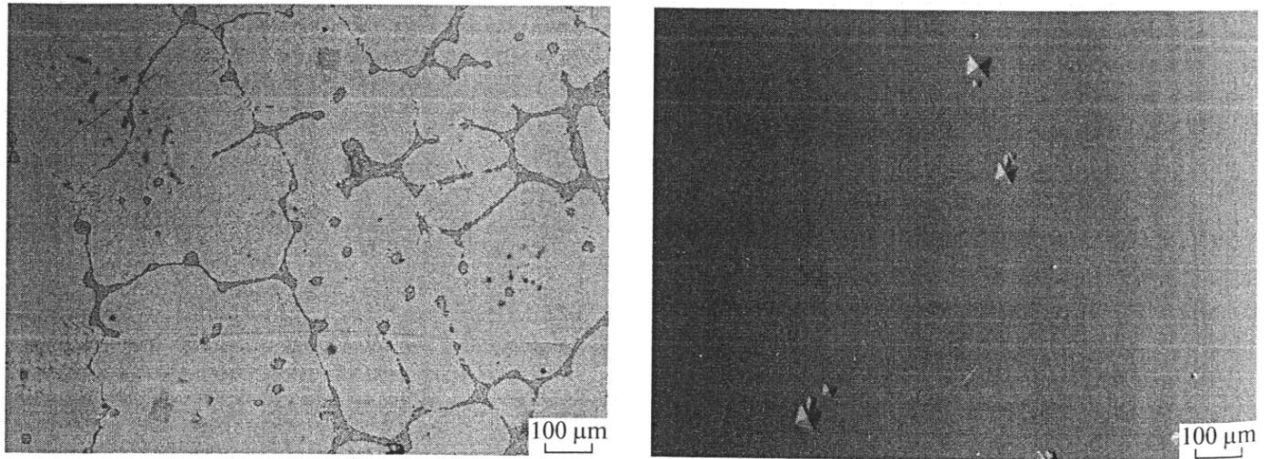
*a**б*

Рисунок 12. Изображение участка образца $\text{Pb}_{0.92}\text{Cd}_{0.08}\text{Te}$, полученное в режиме:
а) композиционного контраста; б) топографического контраста [56]

С ростом концентрации кадмия микротвердость растет, а плотность твердых растворов падает. Результаты измерений удельной электропроводности представлены на рисунке 13.

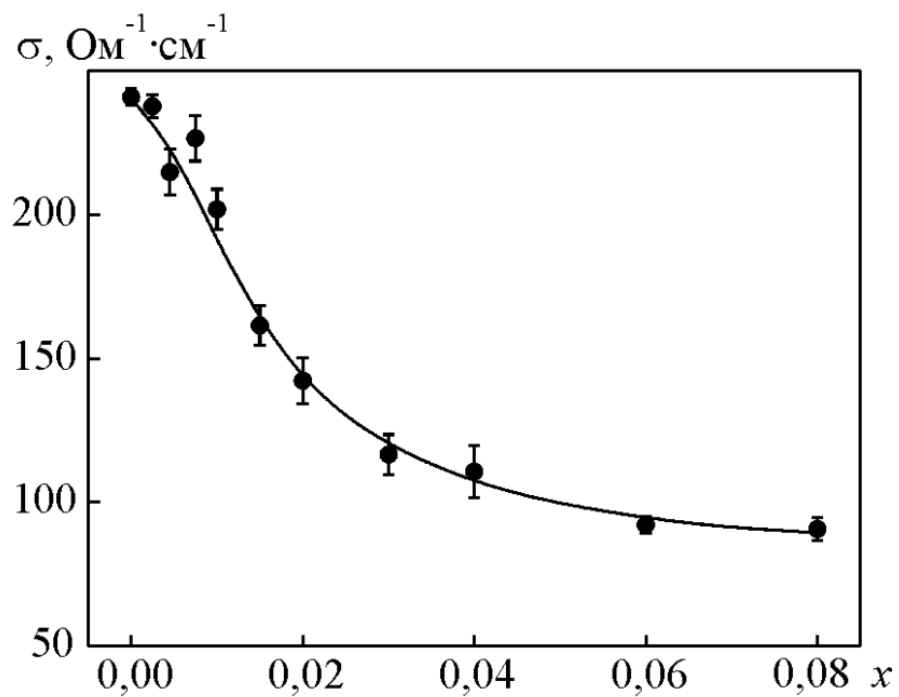


Рисунок 13. Удельная электропроводность твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в зависимости от содержания кадмия x [55]

В пределах области растворимости кадмия в PbTe удельная электропроводность уменьшается от $240,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для исходного нелегированного PbTe, до $90,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ на границе растворимости кадмия при величине $x = 0,08$. Причем наиболее резкое снижение электропроводности наблюдается в интервале составов $x = 0 - 0,02$ и далее существенно замедляется.

На рисунке 14 представлена зависимость коэффициента термоЭДС для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ от содержания кадмия в пределах области его растворимости.

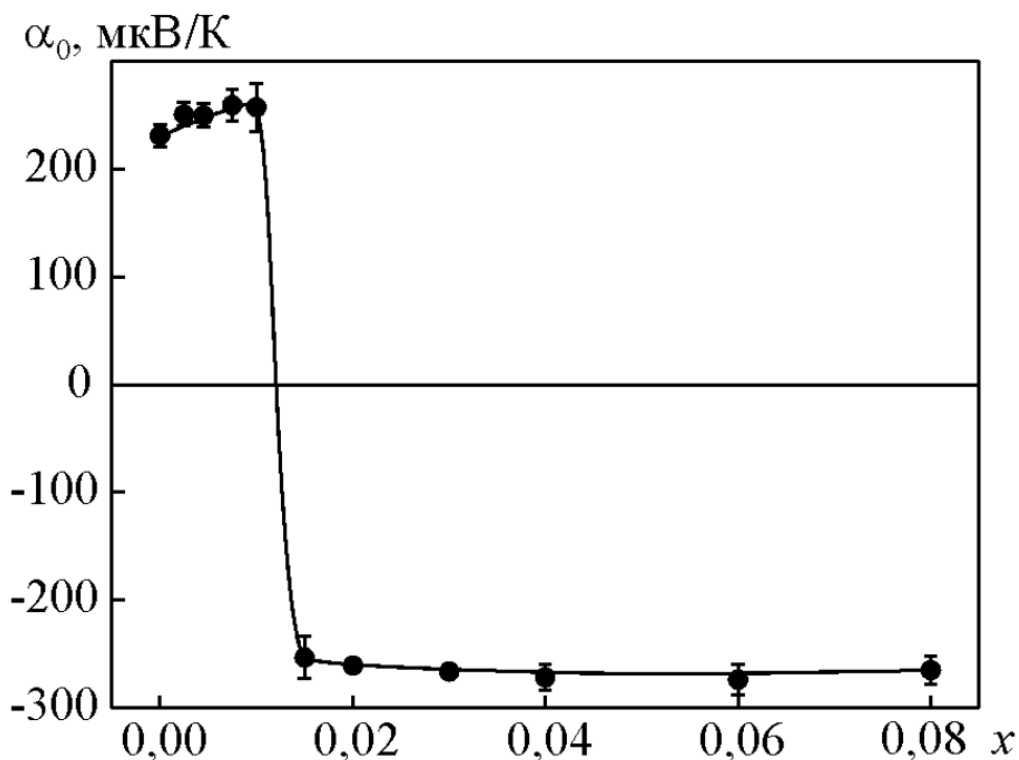


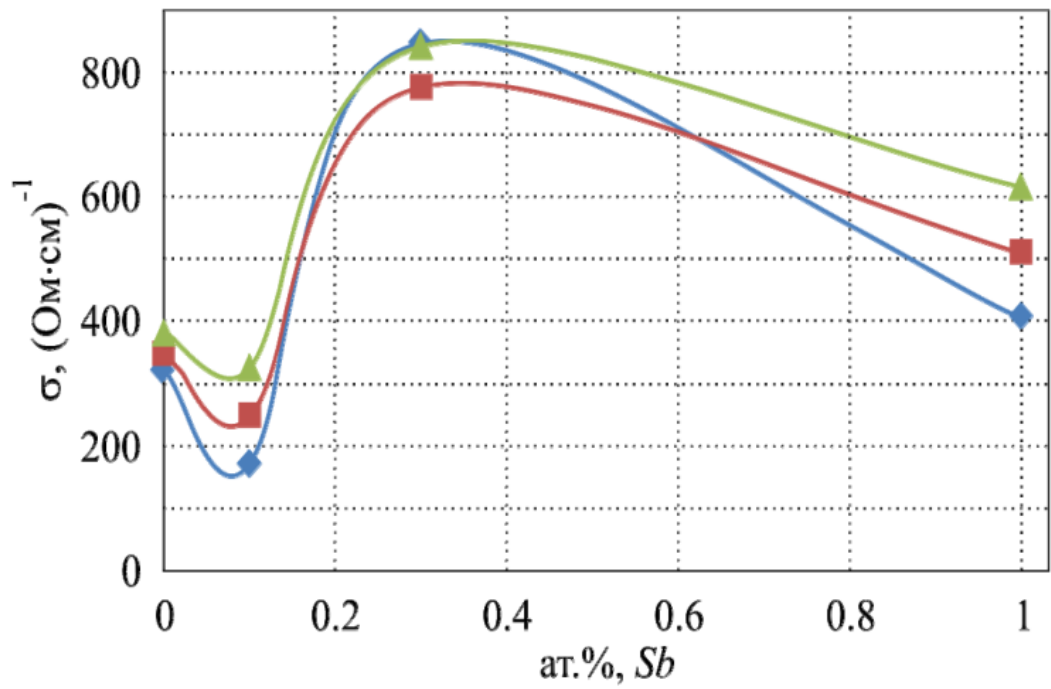
Рисунок 14. Зависимость коэффициента термоЭДС α_0 твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ от содержания кадмия x [55]

Исходный материал теллурида свинца имел дырочный тип проводимости. При концентрациях кадмия до $x = 0,010$ твердые растворы продолжают сохранять дырочный тип проводимости. При этом значение термоЭДС немного возрастает, что свидетельствует об уменьшении концентрации дырок за счет слабого донорного действия кадмия. При значениях $x \geq 0,015$ твердые

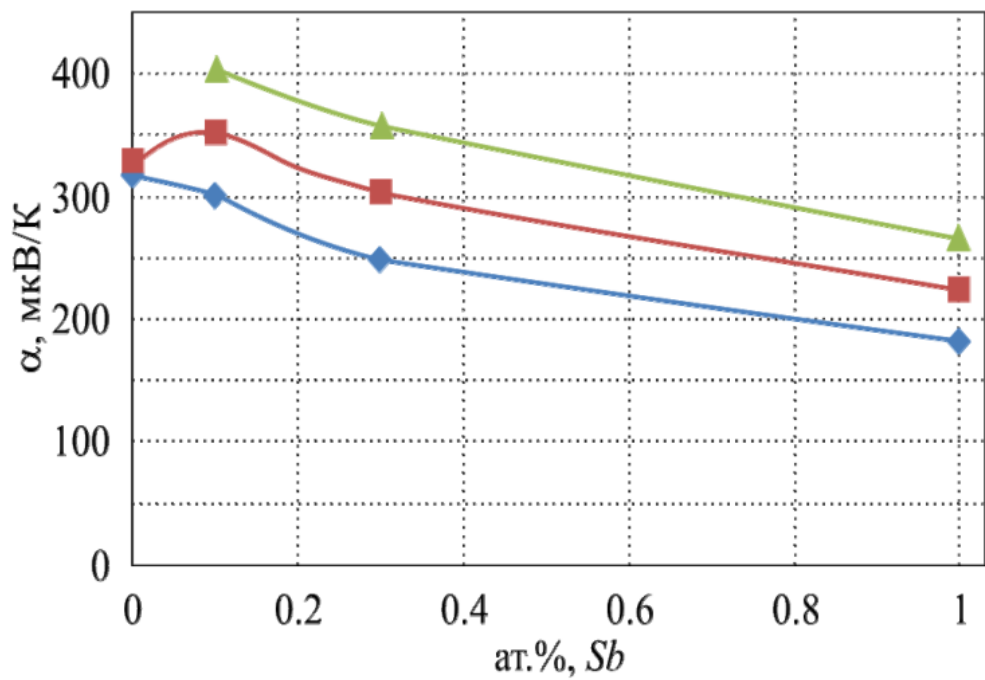
растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ приобретают n-тип проводимости. При дальнейшем увеличении концентрации кадмия термоЭДС практически не меняется вплоть до границы растворимости легирующей примеси. Отмечается, что величины термоЭДС в области электронной проводимости остаются довольно значительными, что связано со слабым донорным действием кадмия в PbTe .

В работе [59] подробно изучено влияние легирования сурьмой и висмутом на электрофизические свойства теллурида свинца. Авторы, ссылаясь на [60,61] отмечают, что примеси элементов V группы, особенно Bi и Sb, позволяют значительно улучшить параметры теллурида свинца, который широко используется для создания термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в диапазоне температур 500-800 К. Синтез теллурида свинца, беспримесного и легированного висмутом и сурьмой в количестве 0,1; 0,3; 1,0 ат.%, проводили методом сплавления в кварцевых ампулах, вакуумированных до давления $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Полученные слитки измельчали в агатовой ступке и, выделив фракции размера (0,05–0,5) мм, прессовали под давлением 0,5 ГПа. Полученные образцы цилиндрической формы с $d = 5$ мм и $h \approx 8$ мм подвергали отжигу на воздухе при температуре $T = 500$ К в течение 5 ч. Результаты температурной зависимости электропроводности и термоЭДС PbTe:Sb показаны на рисунке 15.

Образцы имели n-тип проводимости. Удельная электропроводность для легированного 0,3 ат.% Sb теллурида свинца составляет $\sigma \approx (700 - 800) (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Коэффициент термоЭДС уменьшается при увеличении количества введенной примеси, однако абсолютное значение остается довольно высоким ($\alpha \approx (250 - 300) \text{ мкВ/К}$ при $T \approx 500$ К). Увеличение концентрации примеси до 1,0 ат.% Sb приводит к существенному уменьшению как коэффициента термоЭДС, так и удельной электропроводности исследуемых образцов.



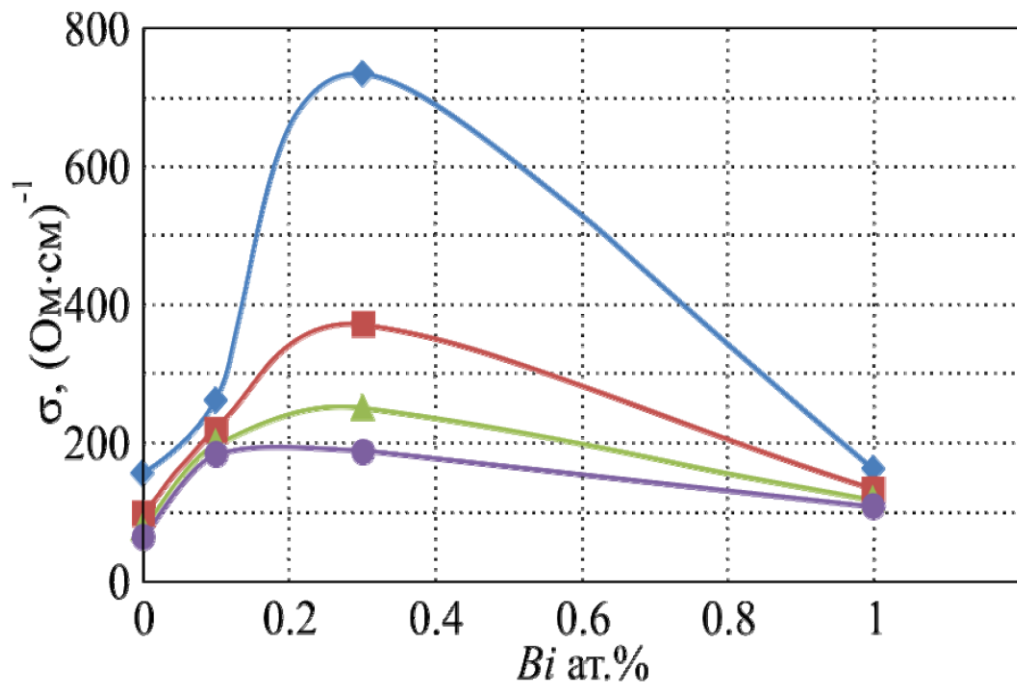
a



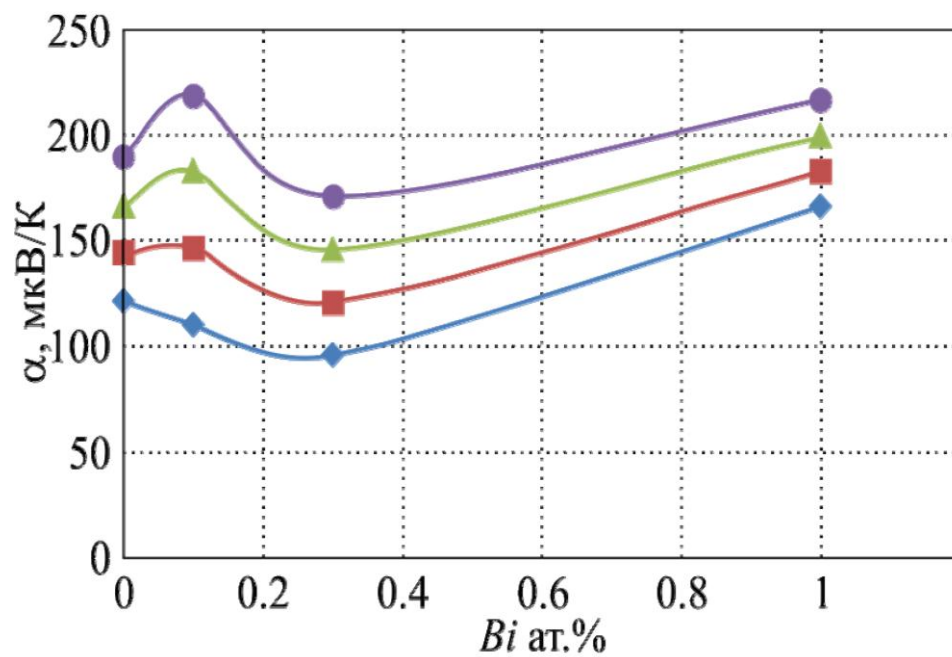
б

Рисунок 15. Зависимость удельной электропроводности (а) и коэффициента термоЭДС (б) легированного PbTe от содержания Sb при разных температурах: 400 K – ♦, 500 K – ■, 600 K – ▲ [59]

Результаты исследования температурной зависимости электропроводности и термоЭДС PbTe:Bi показаны на рисунке 16.



а



б

Рисунок 16. Зависимость удельной электропроводности (а) и коэффициента термоЭДС (б) легированного PbTe от содержания Bi при разных температурах:

100 К – ◆, 200 К – ■, 300 К – ▲, 400 К – ● [59]

Все исследованные образцы имели n-тип проводимости. Удельная электропроводность возрастает от значений $\sigma \approx 100 - 200 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ для беспримесного до $\sigma \approx 600 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ для легированного 0,3 ат.% Bi теллурида

свинца. Коэффициент термоЭДС для образца с такой концентрацией примеси имеет минимум.

В [62] Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г, Камилов И.К. в целях исследования электропроводности и термоЭДС разработана методика и создано устройство, подробно описанное в [63], которое позволяет измерять электропроводность и термоЭДС полупроводников и химически агрессивных полупроводниковых расплавов в широком температурном интервале (300–1800 К). Авторы отмечают, что общая систематическая инструментальная погрешность определения электропроводности с учетом погрешностей измерения геометрических размеров образца, значения тока, падения напряжения и температуры не превышает 2,6%, а общая систематическая инструментальная погрешность измерения термоЭДС, обусловленная погрешностями измерения напряжения, показания термопар и с учетом градуировочной погрешности термопар не превышает 4,3%. При определении погрешности измерения температуры учитывались погрешность градуировки таблиц [64] и погрешности, обусловленные отклонением показаний индивидуальных термопар от данных градуировочной таблицы.

1.4 Области практического применения материалов на основе РbТе

Получение и преобразование энергии – это одно из важнейших направлений современной цивилизации. Причем, электрическая энергия является наиболее удобной и универсальной формой энергии для практических применений, поэтому особое внимание уделяется разработке наиболее эффективных методов ее получения [5]. Термоэлектрические устройства, используемые к настоящему времени, обладают низкими значениями эффективности преобразования по сравнению с электрическими генераторами или холодильниками обычной бытовой и для электронных устройств конструкции, поэтому не получили широкого распространения в промышленности [65-69]. Кроме того, подобные устройства успешно

применяются и для кондиционирования сидений автомобилей высокого класса, а также в целях охлаждения ИК-приемников и других оптоэлектронных приборов.

Для оценки эффективности работы термоэлектрических преобразователей чаще всего пользуются так называемой термоэлектрической добротностью, выражаемая формулой:

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2 T}{k}, \quad (1.3)$$

где σ – электропроводность материала, α – его термоЭДС (коэффициент Зеебека), k – теплопроводность, T – рабочая температура или средняя температура $(T_1 + T_2)/2$, T_1 и T_2 – температуры его холодного и горячего контактов соответственно [70]. Данное соотношение названо формулой Иоффе и отражает тот факт, что преобразование тепловой энергии в электрическую в рассматриваемом диапазоне температур происходит наиболее эффективным образом в случае, если больше значение термоЭДС и ниже непродуктивные потери тепла в преобразователе. Таким образом, термоэлектрическую добротность можно охарактеризовать как физический параметр, который тесно связан с коэффициентом полезного действия (КПД) прибора, и являющийся эффективным показателем для сравнения потенциальной эффективности термоэлектрических преобразователей, использующих различные материалы (рисунки 17 и 18) [71].

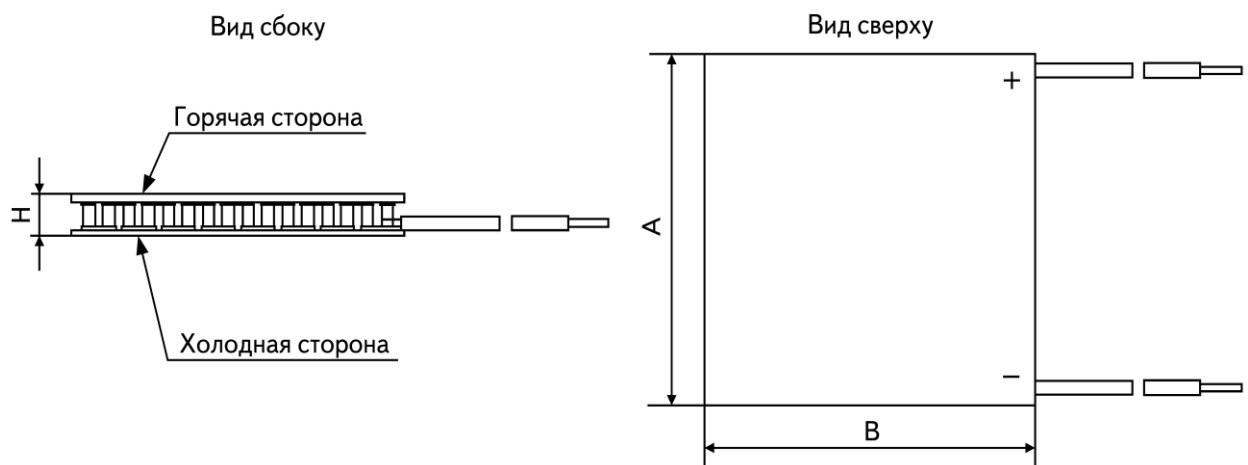


Рисунок 17. Чертеж термоэлектрического генераторного модуля [71]

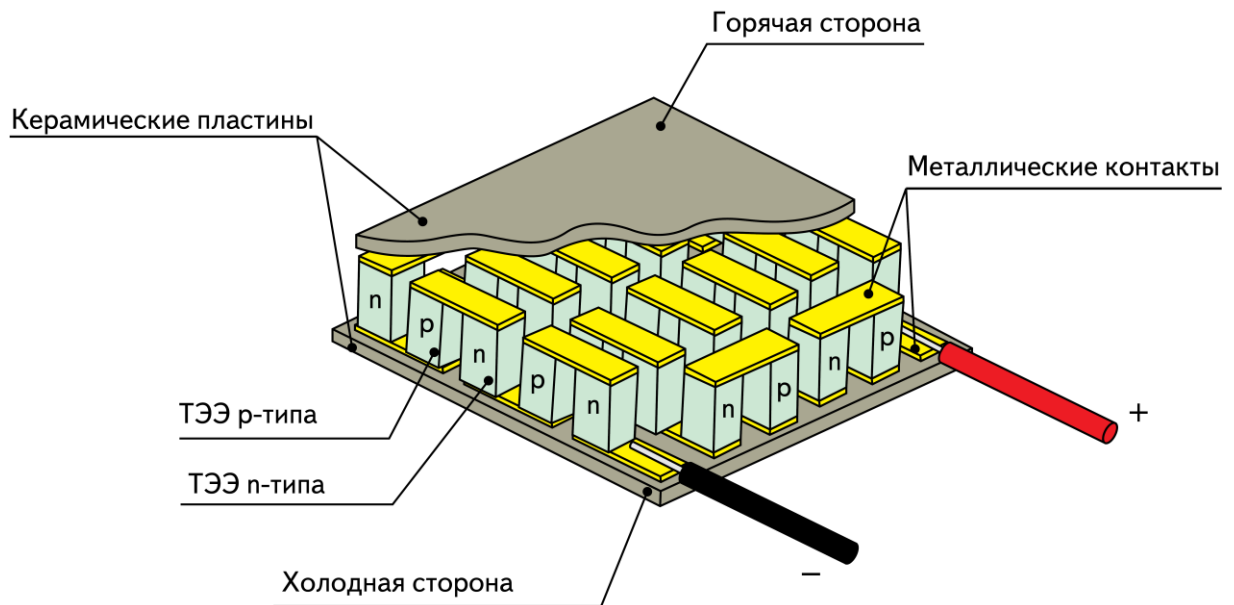


Рисунок 18. Термоэлектрический генераторный модуль в разрезе [71]

С точки зрения науки, неизвестно, какие именно физические ограничения накладываются на увеличение термоэлектрической эффективности [147]. В связи с этим, поиску новых термоэлектрических материалов с улучшенными параметрами уделяется сейчас очень большое внимание [72-77].

На рисунке 19 представлены температурные зависимости термоэлектрической добротности наиболее широко применяемых на практике материалов. Как видно из этих зависимостей, наибольшим значением термоэлектрической добротности в области средних температур имеет соединение на основе теллурида свинца.

В связи с проблемой создания устройств с оптической памятью, детекторов и лазеров ИК диапазона [79-83], к настоящему времени большинство исследователей уделяют особое внимание материалам, основанным на теллуриде свинца. Добавка примесей и высокотемпературный отжиг с целью изменения структуры материала позволяют целенаправленно изменить физико-химические свойства, которое является достаточно важным для ряда практических применений. В оптоэлектронике легирование

обеспечивает расширение спектрального диапазона чувствительности в дальней ИК-области [84-87].

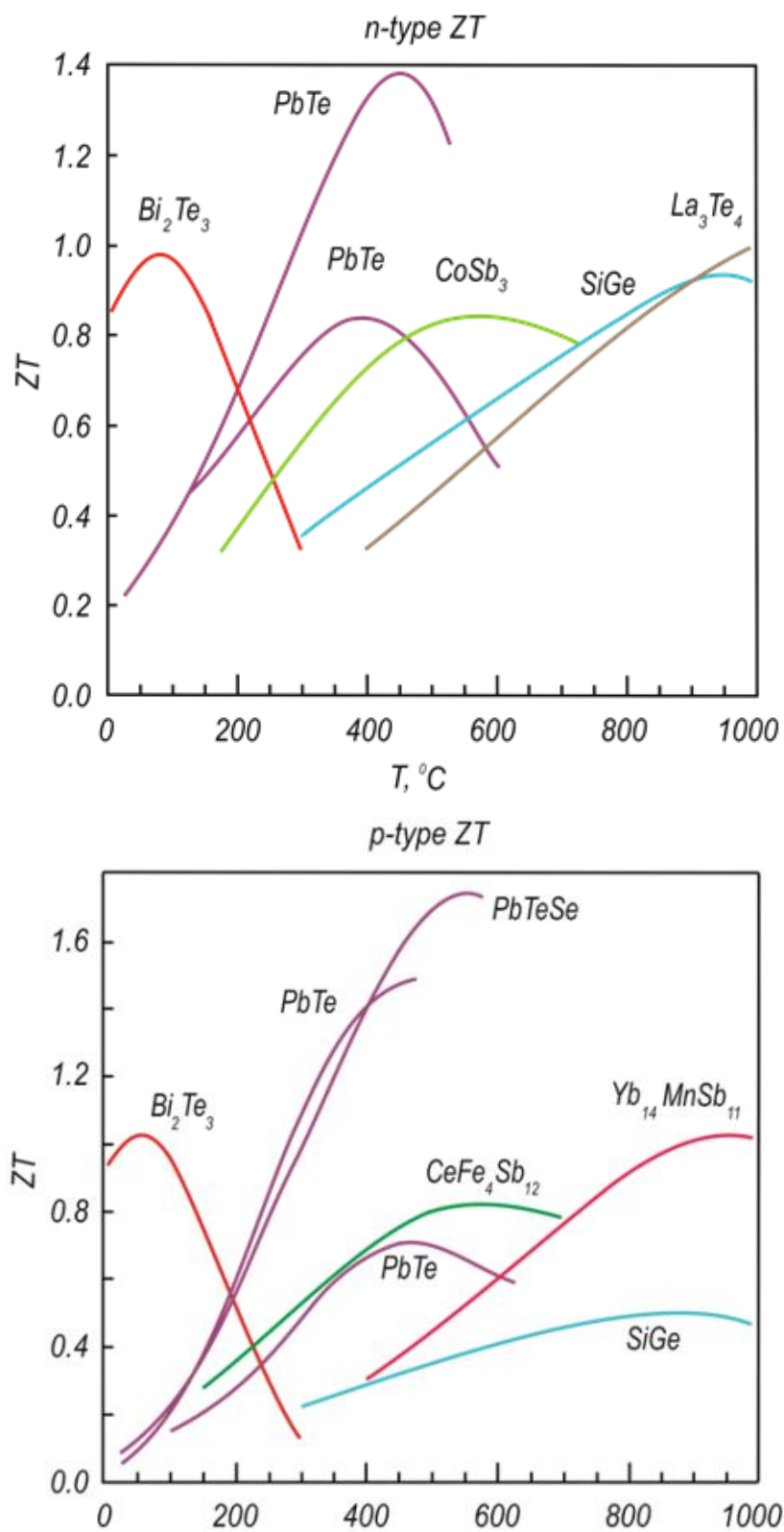


Рисунок 19. Термоэлектрическая добротность (ZT) п- и р- типов термоэлектрических материалов [78]

Халькогениды свинца традиционно являются базовыми материалами для ИК-оптоэлектроники. Описание выше названных типов оптоэлектронных приборов для генерации, регистрации и преобразования излучения ИК-диапазона на основе тонких пленок и квантовых ям солей свинца подробно рассмотрены в работах [88-91].

Традиционно твердые растворы на основе халькогенидов свинца рассматривались как перспективные материалы для фотоприемников и лазеров инфракрасного диапазона [92]. Методы роста тонких пленок халькогенидов свинца описаны в монографии [93], технологические приемы формирования нанокристаллических пленок методами химического, электрохимического и вакуумного осаждения на неориентированные и охлаждаемые подложки достаточно известны [94,95]. Формирование пористых халькогенидов свинца является важной задачей для технологии полупроводникового материаловедения, т.к. применение пористых сред дает положительный эффект в термоэлектрических системах нового поколения [96], физическая основа которого связана с возможностью уменьшения коэффициента теплопроводности материала при порообразовании.

В [97] процессы порообразования сопровождали электрохимический синтез PbTe на золотой подложке. В работе Мартина [98] наблюдалось наличие пор в теллуриде свинца после плазменной обработки нанокристаллов, полученных предварительно из жидкого раствора. В [99] поры сопровождали процесс формирования материала $\text{PbTe}(\text{V})$. Однако во всех перечисленных работах стоит отметить невозможность управления величиной пористости в широких пределах, сложность контролируемой вариации получаемой структуры, отсутствие механизмов изменения морфологии пор и т.д. Порообразование в данных методах отмечается, скорее, побочным отрицательным явлением, нежели надежным инструментом создания упорядоченной пористой структуры.

В работе группы Хохлова Д.Р. [100] описывается анодная электрохимическая модификация материалов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Здесь рассматривался вопрос

об изменении оптических свойств PbTe после операции анодного травления, осуществляемого на пластинах монокристаллического PbTe (111). На основании полученных результатов авторами была выдвинута гипотеза о формировании слоя пористого PbTe.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращивались пленочные структуры PbX/CaF₂/Si (111) [101-103]. Контроль кристаллической структуры эпитаксиальных пленок проводился в процессе роста с помощью метода отражательной дифракции электронов высокой энергии. Для решения проблемы большого рассогласования постоянных решеток халькогенидов свинца и кремния применялся успешно зарекомендовавший себя подход использования буферных слоев CaF₂ [101].

В диссертации А.А. Добровольского [104] показано, что фактором, ограничивающим возможности применения тонкопленочных систем на основе теллурида свинца является высокая концентрация электрически активных собственных дефектов, обусловленных отклонением состава от стехиометрии [3]. Эту проблему удастся преодолеть путем легирования, причем легирование узкощелевых полупроводников на основе теллурида свинца некоторыми элементами III группы приводит к качественному изменению свойств исходного материала. При легировании указанных материалов индием наблюдается эффект стабилизации положения уровня Ферми, а также долговременные процессы релаксации электронных распределений при выведении системы из состояния равновесия с помощью внешних воздействий [105]. К таким процессам относится явление задержанной фотопроводимости при низких температурах [106-109].

Так, в работе [110] подробно исследована фотопроводимость теллурида свинца, легированного индием. Отмечается, что нанокристаллические пленки PbTe(In), полученные на охлаждаемых подложках, имеют столбчатую структуру и обладают дырочной проводимостью [111]. Пленки, осажденные на охлажденной подложке, имели размер зерна ~ 60 нм, которые назывались

нанокристаллическими, а пленки, осажденные на нагретую подложку, имели размер зерна ~ 300 нм, называемые поликристаллическими.

В работе [112] подробно исследовались оптические свойства пленок халькогенидов свинца с целью дальнейшего их применения в технологии изготовления электронных устройств, т.к. узкозонные полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ являются базовыми термоэлектрическими материалами в области температур 300–950 К, перспективными материалами в полупроводниковой оптоэлектронике для создания инжекционных лазеров и фотоприемников, которые функционируют в инфракрасном диапазоне длин волн, а также незаменимыми модельными объектами для научных исследований [113]. Твердые растворы на основе халькогенидов свинца особо высокой степени чистоты (не ниже 99,9999 % основного компонента) были синтезированы в кварцевых ампулах с остаточным давлением 10^{-4} – 10^{-3} Па [114]. Пленки были получены методом термического напыления. Авторы отмечают, что полученные пленки и твердые растворы на их основе на подложке p-Si(100) могут эффективно применяться в технологии изготовления электронных устройств (антиотражающие покрытия в диапазоне 400–750 нм; просветляющие покрытия в инфракрасной области спектра), а также с помощью легирования можно изменять пропускание и отражательную способность материала.

Выводы по главе 1

1) Из анализа электрофизических свойств и методов получения сплавов на основе PbTe следует, что данный полупроводниковый материал по многим параметрам отличается от других соединений, что приводит к расширению спектров его применения. В природе он встречается в виде минерала алтаита, но для практических целей используется в основном синтезированный материал.

2) В отличие от PbS и PbSe, PbTe имеет более сложную зонную диаграмму, что в первую очередь значительно влияет на значения электрофизических параметров. Т.к. в интервале температур 4,2 – 300 K энергетический зазор соответствует энергии квантов ИК-излучения и PbTe является прямозонным полупроводником, то он представляет собой основной рабочий материал для создания фотоприемников и излучателей ИК-диапазона на длине волны 2 - 6 мкм.

3) Особенности фазовой диаграммы состояния PbTe значительно затрудняют процесс получения соединений, близких по составу к стехиометрии. Также существующие к настоящему времени методы кристаллизации из расплава не могут обеспечивать постоянство состава жидкой фазы. Это приводит к получению кристаллов, характеризующихся неоднородностью свойств, заметным отклонением от стехиометрии.

4) Таким образом, из приведенного анализа следует, что методика получения сплавов на основе PbTe является не совершенным, а также слабо изучены электрофизические свойства многокомпонентных сплавов на основе PbTe, имеющих большое научное и практическое значения.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе исследуются особенности фазовой диаграммы состояния соединения PbTe и системы PbTe-CdSe, которые учитываются при интерпретации фазообразования, политерм электрофизических и теплофизических свойств сплавов. Основными методами исследования образцов являются сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

2.1 Диаграммы состояния исследуемых соединений

Фазовая диаграмма состояния соединения PbTe

Полупроводниковые свойства синтезированных кристаллов в значительной степени определяются особенностями их фазовых диаграмм [1]. При одинаковой чистоте исходных элементов и тип проводимости, и концентрация носителей оказываются, как правило, зависящими от технологии приготовления материалов, так как изменение технологического режима приводит в соответствии с фазовой диаграммой системы, к изменению соотношения основных компонентов.

Так как для халькогенидов свинца один из компонентов обладает высокой упругостью пара (Te, Se, S), то фазовая диаграмма состояния конструируется в трех координатах P – T – x (давление – температура – состав), т.е. каждой фазе заданного состава сопоставляется определенная область температур и давлений паров легколетучего компонента. При фиксировании P или x получаются соответственно T – x - и P – T - диаграммы.

P – T -диаграмма для теллурида свинца представлена на рисунке 20.

Анализ этой диаграммы показывает, что теллурид свинца относится к соединениям, которые могут существовать не только при точном стехиометрическом соотношении компонентов, но и в некоторой заметной

области составов вблизи стехиометрического (до 0,1 ат%). При этом состав, обладающий максимальной температурой плавления, не совпадает со стехиометрическим.

В системе Pb–Te максимальная температура плавления (924°C) сдвинута в сторону составов с избытком Te (50,002 ат.%). Диаграммы состояния такого типа, с отклонением максимальной температуры плавления от стехиометрического состава, характерны для соединений, склонных к образованию дефектов, и часто наблюдаются среди различных халькогенидов (SnTe, GeTe, Sb₂Te₃ и т.д.).

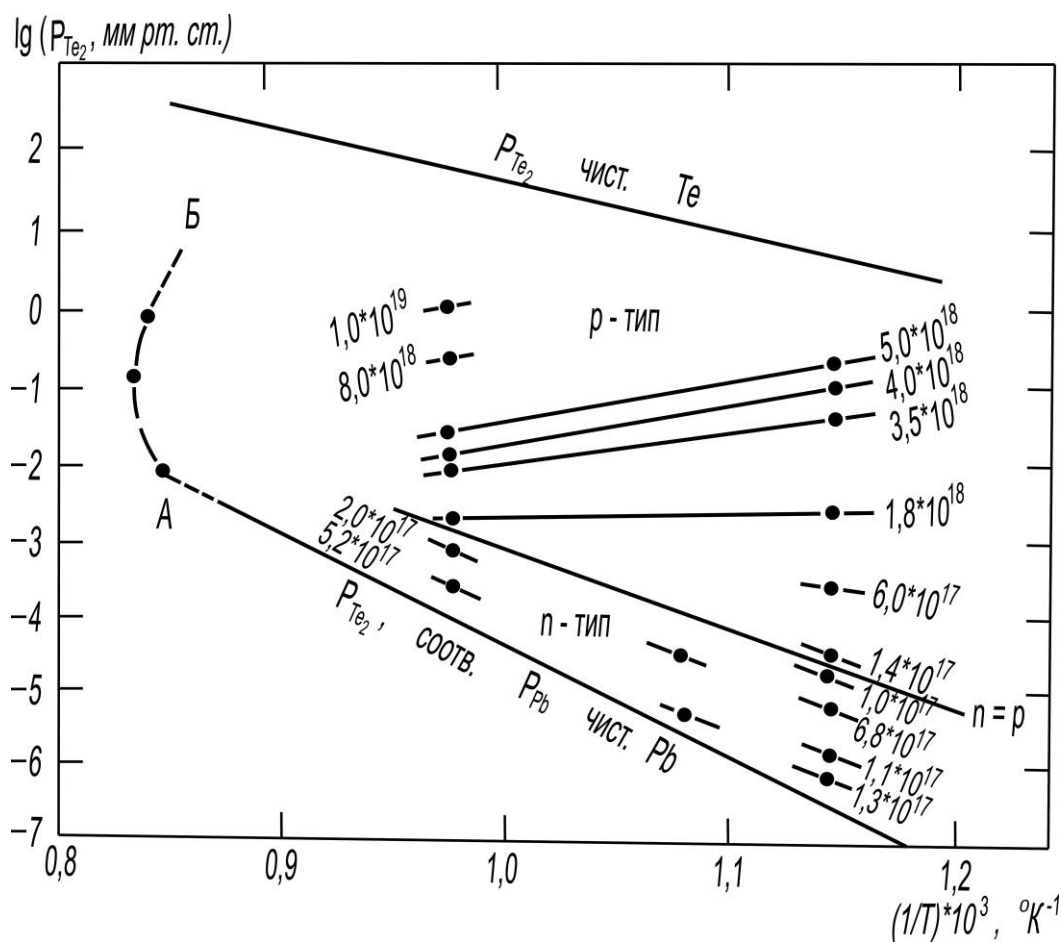


Рисунок 20. P–T-диаграмма для PbTe [1]

Сдвиг максимальной температуры плавления можно связать с различием свободных энергий образования анионных и катионных вакансий, которые практически всегда неодинаковы [1]. Это означает, что отклонение

максимальной температуры плавления от стехиометрии следует рассматривать как правило, а не исключение.

Границы области устойчивости теллурида свинца, определяющие растворимость компонентов, обнаруживают сильную зависимость от температуры. В данном случае максимальная растворимость компонентов по данным Бребрика и Алгайера [1], составляет $3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ изб. ат. Pb и $7,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ изб. ат. Te и наблюдается вблизи температуры 775 °С. При более низких и более высоких температурах растворимость компонентов резко уменьшается.

Изменение свойств и состава кристалла при взаимодействии с газовой фазой отражается проекциями диаграммы состояния на плоскость P – T (рисунок 20). Трехфазная линия AB указывает область составов твердой фазы, которые могут быть получены из расплава, когда все три фазы (твердая, жидкая и газообразная) находятся в равновесии. Кривые, проходящие внутри области, ограниченной линией AB , соответствуют определенным составам твердой фазы, равновесным при заданных значениях температуры и давления паров летучего компонента. Линия $n = p$ относится к кристаллам стехиометрического состава, а ее пересечение с трехфазной кривой AB дает температуру, при которой жидкая фаза находится в равновесии с твердой фазой стехиометрического состава (для PbTe при $T=860 \text{ °C}$).

Как следует из рисунка 20, в области высоких температур все кривые, соответствующие различным составам, приближаются к линии $n=p$, т.е. наблюдается резкая зависимость состава кристалла от парциального давления паров летучего компонента. При уменьшении температуры разница между равновесными давлениями, соответствующими различным составам, увеличивается, и это облегчает получение кристаллов с определенными свойствами путем отжига их при заданных значениях температуры и давления.

На диаграмме состояния системы теллур – свинец, которая представлена на рисунке 21, отмечается одно химическое соединение – PbTe, содержащее 38 вес.% Te. Эвтектика PbTe + Te плавится при 405°С и содержит 78,5 вес.% Te.

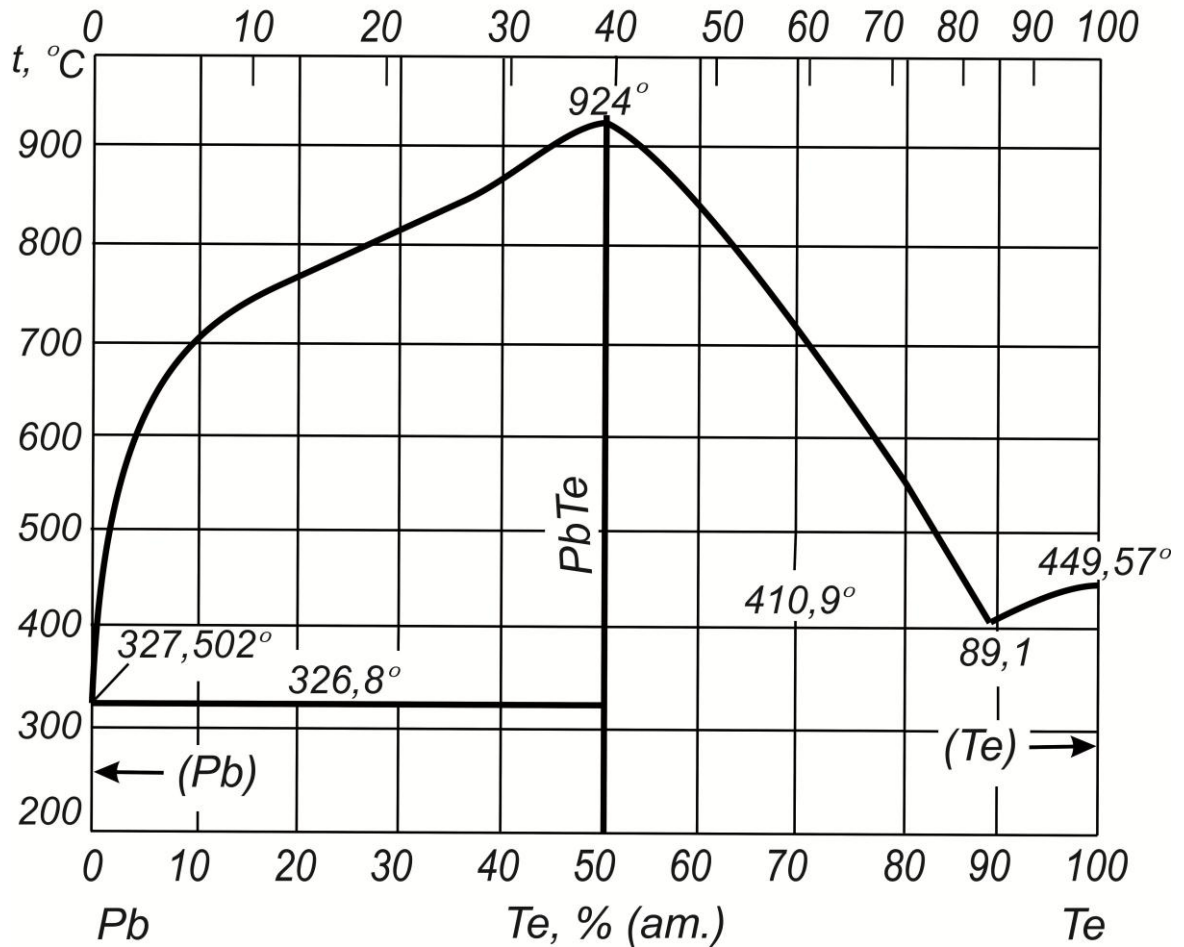


Рисунок 21. Фазовая диаграмма состояния системы теллур-свинец [115]

Температура плавления эвтектики $\text{Pb} + \text{PbTe}$ практически равна температуре плавления свинца (концентрация теллура в эвтектике составляет 0,05 – 0,1 вес.% Te). PbTe , образующийся в результате взаимодействия свинца с теллуром, плавится с открытым максимумом при 924°C и имеет интервал гомогенности, пределы которого изменяются в зависимости от температуры и скорости охлаждения. Теллурид свинца при температурах $500 - 600^\circ\text{C}$ является относительно летучим веществом и в процессе сублимации, и особенно дистилляции в вакууме, заметно испаряется.

Особенности фазовой диаграммы теллурида свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких по составу к стехиометрии. Только в одной точке системы, соответствующей максимальной температуре плавления, жидкая фаза при затвердевании сохраняет свой состав

(«инвариантная точка») и только для этого состава однородные слитки могут быть получены любым методом кристаллизации из расплава. Во всех остальных точках системы, в том числе и в стехиометрической, отличие состава расплава от твердой фазы приводит к постепенному его изменению в слитке при затвердевании.

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. При приготовлении халькогенидов свинца кристаллизация расплава приводит к получению стехиометрического материала только в том случае, если состав расплава имеет определенный избыток одного из компонентов и поддерживается постоянным в течение всего процесса кристаллизации. Так, например, кристаллы PbTe, близкие по свойствам к стехиометрии, получают из расплава, содержащего около 0.4 ат. % избытка атомов свинца [116]. Однако использовать этот способ для получения стехиометрических кристаллов солей свинца затруднительно, т.к. существующие методы кристаллизации из расплава не могут обеспечить постоянство состава жидкой фазы. Это приводит к тому, что кристаллы обычно характеризуются значительной неоднородностью свойств, обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют концентрацию свободных носителей $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ даже при очень высокой чистоте исходных материалов. Для увеличения однородности кристаллов и приближения их состава к стехиометрическому используется термическая обработка слитков при определенных температуре и давлении паров летучего компонента.

Диаграмма состояния системы PbTe-CdSe

В работе [117] подробно исследована фазовая диаграмма состояния системы PbTe-CdSe (рисунок 22), которая имеет важное принципиальное и прикладное значение, т.к. с одной стороны, исходные соединения являются веществами с различной кристаллической структурой, а с другой – они находят широкое практическое применение при изготовлении термоэлектрических, фотоэлектрических и других полупроводниковых приборов.

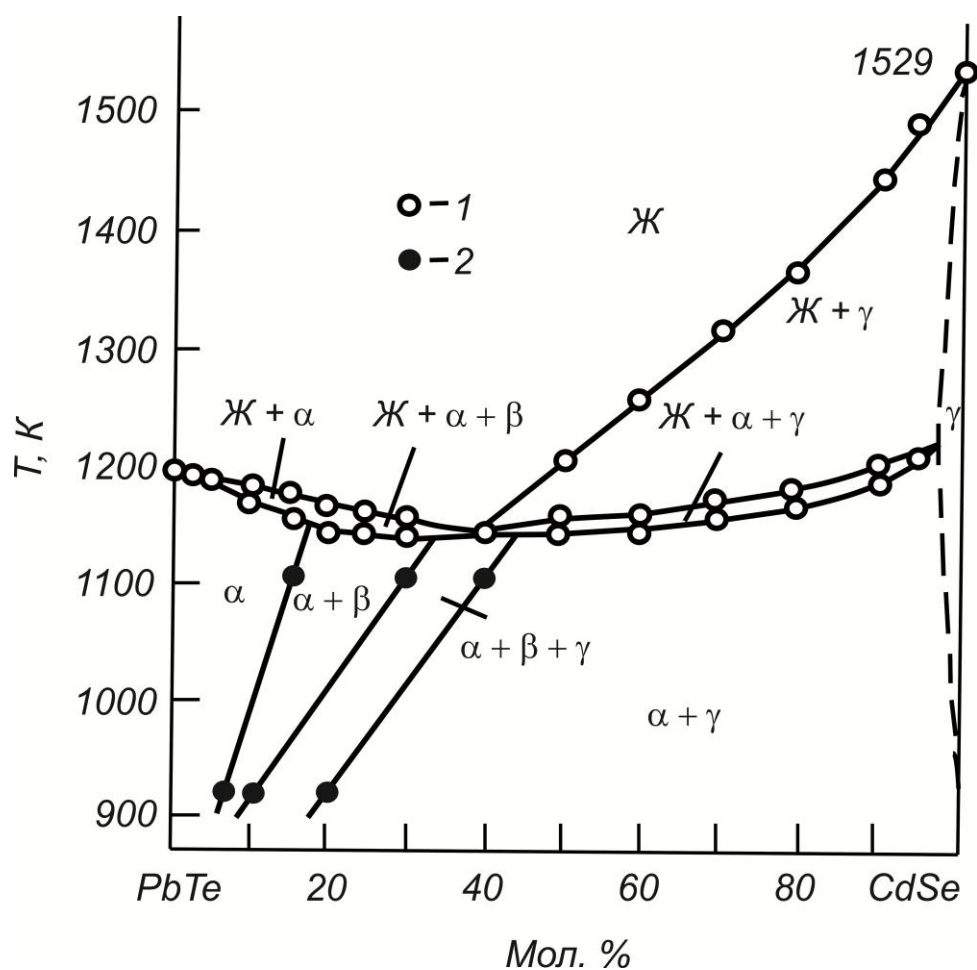


Рисунок 22. Диаграмма состояния системы PbTe-CdSe (1 – термический анализ; 2 – рентгенофазовый анализ и микротвердость; α , β и γ – фазы со структурой поваренной соли, сфалерита и вюртцита соответственно) [117]

Исследованные образцы готовили сплавлением элементов полупроводниковой степени чистоты в вакуумированных до 10^{-2} Па графитизированных кварцевых ампулах высокочастотным нагреванием в

течение 5 мин с выдержкой при 1470 К, 1 ч и последующей закалкой слитка на воздухе.

Синтезировали сплавы с содержанием селенида кадмия: 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 95 мол.%. Образцы отжигали при 920 К, 14 сут (ТО 1) и при 1100 К, 5 сут (ТО 2) с последующей закалкой в ледяную воду.

Показано, что растворимость селенида кадмия в теллуриде свинца максимальна при $(1140 \pm 5) \text{ К}$ и составляет порядка 16 мол.%. Со стороны селенида кадмия твердые растворы при этой температуре имеют протяженность не более 1 мол.% PbTe . Диаграмма состояния содержит изотермический участок, соответствующий реакции четырехфазного равновесия. Тройная эвтектическая реакция первого рода происходит при $(1140 \pm 5) \text{ К}$ вблизи $x = 0,38$.

2.2 Методика получения исследованных материалов

В процессе синтеза исследуемых образцов учитывались приведенные выше замечания, так как отклонение состава твердой фазы от стехиометрии приводит к образованию структурных и антиструктурных дефектов различного типа [118]. Образующиеся собственные дефекты, в основном вакансии, являются электроактивными. Вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а вакансии в подрешетке теллура – донорами. Как показывают расчеты, вакансии свинца (избыток атома халькогена) образует две дырки, а вакансии халькогена (избыток атома свинца) – два электрона [119]. По другим сведениям, каждый избыток атома Pb создает в зоне проводимости один свободный электрон, каждый избыток атома Te – одну дырку в валентной зоне [118]. Равновесная концентрация вакансии (донора) в подрешетке свинца обычно составляет $\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [120]. С применением специальных технологических методов удастся снизить концентрацию носителей заряда до $\sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Так, в работе [121] методами моделирования определены зависимости суммарной площади межфазной поверхности от размеров зерен и концентрации частиц примеси. Показано, что свойства межфазной границы будут оказывать существенное влияние на физические, в частности, электрофизические и теплофизические, свойства материалов, что оказывается существенным с точки зрения разработки материалов для термоэлектродгенераторов. Также в работе [122] на основе теории Максвелла для обобщенной проводимости изотропной среды [123] с включениями частиц получены зависимости удельной электропроводности, удельной теплопроводности и термоэлектрической добротности (ZT) полупроводникового термоэлектрического материала теллурида свинца от температуры и концентрации включений углеродных наночастиц. Расчетным путем показано: зависимости удельной электропроводности от концентрации включений и от температуры имеют монотонный характер, а для удельной теплопроводности зависимость от температуры также монотонна. Однако зависимость от концентрации включений имеет более сложный характер и при высоких температурах проходит через минимум. С повышением температуры до приблизительно 500 К термоэлектрическая добротность возрастает. При дальнейшем повышении температуры термоэлектрическая добротность уменьшается. При этом для всей рассмотренной области температур зависимость термоэлектрической добротности от концентрации включений имеет монотонный характер.

Технологические особенности синтеза халькогенидов свинца определяются следующими обстоятельствами [1]:

- 1) высокой летучестью одной из компонент соединения (серы, селена, теллура);
- 2) сильной испаряемостью и диссоциацией соединения при температуре плавления;
- 3) влиянием кислорода на свойства материалов и на сам процесс плавления.

Учитывая эти технологические факторы, процесс синтеза теллурида свинца проводился под высокотемпературным флюсом ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, бура) особой чистоты.

Преимущества использования флюса заключается в том, что:

- 1) давление пара буры незначительно в точке плавления теллурида свинца;
- 2) бура имеет меньшую плотность по сравнению с расплавом;
- 3) теллурид свинца не реагирует с бурой и не растворяется в нем.

При температуре плавления теллурида свинца бура представляет собой прозрачное стеклообразное покрытие на поверхности расплава, которое не мешает визуальному наблюдению за выращиванием. Бура успешно применяется в интервале температур 800 – 1150 °С. Над слоем жидкого флюса создается давление инертного газа, что помогает предотвратить испарение материала в процессе синтеза.

Для поликристаллов соединения PbTe обычно характерно недостаточное механическое совершенство слитков (пористость, микротрещины) и заметная неоднородность состава. Следовательно, благодаря ультразвуковому перемешиванию удастся улучшить качество слитков. Действие ультразвука на процесс кристаллизации проявляется в увеличении числа и скорости образования зародышевых центров. Это приводит к получению мелкокристаллических гомогенных слитков с хорошими механическими свойствами.

Для проведения процесса синтеза была собрана экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рисунке 23.

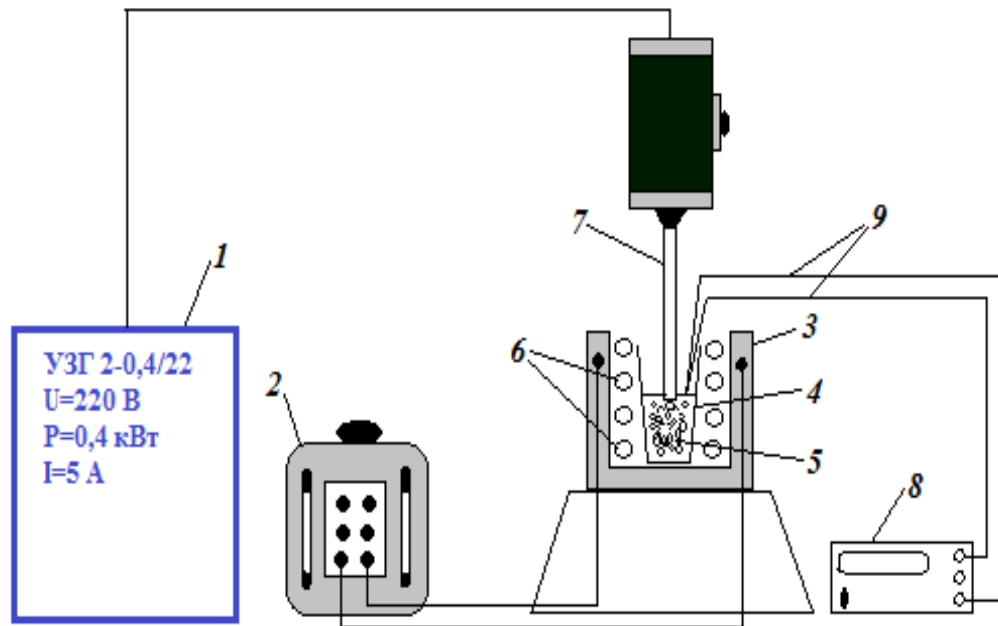


Рисунок 23. Блок-схема экспериментальной установки: **1** – ультразвуковой генератор; **2** – источник питания; **3** – корпус нагревателя (керамика); **4** – алундовый тигель; **5** – расплав; **6** – спираль нихромовая; **7** – волновод (кварцевый стержень); **8** – измеритель температуры (вольтметр В7–40/5); **9** – термопара



Рисунок 24. Внешний вид экспериментальной установки

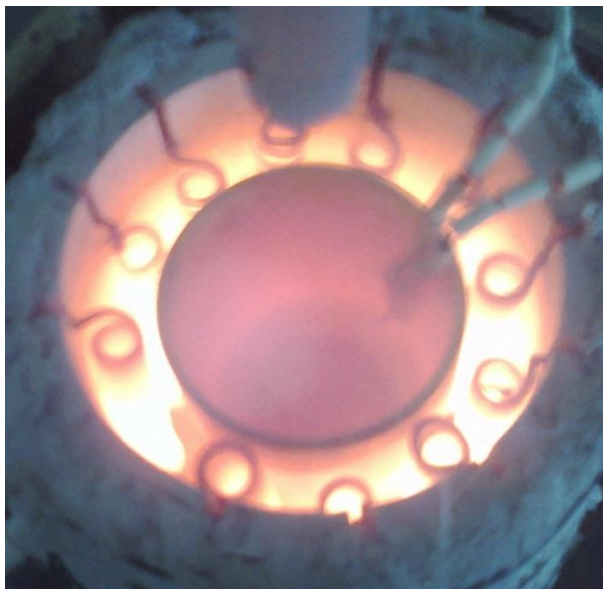


Рисунок 25. Нагревательный элемент и алундовый тигель с расплавом

Для проведения исследования были изготовлены образцы теллурида свинца, теллурида свинца с добавками CdSe (0.5 мол%, 1 мол%, 2 мол%, 3 мол%, 5 мол%, 7 мол%, 10 мол%). В качестве исходных компонентов использовались 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.

Процесс сплавления компонентов шихты проводился в алундовом тигле, установленном внутри нагревательного элемента, имеющий нихромовый экран для предотвращения излучения тепла [124-127]. Сначала тигель нагревался до температуры 1080 К. В нагретый тигель засыпается бура и при температуре 1150 К расплавляется до однородной прозрачного вида жидкой фазы. Затем в тигель загружаются свинец и теллур в виде маленьких кусков размером 1–3 мм в определенных соотношениях, обеспечивающих требуемый состав сплава. Температура, при которой проводился процесс синтеза, составляла 1200 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 24 кГц и мощностью 600 Вт в течение 30 минут. Для повышения однородности получаемого образца расплав выдерживался в течение 20 минут при температуре порядка 1230 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 150 град./мин до температуры

870 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 10 часов до проведения исследований.

Полученные таким образом образцы исследованы на электронном микроскопе, РФЭС и рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.

Исследование температурной зависимости коэффициента термоЭДС проводилось стандартным дифференциальным методом в диапазоне температур от комнатной до 750 К.

Исследование температурной зависимости удельной электропроводности проводилось четырехзондовым методом в том же температурном интервале.

2.3 Методика проведения электронно-микроскопического анализа

Электронно-микроскопический анализ образцов проводился на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета, внешний вид и возможности которого представлены на рисунке 26.

Сканирующий электронный микроскоп оснащен электронной пушкой с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, отображает объекты путем сканирования их узким пучком электронов. Колонна микроскопа формирует пучок электронов и перемещает его по исследуемому образцу, расположенному в камере микроскопа.

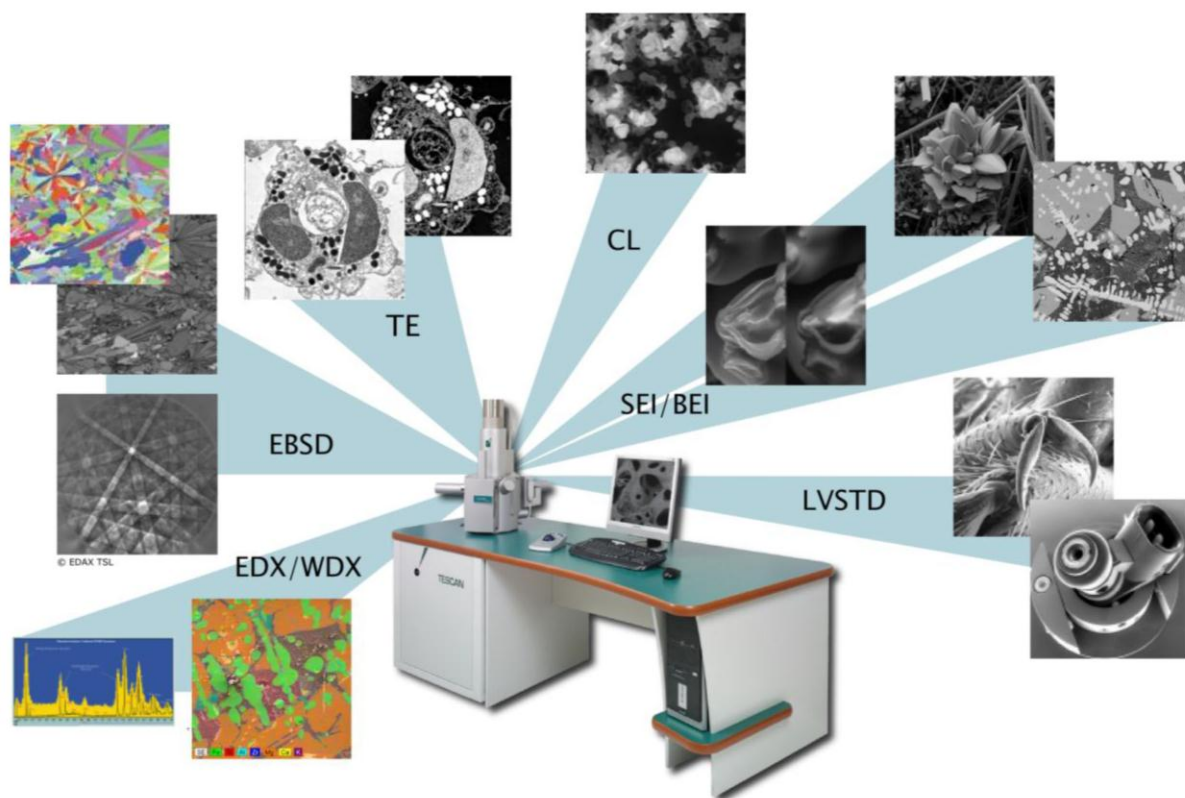


Рисунок 26. Электронный микроскоп Tescan VEGA 3 и его возможности [128]

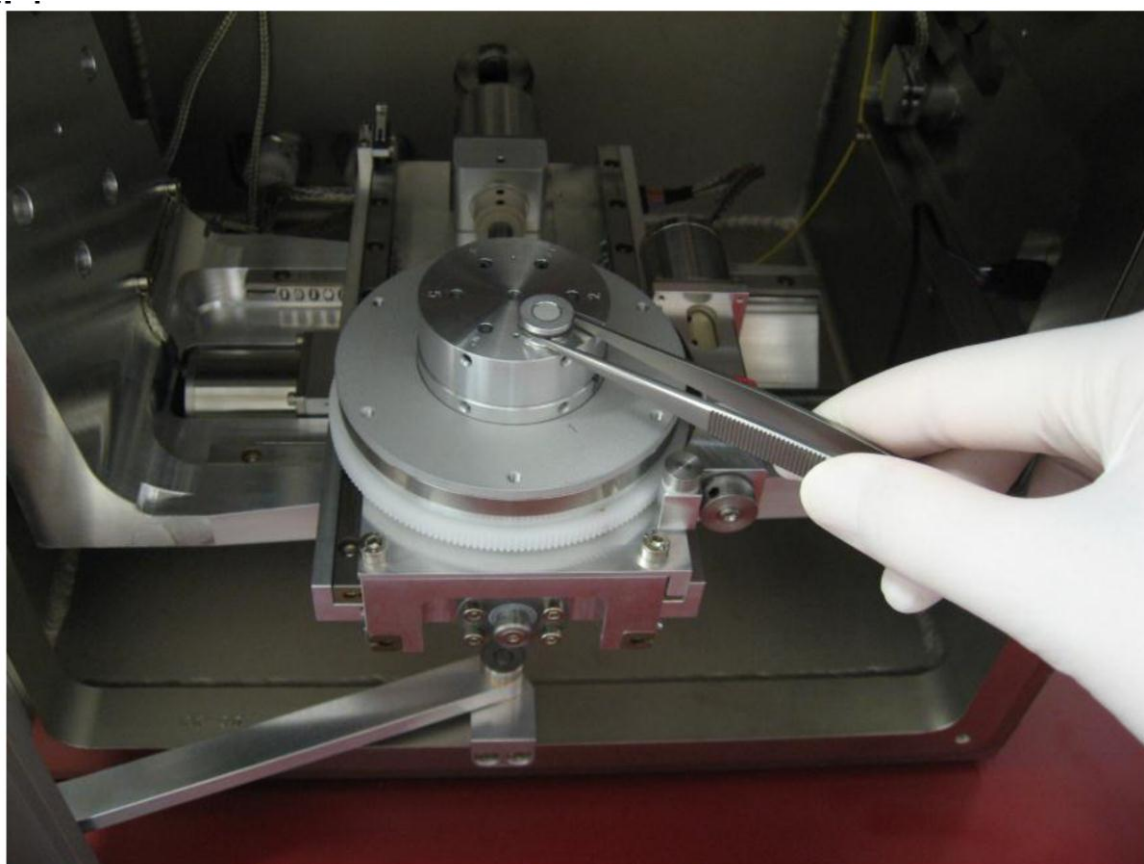


Рисунок 27. Загрузка исследуемых образцов в электронный микроскоп

Качество получаемых изображений в первую очередь определяется параметрами пучка электронов (электронного зонда): размер зонда, апертурный угол и интенсивность пучка.

Камера микроскопа – герметичный, вакуумируемый объем под колонной, куда устанавливаются образцы для исследования (рисунок 27). Образцы размещаются на столике образцов, который позволяет перемещать их в процессе наблюдения.

В режиме высокого вакуума (т.е. стандартный режим работы сканирующего электронного микроскопа) можно изучать только токопроводящие образцы. В случае, если изучаются нетокопроводящие образцы, то их следует изучать путем нанесения проводящего покрытия либо в режиме низкого вакуума. В процессе изучения между токопроводящей частью (или покрытием) исследуемого образца и столиком создается электрический контакт.

Исследования в данной работе проводились в режиме композиционного контраста, т.е. отраженные электроны показывают контраст по составу исследуемого образца.

2.4 Методика проведения спектроскопического анализа

Спектроскопическое исследование образцов проводилось в центре коллективного пользования «Физика поверхности наносистем и технологии наноструктур» Кабардино-Балкарского государственного университета на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) K-Alpha производства фирмы Thermo Fisher Scientific (рисунок 28).



Рисунок 28. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр K-Alpha

Данный прибор представляет собой полностью интегрированную, автоматизированную и высокопроизводительную систему. Установка позволяет идентифицировать в веществе химические элементы, состояния атомов элементов, распределение элементов по поверхности (картирование) и вглубь (профиль распределения). Использование компенсирующей пушки позволяет без ослабления уровня сигнала исследовать диэлектрические и полупроводниковые материалы.

В качестве источника фотонов используется монохроматизированное излучение K α -линии алюминия ($h\nu = 1486,6$ эВ). Вакуум в камере анализатора во время проведения эксперимента составлял $P = 9 \cdot 10^{-9}$ мбар. Измерения проводились при температуре $T = 20$ °С.

2.5 Методика проведения рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета. Принципиальная схема дифрактометра показана на рисунке 29. Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор размещаются на подвижном устройстве, называемом гониометром. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца [129]. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Во время движения детектор непрерывно (при изменении угла) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

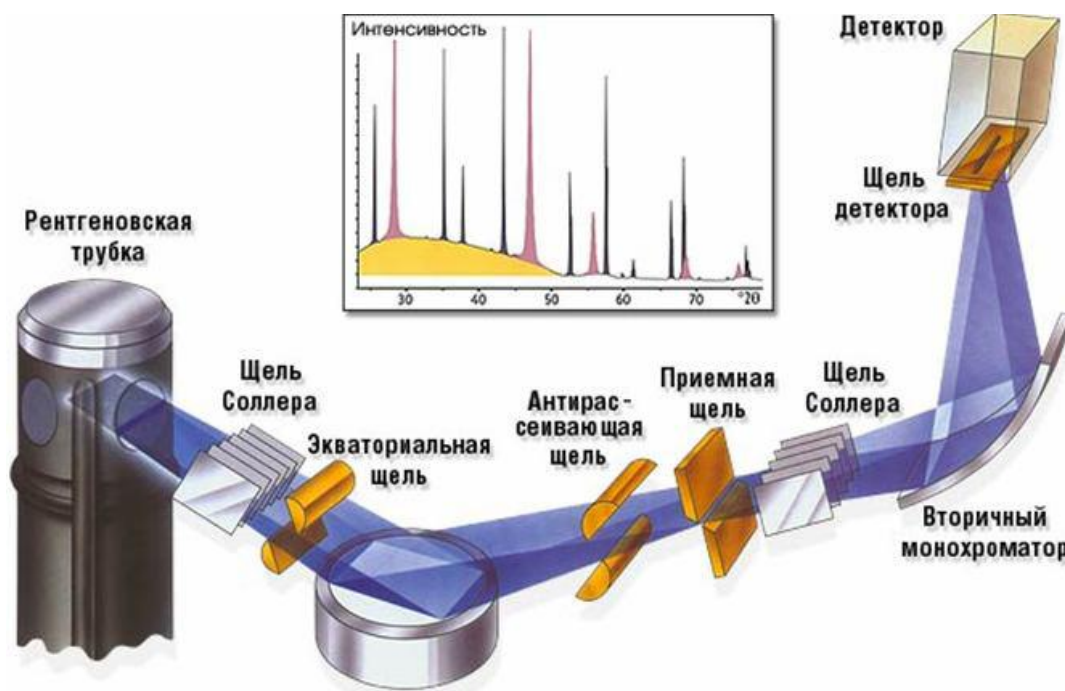


Рисунок 29. Схема рентгеновского дифрактометра [129]

Рентгеновский дифрактометр является компактным рентгеновским дифрактометром общего назначения с вертикальным гониометром, и является системой для проведения широкого спектра анализов в области рентгеновской дифрактометрии. Применение высокоточного вертикального гониометра позволяет проводить анализ различных образцов, таких как порошки, тонкие пленки, трудно растворимые и легкоплавкие образцы. Весь контроль за работой оборудования осуществляется посредством компьютера.

Основными параметрами съемки на дифрактометре являются: вещество анода и фильтра K_{β} - излучения (или используемый монохроматор);

- величина высокого напряжения в киловольтах и ток через трубку в миллиамперах;
- тип счетчика;
- используемая шкала скорости счета импульсов;
- скорость движения счетчика в градусах в минуту и диаграммной ленты в миллиметрах в час;
- интервал между штрихами отметчика в градусах; размеры вертикальных щелей у трубки и счетчика в миллиметрах.

Дифрактометр построен по схеме вертикальной геометрии Брэгга-Брентано и состоит из ультракомпактного гониометра, рентгеновской трубки, высоковольтного генератора, систем формирования рентгеновского пучка и высокоскоростного полупроводникового детектора LYNXEYE. Стандартная рентгеновская трубка работает на 1/6 номинальной мощности, охлаждается встроенным циклом водяного охлаждения, и, поэтому, имеет практически неограниченный срок службы. Дифрактометр оснащен программным обеспечением для съемки DIFFRAC.COMMANDER (Measurement), DIFFRAC.SUITE, программой идентификации фаз DIFFRAC.EVAV 2.0, программой нестандартного количественного фазового и структурного анализа TOPAS и базами порошковых данных ICDD.

Выводы по главе 2

1) Рассмотрены особенности фазовой диаграммы состояния соединения PbTe и системы PbTe-CdSe, которых необходимо учитывать в процессе синтеза исследуемых образцов, а также для интерпретации фазообразования, политемпературных электрофизических и теплофизических свойств сплавов.

2) С учетом технологических особенностей процесса синтеза такие как, высокая летучесть халькогена, сильная испаряемость при температуре плавления, влияние кислорода на свойства сплавов и на сам процесс плавления, разработана оригинальная методика и установка для получения термоэлектрических материалов на основе теллурида свинца, позволяющая синтезировать исследуемые образцы с наименьшими временными затратами без образования кавитации и повышения безопасности в процессе работы.

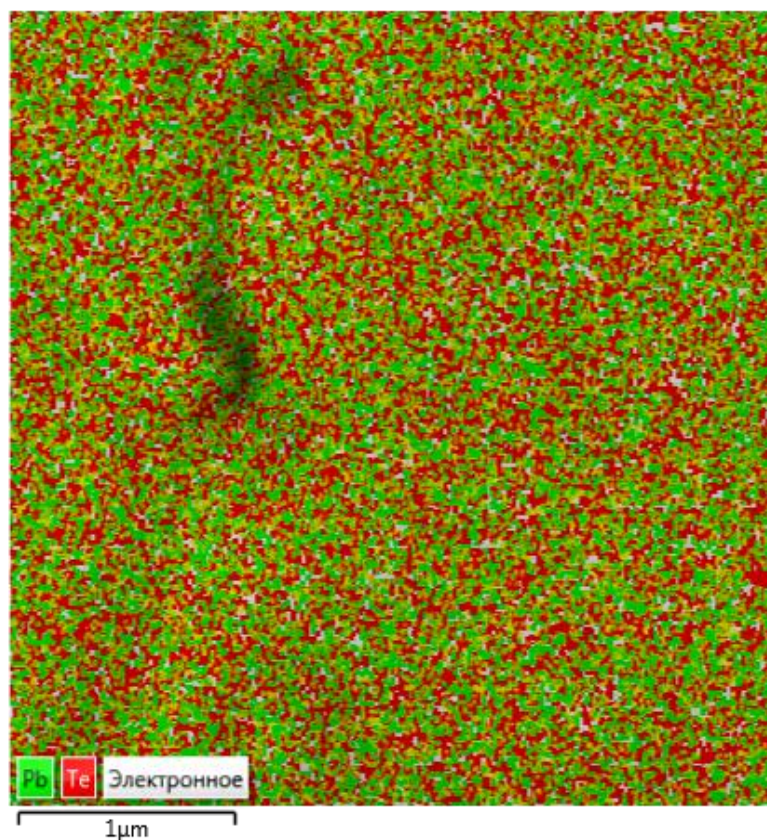
3) Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены анализ структуры полученных образцов, особенности фазообразования и анализ элементного состава образцов с использованием спектров высокого разрешения.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ PbTe-CdSe

В настоящей главе приводятся результаты электронно-микроскопического исследования полупроводниковых соединений, полученных по описанной во II главе методике. Представлены также особенности фазообразования в матрице теллурида свинца при введении различных концентраций примеси селенида кадмия.

3.1 Результаты электронно-микроскопического исследования образцов

На рисунке 30 представлены результаты исследования электронно-микроскопического анализа для исходного нелегированного соединения теллурида свинца, размер участка которого составляет ~ 1 мкм, а на рисунке 31 показан его же суммарный спектр карты.



a

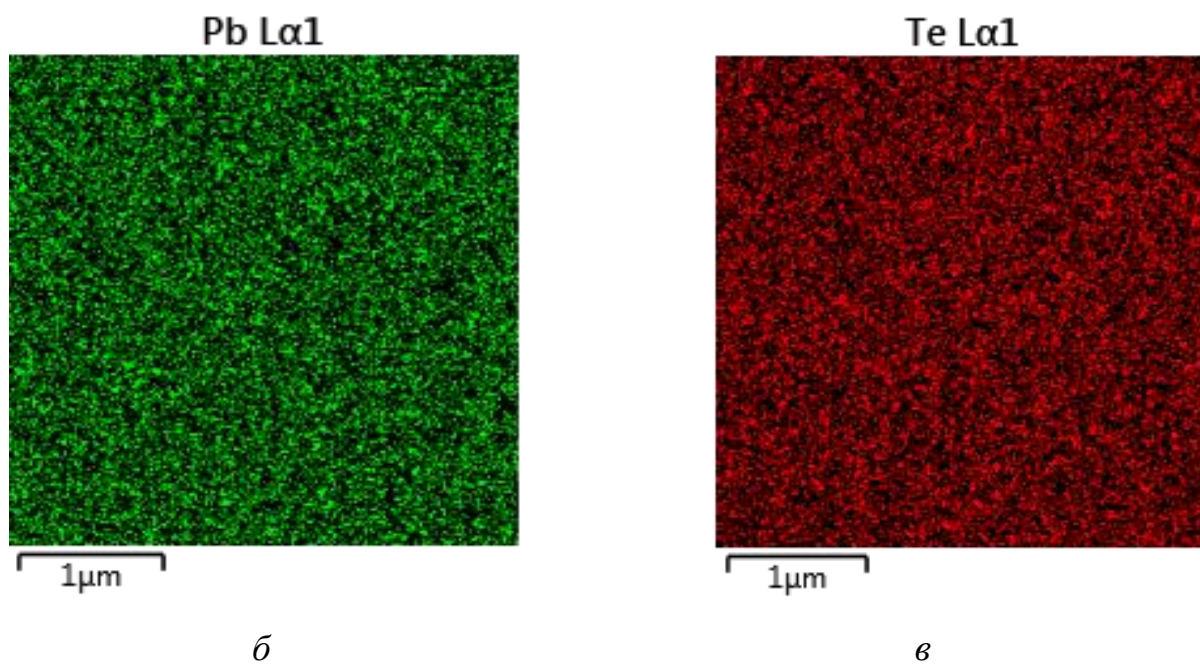


Рисунок 30. Распределение атомов свинца и теллура в соединении PbTe: *а* – все атомы сплава; *б* – атомы свинца; *в* – атомы теллура

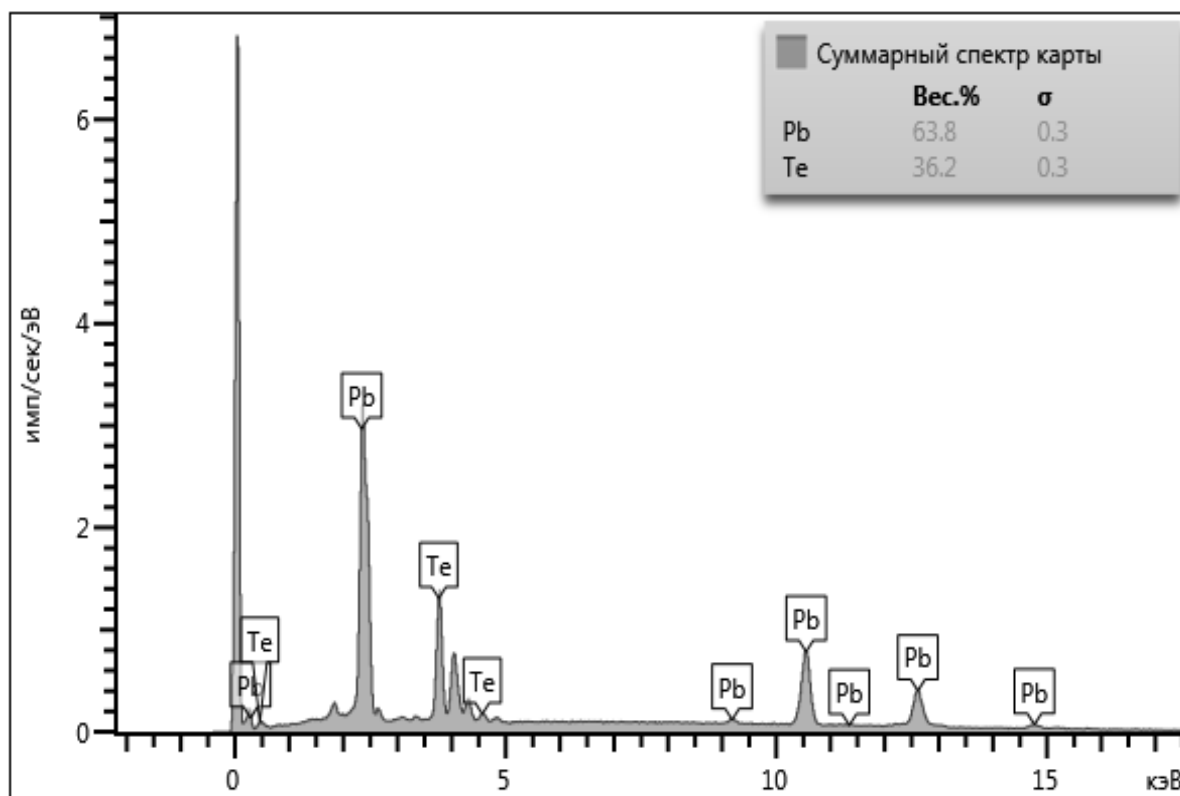
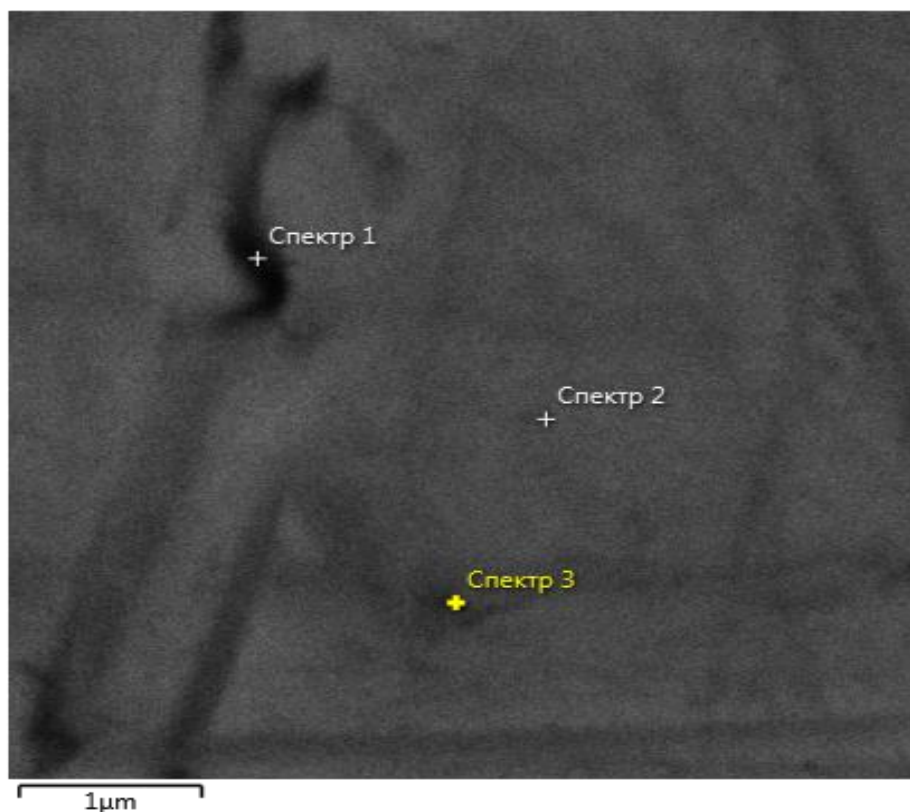
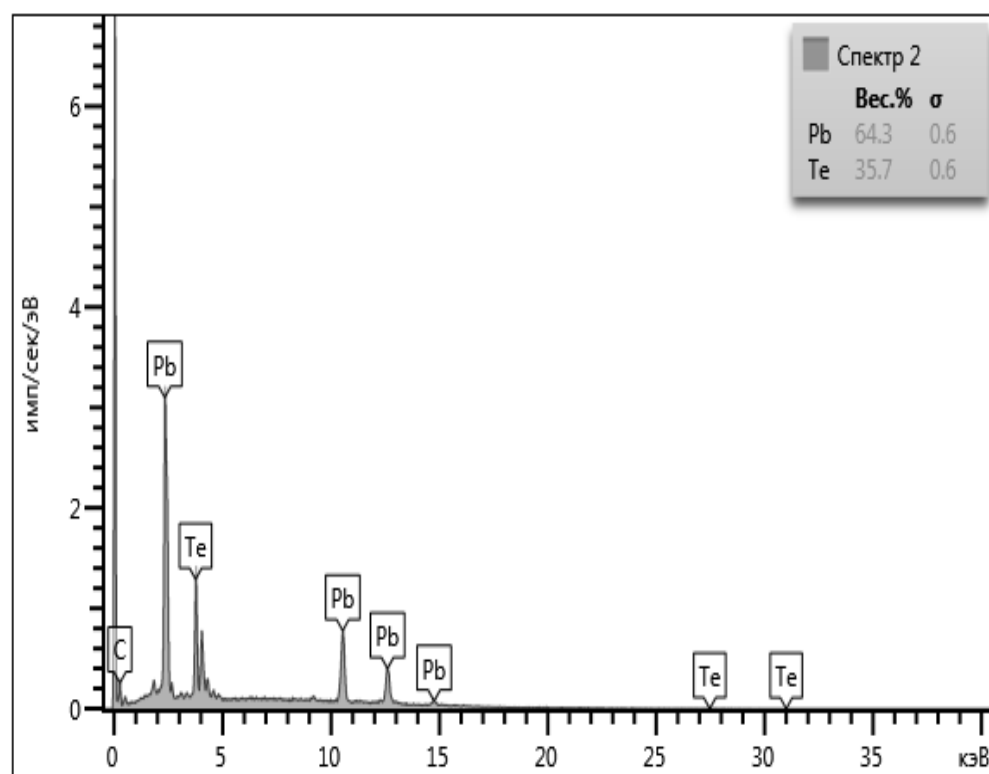
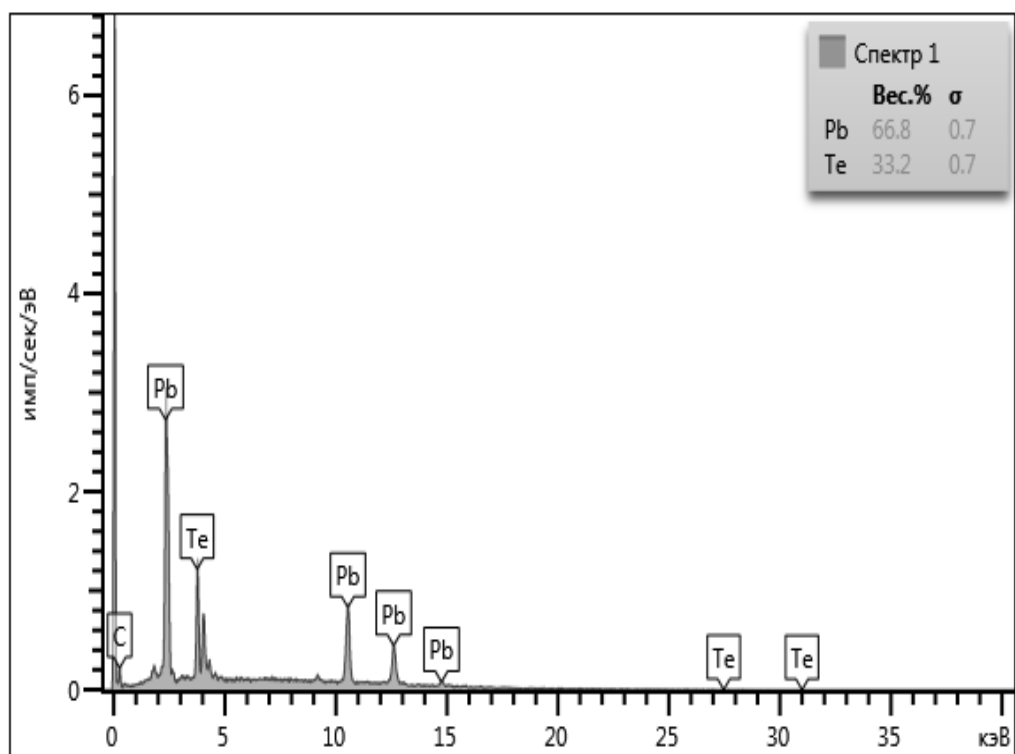


Рисунок 31. Суммарный спектр карты соединения PbTe

Результаты суммарного спектра карты показывают, что в исходном соединении содержание атомов свинца составляет около 63,8 вес.%, а содержание теллура составляет 36,2 вес.%, и они распределены равномерно по площади (рис. 30). Относительная погрешность в каждом случае составила около порядка $\sim 0,3$. Если привести содержание атомов каждого элемента к их атомной массе, то соотношение элементов свинца и теллура в сплаве удовлетворяет условию 1:1, т.е. стехиометрическому составу.

Для более наглядного представления изменения соотношения свинца и теллура в матрице PbTe были исследованы распределения атомов этих элементов по спектрам. Результаты анализа приведены на рисунке 32.





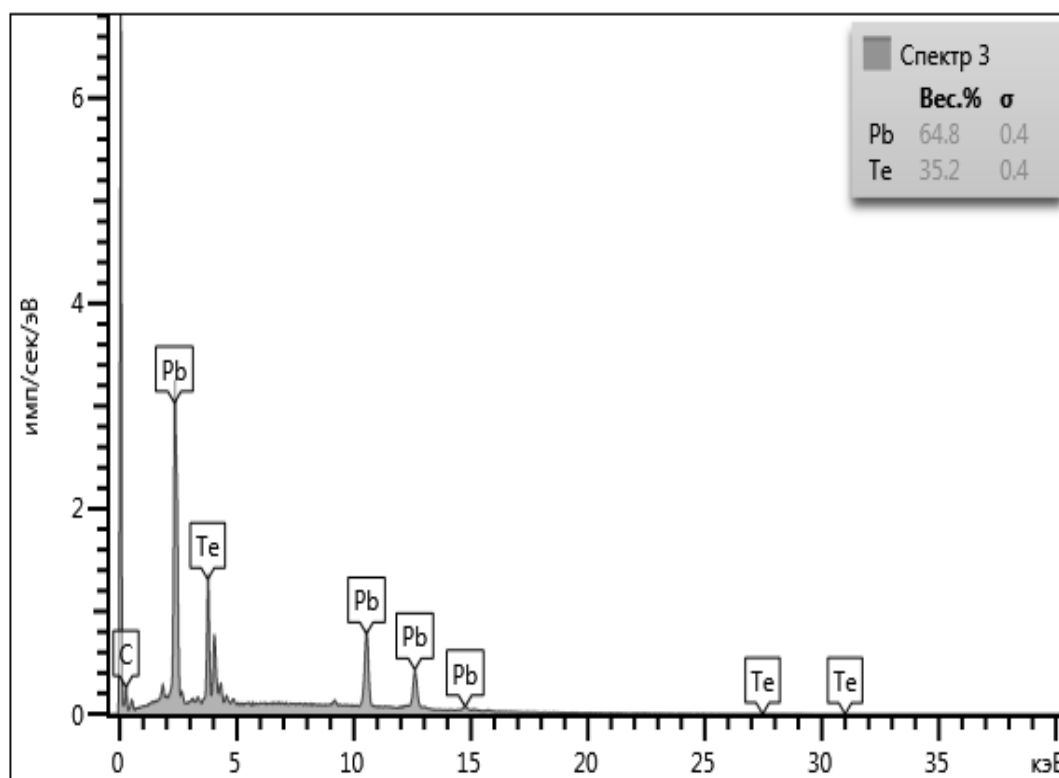


Рисунок 32. Распределение атомов свинца и теллура в сплаве PbTe

Исследования показали, что с изменением спектра соотношение элементов незначительно изменяются. Однако это изменение не влияет на условие соотношения элементов в сплаве, т.е. 1:1. Также необходимо отметить об отсутствии инородных элементов в сплаве.

На рисунке 33 представлены результаты исследования электронно-микроскопического анализа для соединения теллурида свинца, содержащего 0,5 мол% CdSe, размер участка которого составляет ~ 50 мкм, а на рисунке 34 показан его же суммарный спектр карты.

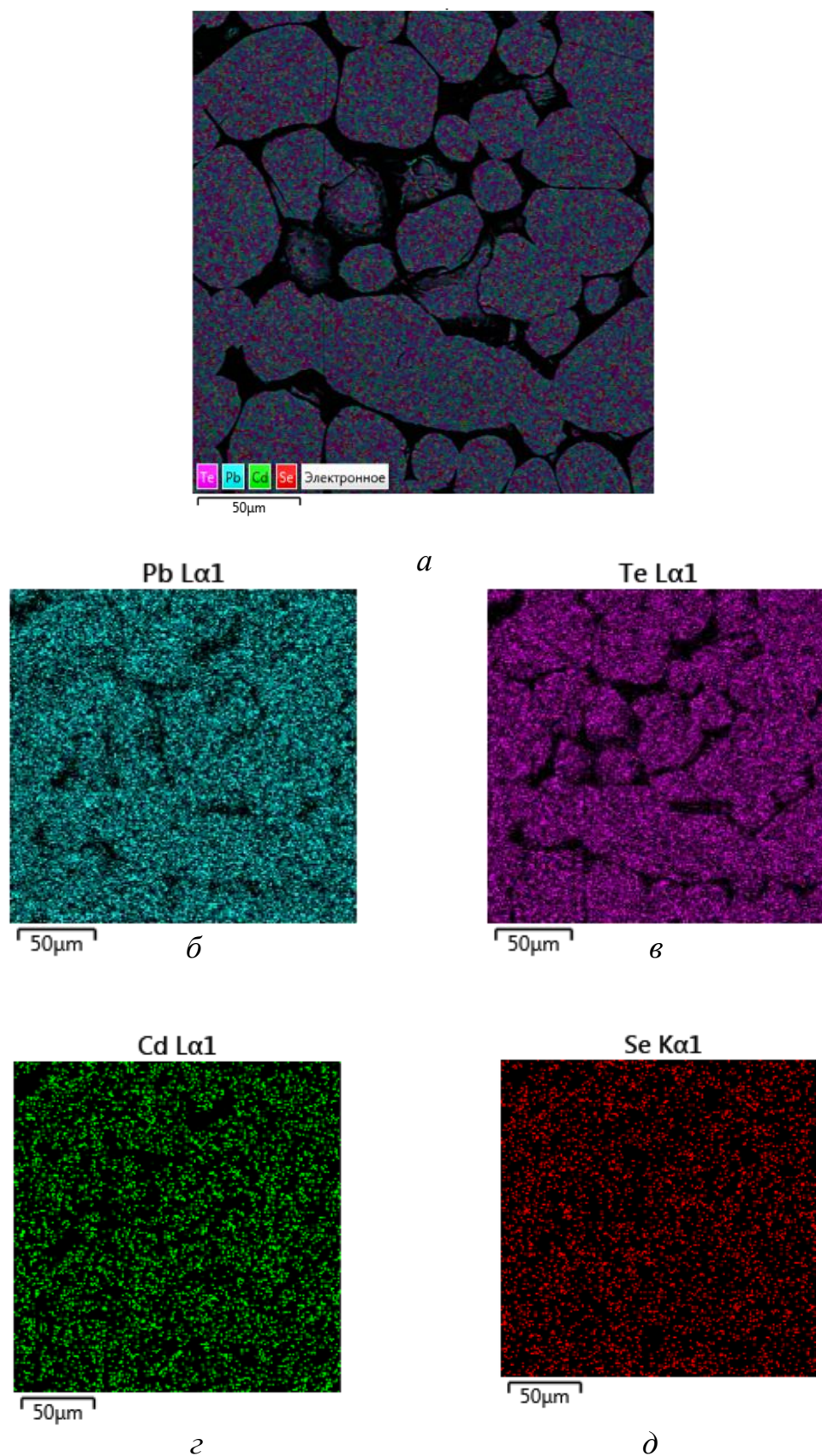


Рисунок 33. Распределение атомов в матрице PbTe, содержащая 0,5 мол% CdSe:
a – все атомы сплава; *б* – атомы свинца; *в* – атомы теллура; *г* – атомы кадмия; *д*
 – атомы селена

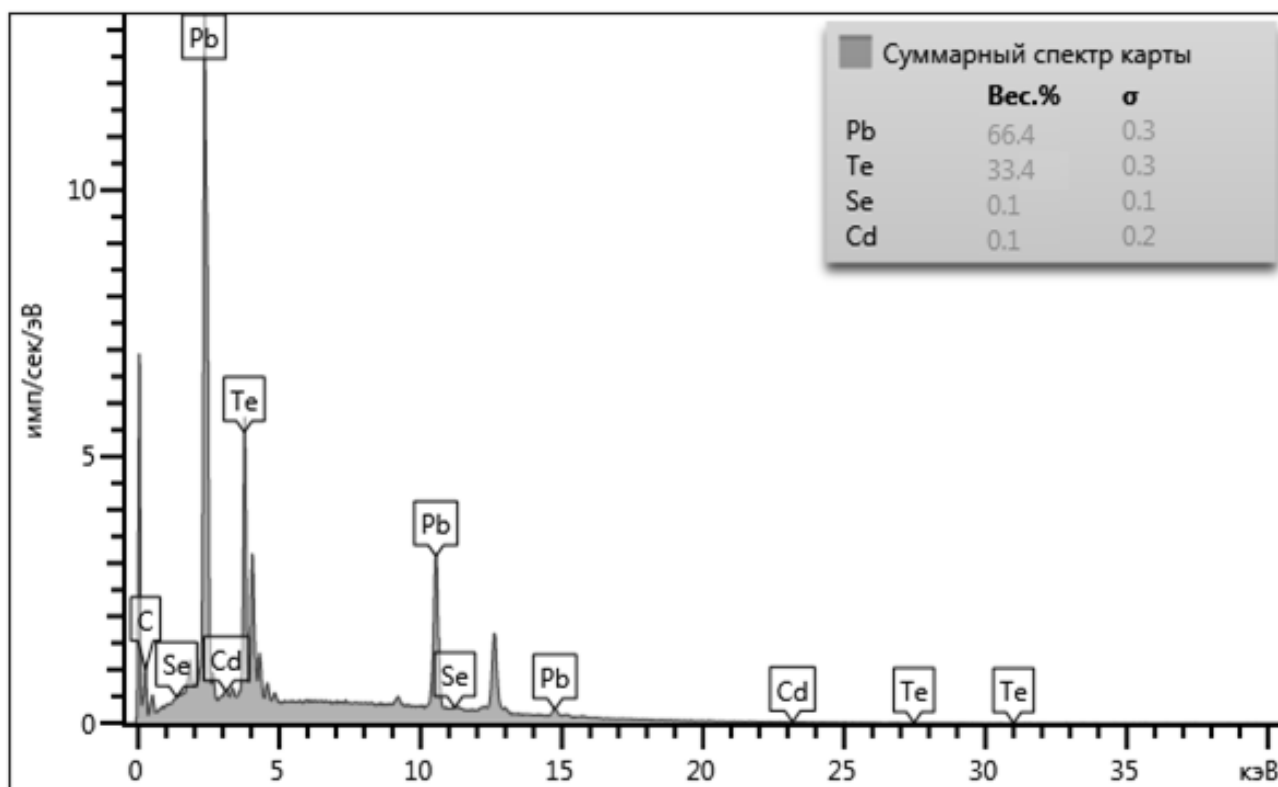


Рисунок 34. Суммарный спектр карты соединения PbTe, содержащего 0,5 мол% CdSe

Как следует из рисунка, содержание атомов свинца в сплаве составляет около 66,4 вес.% с погрешностью $\sim 0,3$. Содержание атомов теллура составляет 33,3 вес.% того же значения погрешности. Доля примесных атомов селена и кадмия в данном сплаве составляет практически одинаковы и составляют около 0,1 вес.%.

На рисунке 35 представлены результаты исследования электронно-микроскопического анализа для соединения теллурида свинца, содержащего 3 мол% CdSe, размер участка которого составляет ~ 50 мкм, а на рисунке 36 показан его же суммарный спектр карты.

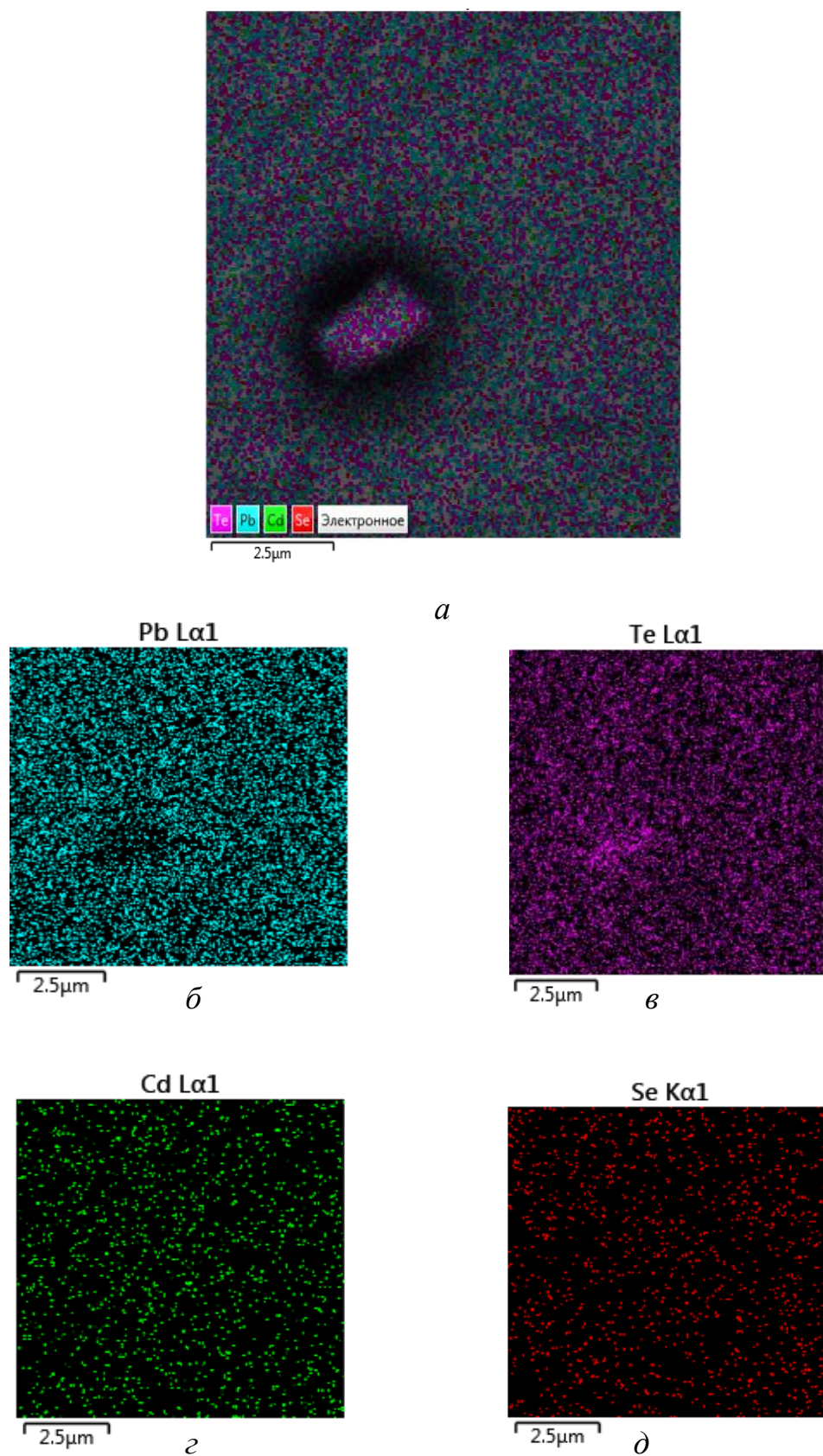


Рисунок 35. Распределение атомов в матрице PbTe, содержащая 3 мол% CdSe: *a* – все атомы сплава; *б* – атомы свинца; *в* – атомы теллура; *г* – атомы кадмия; *д* – атомы селена

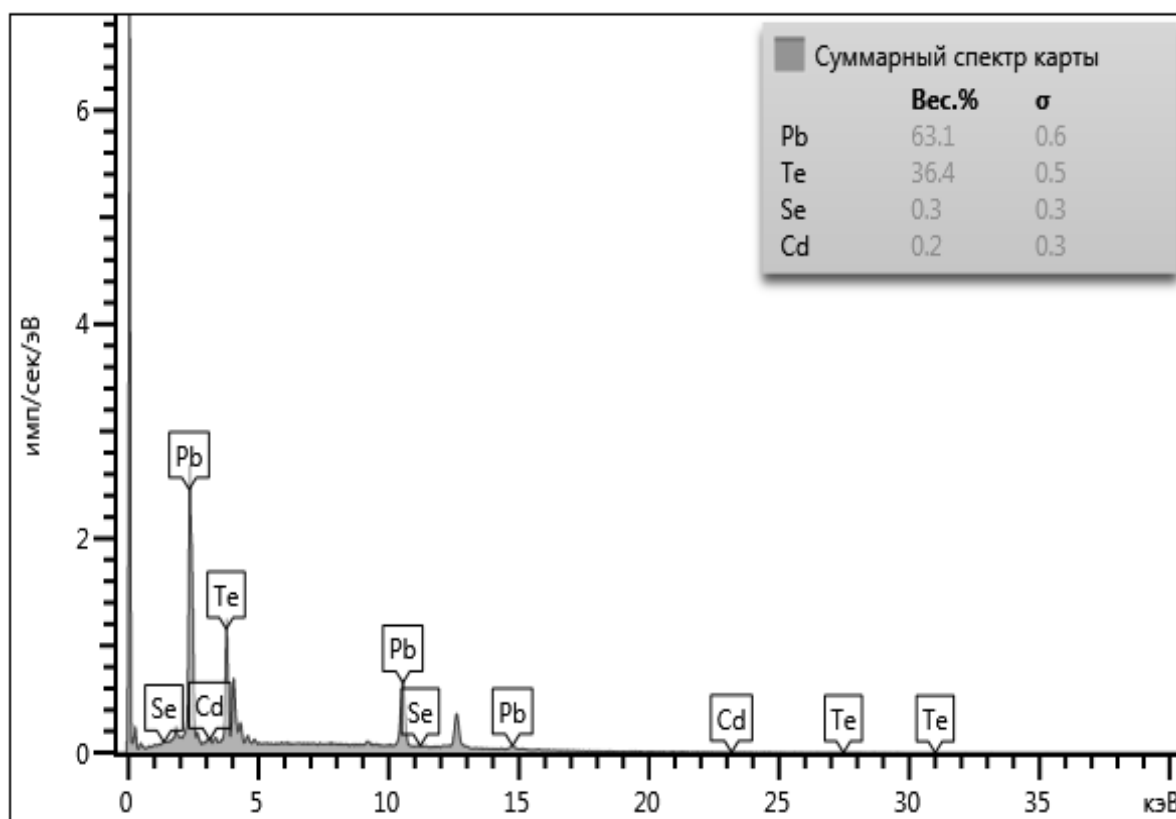


Рисунок 36. Суммарный спектр карты соединения PbTe, содержащего 3 мол% CdSe

Как показали исследования на сканирующем электронном микроскопе, для данного образца обнаружено небольшое включение (рисунок 35a). Предполагается, что это включение новой фазы. Состав этой фазы значительно отличается от основной матрицы. Результаты исследования также показали, что образующие фазы имеют размеры зерен от 90 нм до 2 мкм.

3.2 Особенности химического состояния и элементного состава материалов

На рисунке 37 представлен обзорный РФЭ спектр полупроводникового соединения теллурида свинца, в матрице которого содержится 3 мол% CdSe.

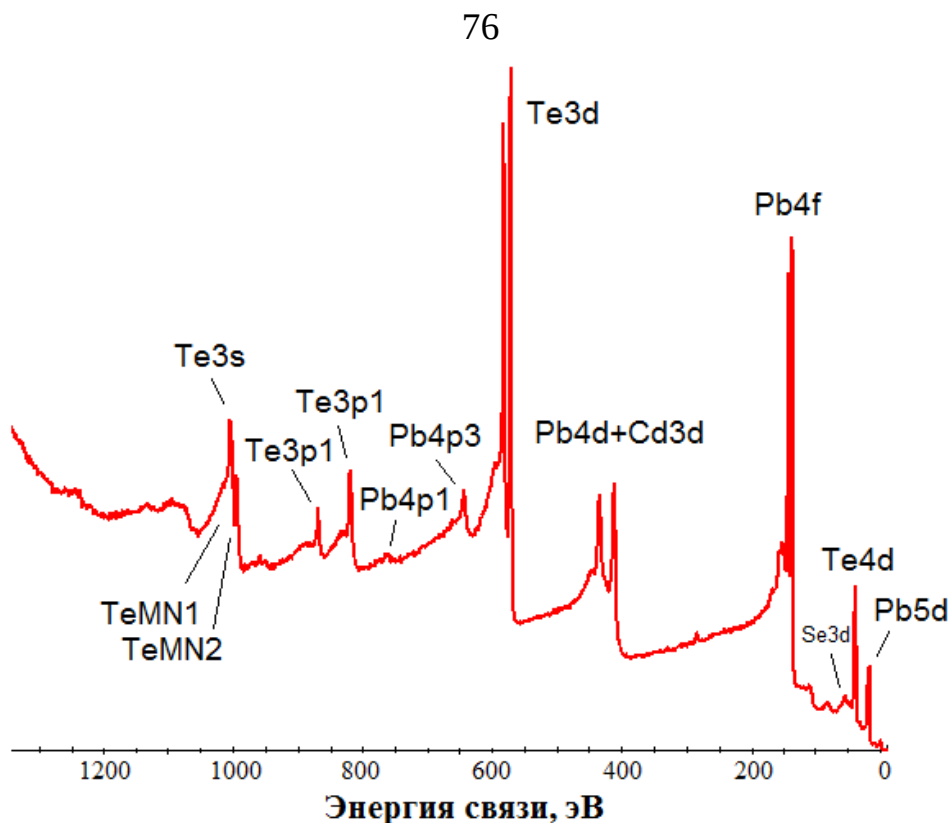


Рисунок 37. Обзорный спектр PbTe, содержащего 3 мол% CdSe после травления ионами аргона

Спектр был снят после длительного травления поверхности образца ионами аргона в течение 2 ч, следовательно, полученные экспериментальные результаты следует отнести к объему образца. Анализ обзорного спектра показывает наличие в основном пиков свинца, теллура, селена, остаточного углерода и кислорода. При регистрации спектров с целью предотвращения смещения положения энергетических пиков вследствие зарядки поверхности была использована низкоэнергетическая электронная пушка. Положения фотоэлектронных пиков были скорректированы относительно пика углерода C1s (284 эВ), принимая его за реперную.

В результате рентгеновского фотоэлектронного анализа образца были зарегистрированы фотоэлектронные линии дублетов свинца (Pb4f) и теллура (Te3d). Спектры высокого разрешения областей этих пиков представлены на рисунках 38 и 39.

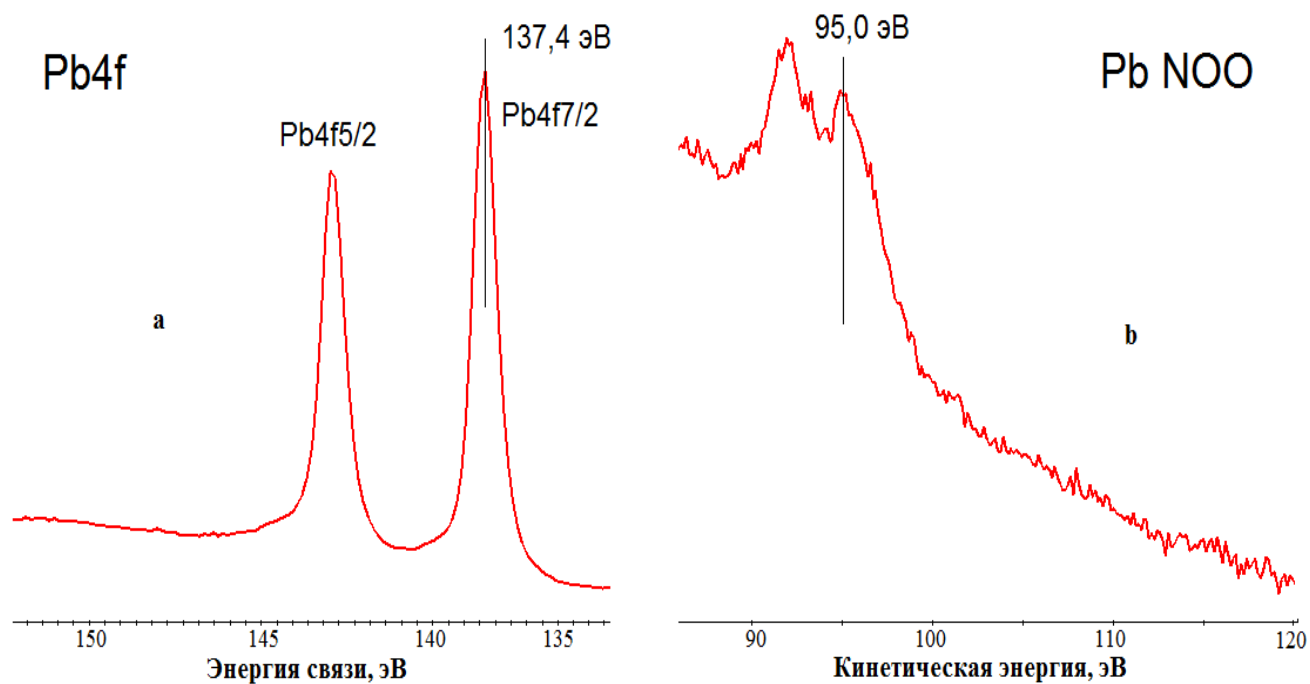


Рисунок 38. а – РФЭ линии свинца Pb 4f, б – Оже-спектр Pb перехода NOO образца PbTe, содержащего 3 мол%

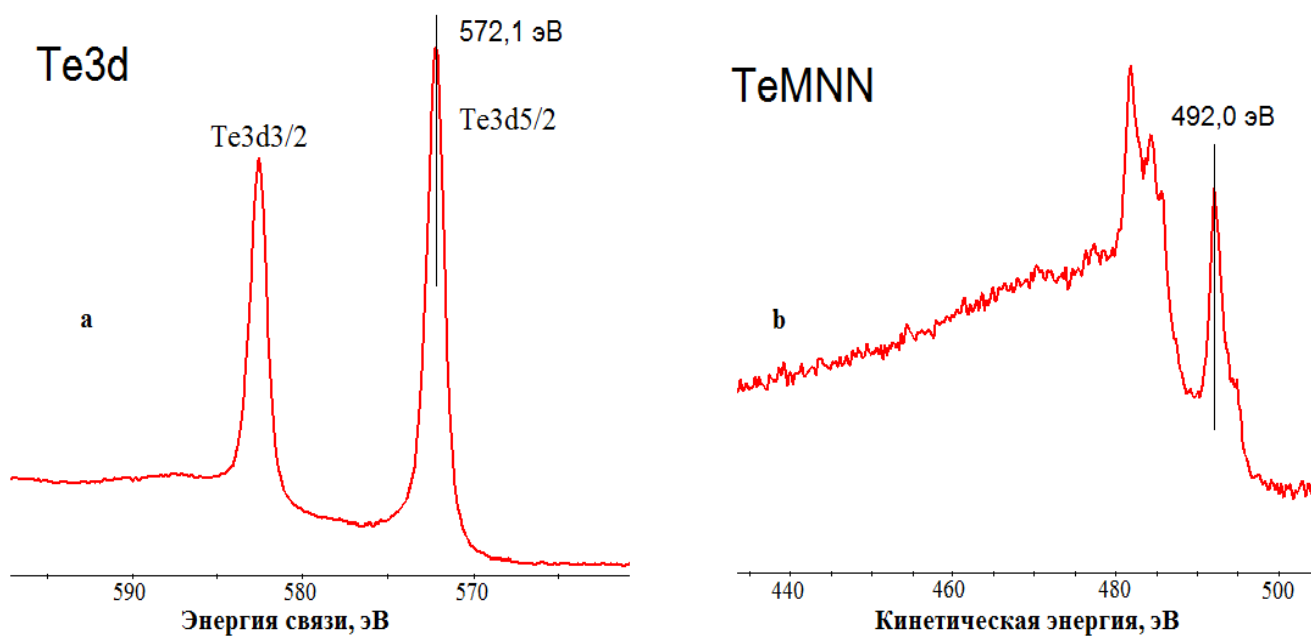


Рисунок 39. а – РФЭ линии теллура Te 3d, б – Оже-линии Te перехода MNN образца PbTe, содержащего 3 мол%

Образование атомами теллура и свинца соединения теллурида свинца подтверждается значениями энергий связи фотоэлектронных пиков $Pb4f_{7/2}$ (137,4 эВ [130]) и $Te3d_{5/2}$ (572,1 эВ [130]), а также величиной Оже-параметра свинца (232,4 эВ [131]). Величина Оже-параметра теллура в соединении теллурида свинца по данным экспериментальных исследований составляет 1064,1 эВ. Однако наличие небольшой асимметрии на фотоэлектронном пике теллура $Te3d$ в области энергии 572 эВ может свидетельствовать о возможном участии атомов кадмия в образовании соединений $CdTe$ (572,3 эВ [132]) и $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$ (572,6 эВ [133]).

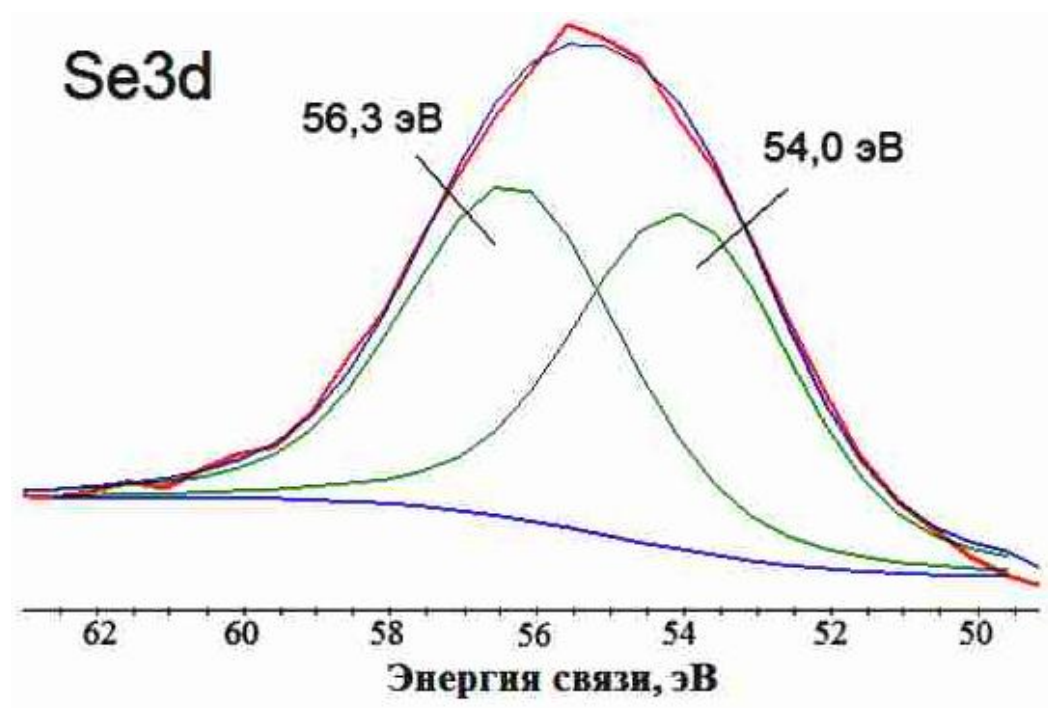


Рисунок 40. РФЭ спектр линии селена $Se3d$ образца $PbTe$, содержащего 3 мол% $CdSe$

Анализ спектра фотоэлектронного пика селена $Se3d$ показал нахождение атомов селена в двух химических соединениях – SeO_2 (56,3 эВ [134]) и $CdSe$ (54,0 эВ [135]) (рисунок 40). Определить химические состояния атомов кадмия не удалось вследствие перекрытия наиболее интенсивного фотоэлектронного пика кадмия $Cd3d$ дублетом пика свинца $Pb4d$.

3.3 Фазообразования в матрице PbTe при различных концентрациях примеси CdSe

Исследования фазообразования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.

Результаты исследования фазового состава полученных образцов для системы PbTe-CdSe представлены в таблице 4.

Из результатов следует, что полученное полупроводниковое соединение теллурида свинца является беспримесным, о чем свидетельствуют отсутствия дополнительных фаз свинца либо теллура в матрице PbTe (таблица 4). Полученные значения параметра решетки и сингония хорошо согласуются с литературными данными [1] и составляют $a=6.46\text{\AA}$, 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, гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии Fm3m. Однако по отношению к чистому соединению значения параметра решетки в этих фазах уменьшаются.

Дальнейшее увеличение легирующей примеси CdSe порядка 1 мол% приводит к повышению значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в матрице теллурида свинца с содержанием 0.5 мол% примеси CdSe ((Cd_{0.16}Pb_{0.84})Te и Pb(Se_{0.18}Te_{0.82})) [137-139].

При увеличении концентрации легирующей примеси CdSe до 2 и 3 мол% формируются новые фазы, которые присутствуют в обоих образцах: CdTe и Cd(Se_{0.6}Te_{0.4}). Эти фазы имеют гранецентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой F-43m и P63mc, соответственно.

Таблица 4. Результаты рентгенофазового анализа системы PbTe-CdSe

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	—
	$\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{Te}$	Fm-3m (225)	6,409	
	$\text{Pb}(\text{Se}_{0.18}\text{Te}_{0.82})$	Fm-3m (225)	6,400	
	$(\text{Cd}_{0.15}\text{Pb}_{0.85}) \cdot (\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})$	Fm-3m (225)	6,350	
1	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	—
	$\text{Cd}(\text{Pb}_{19}\text{Te}_{20})$	Fm-3m (225)	6,454	
	$\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{Te}$	Fm-3m (225)	6,454	
	$\text{Pb}(\text{Se}_{0.18}\text{Te}_{0.82})$	Fm-3m (225)	6,460	
2	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	
	CdTe	F-43m (216)	6,480	
	$\text{Cd}(\text{Pb}_{19}\text{Te}_{20})$	Fm-3m (225)	6,454	
	$\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$	P63mc (186)	4,404	7,205
	$\text{Cd}(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$	P63mc (186)	4,360	7,160
3	PbTe	Fm-3m (225)	6,461	
	$\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$	P63mc (186)	4,404	7,205
	CdTe	F-43m (216)	6,530	
	$(\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94})\text{Se}$	Fm-3m (225)	6,105	
5	PbTe	Fm-3m (225)	6,461	
	$\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$	P63mc (186)	4,404	7,205
	CdTe	F-43m (216)	6,541	
7	CdTe	Fm-3m (225)	6,410	

	PbTe	Fm-3m (225)	6,439	
	Cd(Se _{0.1} Te _{0.9})	F-43m (216)	6,431	
10	(Cd _{0.15} Pb _{0.85})·(Se _{0.15} Te _{0.85})	Fm-3m (225)	6,350	
	(Pb ₁₀ Se ₃ Te ₇) _{0.4}	Fm-3m (225)	6,362	
	CdPb ₃ Te ₄	Fm-3m (225)	6,364	

При этом 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%, а значения параметров решетки a и c фазы Cd(Se_{0.6}Te_{0.4}) остаются постоянными, и составляют $4,404 \text{ \AA}$ и $7,205 \text{ \AA}$, соответственно.

На рисунках 41 и 42 представлены зависимости параметра решетки от концентрации для исходной матрицы PbTe и фазы CdTe.

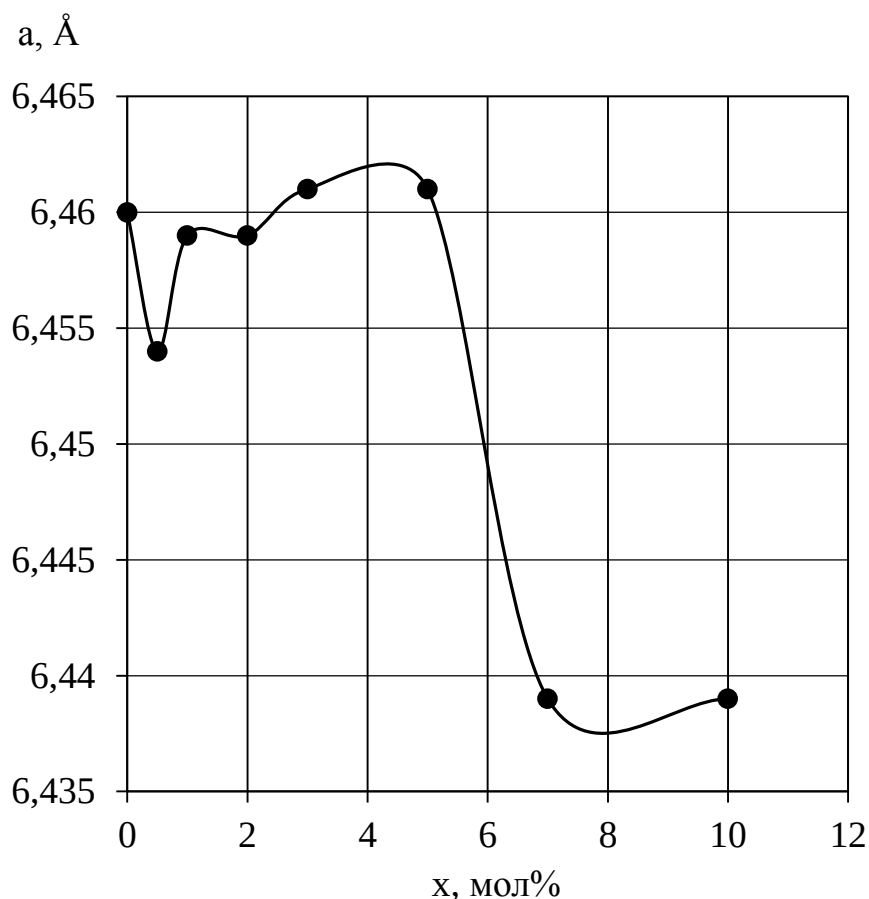


Рисунок 41. Зависимость параметра решетки от концентрации для PbTe

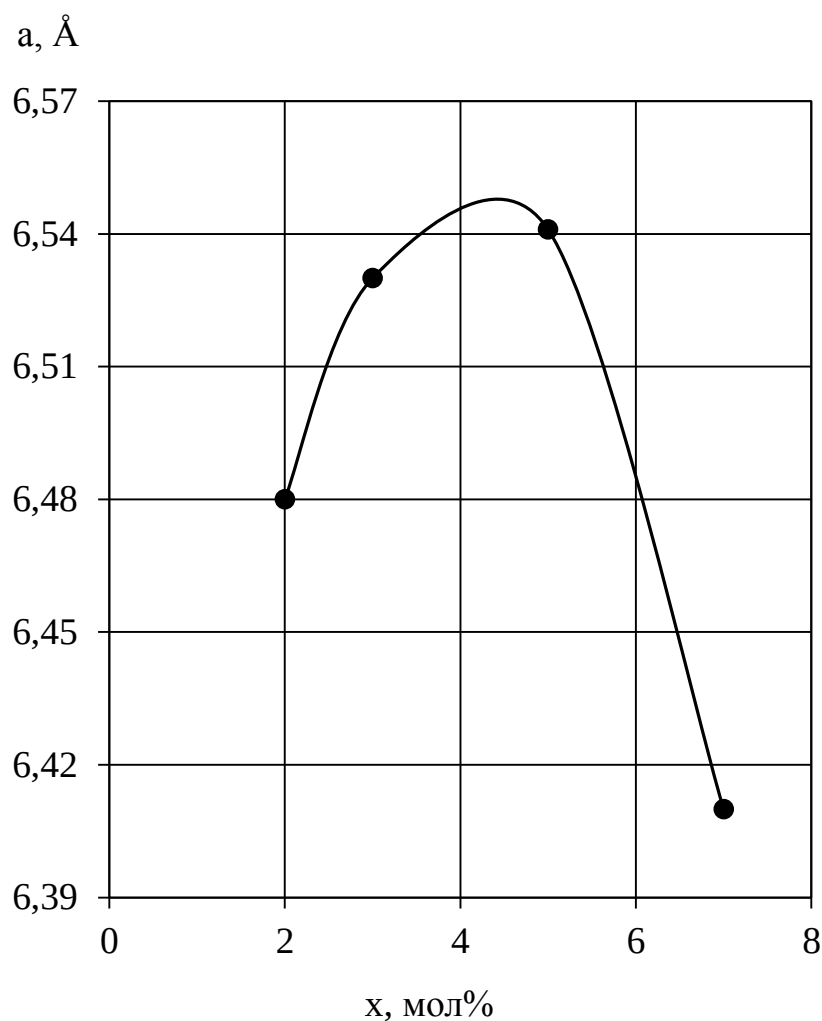


Рисунок 42. Зависимость параметра решетки от концентрации для CdTe

Для соединения теллурида свинца с содержанием 2 мол% CdSe помимо указанных фаз также присутствуют новые фазы: $\text{Cd}(\text{Pb}_{19}\text{Te}_{20})$ и $\text{Cd}(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$. Кристаллографическая симметрия и параметр решетки этих фаз существенно различаются и составляют Fm-3m (225), $a = 6,454 \text{ Å}$ и P63mc (186), $a = 6,360 \text{ Å}$, соответственно.

Для образца с содержанием примеси 3 мол% CdSe также характерно присутствие новой фазы: $(\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94})\text{Se}$. Симметрия данной фазы совпадает с исходной матрицей, гранецентрированный куб с пространственной группой Fm-3m, но параметр решетки существенно уменьшается и составляет $a = 6,105 \text{ Å}$. Эти изменения в процессах фазообразования существенно сказываются на электрофизические и теплофизические свойства образцов.

Как следует из таблицы 4 с увеличением концентрации CdSe параметры кубических решеток образующих фаз уменьшаются при 0,5 мол% CdSe, затем возрастают в идентичных фазах и при концентрациях 2 и 3 мол% образуются еще фазы с гексагональной симметрией.

Дальнейшее увеличение концентрации примеси CdSe до 5 мол% не приводит к образованию новых молекул в соединении и имеющаяся в этом образце фаза $\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$ характеризуется теми же параметрами a и c , что и для PbTe при концентрациях CdSe 2 и 3 мол%. Однако значение параметра решетки a для фазы CdTe выше, чем в остальных образцах, и составляет $a = 6,541 \text{ \AA}$.

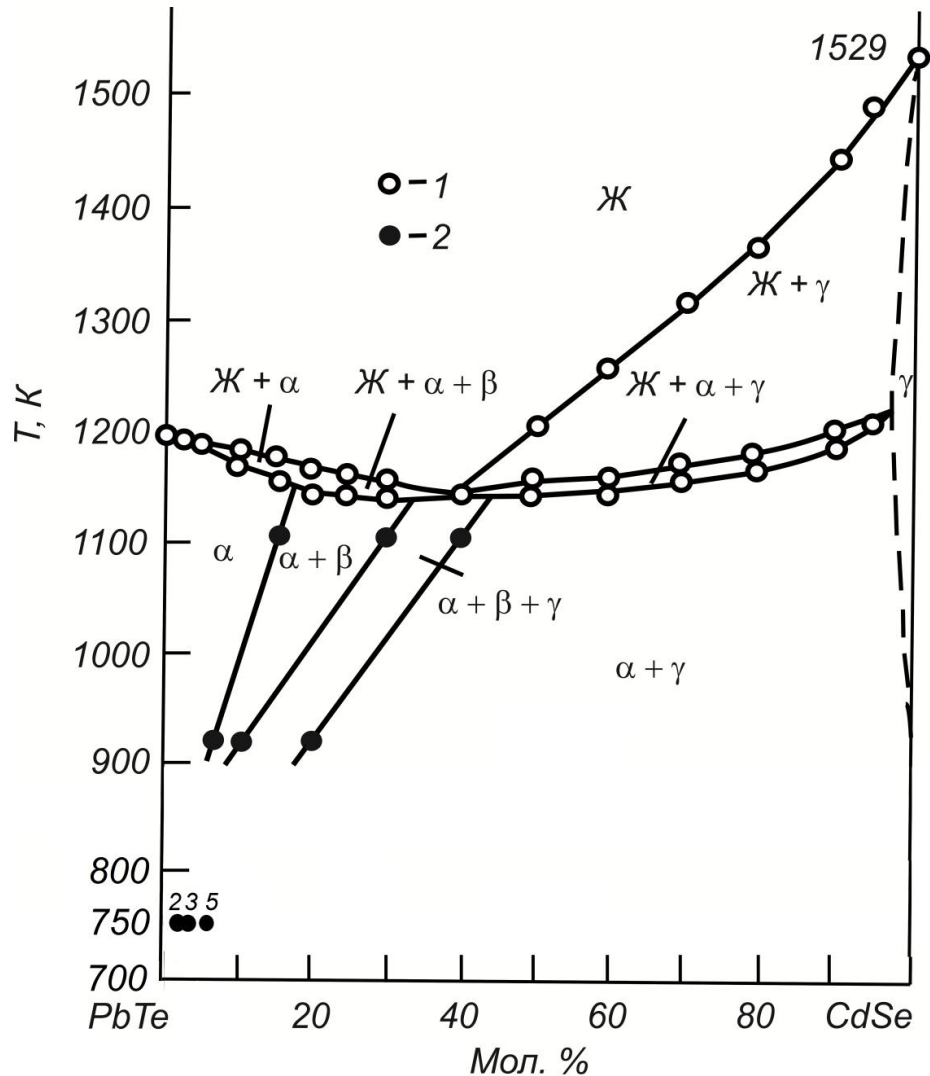


Рисунок 43. Диаграмма состояния системы PbTe-CdSe после изотермического отжига при $T = 750 \text{ K}$ (α фаза – структура поваренной соли; β фаза – структура сфалерита; γ фаза – структура вюрцита)

В соответствии с результатами таблицы 4, следует выделить следующие структуры (рисунок 43):

При $x=2$ мол%: α фаза – PbTe
 β фаза – CdTe
 γ фаза – $\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$

При $x=3$ мол%: α фаза – PbTe
 β фаза – CdTe
 γ фаза – $\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$

При $x=5$ мол%: α фаза – PbTe
 β фаза – CdTe
 γ фаза – $\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$

При максимальном увеличении концентрации примеси до 10 мол% наблюдается образование сложной молекулы $(\text{Cd}_{0.15}\text{Pb}_{0.85}) \cdot (\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})$, которое характерно и для образца PbTe с содержанием 0,5 мол%, и имеет то же значение параметра решетки.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа следует, что 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 , что приводит к изменению кристаллической решетки матрицы.

Для объяснения фазообразования данной системы можно использовать следующую модель. Как известно, большинство кристаллов, в частности и двухатомных молекул, при более высоких температурах характеризуются вакантными узлами или дефектами по Шоттки [136]. В полупроводниковом соединении PbTe стехиометрического состава имеются подобные вакантные узлы свинца и теллура. Когда в процессе длительного изотермического отжига избыток свинца или теллура равномерно распределяется в кристалле, атомы

избыточной фазы диффундируют в кристалл и стремятся заполнить соответствующие вакантные узлы решетки, изменяя отношение количества вакантных узлов свинца к количеству вакантных узлов теллура. В результате этого происходит заполнение избыточными атомами свинца вакантных узлов свинца и уменьшение их концентрации, вследствие чего происходит увеличение концентрации вакантных узлов теллура. Вследствие данного явления два р-электрона легко отделяются от атома и диффундируют в кристалле.

Используя схему энергетических зон, можно предположить, что в результате растворения атомов свинца либо образования вакантных узлов теллура образуются донорные уровни, которые расположены на достаточно близком расстоянии (порядка 0,01 эВ) к нижнему краю зоны проводимости.

В случае избытка атомов теллура наблюдается обратное явление. Атом теллура занимает вакантный узел теллура, где он притягивает два электрона [136]. В результате этого образуется недостаток двух электронов или две положительно заряженные дырки. Процесс внедрения примесных молекул в матрицу теллурида свинца сопровождается тем, что наблюдается образование твердого раствора замещения или смешанной кристаллической структуры, которое фактически повышает растворимость свободного свинца. В процессе охлаждения дополнительные молекулы замещают соответствующее число молекул теллурида свинца, вследствие чего образуются незаряженные вакантные узлы свинца. Эти вакантные узлы заполняются атомами избыточного свинца, и в результате того, что валентные электроны этих внедренных атомов (атомов селенида кадмия) не участвуют в химической связи, они переходят в зону проводимости.

Расплавы, которые получаются по выше указанной модели, являются гетерогенными. Это подтверждается результатами исследования фазового анализа, представленными в таблице 4. Легирующая примесь и основная матрица характеризуются различными кристаллическими структурами и

типами связей, однако тем не менее в ограниченных количествах они смешиваются в твердом состоянии (таблица 4).

Такие полупроводниковые соединения, как CdS, CdSe, CdTe, GaP, GaAs, InP и т.д., как известно, кристаллизуются в виде двух модификаций: кубического сфалерита (цинковой обманки) и гексагонального вюрцита. Как в вюрците, так и сфалерите существует тетраэдрическое расположение атомов, т.е. каждый атом (ион) цинка тетраэдрически окружен атомами (ионами) серы, а каждый атом серы – атомами цинка, расположенными по вершинам тетраэдра (рисунок 44). Связи в этих кристаллах как ковалентные, так и ионные.

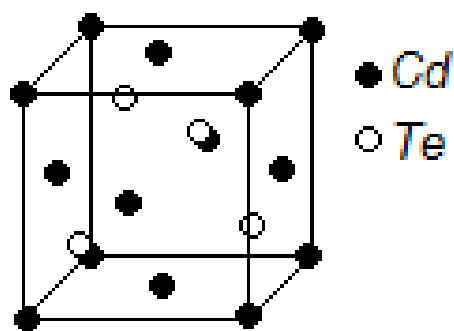


Рисунок 44. Элементарная ячейка структуры сфалерита

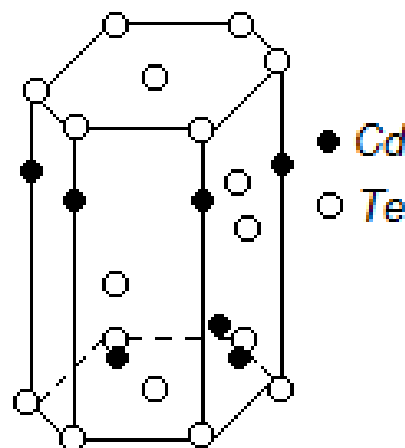


Рисунок 45. Схема элементарной ячейки структуры вюрцита

Сфалерит принадлежит к классу $\overline{4}3m$, в котором отсутствует центр симметрии. Его структура сходна со структурой алмаза, т.е. гранецентрированная кубическая решетка, в которой расположена половина тетраэдрических пустот. Отличительной характеристикой сфалерита от алмаза является то, что в алмазе все атомы одинаковы, а в структуре сфалерита атомы одного класса (например, теллура) занимают узлы ГЦК-ячейки, а атомы другого (например, кадмия) – центры четырех октантов.

Вюрцит принадлежит к классу $6mm$, в котором ось 6 является не только полярным, но и единичным направлением. Следовательно, анизотропия

физических свойств в кристаллах со структурой вюрцита еще сильнее, чем в сфалерите.

Как правило, гексагональная структура описывается гексагональной призмой, составленной из шести элементарных тригональных призм. Ионы одного элемента располагаются в вершинах гексагональной призмы, в центрах ее базисных граней и в центрах трех тригональных призм, а ионы второго элемента – в тех же трех тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах гексагональной призмы (рисунок 45). Пространственная группа вюрцита $P6_3mc$. Винтовая ось 6_3 проходит через линию центров тяжести незаполненной тригональной призмы. Вдоль большой диагонали основания примитивной элементарной ячейки проходит плоскость m , а вдоль малой диагонали – плоскость скользящего отражения типа c .

Выводы по главе 3

1) Из результатов электронно-микроскопического анализа следует, что теллурид свинца, полученный по разработанной методике, по своему составу соответствует стехиометрическому. Исследования содержания атомов свинца и теллура по спектрам указывают также лишь на незначительные изменения их соотношения. При введении легирующей примеси CdSe 3 мол% наблюдается образование небольшой «ямки», что указывает на наличие новой фазы. Образующие фазы имеют размеры зерен от 90 нм до 2 мкм.

2) По полученным обзорным РФЭ спектрам полупроводникового соединения теллурида свинца, содержащего 3 мол% CdSe, определены химические состояния атомов свинца, теллура и селена. Однако вследствие перекрытия наиболее интенсивного фотоэлектронного пика кадмия Cd3d дублетом пика свинца Pb4d не удалось определить химические состояния атомов кадмия.

3) Исследования особенностей фазообразования показали, что исходный нелегированный сплав теллурида свинца является однофазным и беспримесным, которое подтверждается отсутствием дополнительных фаз свинца либо теллура в матрице PbTe. Также значения параметра решетки и сингонии хорошо согласуются с литературными данными.

4) 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.

ГЛАВА 4. ПОЛИТЕРМЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ PbTe ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПРИМЕСИ CdSe

В настоящей главе представлены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и коэффициента термоэлектрической мощности сплавов полупроводниковых соединений на основе системы PbTe-CdSe, а также энергии активации этих сплавов. Также приведены результаты изучения влияния изотермического отжига на характер температурной зависимости и абсолютные значения этих параметров.

4.1 Результаты исследования политерм удельной электропроводности

Исследования удельной электропроводности проводились четырехзондовым методом [31] в интервале температур от комнатной до 750 К. Исследованы образцы исходного PbTe и PbTe с концентрациями CdSe 0.5 мол%, 1 мол%, 2 мол%, 3 мол%, 5 мол%, 7 мол% и 10 мол%.

Результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности для исходного нелегированного соединения PbTe представлены на рисунке 46. Показано, что в диапазоне температур 300-350 К до проведения изотермического отжига увеличивается удельная электропроводность и наибольшее значение составляет $\sigma = 250 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 340 \text{ К}$ (рисунок 46, линия 1) [125,126]. Далее с ростом температуры до 470 К значение электропроводности уменьшается, а дальнейшее увеличение температуры до 740 К приводит к росту значения этого параметра и максимум соответствует $\sigma = 161 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$. После проведения изотермического отжига абсолютные значения и характер температурной зависимости удельной электропроводности существенно изменяются (рисунок 46, линия 2). Так, в диапазоне температур от 300 до 340 К наблюдается небольшой спад значения проводимости. Далее с

ростом температуры до 740 К значения параметра монотонно увеличиваются, и максимальное значение электропроводности составляет $\sigma = 430 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735 \text{ К}$.

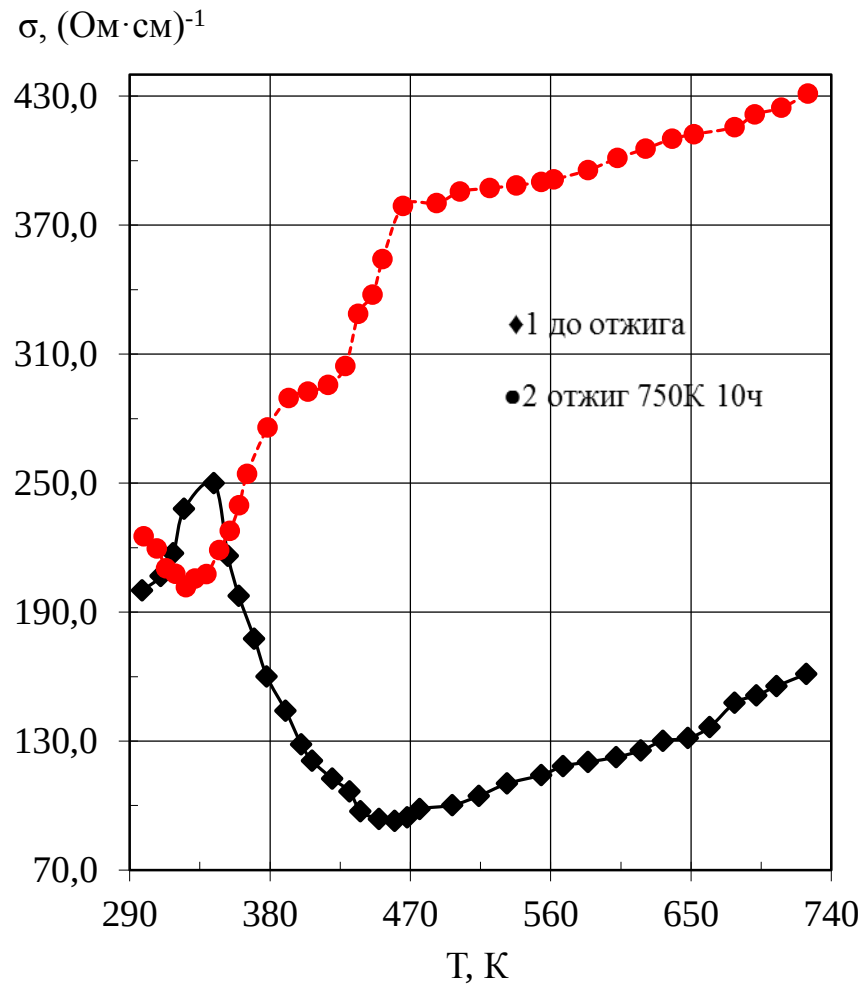


Рисунок 46. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe до и после изотермического отжига

На рисунке 47 представлены результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности теллурида свинца, содержащего 0,5 мол% CdSe. Для данного сплава до проведения изотермического отжига обнаружено незначительное изменение значения удельной электропроводности во всем интервале температуры исследования (рисунок 47, линия 1). Максимальное значение при этом составляет $\sigma = 125 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$. Результаты, полученные после проведения изотермического отжига, существенно отличаются от исследований на первом этапе (до изотермического

отжига) (рисунок 47, линия 2). Значения удельной электропроводности во всем исследованном интервале температур увеличиваются, а максимум соответствует $\sigma = 285 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735 \text{ К}$ [140].

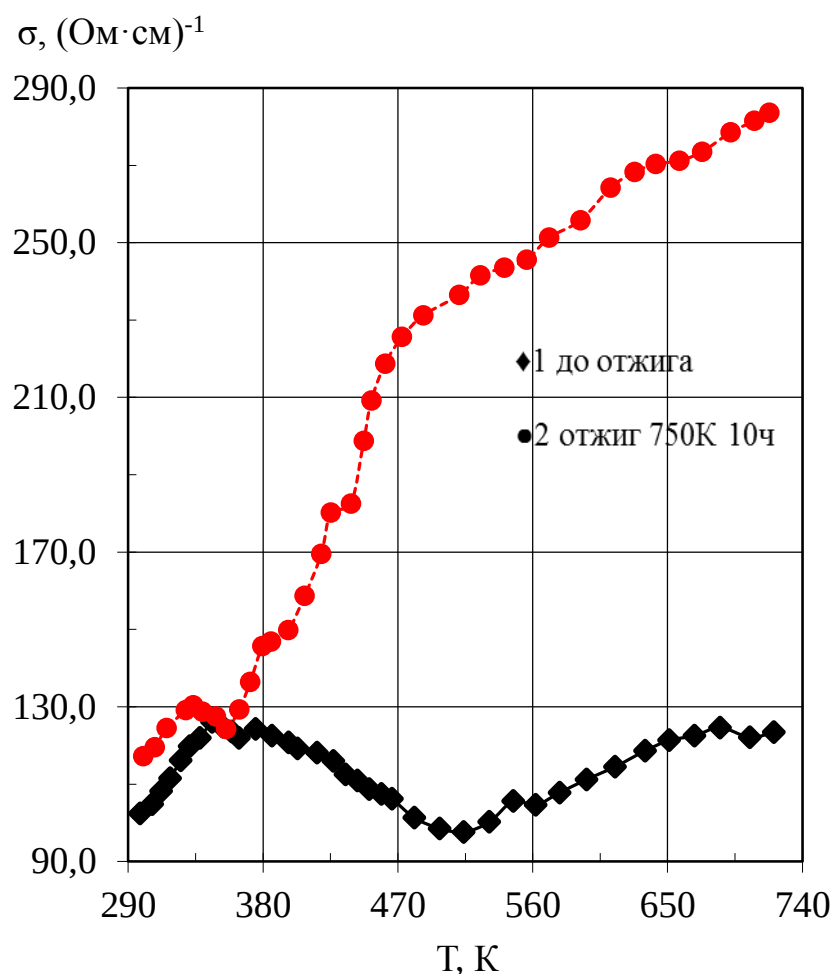


Рисунок 47. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 0,5 мол% CdSe до и после изотермического отжига

На рисунке 48 представлены результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности теллурида свинца с содержанием 1 мол% CdSe. В интервале температур от 330 до 440 К для данного соединения обнаружено уменьшение значения удельной электропроводности с ростом температуры, а максимальное значение составляет $\sigma = 175 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 48, линия 1) [141,142]. После изотермического отжига характер температурной зависимости удельной проводимости практически сохраняется, однако значения существенно увеличиваются и

максимум соответствует $\sigma = 348 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735 \text{ К}$ (рисунок 48, линия 2).

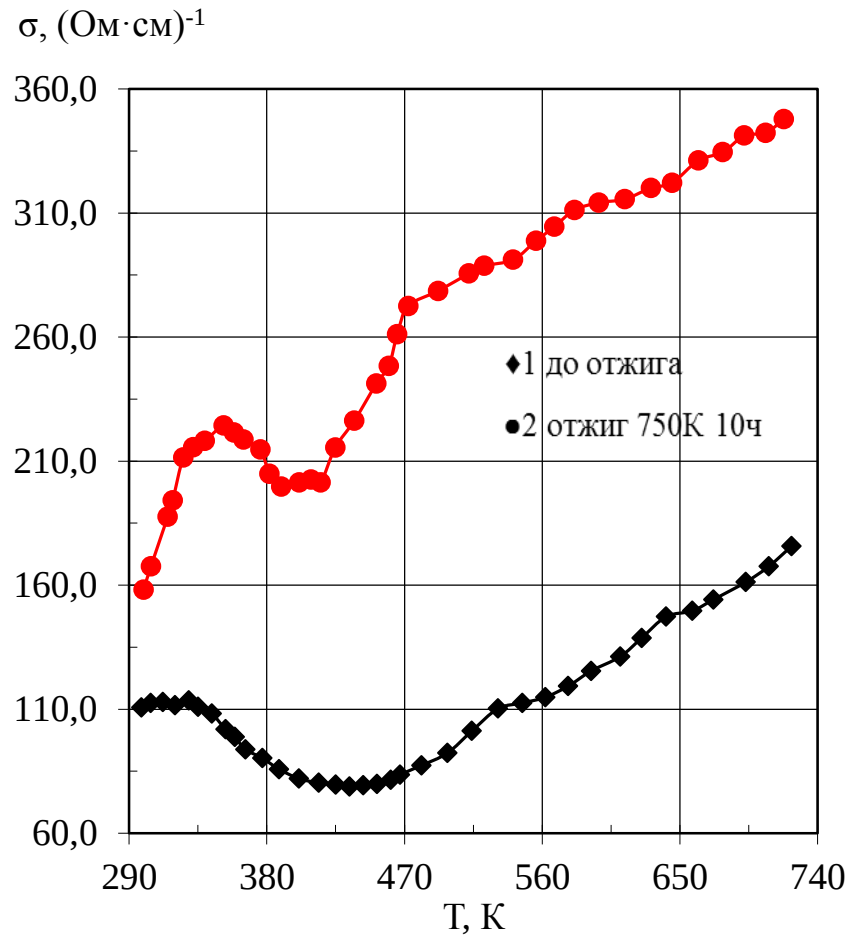


Рисунок 48. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 1 мол% CdSe до и после изотермического отжига

На рисунках 49 и 50 представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости удельной электропроводности теллурида свинца, содержащего 2 и 3 мол% CdSe, соответственно.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что характер температурной зависимости для этих сплавов до проведения изотермического отжига практически одинаковы, и в интервале температур от 300 до 370 К для них характерно уменьшение удельной электропроводности с температурой. Далее с ростом температуры до 740 К сохраняется монотонное увеличение значения проводимости.

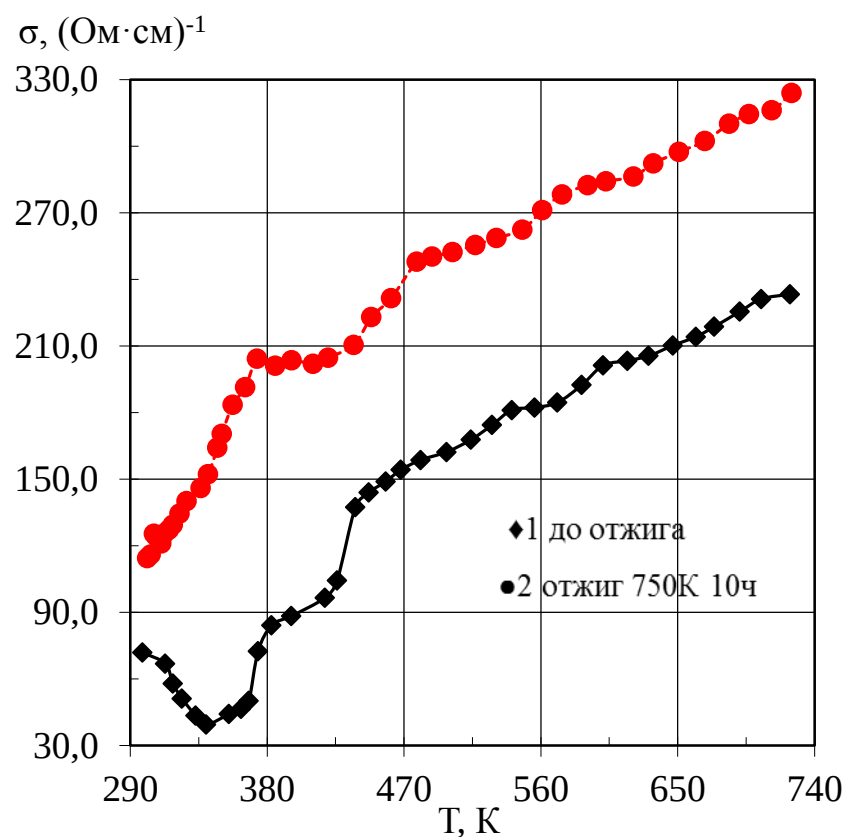


Рисунок 49. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 2 мол% CdSe до и после изотермического отжига

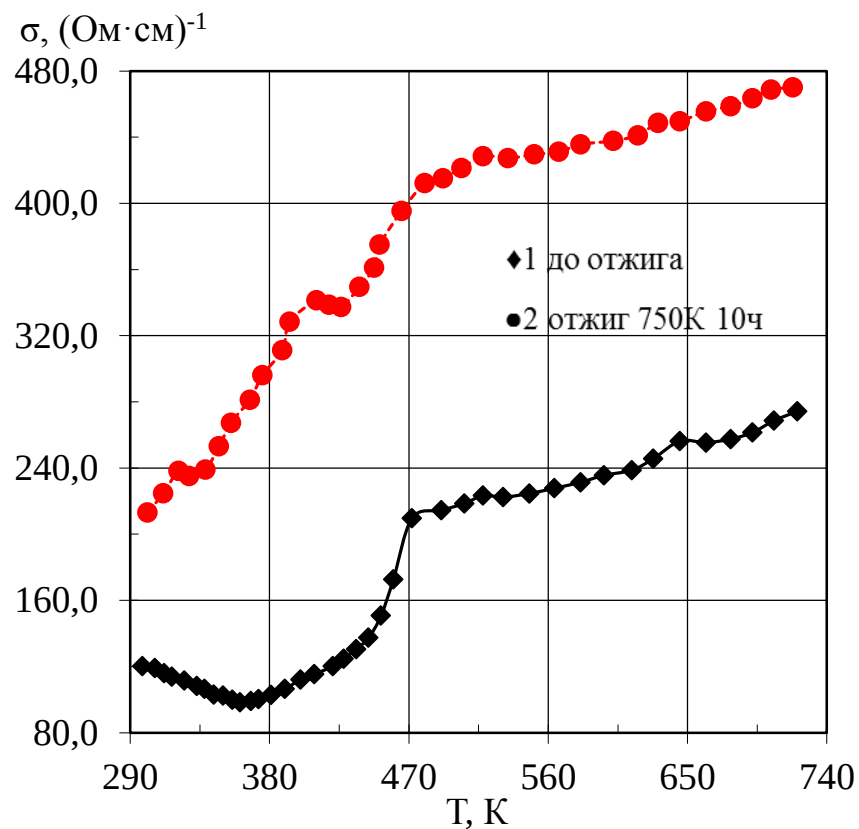


Рисунок 50. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 3 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Для сплава с содержанием 2 мол% CdSe максимальное значение соответствует $\sigma = 235 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 49, линия 1), а для сплава, содержащего 3 мол% CdSe, составляет $\sigma = 275 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при той же температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 50, линия 1).

После проведения изотермического отжига для обоих образцов во всем интервале температуры исследования наблюдается полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости. Можно предположить, что благодаря отжигу удалось уменьшить внутренние напряжения и неоднородности в образцах, и получить более однородную структуру. Максимальное значение удельной электропроводности для образца с содержанием 2 мол% CdSe после отжига составляет $\sigma = 325 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 49, линия 2), а для образца, содержащего 3 мол% CdSe, максимум соответствует $\sigma = 475 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735 \text{ К}$ (рисунок 50, линия 2) [143].

На рисунках 51-53 представлены полученные экспериментальные данные температурной зависимости удельной проводимости сплавов на основе PbTe, в матрице которого содержатся 5 мол%, 7 мол% и 10 мол% CdSe, соответственно. Для сплава, содержащего 5 мол%, до проведения отжига на участке температуры 340-370 К наблюдается небольшой излом, значения незначительно спадают. Затем с ростом температуры наблюдается полупроводниковый характер зависимости. При этом наибольшее значение электропроводности для данного образца до изотермического отжига составляет $\sigma = 345 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 51, линия 1), а после отжига это значение возрастает до $\sigma = 460 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при этой же температуре (рисунок 51, линия 2).

Результаты экспериментального исследования характера температурной зависимости удельной электропроводности для сплавов теллурида свинца, содержащего в матрице 7 и 10 мол% CdSe, практически не имеют ярко выраженных изменений до и после изотермического отжига.

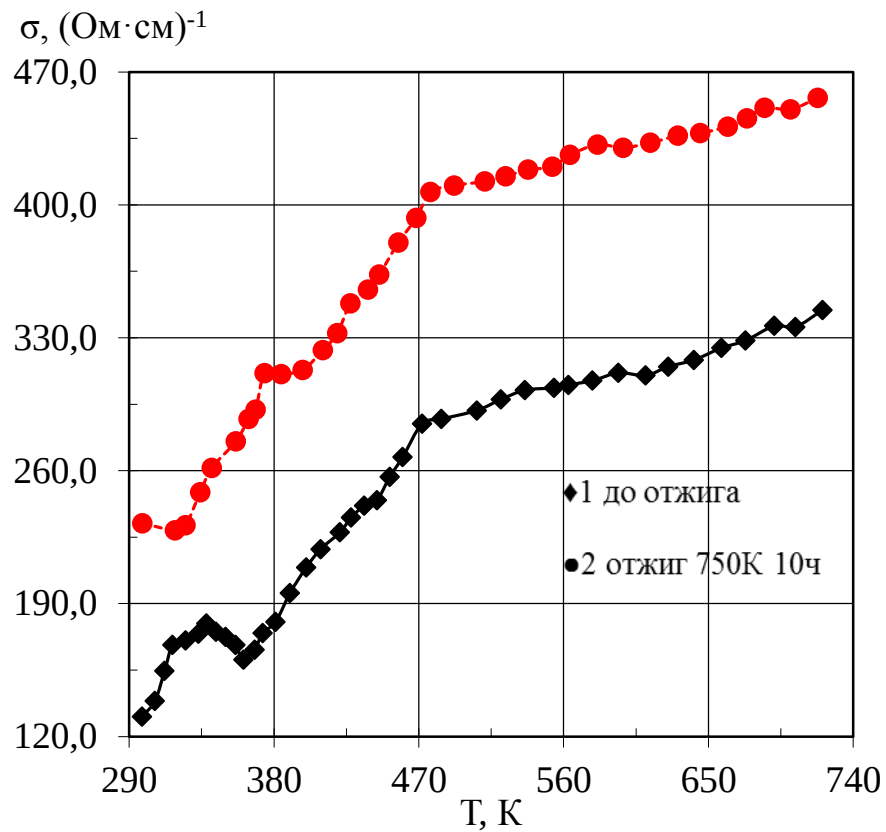


Рисунок 51. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 5 мол% CdSe до и после изотермического отжига

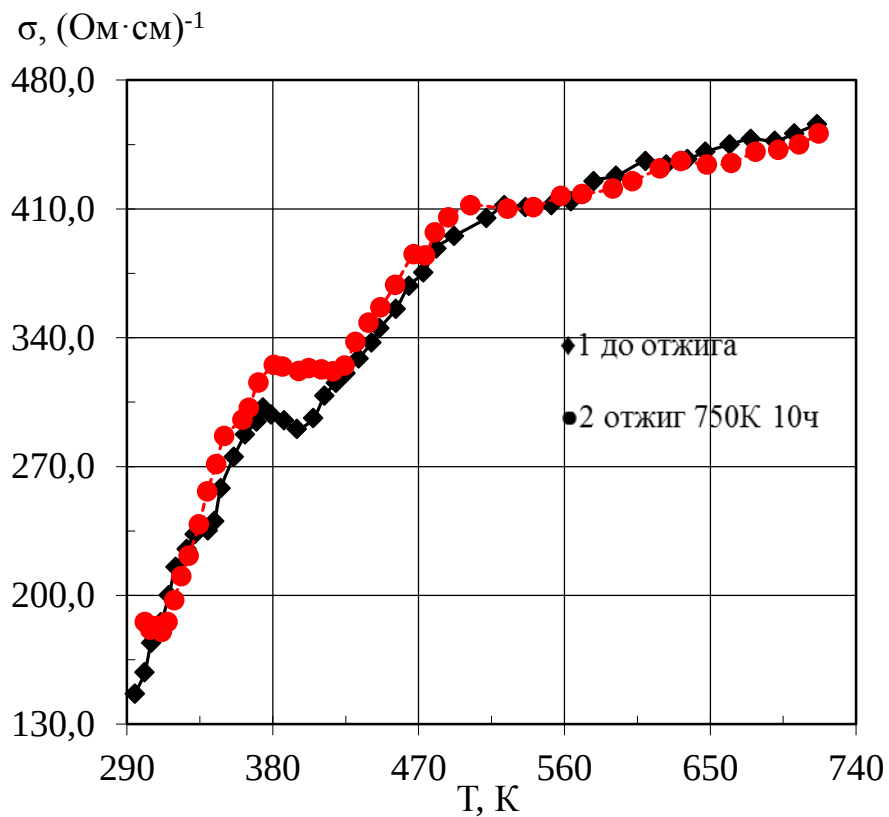


Рисунок 52. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 7 мол% CdSe до и после изотермического отжига

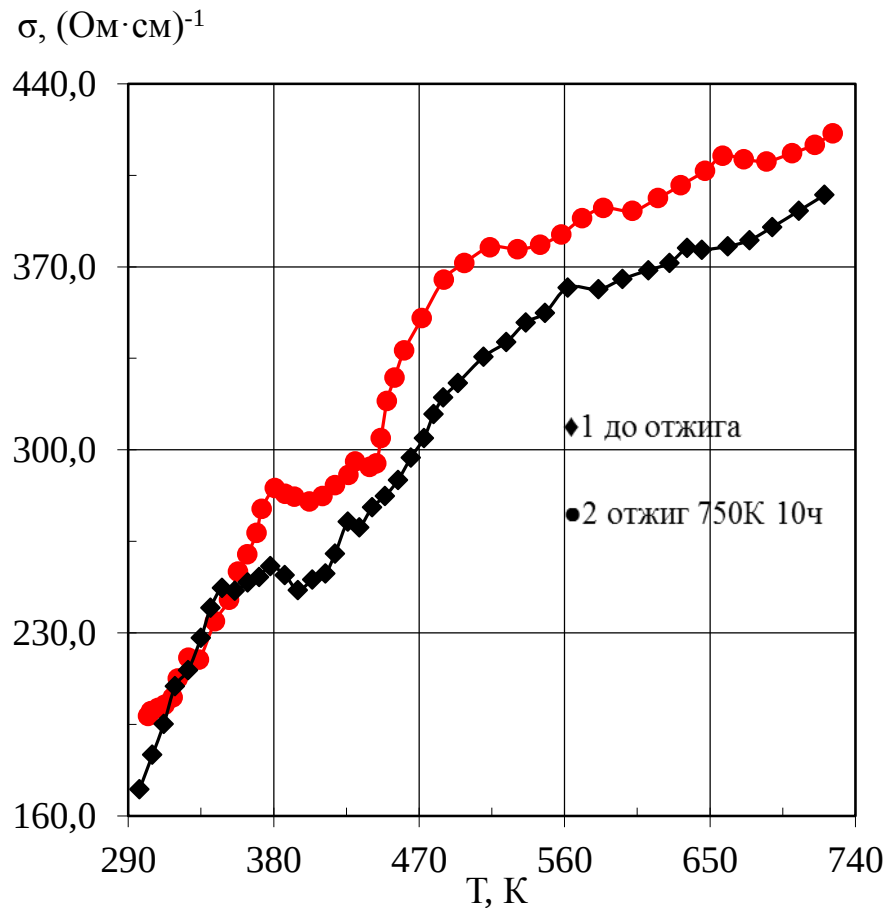


Рисунок 53. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями 10 мол% CdSe до и после изотермического отжига

В обоих случаях во всем интервале температуры исследования наблюдается полупроводниковый характер зависимости удельной проводимости от температуры, т.е. с ростом температуры возрастает и значения проводимости.

При этом максимальное значение электропроводности для образца PbTe с содержанием 7 мол% CdSe до отжига составляет $\sigma = 456 \text{ (}\Omega\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 52, линия 1), в то время, как для образца, содержащего 10 мол% CdSe, это значение составляет $\sigma = 395 \text{ (}\Omega\cdot\text{см)}^{-1}$ при этой же температуре (рисунок 53, линия 1). После проведения изотермического отжига максимум удельной электропроводности для сплава, содержащего 7 мол% CdSe, соответствует $\sigma = 450 \text{ (}\Omega\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735 \text{ К}$

(рисунок 52, линия 2), а образца с 10 мол% CdSe $\sigma = 420 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 730 \text{ К}$ (рисунок 53, линия 2).

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 [122, 123]. 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:

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) \frac{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) - 2\vartheta[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) + \vartheta[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}, \quad (4.1)$$

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.

Путем алгебраических преобразований, из выражения (4.1) выразим $\sigma_2(T)$ для определения вклада новых фаз в общую проводимость:

$$\sigma_2(T) = \frac{\sigma_1(T)[2\sigma_1(T) - 2\vartheta\sigma_1(T) - 2\sigma(T) - \vartheta\sigma(T)]}{\sigma(T) - \vartheta\sigma(T) - \sigma_1(T) - 2\vartheta\sigma_1(T)}. \quad (4.2)$$

Для определения вклада новых фаз $\sigma_2(T)$ в общую проводимость по формуле (4.2) использовались следующие данные: $\sigma_1(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей электропроводности исходного нелегированного соединения PbTe на рисунке 46; $\sigma(T)$ – экспериментальные значения температурных зависимостей удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe от 0,5 до 10 мол% на рисунках 47-53.

Результаты расчета проводимости $\sigma_2(T)$ представлены на рисунке 54.

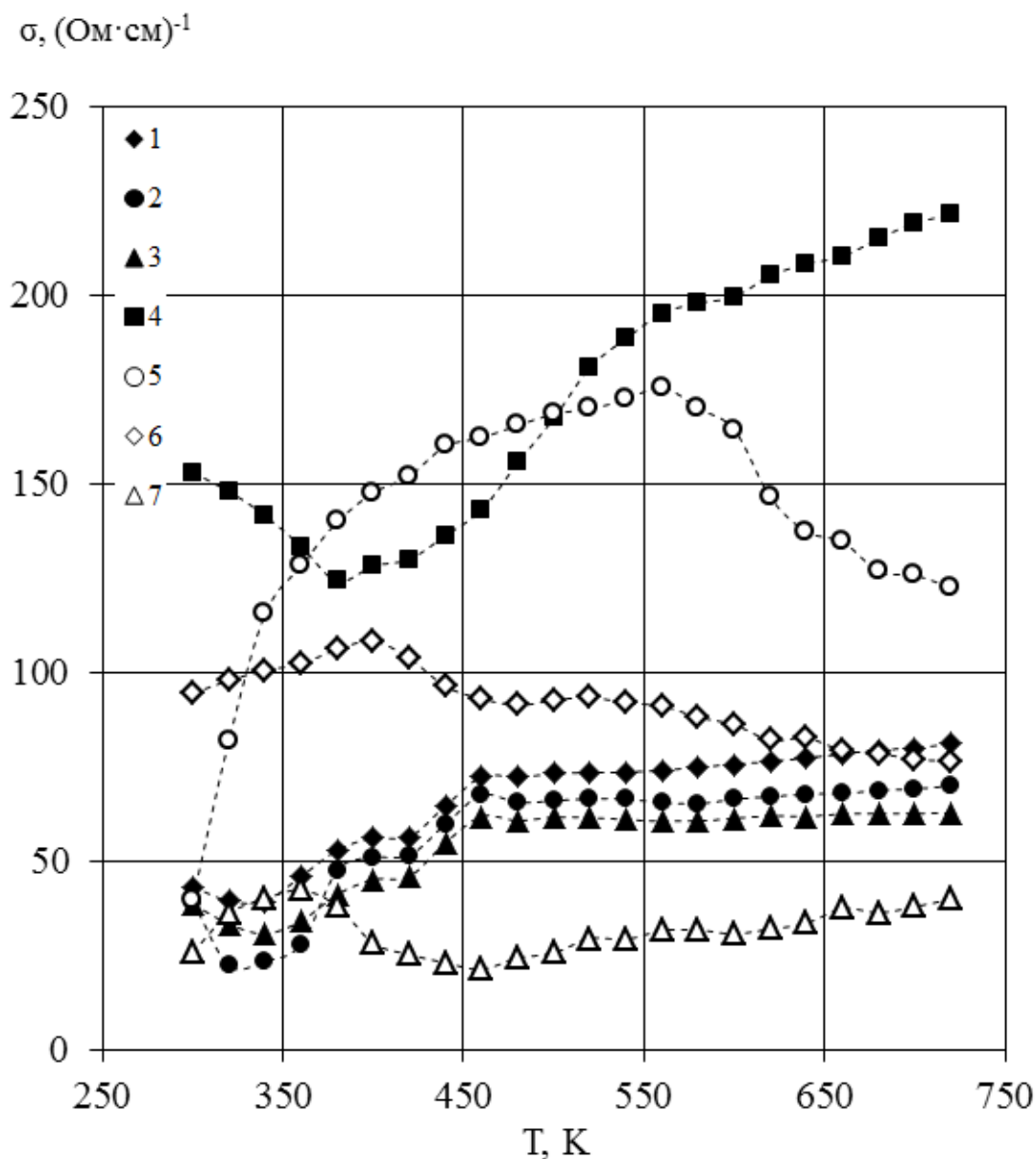


Рисунок 54. Температурная зависимость суммарной удельной электропроводности образующихся новых фаз в сплавах: 1 - 0,5 мол%; 2 - 1 мол%; 3 - 2 мол%; 4 - 3 мол%; 5 - 5 мол%; 6 - 7 мол%; 7 - 10 мол%

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.

4.2 Результаты оценки энергии активации проводимости материалов

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 (рисунок 55).

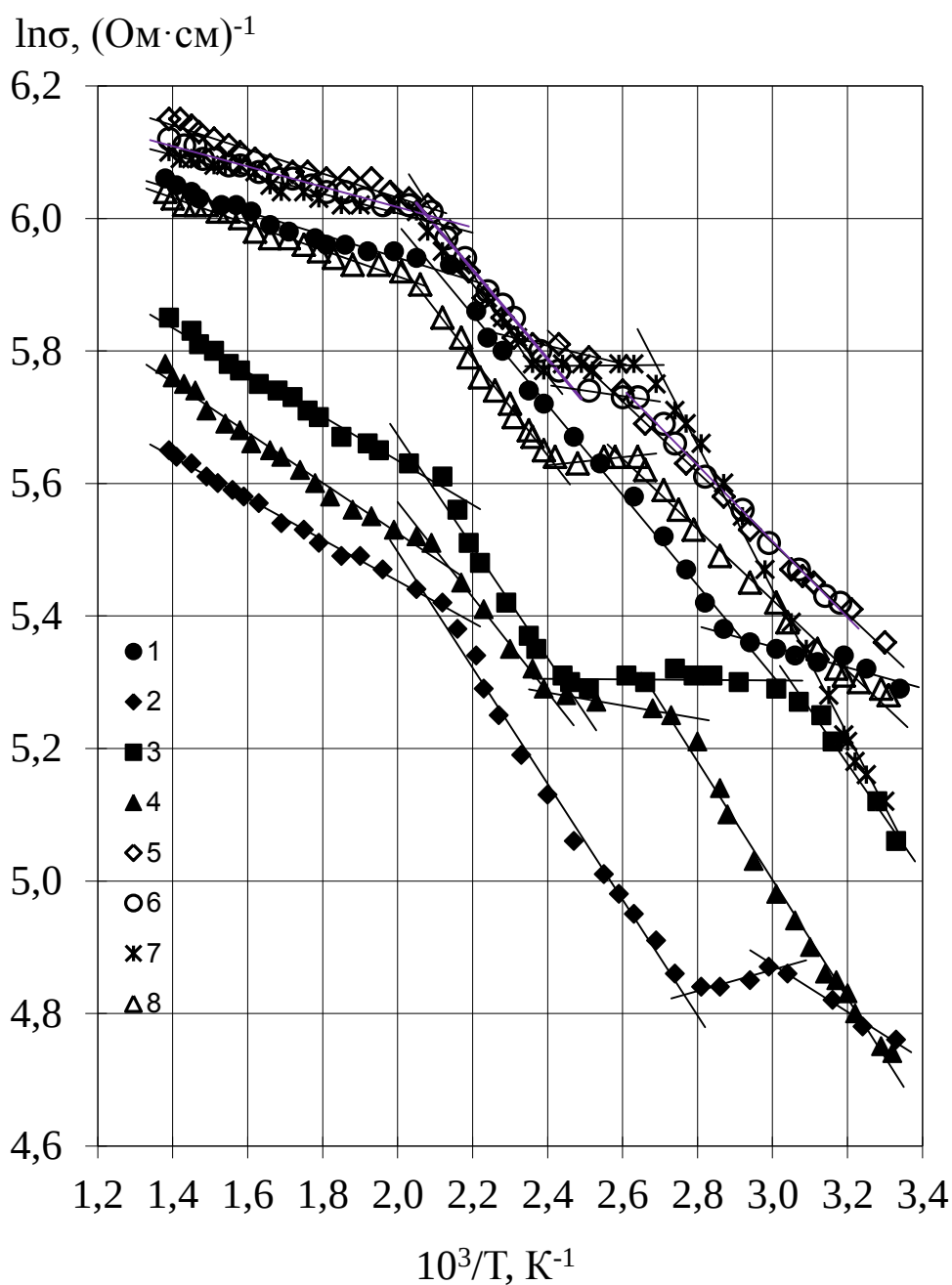


Рисунок 55. Зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций от обратной температуры после изотермического отжига: 1 - PbTe; 2 - 0,5 мол%; 3 - 1 мол%; 4 - 2 мол%; 5 - 3 мол%; 6 - 5 мол%; 7 - 7 мол%; 8 - 10 мол%

Из рисунка 55 видно, что на каждой кривой имеются несколько изломов, причем наиболее стабильные параллельные прямые линии для всех концентраций наблюдаются в интервале температур $2,2-1,4 \text{ K}^{-1}$ (460-720 K). Поэтому, энергия активации проводимости оценивалась в этом температурном интервале и для сравнения при комнатной температуре.

Расчет энергии активации проводился по следующему выражению:

$$E_a = 2 \cdot k \cdot \frac{(\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (4.3)$$

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

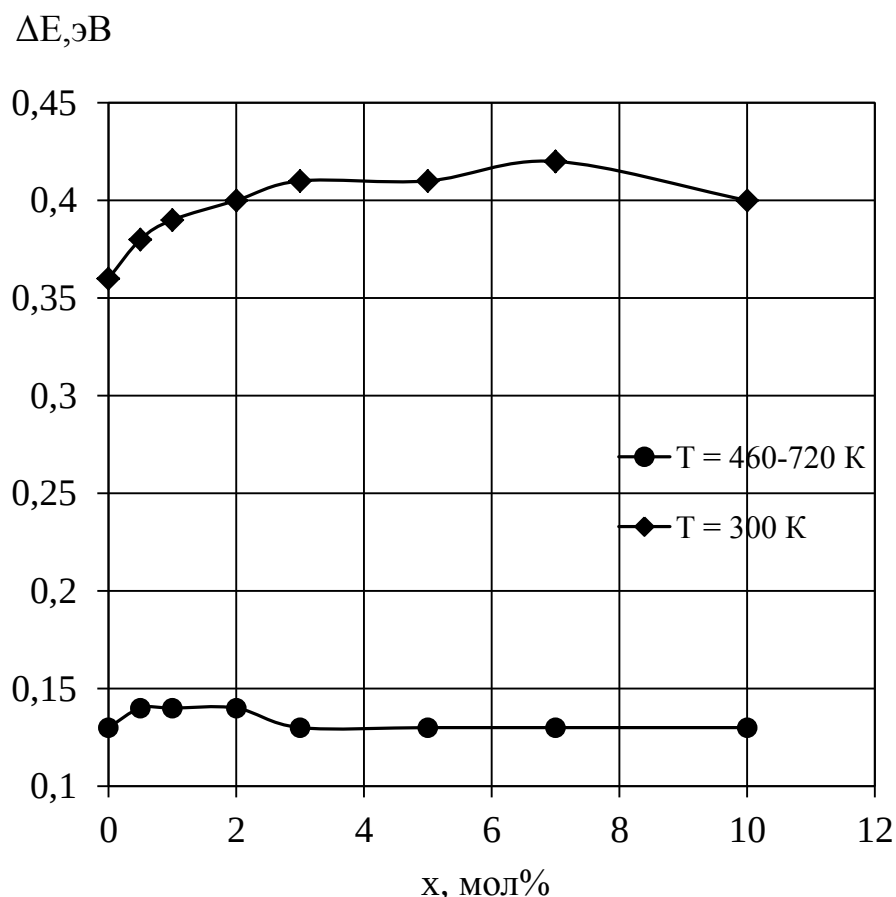


Рисунок 56. Зависимость энергии активации проводимости системы PbTe-CdSe от концентрации примеси CdSe

На рисунке 56 представлены зависимости энергии активации от концентрации, рассчитанные по формуле 4.3.

Таблица 5. Значения энергии активации сплавов PbTe при различных концентрациях 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

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[52]. Эти уровни связаны с дефектами и неоднородным распределением атомов примеси CdSe в образце, возникающие в процессе выращивания сплавов PbTe.

Известно, что распространенным видом несовершенств в выращиваемых кристаллах являются упругие напряжения, которые возникают главным

образом за счет градиента температур, существующего в процессе выращивания [15, 52].

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].

Нами 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.

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 р-типом проводимости.

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

4.3 Результаты исследования политерм коэффициента термоЭДС

Исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС проводились по методике, описанной в [31] в диапазоне температур от комнатной до 750 К. Исследованы образцы исходного PbTe и PbTe с концентрациями CdSe 0,5 мол%, 1 мол%, 2 мол%, 3 мол%, 5 мол%, 7 мол% и 10 мол%.

Результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС исходного нелегированного соединения PbTe представлены на рисунке 57. В диапазоне температур от 300 до 425 К для данного материала до проведения изотермического отжига (рисунок 57, линия 1) наблюдается рост значения коэффициента термоЭДС.

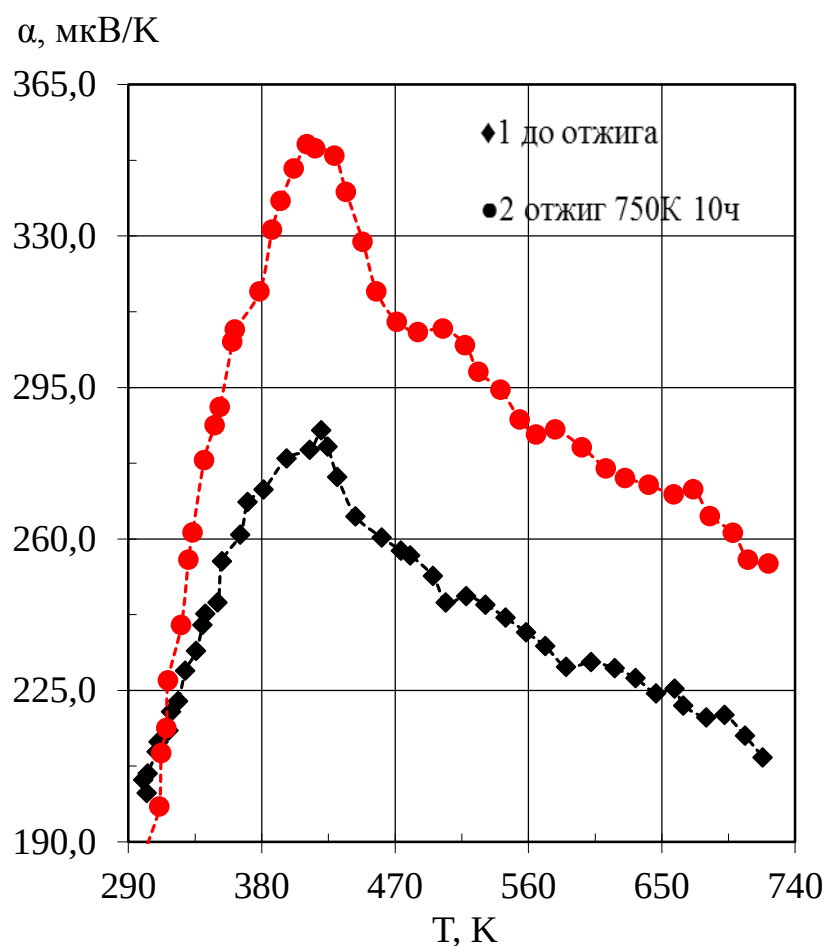


Рисунок 57. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe до и после изотермического отжига

При этом максимальное значение параметра составляет $\alpha = 285$ мкВ/К при температуре $T = 420$ К. Далее при увеличении температуры вплоть до 740 К значения коэффициента термоЭДС уменьшаются.

Отжиг синтезированного образца при температуре 750 К в течение 10 часов не приводит к существенному изменению характера температурной зависимости коэффициента термоЭДС (рисунок 57, линия 2). Ход зависимости имеет такой же характер, что и до проведения отжига, однако значения параметра существенно увеличиваются. В этом случае максимальное значение коэффициента термоЭДС соответствует $\alpha = 350$ мкВ/К при температуре $T = 415$ К.

На рисунке 58 представлены результаты исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС сплава теллурида свинца, содержащего в основной матрице 0,5 мол% CdSe.

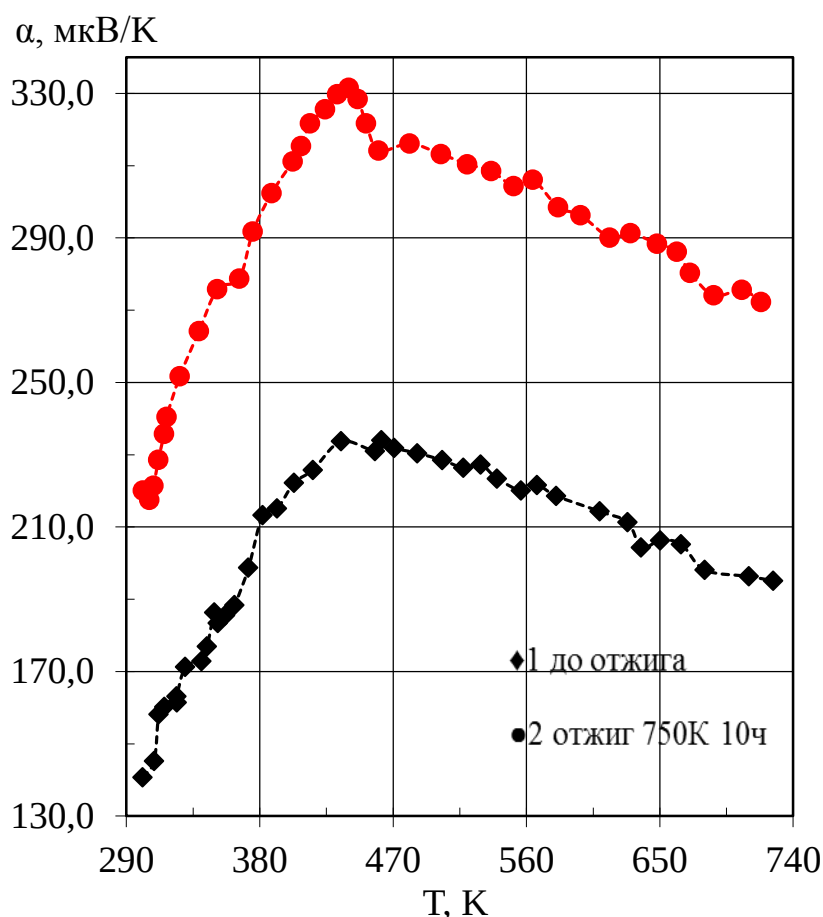


Рисунок 58. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 0,5 мол% CdSe до и после изотермического отжига

При этих значениях легирующей примеси наблюдается небольшой спад значения термоЭДС на графиках температурной зависимости. Причиной этого явления возможны фазообразования в этом сплаве (таблица 4). В матрице данного соединения формируются новые фазы, которые вносят свой вклад в электрофизические свойства материала. Наибольшее значение коэффициента термоЭДС данного соединения до проведения изотермического отжига составляет $\alpha = 235$ мкВ/К при температуре $T = 460$ К (рисунок 58, линия 1). Дальнейший рост температуры сопровождается уменьшением значения термоЭДС.

Изотермический отжиг также существенно не влияет на ход температурной зависимости коэффициента термоЭДС. Однако по сравнению с неотожженным образцом по абсолютной величине значения параметра больше и максимальное значение соответствует $\alpha = 330$ мкВ/К при температуре $T = 440$ К (рисунок 58, линия 2).

На рисунке 59 представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС образца теллурида свинца, содержащего 1 мол% CdSe. В диапазоне температур от 300 до 465 К наблюдается рост значения термоЭДС (рисунок 59, линия 1), причем выше, чем при добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол%. Ход графика температурной зависимости практически повторяет результаты на рисунке 58. Наибольшее значение до проведения изотермического отжига составляет $\alpha = 268$ мкВ/К при температуре $T = 462$ К (рисунок 59, линия 1).

Изотермический отжиг образца существенно не влияет на ход графика температурной зависимости коэффициента α . Однако по абсолютной величине значения коэффициента термоЭДС возрастают (рисунок 59, линия 2). Также из графика зависимости следует, что максимальное значение после проведения изотермического отжига смещается в область низких температур. Это значение соответствует $\alpha = 325$ мкВ/К при температуре $T = 445$ К (рисунок 59, линия 2).

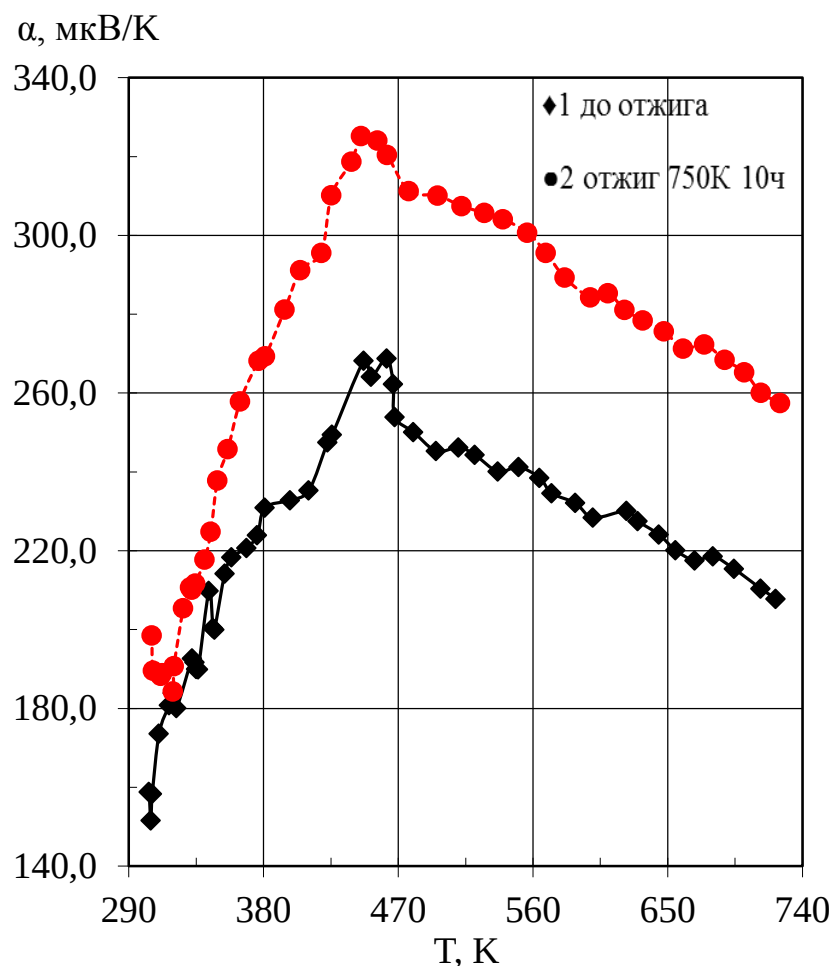


Рисунок 59. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 1 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Экспериментальные результаты исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС образца теллурида свинца с содержанием 2 мол% примеси CdSe приведены на рисунке 60. Как следует из полученных результатов до проведения изотермической выдержки (рисунок 60, линия 1) в диапазоне температур от 300 до 435 К значения коэффициента термоЭДС увеличиваются с температурой. Далее с ростом температуры наблюдается монотонный спад зависимости. При этом максимальное значение параметра соответствует $\alpha = 286$ мкВ/К при температуре $T = 435$ К (рисунок 60, линия 1).

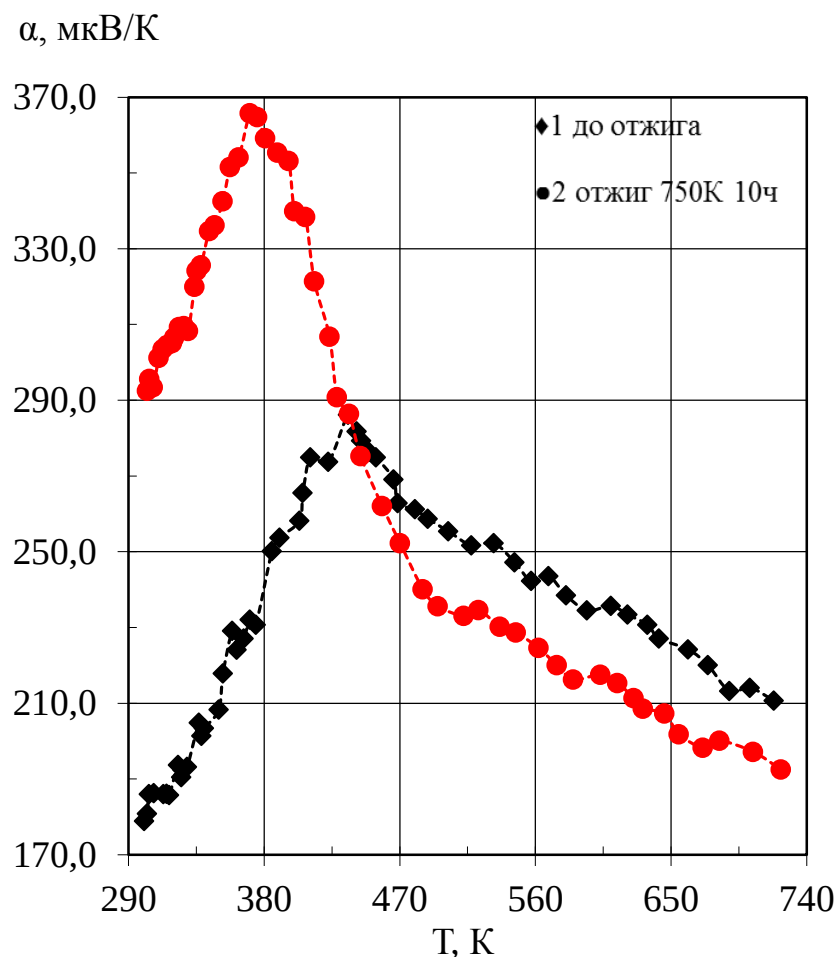


Рисунок 60. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 2 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Изотермический отжиг существенно влияет на характер температурной зависимости и абсолютные значения коэффициента термоЭДС (рисунок 60, линия 2). Как показали исследования, после отжига температурный диапазон возрастания значения коэффициента термоЭДС существенно сужается и соответствует 300 – 370 К.

Далее с увеличением температуры вплоть до 740 К наблюдается резкий спад температурной зависимости коэффициента термоЭДС. Наибольшее значение параметра также смещается в область низких температур и оно составляет $\alpha = 365$ мкВ/К при температуре $T = 370$ К (рисунок 60, линия 2).

Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси селенида кадмия существенно влияет на температурные зависимости коэффициента термоЭДС. По-видимому, такие особенности связаны с фазообразованием в

матрице теллурида свинца при различных концентрациях вводимой примеси, которые достаточно подробно рассмотрены в параграфе 3.3.

Результаты экспериментальных исследований температурной зависимости коэффициента термоЭДС теллурида свинца, содержащего в основной матрице 3 мол% CdSe, представлены на рисунке 61.

Как видно из полученных данных, до проведения изотермического отжига (рисунок 61, линия 1) в диапазоне температур от 300 до 440 К наблюдается значительный рост значения коэффициента термоЭДС и его максимум составляет $\alpha = 316$ мкВ/К при температуре $T = 440$ К (рисунок 61, линия 1).

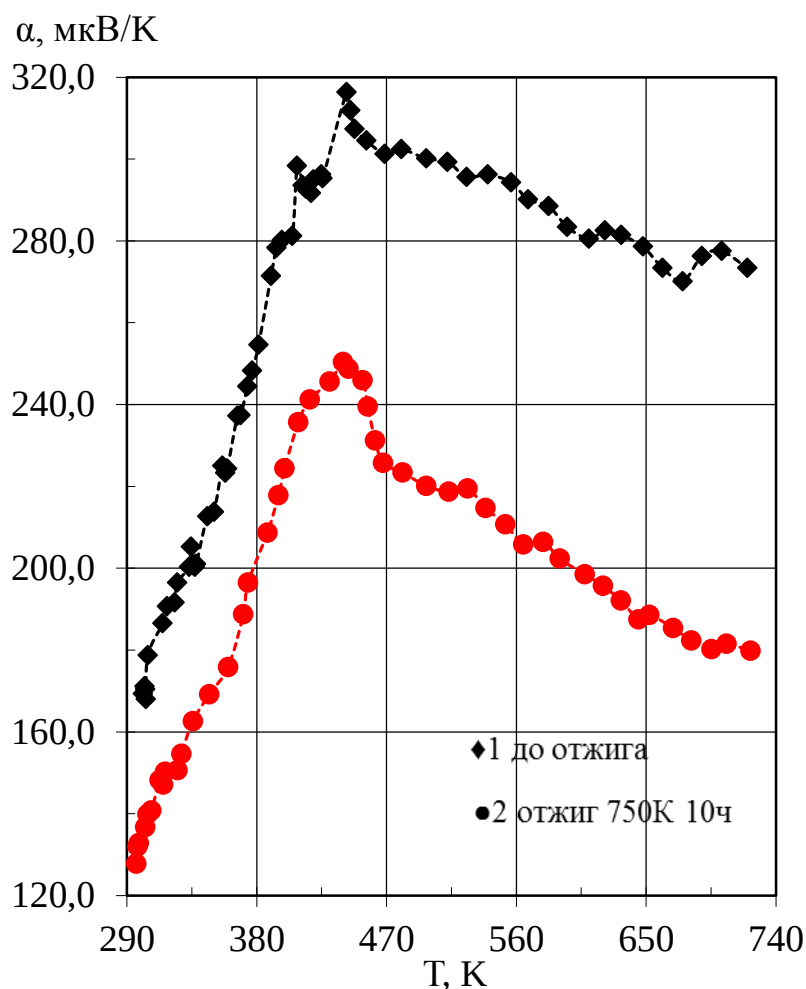


Рисунок 61. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС РbТе с примесями 3 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Изотермический отжиг синтезированного образца при температуре 750 К в течение 10 часов существенно влияет на абсолютные значения коэффициента термоЭДС, но по характеру практически не отличается от результатов, полученных без изотермического отжига. Как видно из рисунка, отжиг данного образца приводит к уменьшению значения термоЭДС, а его максимальное значение соответствует $\alpha = 250$ мкВ/К при температуре $T = 440$ К (рисунок 61, линия 2).

На рисунке 62 представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента термоЭДС для сплава теллурида свинца, содержащего 5 мол% селенида кадмия.

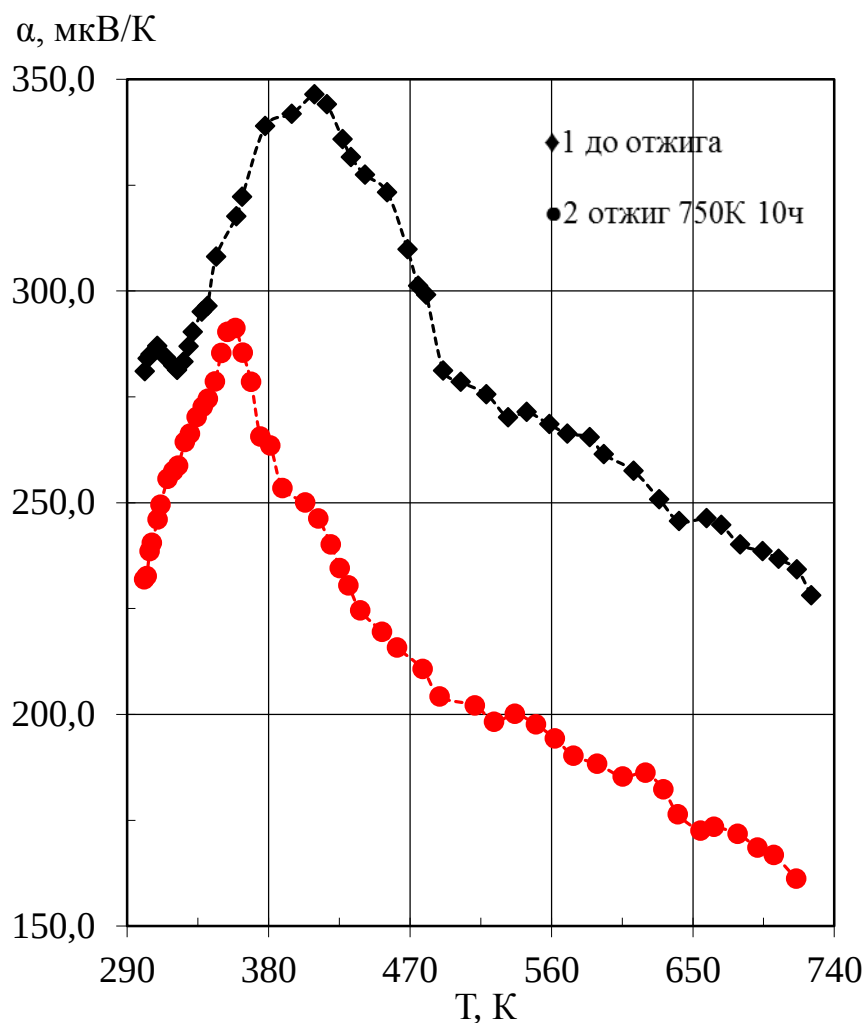


Рисунок 62. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 5 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Полученные результаты показывают, что до проведения изотермического отжига в интервале температур от 300 до 330 К наблюдаются флуктуации в температурной зависимости коэффициента термоЭДС. Затем с ростом температуры до 410 К увеличиваются абсолютные значения параметра (рисунок 62, линия 1). Подобный характер температурной зависимости, по-видимому, связан с неоднородностями и внутренними напряжениями сплава. При этом наибольшее значение составляет $\alpha = 346$ мкВ/К при температуре $T = 410$ К.

Отжиг синтезированного образца снижает значения коэффициента термоЭДС, однако ход температурной зависимости практически не меняется (рисунок 62, линия 2). Также результаты показывают, что область температуры, в которой коэффициент термоЭДС принимает наибольшее значение, смещается в сторону низких температур. Данный интервал составляет от 300 до 360 К. При этом максимальное значение коэффициента термоЭДС составляет $\alpha = 291$ мкВ/К при температуре $T = 358$ К.

Результаты исследований температурной зависимости коэффициента термоЭДС теллурида свинца, содержащего в матрице 7 и 10 мол%, представлены на рисунках 63 и 64, соответственно.

Для образца теллурида свинца, содержащего 7 мол%, до проведения изотермического отжига по сравнению с другими исследованными образцами, характерны низкие значения коэффициента термоЭДС (рисунок 63, линия 1). Показано, что в интервале температур от 300 до 460 К наблюдается резкое увеличение параметра с температурой. Дальнейшее увеличение температуры до 740 К характеризуется монотонным спадом значений коэффициента термоЭДС. В этом случае, до проведения изотермического отжига максимум коэффициента термоЭДС составляет $\alpha = 290$ мкВ/К при температуре $T = 450$ К (рисунок 63, линия 1).

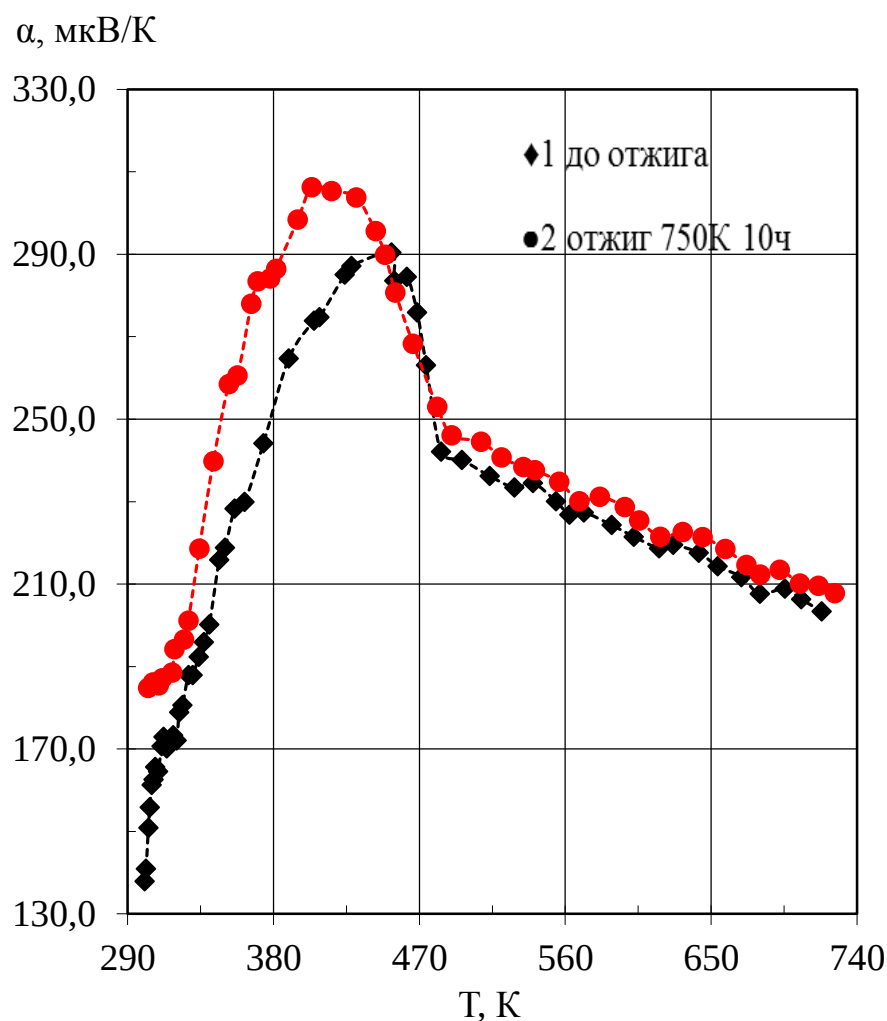


Рисунок 63. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 7 мол% CdSe до и после изотермического отжига

По сравнению с остальными исследованными образцами для теллурида свинца, содержащего 10 мол% легирующей примеси CdSe, до проведения изотермического отжига обнаружен довольно необычный характер температурной зависимости коэффициента термоЭДС (рисунок 64, линия 1). Как видно из полученных результатов, температурный интервал, в котором термоЭДС принимает наибольшие значения достаточно узкий. Этот диапазон составляет от 300 до 330 К.

Но по сравнению с остальными образцами до проведения изотермического отжига для него обнаружены более высокие значения коэффициента термоЭДС и максимальное значение соответствует $\alpha = 438$ мкВ/К при температуре $T = 326$ К (рисунок 64, линия 1).

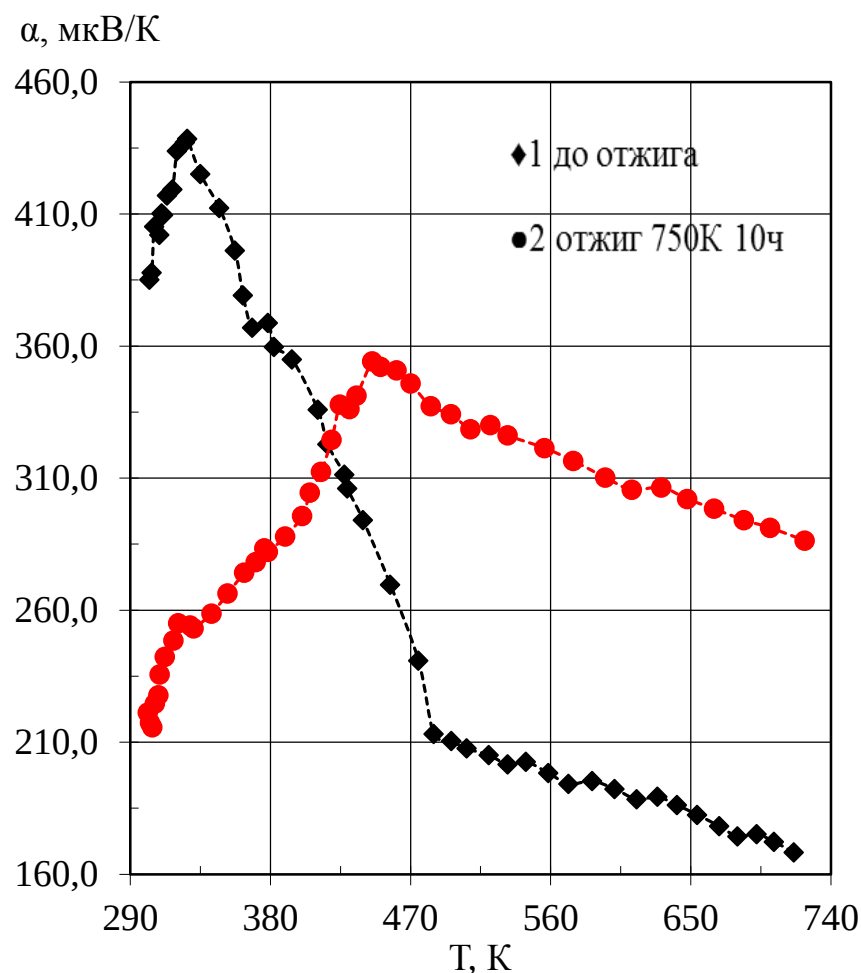


Рисунок 64. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями 10 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Изотермический отжиг при температуре 750 К в течение 10 часов синтезированного образца теллурида свинца с присадками 7 мол% селенида кадмия не приводит к существенному изменению характера температурной зависимости коэффициента термоЭДС, но по абсолютной величине значения незначительно возрастают (рисунок 63, линия 2).

Так, в интервале температур от 300 до 430 К наблюдается рост значения коэффициента термоЭДС с температурой, далее при увеличении температуры до 740 К значения коэффициента монотонно уменьшаются. В исследованном температурном диапазоне после изотермического отжига наибольшее значение коэффициента термоЭДС составляет $\alpha = 303$ мкВ/К при температуре $T = 430$ К (рисунок 63, линия 2).

Для образца теллурида свинца, содержащего в основной матрице 10 мол% селенида кадмия, после изотермического отжига существенно изменяется характер температурной зависимости коэффициента термоЭДС. Однако значение α выше 470 К превышает на 125 мкВ/К по сравнению с данными, полученными до отжига образца (рисунок 64, линия 2). Как видно из полученных данных, область температуры, в которой коэффициент термоЭДС принимает наибольшие значения, напротив, смещается в сторону высоких температур. Так, диапазон температуры от 300 до 460 К характеризуется стремительным ростом значения коэффициента термоЭДС. Дальнейшее возрастание температуры вплоть до 740 К приводит к монотонному уменьшению значений параметра. Для данного образца после проведения изотермического отжига максимальное значение соответствует $\alpha = 352$ мкВ/К при температуре $T = 450$ К (рисунок 64, линия 2).

Известно, что подвижность электронов значительно выше, чем подвижность дырок. Исследованные в настоящей работе образцы, судя по знакам коэффициента термоЭДС, характеризуются *p*-типом проводимости. Таким образом, этим можно объяснить более резкое уменьшение коэффициента термоЭДС при более высоких температурах для сплавов *p*-типа по сравнению со сплавами *n*-типа.

4.4 Результаты исследования температурной зависимости коэффициента термоэлектрической мощности

На основе полученных экспериментальных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС в работе были оценены термоэлектрические мощности исследованных образцов по известной формуле [59]:

$$P = \alpha^2 \cdot \sigma. \quad (4.4)$$

Результаты расчета термоэлектрической мощности исходного нелегированного соединения теллурида свинца представлены на рисунке 65.

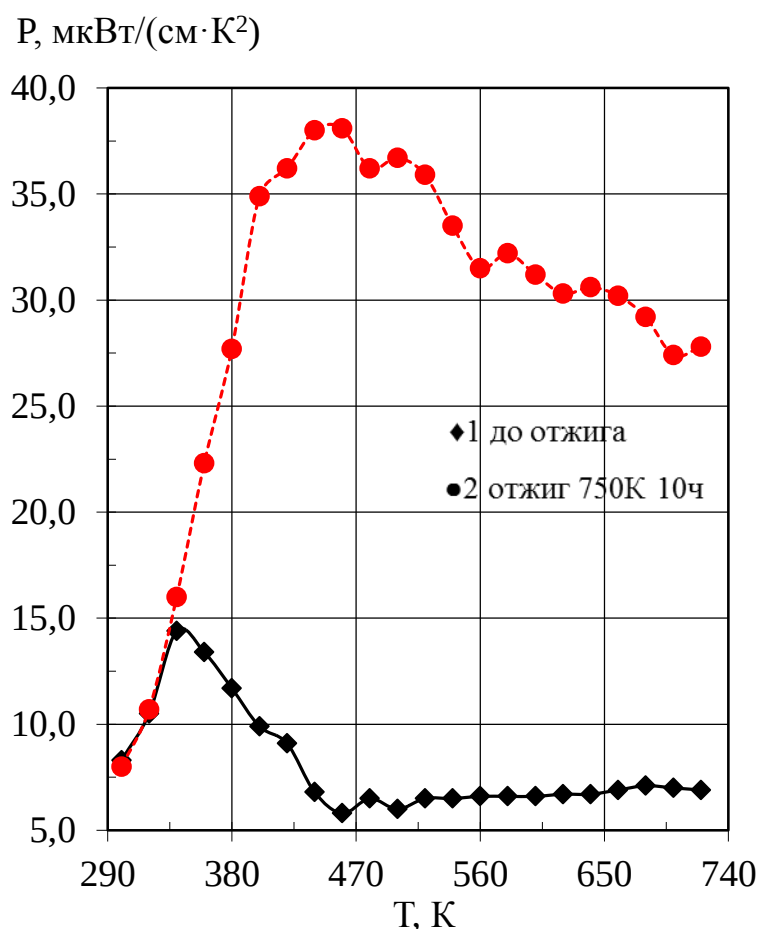


Рисунок 65. Температурная зависимость термоэлектрической мощности $PbTe$ до и после изотермического отжига

Как показали результаты расчета, до проведения изотермического отжига по всей области температуры исследования характерно незначительное увеличение мощности (рисунок 65, линия 1). В интервале температур от 300 до 340 К наблюдается рост значений параметра, а при температурах от 440 до 740 К это значение практически не изменяется. При этом максимальное значение мощности получено при температуре $T = 340$ К и оно составляет $P = 14,4$ мкВт/(см·К²) (рисунок 65, линия 1).

После проведения изотермического отжига существенно изменяется характер температурной зависимости термоэлектрической мощности (рисунок 65, линия 2).

Как следует из зависимости, после отжига в интервале температур от 300 до 480 К термоэлектрическая мощность образца значительно быстро возрастает. Максимальная температура, при которой мощность принимает наибольшее значение, также смещается в сторону более высоких температур. При этом наибольшее значение мощности после изотермического отжига составляет $P = 38,1 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{К}^2)$ при температуре $T = 460 \text{ К}$ (рисунок 65, линия 2) [145].

На рисунке 66 представлены результаты расчета термоэлектрической мощности теллурида свинца, содержащего 0,5 мол% легирующей примеси селенида кадмия. До проведения изотермического отжига значения мощности незначительно возрастает в интервале температур от 300 до 440 К (рисунок 66, линия 1).

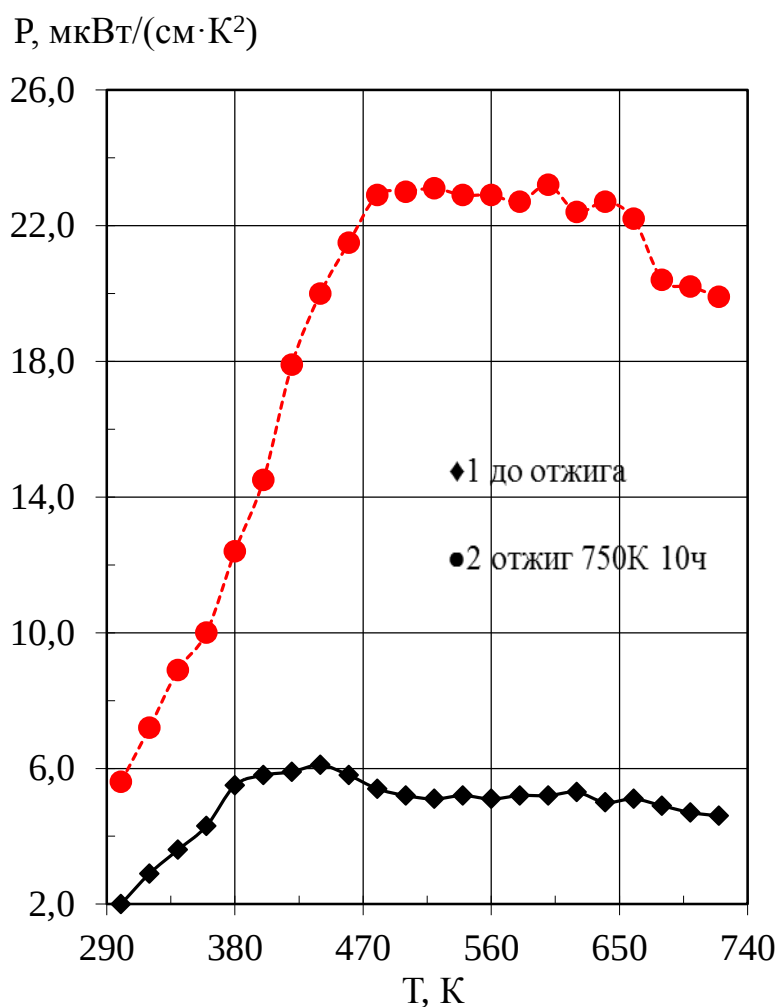


Рисунок 66. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 0,5 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Далее с ростом температуры исследования вплоть до 740 К значения мощности немного уменьшаются или практически не изменяются. Так, максимальное значение параметра до проведения изотермического отжига соответствует $P = 6,1 \text{ мВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 440 \text{ К}$ (рисунок 66, линия 1).

Изотермический отжиг при температуре 750 К в течение 10 часов существенно изменяет характер и абсолютные значения термоэлектрической мощности (рисунок 66, линия 2). Как видно из результатов, в диапазоне температур от 300 до 520 К существенно увеличиваются значения параметра, далее в интервале температур от 520 до 600 К рост замедляется и оно практически не изменяется. При дальнейшем увеличении температуры до 740 К значения термоэлектрической мощности монотонно уменьшаются. В исследованном диапазоне температур после проведения изотермического отжига максимум термоэлектрической мощности приходится при температуре $T = 520 \text{ К}$ и составляет $P = 23,1 \text{ мВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ (рисунок 66, линия 2).

Результаты оценки термоэлектрической мощности теллурида свинца, легированного 1 мол% селенида кадмия представлены на рисунке 67.

Из полученных результатов следует, что для образца, не прошедшего изотермический отжиг, во всем интервале температур наблюдается незначительное увеличение коэффициента мощности (рисунок 67, линия 1). Также заметно, что на некоторых участках имеются небольшие изломы. Подобные изломы можно объяснить изменениями в температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС. При этом наибольшее значение термоэлектрической мощности получено при температуре $T = 540 \text{ К}$ и оно соответствует $P = 6,3 \text{ мВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ (рисунок 67, линия 1).

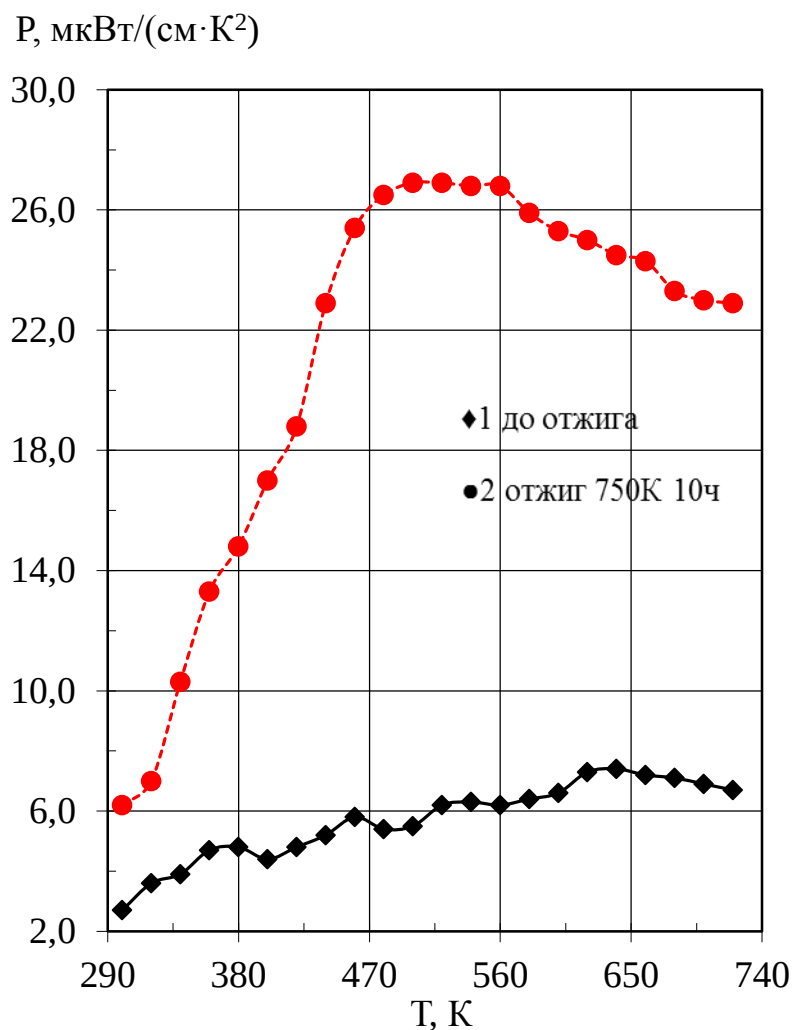


Рисунок 67. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 1 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Изотермический отжиг исследованного образца существенно повышает значения термоэлектрической мощности (рисунок 67, линия 2). Показано, что в пределах температуры от 300 до 520 К значения параметра стремительно возрастают и они выше, чем для образца с содержанием 0,5 мол% CdSe. Далее при температуре до 560 К замедляется рост параметра, а при дальнейшем увеличении температуры исследования до 740 К значения коэффициента плавно уменьшаются. Так, для данного образца после проведения изотермического отжига максимальное значение составляет $P = 26,9$ мкВт/(см·К²) при температуре $T = 520$ К (рисунок 67, линия 2).

Результаты расчета коэффициента термоэлектрической мощности, полученные для соединений теллурида свинца с примесями 2 и 3 мол % CdSe, представлены на рисунках 68 и 69, соответственно.

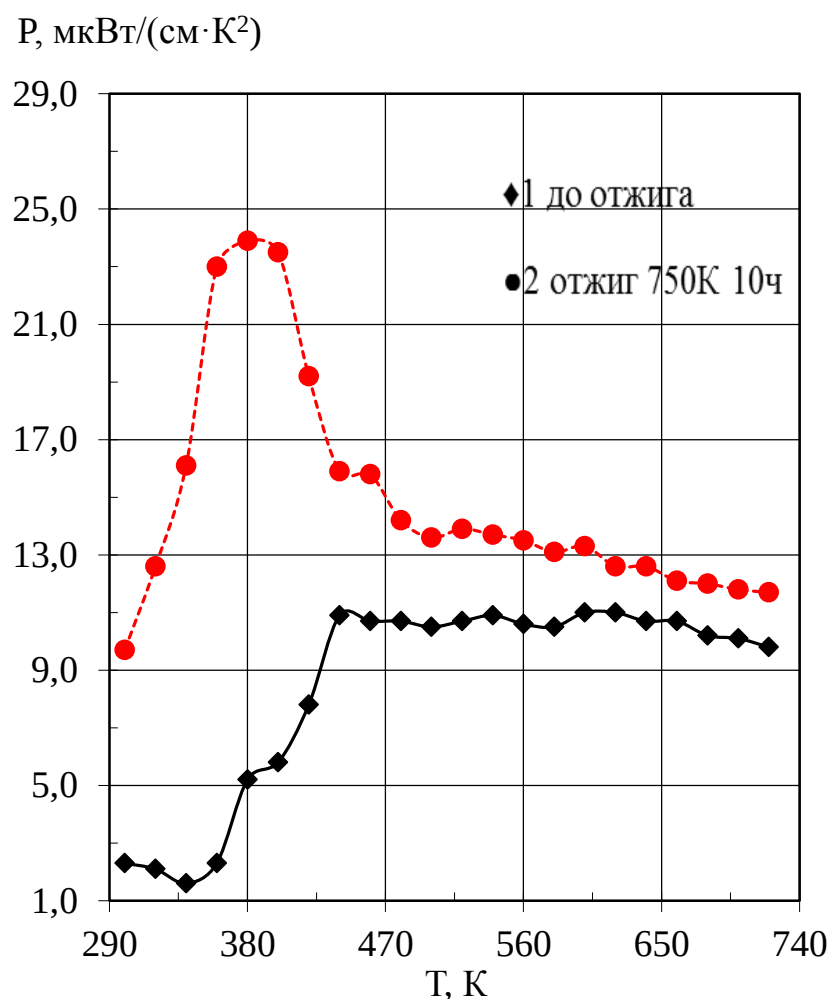


Рисунок 68. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 2 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Как показывают результаты, при увеличении концентрации легирующей примеси селенида кадмия до 2 мол% значения мощности до проведения изотермического отжига значительно увеличиваются с температурой (рисунок 68, линия 1). Получено, что в диапазоне температур от 300 до 440 К наблюдается рост параметра с температурой, дальнейшее возрастание температуры исследования до 740 К практически характеризуется константой температурной зависимости мощности.

При этом максимум термоэлектрической мощности для данного соединения приходится при температуре образца $T = 440$ К и составляет $P = 10,9$ мкВт/(см·К²) (рисунок 68, линия 1).

После проведения изотермического отжига температурные зависимости и абсолютные значения мощности существенно изменяются (рисунок 68, линия 2).

Результаты исследования показали, что после изотермического отжига интервал температуры возрастания коэффициента термоэлектрической мощности существенно сужается и он составляет от 300 до 380 К. При дальнейшем увеличении температуры рост параметра замедляется и далее вплоть до температуры 740 К он монотонно уменьшается. Также следует отметить, что область температуры, в которой мощность максимальна, после проведения изотермического отжига смещается в сторону низких температур. Так, наибольшее значение термоэлектрической мощности составляет $P = 25,9$ мкВт/(см·К²) при температуре $T = 380$ К (рисунок 68, линия 2).

Как показали исследования, для образца теллурида свинца, содержащего 3 мол% легирующей примеси селенида кадмия, в интервале температур от 300 до 540 К наблюдается монотонное увеличение коэффициента мощности (рисунок 69, линия 1). Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенным изменениям зависимости, напротив, наблюдается медленное уменьшение коэффициента мощности с температурой вплоть до 740 К. В этом случае максимальное значение параметра получено при температуре $T = 520$ К и оно составляет $P = 10,7$ мкВт/(см·К²) (рисунок 69, линия 1).

Изотермический отжиг синтезированного образца значительно изменяет характер температурной зависимости термоэлектрической мощности и ее абсолютные значения (рисунок 69, линия 2). Как показали результаты исследования, до температуры порядка 560 К мощность с температурой существенно возрастает. Затем в области температур, порядка от 560 до 720, начинает монотонно уменьшаться.

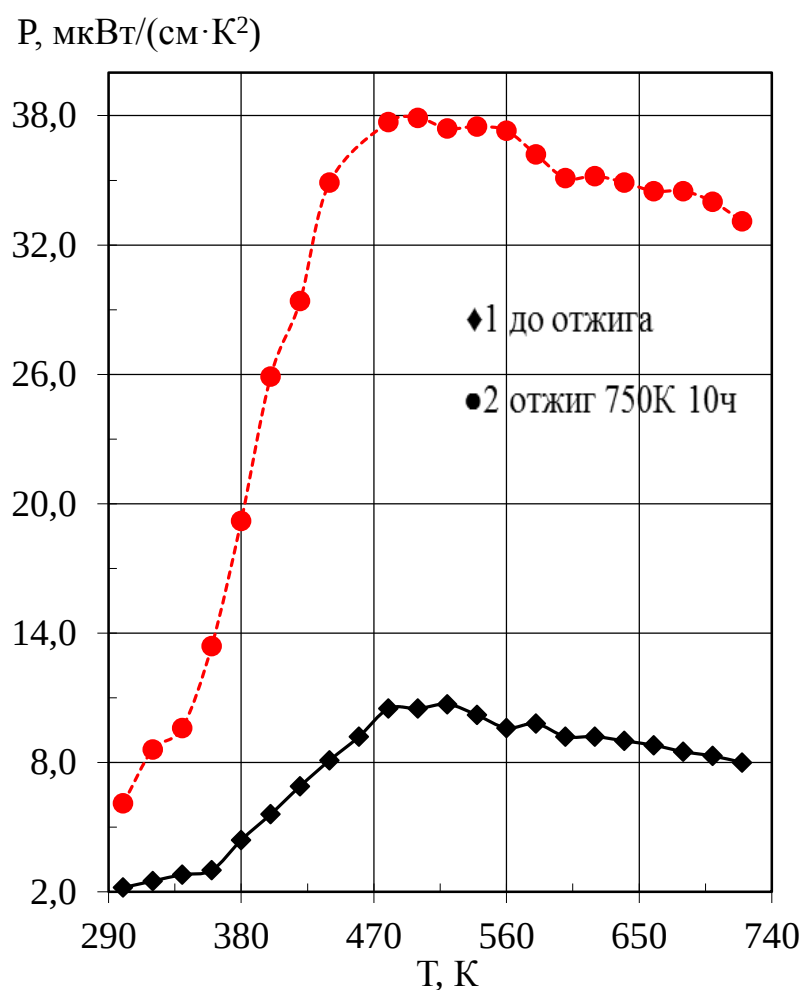


Рисунок 69. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 3 мол% CdSe до и после изотермического отжига

После изотермического отжига максимальное значение термоэлектрической мощности соответствует $P = 37,9 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{К}^2)$ при температуре $T = 500 \text{ К}$ (рисунок 69, линия 2). Следовательно, мощность данного образца после отжига возрастает практически в 4 раза, что важно для практического применения.

На рисунке 70 представлены результаты расчета термоэлектрической мощности образца теллурида свинца с примесями 5 мол% селенида кадмия.

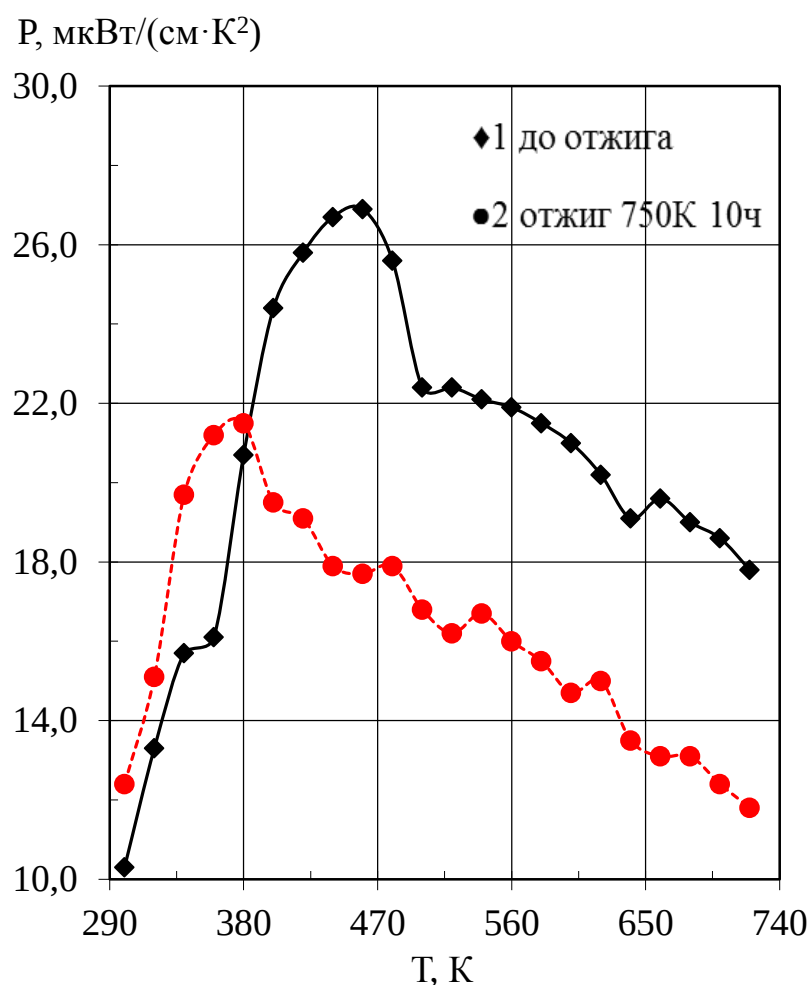


Рисунок 70. Температурная зависимость термоэлектрической мощности $PbTe$ с примесями 5 мол% $CdSe$ до и после изотермического отжига

Как показали исследования, при увеличении концентрации вводимой примеси до 5 мол% мощность образца до проведения изотермического отжига значительно возрастает (рисунок 70, линия 1). В области примесной проводимости, т.е. в интервале температур от 300 до 460 К, мощность с температур стремительно возрастает. При этом максимум параметра приходится при температуре $T = 460$ К и составляет $P = 27,9$ мкВт/(см·К²).

Однако изотермический отжиг показал изменение характера температурной зависимости мощности в сторону низких значений (рисунок 70, линия 2). Зависимость при этом становится более равномерной. Следовательно, можно отметить, что благодаря проведению изотермического отжига удалось уменьшить неоднородности и внутренние напряжения в синтезированном

образце. В диапазоне температур от 380 вплоть до 740 К мощность заметно падает. Также из результатов видно, что максимальное значение термоэлектрической мощности сдвинуто в сторону низких температур и составляет $P = 23,3 \text{ мВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 360 \text{ К}$.

Результаты расчета термоэлектрической мощности теллурида свинца, содержащего в основной матрице 7 мол% примеси селенида кадмия, представлены на рисунке 71.

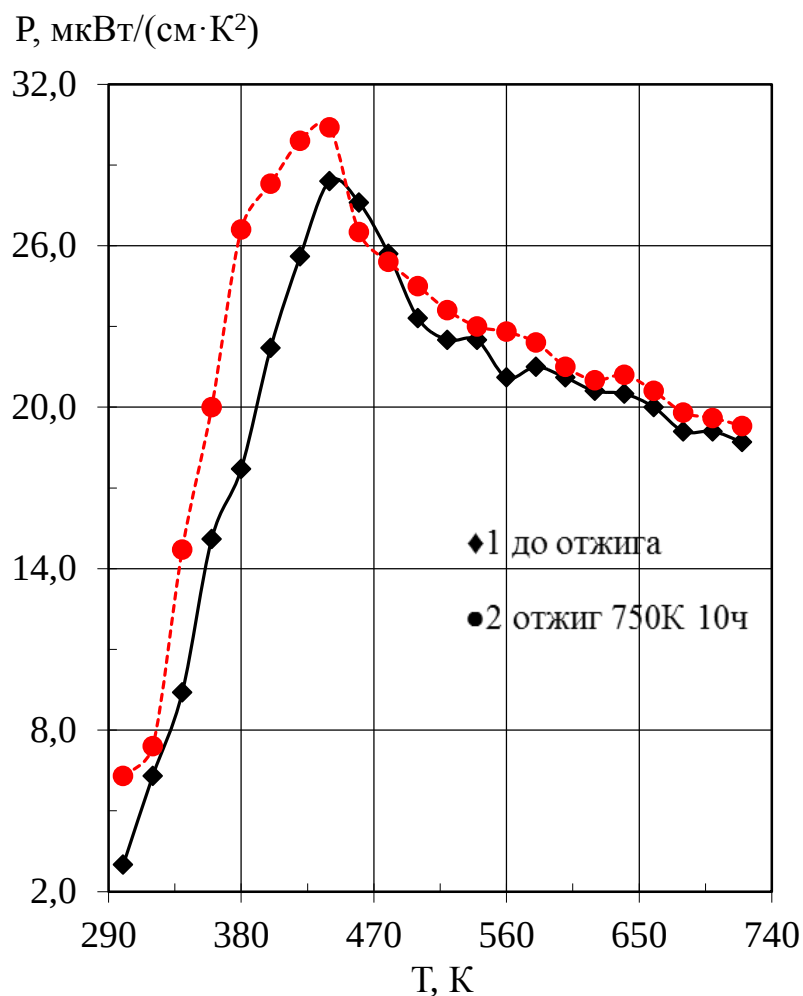


Рисунок 71. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 7 мол% CdSe до и после изотермического отжига

По полученным результатам можно отметить, что благодаря вкладу примесной проводимости в интервале температур от 300 до 460 К коэффициент мощности значительно возрастает (рисунок 71, линия 1). Дальнейшее увеличение замедляет рост параметра и вплоть до $T = 740 \text{ К}$ эти значения

заметно уменьшаются. Так, наибольшее значение термоэлектрической мощности до проведения отжига составило $P = 28,7 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 450 \text{ K}$.

Изотермический отжиг синтезированного образца существенно не влияет на характер температурной зависимости мощности, однако по абсолютной величине она незначительно возрастает (рисунок 71, линия 2). Максимальное значение также существенно не смещается в этом случае и оно соответствует $P = 30,4 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 440 \text{ K}$.

На рисунке 72 приведены результаты расчета термоэлектрической мощности сплава теллурида свинца, содержащего 10 мол% примеси селенида кадмия.

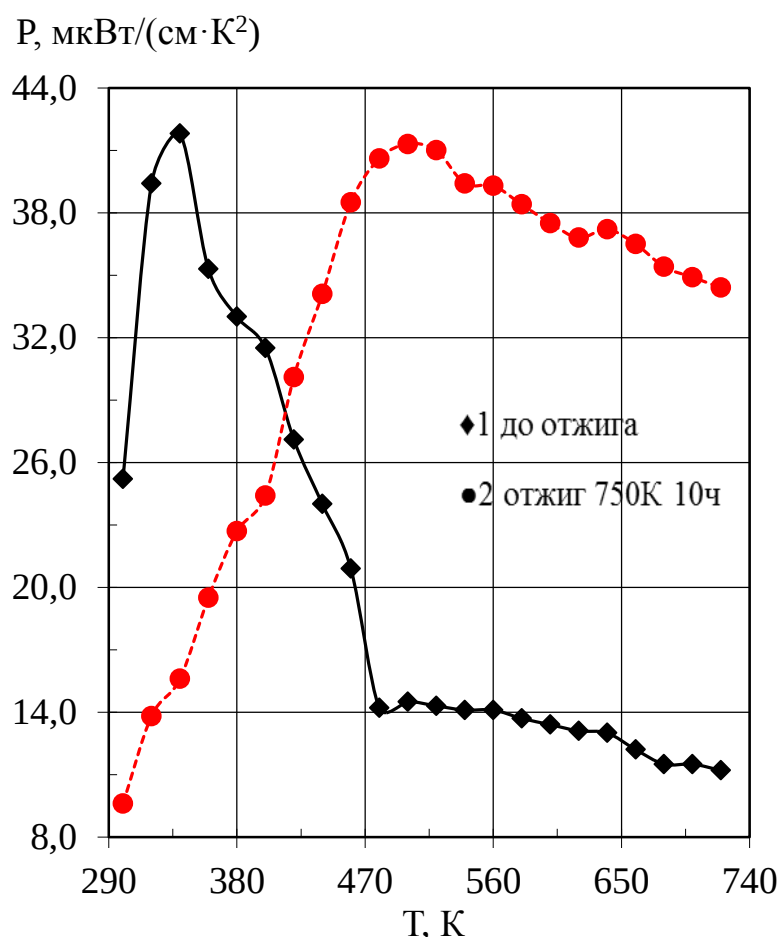


Рисунок 72. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями 10 мол% CdSe до и после изотермического отжига

Результаты исследования показали, что до проведения изотермического отжига в диапазоне температур от 300 до 360 K для данного синтезированного

образца наблюдается резкий скачок значений термоэлектрической мощности. Так, максимальное значение параметра составляет $P = 43,2 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 340 \text{ K}$ (рисунок 72, линия 1). Дальнейшее увеличение температуры до 480 K приводит к быстрому падению мощности, а при уменьшении вплоть до 740 K также наблюдается монотонное уменьшение параметра.

Изотермический отжиг синтезированного образца существенно влияет на характер температурной зависимости мощности (рисунок 72, линия 2). Так, показано, что в интервале температур от 300 до 460 K значения параметра равномерно увеличиваются. При дальнейшем увеличении температуры замедляется рост мощности и вплоть до температуры $T = 740 \text{ K}$ она монотонно уменьшается. Таким образом, максимальное значение термоэлектрической мощности сплава после проведения изотермического отжига составило $P = 41,6 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ при температуре $T = 460 \text{ K}$.

Выводы по главе 4

1) Построены температурные зависимости удельной электропроводности сплавов на основе PbTe с содержанием в основной матрице примеси CdSe различных мольных концентраций и исследованы влияния изотермического отжига при температуре $T = 750$ К в течение 10 ч на температурные зависимости этого параметра. Показано, что наибольшее значение удельной электропроводности после отжига получено для сплава на основе PbTe, содержащего 3 мол% CdSe и составляет $\sigma = 475 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T = 735$ К.

2) По результатам исследования политейм удельной электропроводности определена энергия активации проводимости 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.

3) Установлено влияние изотермического отжига на характер температурной зависимости и абсолютные значения коэффициента термоЭДС. Построена зависимость коэффициента термоэлектрической мощности сплавов на основе PbTe, содержащего примеси CdSe, от температуры. Наибольшее значение термоэлектрической мощности $P = 43,6 \text{ мкВт}/(\text{см}\cdot\text{К}^2)$ при температуре $T = 460$ К характерно для образца с содержанием 10 мол% CdSe в основной матрице PbTe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 содержания атомов Cd и Se, наблюдается изменение сингонии кристаллической решетки. Обнаруженные новые фазы имеют кубическую (β фаза, CdTe) и гексагональную (γ фаза, $\text{Cd}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$) 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 $\sigma=456 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T=715 \text{ К}$ и коэффициента термоЭДС $\alpha=435 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T=330 \text{ К}$ соответствуют образцам PbTe с примесями 7 мол% и 10 мол%, соответственно. При этом максимальная термоэлектрическая мощность составляет $P=41,5 \text{ мкВт/(см}\cdot\text{К}^2)$ при температуре $T=340 \text{ К}$ для образца PbTe с примесями 10 мол% CdSe.
4. Результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности показывают изменение энергии активации E_a полученных сплавов при $T=300 \text{ К}$ 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 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 $P=43,6$ мкВт/(см·К²) при температуре $T = 460$ К соответствует образцу PbTe с примесями 10 мол% CdSe.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИК-область – инфракрасная область

ОСЧ – особая чистота

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

УЗГ – ультразвуковой генератор

a – постоянная решетки

T – температура по шкале Кельвина

ΔE – ширина запрещенной зоны

α – коэффициент термоЭДС

σ – удельная электропроводность

P – термоэлектрическая мощность

ZT – термоэлектрическая добротность

Список использованной литературы

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. Кайданов, В.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т.28, №3. – С. 369-393.
10. Угай, Я.А. Тонкие пленки PbTe, легированные Ga непосредственно в процессе роста на Si-подложках / Я.А. Угай, А.М. Самойлов, С.А. Бучнев, Ю.В. Сыноров, М.К. Шаров // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, №5. – С. 551-559.
11. Самойлов, А.М. Выращивание пленок PbTe на Si подложках, легированных In непосредственно в процессе синтеза / А.М. Самойлов, С.А. Бучнев, Ю.В. Сыноров, Б.Л. Агапов, А.М. Ховив // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, №11. – С. 1311-1317.
12. Мастеров, В.Ф. Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, №11. – С. 1321-1322.
13. Zhu, P.-W. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 / 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.
14. Jaworski, Ch. Antimony as an Amphoteric dopant in lead telluride / Ch. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans. Physical Review B. – 2009. – V. 80. – P. 125208-1–125208-10.
15. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: Металлургия, 1988. – 480с.
16. Фреик, Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок / Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. – Львов: Вища школа, 1988. – 152с.

17. Гавалешко, Н.П. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства / Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, А.С. Шендеровский. – Киев: Наукова думка, 1984. – 287с.
18. Mukherjee, S. Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications / S. Mukherjee, D. Li, A.G.J. Kar, Z. Shi. – Transworld Research Network: Kerala, India, 2010. – 88p.
19. Александрова, О.А. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснова // под ред. В.А. Мошникова. – СПб.: Технолит, 2008. – 240с.
20. Новоселова, А.В. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ; справочник / А.В. Новоселова. – М.: Наука, 1978. – 339с.
21. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th Edition / D.R. Lide. – CRC Press, 1993. – 2624p.
22. Угай, Я.А.. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай. – М.: «Высшая школа», 1965. – 37с.
23. Алиев, С.А. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике / С.А. Алиев, Э.И. Зульфугаров. – Баку: «Элм», 2009. – 325с.
24. Смирнов, И.А. Теплопроводность сильно легированного p-PbTe / И.А. Смирнов, М.Н. Виноградова, Н.В. Колomoец, Л.М. Сысоева // Физика твердого тела. – 1967. – Т.9, №9. – С. 2638-2645.
25. Андреев, А.А. Физика твердого тела. – 1966. – Т.8. – С. 2818-2823.
26. Андреев, А.А. Физика и техника полупроводников. – 1987. – Т. 1, №183.
27. Смирнов, И.А. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках / И.А. Смирнов, В.И. Тamarченко. – Л.: Наука, 1977. – 151с.

28. Ахмедова, Г.А. Влияние легирования таллием на теплопроводность монокристаллов PbTe / Г.А. Ахмедова, Д.Ш. Абдинов // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 45, №8. – С. 921-925.
29. Багиева, Г.З. Влияние структурных дефектов на теплопроводность поли- и монокристаллического PbTe / Г.З. Багиева, Г.М. Муртузов, Г.Д. Абдинова, Э.А. Аллахвердиев, Д.Ш. Абдинов // Неорганические материалы. – 2012. – Т.48, №8. – С. 901-904.
30. Багиева, Г.З. Теплопроводность монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура / Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, №11. – С. 1164-1168.
31. Охотин, А.С. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей / А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровиков, В.С. Симагов. – М.: Наука, 1974. – 168с.
32. Девяткова, Е.Д. Исследование теплопроводности теллуристого свинца / Е.Д. Девяткова // Физика твердого тела. – 1957. – Т.27, №3. – С. 461-466.
33. Иоффе, А.Ф. Физика полупроводников / А.Ф. Иоффе. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 494с.
34. Павлов, П.В. Физика твердого тела: Учеб. – 3-е изд., стер. / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000. – 494с.
35. Anatychuk, L.I. Thermocouples and thermoelectric Devices / L.I. Anatychuk. – Kiev: Naukova Dumka, 1979. – 766p.
36. Kishimoto, K. Preparation of sintered degenerate n-type PbTe with a small grain size and its thermoelectric properties / K. Kishimoto, T. Koyanagi // Journal Applied Physics. – 2002. – V. 92. – P. 2544-2549.

37. Szabo, Y.P. Chalcogenide thermoelecouple technology: the increase in the thermoelectric efficiency / Y.P. Szabo // *Thermoelectricity*. – 2000. – V. 4. – P. 49-57.
38. Zhu, P. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb₂Te₃ / P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – P. 7319-7326.
39. Alekseeva, G.T. Nature of hole localization centers in sodium-doped lead chalcogenides / G.T. Alekseeva, E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov, L.V. Prokofeva, Y.I. Ravich // *Semiconductors*. – 1997. – V. 31. – P. 446-448.
40. Alekseeva, G.T. Hole concentration and thermoelectric figure of merit for Pb_{1-x}Sn_xTe:Te solid solutions / G.T. Alekseeva, M.V. Vedernikov, E.A. Gurieva, L.V. Prokofeva, Y.I. Ravich // *Semiconductors*. – 2000. – V. 34. – P. 897-901.
41. Gurieva, E.A. Thermoelectric figure of merit in solid solutions with phonon scattering by off-center impurities / E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov, L.V. Prokofeva, Y.I. Ravich, M.I. Fedorov // *Semiconductors*. – 2003. – V. 37. – P. 276-282.
42. Ishida, A. Seebeck effect in PbTe films and EuTe/PbTe superlattices / A. Ishida, T. Yamada, D. Cao, Y. Inoue, M. Veis, T. Kita // *Journal Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – 246-251.
43. Erdogan, I.Y. Synthesis and characterization of Sb₂Te₃ nanofilms via electrochemical co-deposition method / I.Y. Erdogan, U. Demir // *Journal Electroanalytical Chemistry*. – 2009. – V. 633. – P. 253-258.
44. Freik, D. Synthesis and analysis of thermoelectric lead telluride / D. Freik, R. Ahiska, I. Gorichok, N. Dykun, S. Acar, G. Ahiska // *Journal of Materials Science and Engineering B3*. – 2013. – V. 1. – P. 32-39.

45. Kriskov, C. Influence of impurity on a type of conductivity of connections on a basis PbTe / C. Kriskov, M. Kiselyuk, S. Levitsky, N. Melnyk // Vestnik of Lviv University. Physical series. – 2006. – V. 39. – P. 82-87.
46. Агаев, З.Ф. Электрические свойства монокристаллов PbTe с избытком свинца / З.Ф. Агаев, Г.З. Багиева, Дж.З. Нафталиева, Б.Ш. Бархалов // Физика твердого тела. – 2008. – №3. – С. 92-94.
47. Багиева, Г.З. Электрические свойства монокристаллов PbTe с избытком теллура / Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, Г.Дж. Абдинов, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, №11. – С. 1446-1448.
48. Агаев, З.Ф. Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ / З.Ф. Агаев, Э.А. Аллахвердиев, Г.М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, №5. – С. 543-545.
49. Багиева, Г.З. Электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура / Г.Д. Абдинов, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т.47, №3. – С. 289-292.
50. Багиева, Г.З. Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура / Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, №2. – С. 149-151.
51. Ахмедова, Г.А. Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов PbTe, легированных таллием / Г.А. Ахмедова, Г.Дж. Абдинова, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, №2. – С. 149-151.
52. Ахмедова, Г.А. О природе глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне неотожженных образцов монокристаллов PbTe / Г.А. Ахмедова, Г.З.

Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. 2009. – Т. 43, №11. – С. 1456-1459.

53. Агаев, З.Ф. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe / З.Ф. Агаев, Г.З. Багиева, Э.А. Аллахвердиев, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – №5. – С. 100-104.
54. Мустафаев, Н.Б. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста / Н.Б. Мустафаев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, №2. – С. 149-151.
55. Шаров, М.К. Термо-ЭДС и удельная электропроводность твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ / М.К. Шаров // Перспективные материалы. – 2011. – №2. – С. 17-20.
56. Шаров, М.К. Растворимость кадмия в теллуриде свинца / М.К. Шаров // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т.55, №7. – С. 1190-1193.
57. Шаров, М.К. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в PbTe / М.К. Шаров // Физика и техника полупроводников. – Т. 46, №5. – С. 613-615.
58. Шаров, М.К. Электрофизические свойства монокристаллов PbTe, легированного бромом / М.К. Шаров, О.Б. Яценко, А.М. Самойлов // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №7. – С. 77-79.
59. Галушак, М.А. Термоэлектричество теллурида свинца, легированного Sb и Bi / М.А. Галушак, И.В. Горичок, А.С. Криницкий, Д.М. Фреик // Термоэлектричество. – 2014. – №2. – С. 24-31.
60. Фреик, Д.М. Синтез, свойства и механизмы легирования сурьмой термоэлектрического теллурида свинца PbTe:Sb / Д.М. Фреик, Ц.А. Крыськов, И.В. Горичок // Термоэлектричество. – 2013. - №2. – С. 44-52.

61. Borisova, L.D. Thermoelectric properties of impurity doped PbTe / L.D. Borisova // *Physica Status Solidi*. – 1979. – V. 53. – P. 19-22.
62. Магомедов, Я.Б. Высокотемпературные термоэлектрические свойства полупроводников и их расплавов / Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов. – Махачкала: Типография «Наука-Дагестан», 2015. – 164с.
63. Магомедов, Я.Б. Устройство для измерения электропроводности и термоЭДС полупроводников и их расплавов / Я.Б. Магомедов, С.Н. Алиев, Н.В. Лугуева, М.А. Айдамиров // *Приборы и техника эксперимента*. – 2003. – №6. – С. 117-120.
64. Бычковский, Р.В. Приборы для измерения температуры контактным способом / Р.В. Бычковский, В.Н. Вигдорович, Е.А. Колесник. – Львов: Вища школа, 1979. – 208с.
65. Gelbstein, Y. High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications / Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel // *Physica B*. – 2005. – V. 363. – P.196-205.
66. Heremans, I.P. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states / I.P. Heremans, V. Iovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, Sh. Yamanaka, G.I. Snyder // *Science*. – 2008. – V. 321, № 5888. – P. 554-557.
67. Dashevsky, Z. Thermoelectric efficiency in graded indium-doped PbTe crystals / Z. Dashevsky, S. Shuzterman, M.P. Dariel, I. Drabkin // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92, №3. – P. 1425-1430.
68. Koh, Y.K. Lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials based on PbTe / Y.K. Koh, C.I. Vineis, S.D. Calawa, M.P. Walsh, D.G. Cahill // *Applied Physics Letter*. – 2009. – V. 94. – P. 153101-1 – 153101-3.

69. Harman, T.C. High electrical power density from PbTe-based quantum-dot superlattice unicouple thermoelectric devices / T.C. Harman, R.E. Reeder, M.P. Walsh, B.E. Laforge, C.D. Hoyt, G.W. Turner // *Applied Physics Letter.* – 2006. – V. 88. – P. 243504-1 – 243504-3.
70. Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188с.
71. Шостаковский, П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания / П. Шостаковский // *Компоненты и технологии.* – 2010. – №12. – С. 131-138.
72. Магомедов, А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии / А.М. Магомедов. – Махачкала: ИПО Юпитер, 1996г. – 245с.
73. Зайцев, В.К. Особенности оптимизации параметров и энергетические возможности термоэлектрических материалов на основе соединений кремния / В.К., Зайцев, М.И. Федоров // *Физика и техника полупроводников.* – 1995г. – Т. 29, № 5. – С. 946-960.
74. Магомедов, Я.Б. Влияние температуры на термоэлектрические параметры кремния / Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2006. – Т. 70, №4. – С. 593-594.
75. Иорданишвили, Е.К. Полупроводниковые термоэлектрические материалы / Е.К. Иорданишвили. – Ленинград: Б.И., 1963. – 38с.
76. Калмыков, Р.М. Эффективные термоэлектрические материалы / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, Б.С. Карамурзов, О.А. Молоканов // *Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике»*, Нальчик. – 2012. – С. 45-50.
77. 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.

78. Snyder, G.J. Complex Thermoelectric Materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer // Nature Materials. – 2008. – V. 7. – P. 105-114.
79. Khokhlov, D. Lead Chalcogenides: Physics and application / D. Khokhlov. – New York: Taylor and Francis, 2003. – 720p.
80. Darnhaus, R. Narrow Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics / R. Darnhaus, G. Nimtz, B. Schlicht // ED.G. Hohler, Berlin: Springer-Verlag. – 1983. – V. 95. – P. 119-300.
81. Lee, H.S. Thermoelectric PbTe thin film for superresolution optical data storage / H.S. Lee, B. Cheong, T.S. Lee, K.S. Lee, W.M. Wim, I.W. Lee, S.H. Cho, I.Y. Huh // Applied Physics Letter. – 2004. – V.85, №14. – P. 2782-2784.
82. Felder, F. Tunable lead-chalcogenide on Si resonant cavity enhanced midinfrared detector / F. Felder, M. Arnold, M. Rahim, C. Ebnetter, H. Zogg // Applied Physics Letter. – 2007. – V. 91. – P. 10102-1 – 10102-3.
83. Rahim, M. Midinfrared lead-chalcogenide vertical external cavity surface emitting laser with 5 mkm wavelength / M. Rahim, M. Arnold, F. Felder, K. Behfar, H. Zogg // Applied Physics Letter. – 2007. – V. 91. – P. 151102-1 – 151102-3.
84. Zhao, F. Influence of oxygen passivation on optical properties of PbSe thin films / F. Zhao, S. Mukherjee, I. Ma, D. Li, S.L. Elizondo, Z. Shi // Applied Physics Letter. – 2008. – V.92. – P. 211110-1 – 211110-3.
85. Golubchenko, N.V. Doping effect on the kinetics and mechanism of thermal oxidation of polycrystalline PbSe layers / N.V. Golubchenko, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova // Inorganic Materials. – 2006. – V.42, №9. – P. 942-950.

86. Kreizman, R. High photosensitive nanocrystalline PbTe films / R. Kreizman, Z. Dashevsky, M. Shandalov, V. Kasiyan, M.P. Dariel // Proc. SPIE. – 2007. – V. 6596. – P. 659608-1 – 659608-8.
87. Хохлов, Д.Р. Новый класс высокочувствительных приемников терагерцового излучения / Д.Р. Хохлов, А.В. Галеева, Д.Е. Долженко, Л.И. Рябова // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 107, №4. – С. 546-552.
88. Ishida, A. 2W high efficiency PbS midinfrared surface emitting laser / A. Ishida, Y. Sugiyama, Y. Isaji, K. Kodama, Y. Takano, H. Sakata, M. Rahim, A. Khair, M. Fill, F. Felder, H. Zogg // Applied Physics Letter. – 2011. – Vol. 99. – DOI: 10.1063/1.3634054.
89. Rahim, M. Continuously tunable singlemode VECSEL at 3.3 μm wavelength for spectroscopy / M. Rahim, A. Khair, M. Fill, F. Felder, H. Zogg // Electronics Letters. – 2011. – Vol. 47. – P. 1037-1039.
90. Zimin, D. Growth and properties of optoelectronic structures based on IV–VI materials / D. Zimin. – Diss. ETH 15733. – Zurich, 2004. – 157p.
91. Springholz, G. Molecular beam epitaxy of IV–VI semiconductor hetero- and nanostructures / G. Springholz, G. Bauer // Physica Status Solidi (b). – 2007. – Vol. 244, №8. – P. 2752-2767.
92. Rahim, M. 5-mm vertical external-cavity surface-emitting laser (VECSEL) for spectroscopic applications / M. Rahim, A. Khair, F. Felder, M. Fill, H. Zogg // Applied Physics B. – 2010. – V. 100. – P. 261-264.
93. Arivazhagan, V. Effect of cryo substrate on thermally evaporated PbSe multilayer thin films / V. Arivazhagan, S. Rajesh // Chalcogenide Letter. – 2010. – V.7, №7. – P. 465-470.
94. Ubale, A.U. Thickness dependent structural, electrical and optical properties of chemically deposited nanoparticulate PbS thin films / A.U. Ubale, A.R. Junghare,

- N.A. Wadibhasme, A.S. Daryapukar, R.B. Mankar, V.S. Sahgawar // Turkish Journal of Physics. – 2007. – V. 31. – P. 279-286.
95. Saloniemi H. Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe films / H. Saloniemi. – Academic Diss, Technical Research Centre of Finland. – 2000. – 84p.
 96. Yasuda, H. Synthesis of porous thermoelectric materials / H. Yasuda, I. Ohnaka, H. Kaziura, T. Yano // Mat. 17th Int. Conf. Thermoelectrics IEEE. – 1989. – P. 502-509.
 97. Nandhakumar, L.X. Nanotemplated lead telluride thin films / L.X. Nandhakumar, G. Attard, M. Markham, D. Smith, I. Baumberg // Microporous Mesoporous Materials. – 2009. – V.118. – P. 403-407.
 98. Martin, J. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals / J. Martin, G.S. Nolas, W. Zhang, L. Chen // Applied Physics. – 2007. – V.90 – P. 222112.
 99. Nolic, P.M. Far infrared properties of sintered PbTe doped with boron / P.M. Nolic, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, E. Pavlidou, N. Kantiranis, S.S. Vujatovic, O.A. Aleksic, M.V. Nolic, T. Ivetic, S. Savic, N. Labus, V. Blagojevic // Science of Sintering. – 2007. – V. 39. – P. 223-228.
 100. Белогорохов, А.И. Смешанные оптические моды колебаний в нанокристаллитах PbTe / А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, Д.Р. Хохлов, С.В. Лемешко // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №6. – С. 701-708.
 101. Zogg, H. Thermal-mismatch strain relaxation mechanisms in heteroepitaxial lead chalcogenide layers on Si substrates / H. Zogg, C. Maissen, S. Blunier, S. Teodoropol, R.M. Overney, T. Richmond, J.W. Tonn // Semiconductor Science and Technology. – 1993. – V. 8. – P. 337-341.
 102. Zogg, H. Epitaxial lead chalcogenides on Si for mid-IR detectors and emitters including cavities / H. Zogg, M. Arnold, F. Felder, M. Rahim, C. Ebner, I.

- Zasarvitskiy, N. Quack, S. Blunier, J. Dual // *Journal of Electronic Materials*. – 2008. – V. 37. – P. 1497-1503.
103. Fill, M. PbSe quantum well mid-infrared vertical external cavity surface emitting laser on Si-substrates / M. Fill, A. Khier, M. Rahim, F. Felder, H. Zogg // *Journal Applied Physics*. – 2011. – V. 109. – P. 093101.
104. Добровольский, А.А. Электронный транспорт и фотопроводимость в нанокристаллических пленках PbTe (In): дис. ... канд. физ.-мат. Наук: 01.04.10 / Добровольский Александр Александрович. – М., 2010. – 111с.
105. Кайданов, В.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // *Успехи физических наук*. – 1985. – Т. 145, №1. – С. 51-86.
106. Волков, Б.А. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе PbTe / Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, №8. – С. 875-905.
107. Драбкин, И.А. Зарядовые состояния In в PbTe / И.А. Драбкин, М.А. Квантов, В.В. Компаниец, Ю.П. Костиков // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16, №7. – С. 1276-1280.
108. Baleva, M.I. Temperature dependence of the Hall coefficient in Cr-doped PbTe / M.I. Baleva // *Journal Physics C: St. phys.* – 1985. – V. 18. – P. 1599.
109. Каширская, Л.М. Гальваномагнитные характеристики твердых растворов PbTe(Cr) при изменении температуры и под давлением / Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова // *Физика и техника полупроводников*. – 1990. – Т. 24, №8. – С. 1349-1353.
110. Черничкин, В.И. Фотопроводимость пленок PbTe(In) с варьируемой микроструктурой / В.И. Черничкин, А.А. Добровольский, З.М. Дашевский, В.А. Касиян, В.В. Бельков, С.Д. Ганичев, С.Н. Данилов, Л.И. Рябова, Д.Р.

Хохлов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, №11. – С. 1533-1537.

111. Komissarova, T. Impedance of photosensitive nanocrystalline PbTe(In) films / T. Komissarova, D. Khokhlov, L. Ryabova, Z. Dashevsky, V. Kasiyan // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – P. 195326-1-5.
112. Власенко, А.И. Оптические свойства халькогенидов свинца / А.И. Власенко, С.Н. Левицкий, П.А. Генцарь, Ц.А. Крыськов // Актуальные проблемы физики твердого тела. – 2009. – Т. 2. – С. 72-74.
113. Шперун, В.М. Термозлектричество теллурида свинца и его аналогов / В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.И. Запхляк. – Плай, Ивано-Франковск, 2000. – 250с.
114. Гурман, К. Теория роста и методы выращивания кристаллов / К. Гурман. – М.: Мир, 1977. – 362с.
115. Чижиков, Д.М. Теллур и теллуриды / Д.М. Чижиков. – М.: Изд-во «Наука», 1966. – 286с.
116. Miller, E. K. Komarek, I. Cadoff. Journal of Applied Physics. – 1961. – V. 32. – P. 2457-2465.
117. Раевский, С.Д. Диаграмма состояния системы PbTe–CdSe / С.Д. Раевский, К.Р. Збигли, Г.Ф. Казак, М.Д. Прунич // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, №6. – С. 889-894.
118. Патли, Е. Сульфид, селенид и теллурид свинца / Е. Патли // В сб. материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Под ред. Хогарта. М.: Мир. – 1968. – С. 99-143.
119. Немов, С.А. Примесь таллия в халькогенидах свинца. Методы исследования и особенности / С.А. Немов, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 145, №1. – С. 51-86.

120. Кайданов, В.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 168, №8. – С. 817-841.
121. Калмыков, Р.М. Зависимость площади межфазной поверхности в поликристаллах и композиционных материалах от концентрации и геометрии наночастиц / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, О.О. Молоканова, О.А. Молоканов // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т. 3, №10. – С. 449-453.
122. 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. Дышева, А.А. Усаев // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т. 1, №11. – С. 76-81.
123. Максвелл, Д.К. Трактат об электричестве и магнетизме / Д.К. Максвелл. – М.: Наука, 1989. – Т. 1. – С. 349-361.
124. Калмыков, Р.М. Электрофизические свойства PbTe, легированного CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, З.В. Шомахов // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника: тезисы докладов 18-й Всероссийской молодежной конференции 28 ноября-2 декабря 2016г. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического Университета. – 2016. – С. 16.
125. Kalmykov, R.M. Electrophysical properties of PbTe doped with CdSe / R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov. // IOP Conference Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 816. – DOI: 10.1088/1742-6596/816/1/012006.
126. 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.

127. Кармоков, А.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца / А.М. Кармоков, Р.М. Калмыков / Патент на изобретение №2642890 от МПК H01L 35/16 (2006.01). Опубликовано: 29.01.2018 Бюл. №4. 6с.
128. Сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 SEM. Руководство по эксплуатации. TESCAN. Брно. Чехия. – 2010. – 53с.
129. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб.: Научно-производственное предприятие Буревестник. – 2002 – 56с.
130. Cappelli, E. Nano-crystalline Ag-PbTe thermoelectric thin films by a multi-target PLD system / E. Cappelli // Applied Surface Science. – 2015. – V. 6. – P. 48-54.
131. Pederson, L.R. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1982. – V. 28. – P. 203-206.
132. Sun, T.S., Buchner S.P., Byer N.E. // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1980. – V. 17. – P. 1067-1071.
133. Polak, M. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1982. – V. 28. – P. 1711-1716.
134. Sarode, P.R., Rao K.J., Hegd M.S., Rao C.N.R. // Journal of Physics C Solid State Physics. – 1979. – V. 12. – P. 411-416.
135. Shenasa, M. XPS study of some selected selenium compounds / M. Shenasa, S. Sainkar, D. Lichtman // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1986. – V. 40. – P. 329-337.
136. Фриттс, Р.В. Сплавы и спаи теллурида свинца / Р.В. Фриттс. – М.: изд. «Мир», 1964. – 120с.

137. 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»: сборник трудов.-М.: МИЭТ. – 2017. – С. 126-131.
138. 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 научных статей третьей Международной научно-практической конференции (23-25 мая 2017г.): Юго-Западный госуниверситет. Курск: ЗАО «Унив. Книга». – 2017. – Т. 2. – С. 257-263.
139. 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. 145-151.
140. 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.
141. 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.
142. 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. – V. 61, №3. – P. 484-490. – DOI: 10.1007/s11182-018-1423-5.

143. 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.
144. Яценко, О.Б. Основы физики и химии полупроводников. Ч.1. Учебное пособие для вузов / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, М.К. Шаров. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. – 63с.
145. 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. – V. 28. – P. 20-25. – DOI:10.4028.
146. Никулин, Д.С. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного кристаллизацией расплава в жидкости / Д.С. Никулин, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Л.И. Петрова, И.Ю. Нихезина, А.Г. Мальчев // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, №7. – С. 955-958.
147. Дмитриев, А.В. Термоэлектрические характеристики сильно легированного теллурида свинца р-типа при разной глубине зоны тяжелых дырок / А.В. Дмитриев // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53, №4. – С. 441-449.