

УДК 621.315.592

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР (Bi + Sn)–Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te⟨Sn⟩ И (In + Ag + Au)–Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te⟨Sn⟩

© 2023 г. Н. М. Ахундова<sup>1</sup>, Т. Д. Алиева<sup>2</sup>, \*<sup>1</sup>Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан<sup>2</sup>Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

\*e-mail: tunzalaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Выращены монокристаллы твердого раствора Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te со сверхстехиометрическим оловом до 1.0 ат. %, на их основе созданы структуры металл–полупроводник с применением эвтектик Bi + Sn и In + Ag + Au. Исследовано влияние отжига на их электрические свойства в интервале ~77–300 К. Сделано предположение, что сверхстехиометрические атомы олова при малых содержаниях, заполняя вакансии в подрешетках Pb и Sn, уменьшают концентрацию носителей тока  $n$ , в результате чего растут удельные сопротивления кристалла  $\rho$  и контакта структур  $r_k$ . При больших концентрациях олова образуются новые донорные центры в кристалле, растет  $n$ , что приводит к уменьшению  $\rho$  и  $r_k$ .

**Ключевые слова:** кристалл, твердый раствор, сверхстехиометрия, структура металл–полупроводник, контактное сопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X23010013, EDN: OOOTKQ

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы системы PbTe–SnTe являются перспективными материалами для фотоприемников и лазеров инфракрасного диапазона, а также термоэлектрических преобразователей [1–4]. Эффективность таких приборов в значительной степени зависит от параметров контактов металл–полупроводник, являющихся их неотъемлемой частью. Контакты должны обеспечить минимальные электрические и тепловые потери, иметь достаточную адгезионную прочность [5–7]. Параметры контактов определяются в свою очередь взаимной диффузией компонентов контактного сплава и полупроводника, химическим взаимодействием компонентов в зоне контакта при его создании и в период эксплуатации преобразователя [6–11].

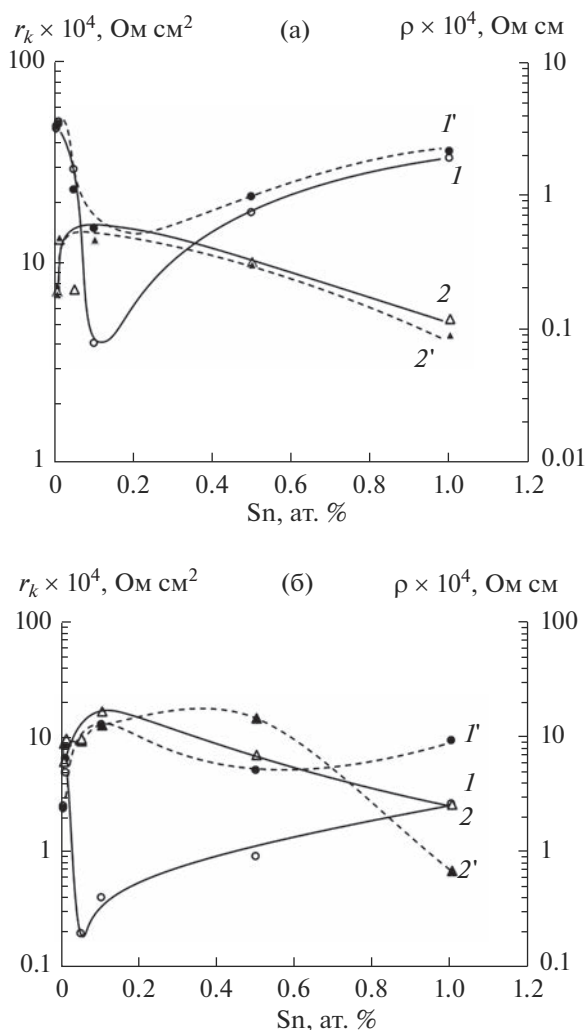
Использование твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te в фото- и термоэлектрических преобразователях затруднительно из-за высокой концентрации электрически активных вакансий в подрешетках катионов и теллура, приводящей к высокой концентрации носителей тока в этих материалах [2]. Выяснено, что легирование твердых растворов некоторыми примесями может вызвать стабилизацию уровня Ферми [12–14]. При этом структуры обладают значительной фоточувствительностью вплоть до субтерагерцового диапазона [13]. На примере PbTe, SnTe установлено, что введением избыточных (сверхстехиометрических) атомов катионов

и теллура удастся варьировать концентрацию таких вакансий и, соответственно, концентрацию носителей тока в этих материалах [11, 15–17].

Цель настоящей работы – получение структур металл–полупроводник на основе различных металлческих сплавов и кристаллов Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te⟨Sn⟩, а также и исследование влияния отжига на их электрические свойства и адгезионную прочность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te с избытком олова 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 ат. % выращены методом Бриджмена из элементов: свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ. Сверхстехиометрическое олово вводилось при синтезе твердого раствора. При выращивании температурный градиент на фронте кристаллизации составил ~15 К/см, скорость роста кристаллов – 2 мм/ч. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена рентгеновским методом. Теллуриды свинца и олова образуют непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в ГЦК-решетке типа NaCl [3, 18, 19]. Параметр решетки твердого раствора (без избытка олова) равен  $a = 6.399 \text{ \AA}$ . Однородность и однофазность слитков проверяли измерением электрического сопротивления на различных участках вдоль слитка и микроструктурным анализом.



**Рис. 1.** Зависимости контактного сопротивления  $r_k$  ( $I, I'$ ) структур  $(\text{Bi} + \text{Sn})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  (а) и  $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  (б) и удельного сопротивления кристаллов  $\rho$  ( $2, 2'$ ) от концентрации сверхстехиометрического олова до ( $I, 2$ ) и после ( $I', 2'$ ) отжига.

Из монокристаллических слитков на электроискровой установке вырезались образцы длиной 12 мм, которые отжигали в атмосфере спектрально чистого аргона при 383 К в течение 500 ч. Для предотвращения погрешностей за счет эффекта Пельтье удельное контактное сопротивление  $r_k$  структур металл–полупроводник измеряли зондовым методом на переменном токе [20]. Исследуемые структуры состояли из припаянных друг к другу эвтектиками (мас. %): 57Bi + 43Sn либо 95In + 4Ag + 1Au двух одинакового размера образцов кристаллов  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{Sn}\rangle$ , торцы которых предварительно были залужены соответственно этими же эвтектиками (здесь и далее состав эвтектик указан в мас. %). Вольтамперные характеристики обеих структур были линейные.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам исследований, зависимости удельного контактного сопротивления  $r_k$  структур  $(57\text{Bi} + 43\text{Sn})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{Sn}\rangle$ ,  $(95\text{In} + 4\text{Ag} + 1\text{Au})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{Sn}\rangle$  и удельного сопротивления  $\rho$  кристаллов  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{Sn}\rangle$  от концентрации сверхстехиометрического олова в твердом растворе нелинейные (рис. 1).

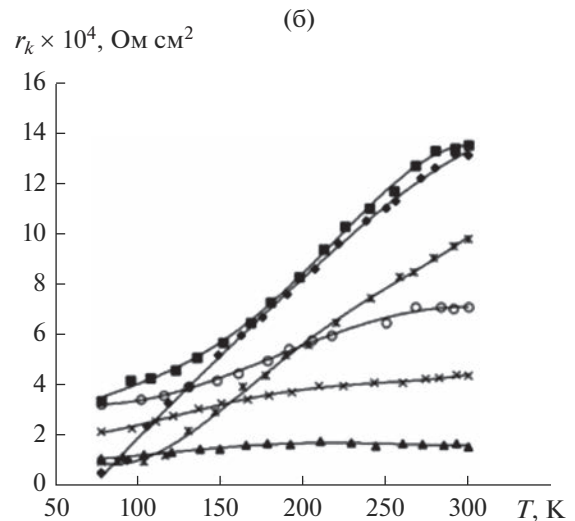
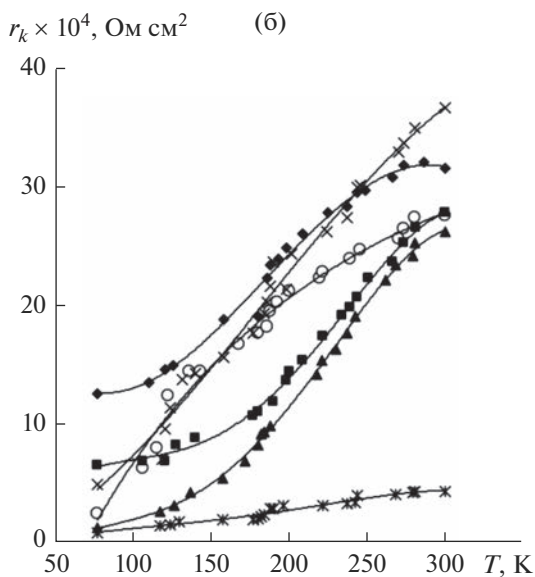
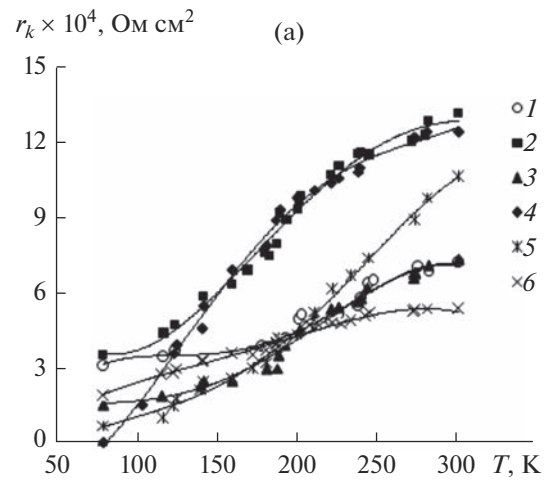
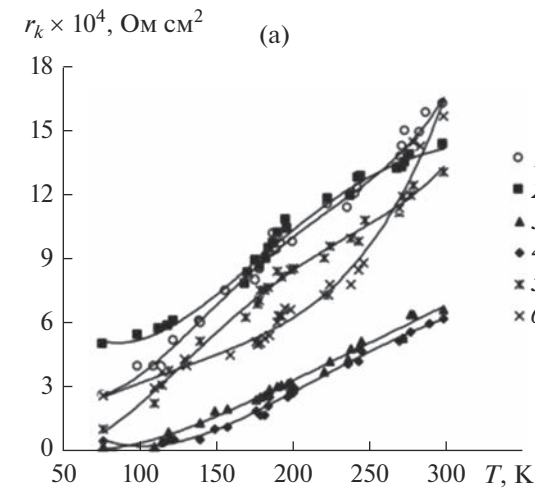
В случае эвтектики Bi + Sn с ростом концентрации избыточного олова до 0.1 ат. %  $r_k$  при 77 К, уменьшаясь, достигает значения  $8 \times 10^{-6} \text{ Ом см}^2$ , а затем растет и при 1.0 ат. % избыточного олова становится равным  $1.94 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$ . Удельное сопротивление  $\rho$  кристаллов при этом вначале (до 0.1 ат. % избыточного олова) растет в  $\sim 4$  раза, а затем, несколько уменьшаясь, при 1.0 ат. % достигает значения  $2.4 \times 10^{-4} \text{ Ом см}$ .

Для структур с эвтектикой In + Ag + Au при 0.05 ат. % избыточного олова  $r_k$  в  $\sim 12$  раз ниже, чем для структур на основе кристалла твердого раствора без избыточного олова. С дальнейшим ростом содержания избыточного олова  $r_k$  увеличивается и достигает значения  $2.6 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$ . При введении избыточного олова в кристаллы до 0.10 ат. % их  $\rho$  растет (в  $\sim 3$  раза), а затем падает примерно до удельного сопротивления стехиометрического состава.

Отжиг при 383 К структур с эвтектикой 57Bi + 43Sn завершается некоторым ростом контактного сопротивления. В случае же эвтектики In + Ag + Au  $r_k$  значительно увеличивается (в  $\sim 300$  раз). Во всех случаях, как при 77, так и при 300 К, удельное сопротивление  $\rho$  с отжигом меняется мало по сравнению с  $r_k$ .

Аналогичные зависимости  $r_k$  и  $\rho$  от концентрации избыточного олова наблюдаются (в более слабом виде) и при 300 К. Для обеих структур  $r_k$ , а также для кристаллов  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{Sn}\rangle$   $\rho$  (за исключением кристалла, не содержащего избыточного олова) до и после отжига с температурой растут (рис. 2, 3 и 4).

Теллуриды свинца и олова, а также их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, что обуславливает наличие в них электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках свинца и олова с концентрацией  $\sim 10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) [18, 19]. Предполагается, что введенные в твердый раствор в малых количествах избыточные атомы олова (0.01 ат. %), размещаясь в вакансиях подрешеток Pb и Sn, приводят к уменьшению концентрации дырок, что сопровождается ростом  $\rho$  кристаллов. При больших концентрациях ( $\sim 0.05$  ат. % и больше) часть атомов олова, не разместившихся в катионных вакансиях, создавая донорные центры [18], увели-



**Рис. 2.** Температурные зависимости контактного сопротивления неотожженных (а) и отоженных (б) структур (Bi + Sn)–Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te(Sn); кривые 1–6 относятся к образцам, содержащим соответственно 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 и 1.0 ат. % избыточного олова.

**Рис. 3.** Температурные зависимости контактного сопротивления неотожженных (а) и отоженных (б) структур (In + Ag + Au)–Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te(Sn) (1–6 – см. подпись к рис. 2).

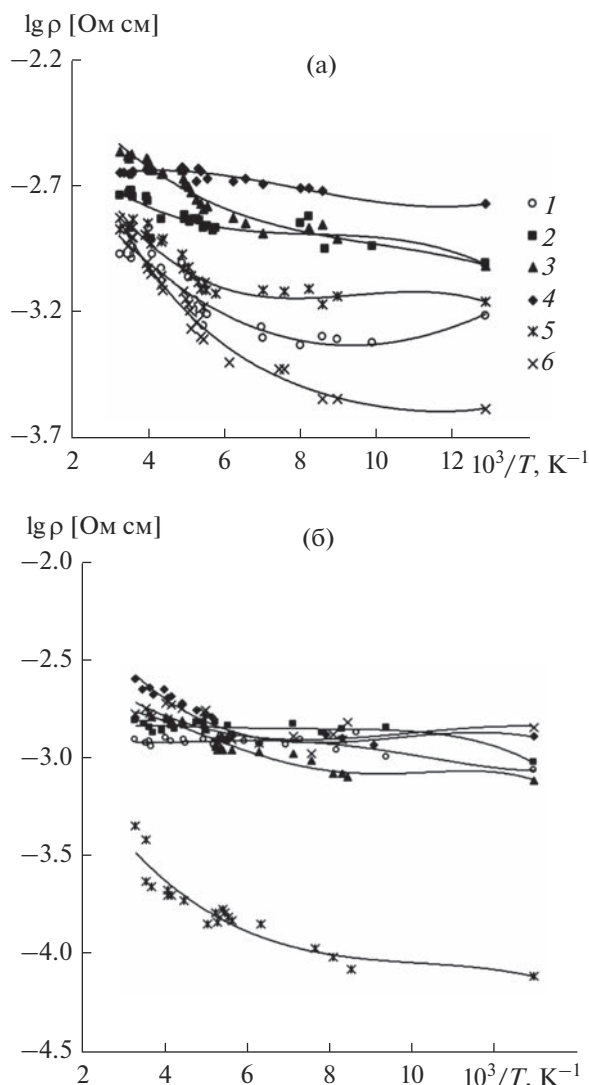
чивают концентрацию свободных электронов и уменьшают  $\rho$  кристаллов и  $r_k$  структур.

Согласно данным [8, 9], в процессе создания и отжига структур контактный сплав–кристалл приконтактная область кристаллов обогащается диффундирующими атомами компонентов сплавов. Примеси Ag являются акцепторными, а атомы Sn – донорными примесями в PbTe (с большой вероятностью и в твердом растворе Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te), они способны увеличивать концентрацию дырок до  $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [18]. Поэтому в результате обогащения приконтактной области кристалла Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te компонентами контактных сплавов (Bi, Sn, In,

Ag, Au) будет меняться концентрация носителей тока в этой области и  $r_k$  исследованных структур.

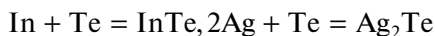
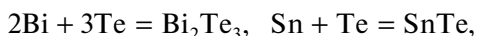
Согласно данным [19], PbTe, SnTe и твердый раствор Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te кристаллизуются с избытком теллура. При диффузии атомов компонентов контактных сплавов в приконтактную область твердого раствора может происходить их химическое взаимодействие с избыточными атомами теллура с образованием промежуточных фаз. С использованием значений изменения энтальпии  $\Delta H_{i295}^0$  и энтропии  $\Delta S_{i295}^0$  соединений при стандартных условиях [21, 22] из соотношения

$$\Delta G^0 = \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{кон}} - \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{исх}}$$



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  до (а) и после (б) отжига структур  $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$  ( $1-6$  – см. подпись к рис. 2).

для реакций



получены значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0$ , равные  $-78.1$ ,  $-61.9$ ,  $-52.3$ ,  $-42.0$  кДж/моль соответственно. Большие отрицательные значения  $\Delta G^0$  свидетельствуют в пользу протекания указанных реакций. Образование промежуточных фаз в приконтактной области будет влиять на параметры контактов исследованных структур [8, 9].

Для обеих исследованных структур  $r_k$  с температурой растет, что соответствует механизму, предложенному в [23] для контактов металл–полупроводник. В таких контактах возможен и механизм

протекания тока по металлическим шунтам, образовавшимся в приконтактной области кристалла.

Адгезионная прочность исследованных структур, определенная по методу отрыва, составила  $\sim 150\text{--}200$  и  $95\text{--}105$  Па для контактных сплавов  $57\text{Bi} + 43\text{Sn}$  и  $95\text{In} + 4\text{Ag} + 1\text{Au}$  соответственно и с отжигом почти не менялась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы твердого раствора  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ , содержащие до 1.0 ат. % сверхстехиометрического олова. На их основе получены структуры  $(\text{Bi} + \text{Sn})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$  и  $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ . Исследованы их электрические свойства и адгезионная прочность в интервале температур  $\sim 77\text{--}300$  К после отжига при  $\sim 383$  К в течение 500 ч.

Предполагается, что избыточные атомы олова при малых содержаниях (до 0.01 ат. %), заполняя катионные вакансии в подрешетках Pb и Sn в кристаллах, приводят к уменьшению концентрации дырок, росту удельного сопротивления  $\rho$  кристаллов и контактного сопротивления  $r_k$  структур. При больших концентрациях ( $\sim 0.05$  ат. % и больше) часть атомов олова, создавая донорные центры в твердом растворе, увеличивает концентрацию носителей тока  $n$ , что приводит к уменьшению  $\rho$  и  $r_k$ .

Адгезионная прочность контактов составляет  $\sim 95\text{--}200$  Па.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821>
2. *Икоников А.В., Дудин В.С., Артамакин А.И., Акимов А.Н., Климов А.Э., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.* Оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок  $\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}\text{Te}(\text{In})$  с модифицируемой поверхностью // ФТП. 2020. Т. 54. Вып. 9. С. 896–901. Переводная версия: <https://doi.org/10.1134/S1063782620090134> <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.09.49828.20>
3. *Охотин А.С., Ефимов А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С.* Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
4. *Khokhlov D.R., Ivanchik I.I., Raines S.N., Watson D.M., Pipher J.L.* Performance and Spectral Response of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  Far-Infrared Photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 20. P. 2835–2839. <https://doi.org/10.1063/1.126489>
5. *Вайнер А.Л.* Каскадные термоэлектрические источники холода. М.: Сов. радио, 1976. 137 с.
6. *Штерн М.Ю., Караваев И.С., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Мустафаев Б.Р., Корчагин Е.П., Козлов А.О.* Методики исследования электрического контактного сопротивления в структуре металли-

- ческая пленка—полупроводник // ФТП. 2022. Т. 56. Вып. 1. С. 31–37.  
<https://doi.org/10.21883/FTR.2022.01.51808.24>
7. Стафеев В.И. Структура и свойства контактов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ -металл // ФТП. 2009. Т. 43. № 5. С. 636–639.
  8. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш. Физико-химические и электрические явления на границе раздела кристаллов твердых растворов систем  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  с контактными материалами // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 27–38.
  9. Бархалов Б.Ш., Ахундова Н.М., Абдинов Д.Ш. Исследование границы раздела твердых растворов  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  и сплавов систем  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  с контактными материалами // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 7. С. 1427–1431.
  10. Штерн М.Ю., Козлов А.О., Штерн Ю.И., Рогачев М.С., Корчагин Е.П., Мустафаев Б.Р., Дедкова А.А. Получение и исследование омических контактов с высокой адгезией к термоэлементам // ФТП. 2021. Т. 55. Вып. 12. С. 1097–1104.  
<https://doi.org/10.21883/FTR.2021.12.51689.01>
  11. Алиева Т.Д., Абдинова Г.Д., Ахундова Н.М., Исмаилова Р.А., Абдинов Д.Ш. Физико-химические процессы на границе раздела некоторых полупроводниковых твердых растворов с контактными сплавами // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 12. С. 2336–2339.
  12. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51–86.  
<https://doi.org/10.3367/UFN.0145.198501b.0051>
  13. Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033–1044.  
<https://doi.org/10.3367/UFN.0184.201410b.1033>
  14. Белоконь С.А., Верещагина Л.Н., Иванчик И.И., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Характер изменения свойств  $PbTe\langle Ga \rangle$  при изменении степени легирования // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 2. С. 264–269.
  15. Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Абдинова Г.Д., Абдинов Д.Ш. Электрические свойства монокристаллов  $PbTe$  с избытком теллура // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 11. С. 1446–1449.
  16. Ахундова Н.М., Абдинова Г.Д. Перенос электрического заряда и теплоты в кристаллах  $SnTe$  с различными концентрациями вакансий в подрешетке олова // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 7. С. 120–124.  
<https://doi.org/10.17223/00213411/63/7/120>
  17. Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность сплавов олова с теллуридом олова // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 727–731.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20070027>
  18. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении халькогенидам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ . М.: Наука, 1968. 384 с.
  19. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М.: Наука, 1975. 195 с.
  20. Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Akhundova N.M., Dafarova S.Z. Current flow mechanism in contact  $(In-Ag-Au)-Pb_{1-x}Mn_xTe$  // Trans. Nat. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.-Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2011. V. 31. № 2. P. 126–130.
  21. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.Б. М.: Наука, 1979. 339 с.
  22. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равдели А.А. Л.: Химия, 1967. 182 с.
  23. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизм протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 11. С. 1281–1309.