

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧНЫМ СВИНЦОМ

© 2023 г. Г. З. Багиева¹, Г. Дж. Абдинова¹, Т. Д. Алиева¹, *, Д. Ш. Абдинов¹¹Институт физики им. акад. Г.М. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: tunzalaaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Методом Бриджмена получены монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком до 1.0 ат. % свинца и исследованы их термоэлектрические свойства до и после термической обработки при 673 и 773 К в интервале $\sim 90\text{--}300$ К. Выяснено, что избыточный свинец и режим термообработки существенно влияют на значения и температурные зависимости электропроводности, коэффициентов термо-ЭДС и теплопроводности исследованных образцов. Наибольшую термоэлектрическую эффективность при 300 К имеют кристаллы с избытком свинца 1.0 ат. %, отожженные при 773 К, что обусловлено достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС (160.1 мкВ/К) и малым значением решеточной теплопроводности ($\sim 1.04 \times 10^{-2}$ Вт/(см К)).

Ключевые слова: твердый раствор, сверхстехиометрия, термоэлектрическая эффективность, термическая обработка, структурные дефекты

DOI: 10.31857/S0002337X23120011, EDN: RXWHKC

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ используются для получения полупроводниковых материалов, чувствительных в инфракрасной области спектра, и создания среднетемпературных термоэлектрических преобразователей [1–4]. Образцы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ имеют кубическую кристаллическую структуру, постоянная решетки в зависимости от содержания теллурида олова изменяется от 6.460 Å для PbTe до 6.327 Å для SnTe [5–8]. Ширина запрещенной зоны в данном твердом растворе изменяется по линейному закону [9]. Соединения PbTe и SnTe и их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и содержат электроактивные катионные и анионные вакансии с концентрацией до $10^{19}\text{--}10^{20}$ см^{−3} [5–7]. Это обстоятельство (высокая концентрация носителей тока) в некоторых случаях ограничивает применение данных материалов. Выяснено, что легирование этих твердых растворов некоторыми примесями может вызвать стабилизацию уровня Ферми [10–13]. Так, например, для образцов, содержащих 21–29 мол. % теллурида олова, уровень Ферми оказывается стабилизированным в запрещенной зоне, что приводит к их полуизолирующему состоянию [11] со значительной фоточувствительностью вплоть до субтерагерцевого диапазона [1, 14, 15]. Электри-

ческие параметры полупроводниковых материалов, в т. ч. соединений PbTe , SnTe , определяются их термической предысторией [16–21].

Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x = 0.25\text{--}0.30$ обладают наибольшей по сравнению с другими составами этой системы термоэлектрической добротностью при температурах выше 500–600 К, что объясняется достаточно малым значением решеточной теплопроводности [4].

Выяснено, что введением в кристаллы PbTe и SnTe катионов сверх стехиометрии, а также термообработкой в определенном режиме удастся повысить их термоэлектрические параметры при комнатной температуре [22–24]. Учитывая, что кристаллы твердых растворов системы $\text{PbTe}\text{--}\text{SnTe}$ с содержанием SnTe меньше 30 мол. % обладают кристаллической структурой и структурой валентной зоны, подобными PbTe , предполагали, что введением сверхстехиометричных катионов в твердые растворы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, а также определенной термической обработкой можно добиться улучшения их термоэлектрической добротности.

В данной работе с целью выяснения закономерностей влияния сверхстехиометричных катионов свинца и термической обработки на термоэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{PbTe}\text{--}\text{SnTe}$ с содержанием теллурида олова

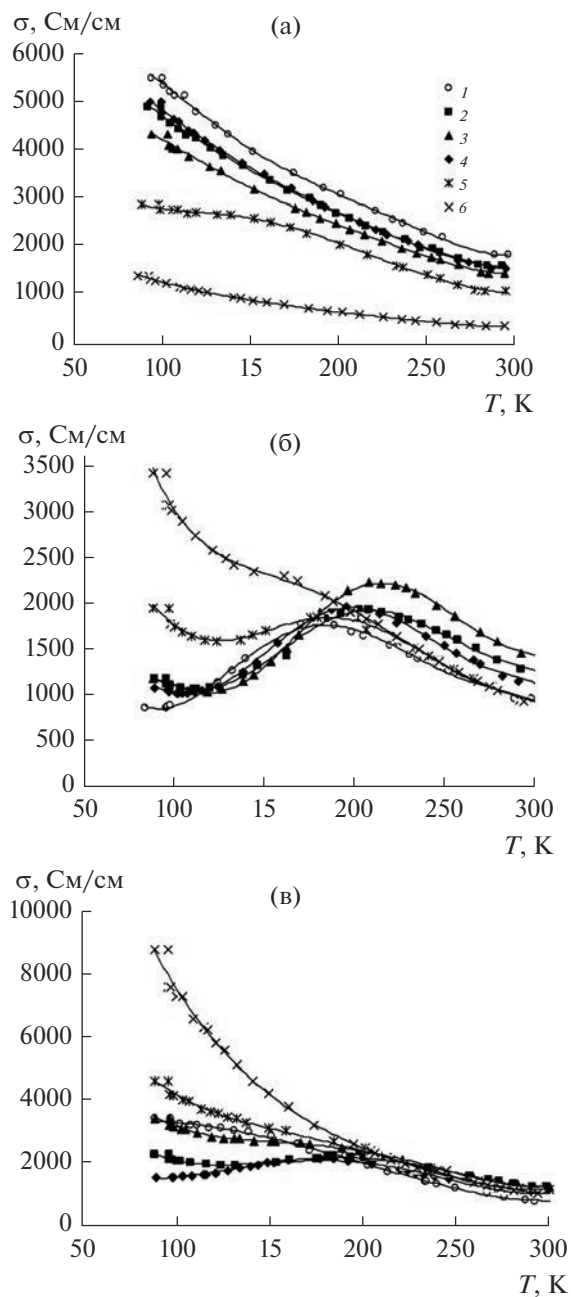


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 К (в) монокристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком Pb 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), 1.0 ат. % (6).

25 мол. % синтезированы и выращены монокристаллы состава $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом до 1.0 ат. % (концентрация катионных вакансий в исследованном твердом растворе), исследованы их электропроводность σ , коэффициенты термо-ЭДС α и теплопроводность χ в интервале $\sim 90\text{--}300$ К до и после отжига при 673 и 773 К в течение 120 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 и 1.0 ат. % сверхстехиометричного свинца синтезировали совместным сплавлением исходных компонентов (свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ) при ~ 1245 К в течение 6 ч в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах.

Монокристаллы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$ выращивались методом Бриджмена в тех же кварцевых ампулах, в которых осуществлялся синтез, в режиме, описанном в [25]. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Параметр решетки образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ равен $a = 6.399$ Å. Однородность и однофазность слитков проверяли микроструктурным анализом и измерением электрического сопротивления различных участков слитка.

Образцы для исследования в виде цилиндров высотой ~ 12 мм были вырезаны на электроискровой установке из выращенных монокристаллических слитков диаметром ~ 8 мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на торцах образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. Отжиг образцов проводился в кварцевых ампулах в атмосфере спектрально чистого аргона при 673 и 773 К в течение 120 ч.

Термоэлектрические параметры образцов в интервале температур $\sim 90\text{--}300$ К измерены в стационарном режиме методами, описанными в [26], с погрешностью, не превышающей 5%. По результатам измерений электропроводности σ , коэффициента термо-ЭДС α и теплопроводности χ рассчитана термоэлектрическая эффективность $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений термоэлектрических свойств образцов представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Видно, что температурные зависимости электропроводности неотожженных образцов (как стехиометрического, так и с избытком свинца) носят металлический характер. При этом с ростом содержания избыточного свинца электропроводность образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ во всем интервале температур падает. Коэффициенты термо-ЭДС α стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избыточного свинца до 150–180 К отрицательные, а выше этих температур – положительные. С ростом температуры α образцов растет. Теплопроводность как неотожженных, так и отожженных образцов при ~ 90 К в ~ 2 раза больше, чем при 300 К.

Отжиг стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избытка свинца при 673 К сопровождается уменьшением их электропроводности

во всем интервале температур (до ~ 6 раз при ~ 90 K и в ~ 2 раза при 300 K). При ~ 90 K электропроводность образцов с ростом содержания избыточного свинца увеличивается от 869.4 См/см для стехиометричного состава до 3418.8 См/см для образца с 1.0 ат. % избыточного свинца. При 300 K влияние избыточного свинца на σ образцов значительно слабее, чем при ~ 90 K, однако в отличие от неотожженных и отожженных при 773 K образцов в отожженных при 673 K образцах $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с 0.01–0.5 ат. % избыточного свинца в области ~ 100 –200 K наблюдается полупроводниковая температурная зависимость σ с энергией активации ~ 0.016 –0.050 эВ.

Знаки коэффициента термо-ЭДС образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ и образцов с 0.01–0.5 ат. % избыточного свинца при температурах ниже ~ 120 –180 K, а образца с 1.0 ат. % избыточного Pb во всем интервале температур отрицательные.

Электропроводность отожженных при 773 K образцов в 2–3 раза превосходит σ образцов, прошедших отжиг при 673 K. Однако в образце со стехиометричным составом и в образцах с 0.01–0.1 ат. % избытка свинца электропроводность не достигает значения σ неотожженных образцов. Коэффициент термо-ЭДС образца с 1.0 ат. % избытка свинца, возрастая с температурой, достигает при 300 K значения 160.1 мкВ/K.

Рассчитаны основные составляющие коэффициента теплопроводности исследованных кристаллов. В области примесной проводимости тепловая энергия в полупроводнике переносится в основном колебаниями решетки (фононами) (χ_r) и электронами проводимости ($\chi_{эл}$), т.е. теплопроводность полупроводника можно выразить в виде [27]

$$\chi = \chi_r + \chi_{эл} = \chi_r + L\sigma T, \quad (1)$$

где $L = A(k/e)^2$ – число Лоренца, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, A – параметр, зависящий от рассеяния. Значение параметра A определяли из измеренных значений коэффициента термо-ЭДС α : $A = f(\alpha)$ [27]. Пользуясь измеренными значениями χ и рассчитанными значениями $\chi_{эл} = L\sigma T$ из выражения (1) определена χ_r исследованных образцов. При 300 K значения χ , χ_r и $\chi_{эл}$, а также термоэлектрической эффективности Z образцов представлены в табл. 1. Из этих значений следует, что тепло в отожженных при 773 K кристаллах при 300 K переносится в основном (до 80%) колебаниями решетки. В неотожженных образцах $\chi_{эл}$ достигает до 50% от общей теплопроводности. Кроме этого, значения решеточной составляющей во всех случаях находятся в пределах $(1.04$ – $1.7) \times 10^{-2}$ Вт/(см K), при этом в случае 1.0 ат. % она достаточно мала (1.04×10^{-2} Вт/(см K)), что приводит к низкой общей теплопроводности χ ($\sim 1.57 \times 10^{-2}$ Вт/(см K)). Достаточно большое значение коэффициента термо-ЭДС (160.1 мкВ/K) и

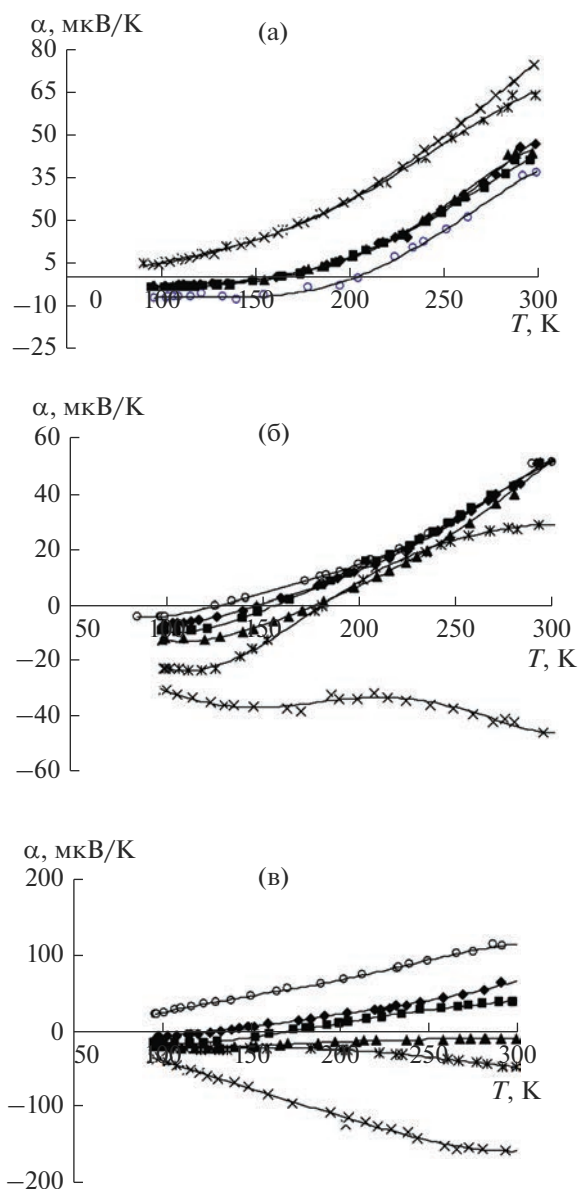


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС α до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 K (в) монокристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком Pb; маркировка кривых соответствует рис. 1.

малое значение коэффициента теплопроводности χ обеспечивает $Z = \sim 1.67 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 K.

Существующие термоупругие напряжения в радиальном и осевом направлениях за счет градиента температуры, взаимодействия слитка кристалла со стенками ампулы при вырабатывании монокристаллических слитков твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$, а также различные механические деформации, возникающие при изготовлении образцов для исследований, приводят к возникновению в них структурных дефектов. Эти дефекты, создавая электрически активные

Таблица 1. Электропроводность σ , коэффициент термо-ЭДС α , общая χ , решеточная $\chi_{рп}$, электронная $\chi_{эл}$, теплопроводность и термоэлектрическая эффективность Z образцов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, содержащих свинец сверх стехиометрии, при 300 К до и после отжига при 773 К в течение 120 ч

Содержание свинца сверх стехиометрии, ат. %	σ , См/см	α , мкВ/К	$\chi \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{рп} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z , $10^{-3} K^{-1}$	σ , См/см	α , мкВ/К	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{рп} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z , $10^{-3} K^{-1}$
	до отжига						после отжига при ~773К					
0	1772.6	36.7	2.55	1.35	1.20	0.09	1773.2	109.8	2.06	1.64	0.42	0.45
0.01	1549.8	41.1	2.25	1.18	1.07	0.12	1210.9	36.0	2.56	1.71	0.85	0.06
0.05	1696.0	43.6	2.21	1.14	1.16	0.15	1012.1	-13.1	2.50	1.54	0.96	0.01
0.1	1494.9	46.8	2.30	1.29	1.01	0.14	1013.0	61.1	2.24	1.57	0.67	0.16
0.5	1026.3	64.2	2.08	1.46	0.62	0.20	1123.6	-48.8	2.17	1.40	0.77	0.12
1.0	301.3	74.9	1.88	1.69	0.19	0.09	1026.5	-160.1	1.57	1.04	0.53	1.67

центры, приводят к увеличению концентрации носителей тока и электропроводности в образцах. Согласно значениям коэффициента термо-ЭДС (~ 6.7 мкВ/К) и электропроводности (~ 5416.2 См/см), концентрация носителей тока в неотожженных образцах при ~ 90 К достаточно высокая и в случае стехиометрического состава достигает $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ (это подтверждается и измеренным значением коэффициента Холла (-0.08 см 3 /Кл) при данной температуре). Сверхстехиометрический свинец, компенсируя действие указанных структурных дефектов, возникающих при выращивании слитков и изготовлении из них образцов для исследований, приводит к уменьшению концентрации носителей тока и электропроводности (при ~ 90 К от ~ 5416.2 См/см для стехиометрического состава до ~ 1342 См/см для образца с 1.0 ат. % избыточного свинца).

В результате отжига при ~ 673 К структурные дефекты, возникающие в процессе получения монокристаллов и изготовления из них образцов в основном заживают и электрические параметры исследованных образцов приближаются к параметрам кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$ без структурных несовершенств. В результате в образцах с содержанием избыточного свинца до ~ 0.5 ат. % проявляется роль возможных примесных центров в виде активационных участков на температурной зависимости электропроводности в области температур ~ 100 – 200 К.

При повышении температуры термообработки до 773 К состояние кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ приближается к равновесному. Поэтому в образцах, отожженных при 773 К, начинают играть решающую роль двукратно заряженные вакансии в подрешетках катионов, концентрация носителей тока для стехиометрического состава приближается к $\sim 1.4 \times 10^{19}$ см $^{-3}$ при ~ 90 К, полупроводниковая зависимость $\sigma(T)$ не наблюдается, а знак α становится положительным во всем интервале температур.

Избыточные атомы свинца в отожженных при 773 К образцах при малом содержании (до 0.01–0.05 ат. %), размещаясь в катионных вакансиях, приводят к некоторому уменьшению σ , а при содержании выше 0.05 ат. % создают донорные центры [5], увеличивают концентрацию свободных электронов, что приводит к росту электропроводности и перемене знака α на отрицательный во всем интервале ~ 90 – 300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования неотожженных и отожженных при 673 и 773 К монокристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с содержанием сверхстехиометричного свинца до 1.0 ат. % показали, что значения термоэлектрических параметров и их температур-

ные зависимости существенно зависят от содержания избыточного Pb и температуры термической обработки. Термоэлектрическая эффективность Z образца, содержащего 1.0 ат. % Pb сверх стехиометрии и отожженного при 773 К в течение 120 ч, достигает значения $\sim 1.67 \times 10^{-3}$ К $^{-1}$ при 300 К, что определяется достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС α (~ 160.1 мкВ/К) и низкой решеточной теплопроводностью χ_p ($\sim 1.04 \times 10^{-2}$ Вт/(см К)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иконников А.В., Дудин В.С., Артамакин А.И., Акимов А.Н., Климов А.Э., Терещенко О.Е., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}\text{Te(In)}$ 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>
2. Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сборник обзорных статей. М.: АО “НПО “Орион”, 2021. 480 с.
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838. <https://doi.org/10.7463/0316.0835477>
4. Охотин А.С., Ефимова А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
5. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
6. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Скуднова Л.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получения и свойства. М.: Наука, 1967. 176 с.
7. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
8. Bis R.F., Dixon J.R. Applicability of Vegards Law to the Alloy System // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 4. P. 1919–1921.
9. Andersen W.W. Gain-Frequency-Current Relation for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Double Heterostructure Lasers // IEEE. J. Quantum Electron. 1977. V. QE-13. № 7. P. 532–543.
10. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51–86.
11. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875–906. <https://doi.org/10.3367/UFNr.01722002086.0875>
12. Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Проблема примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 14–146. <https://doi.org/10.1134/1.1804224>
13. Белоконов С.А., Верещагина Л.И., Ивангина И.И., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Характер изменения свойств

- PbTe<Ga> при изменении степени легирования // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 2. С. 264–269.
14. *Khokhlov D.R., Ivanchik I.I., Raines S.N., Watson D.M., Pipher J.L.* Performance and Spectral Response of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$ Far-Infrared // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 2835–2837. <https://doi.org/10.1063/1.126489>
 15. *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/UFNr.0184.201410b.1033>
 16. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 574 с.
 17. *Ахмедова Г.А., Абдинова Г.Дж., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства PbTe, легированных таллием // *ФТП.* 2011. Т. 45. С. 149–151. <https://journals.ioffe.ru/articles/7331>
 18. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с избытком теллура // *ФТП.* 2014. Т. 48. № 2. С. 149–151.
 19. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 52. № 4. С. 351–353. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17040017>
 20. *Клындок А.И., Чижова Е.А., Латынов Р.С., Шевченко С.В., Кононович В.М.* Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 248–256. <https://doi.org/10.31857/5004447x22020076>
 21. *Абдурахманов О.Э., Алисултанов М.Э., Бертаева Д.А., Мурадова А.С.* Исследование влияния температуры отжига на кристаллизации наночастиц ND_2O_3 , синтезированных методом осаждения // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 7. С. 1032–1038. <https://doi.org/10.31857/50044457x22070029>
 22. *Багиева Г.З., Муртузов Г.М., Абдинова Г.Д., Аллавердиев Э.А., Абдинов Д.Ш.* Влияние структурных дефектов на теплопроводность поли- и монокристаллического PbTe // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 901–904.
 23. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Теплопроводность сплавов олова с теллуридом олова // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. С. 727–731. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070027>
 24. *Ахундова Н.М., Алиева Т.Д.* Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком олова и структур SnTe–металл // *Изв. вузов. Физика.* 2019. Т. 62. № 1. С. 100–103.
 25. *Алиева Т.Д., Абдинова Г.Д., Ахундова Н.М.* Электрические свойства кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Sn)}$ и их контактов с эвтектикой (In-Ag-Au) // *Trans. Nat. Acad. Sci. Azerbaijan. Ser. Phys.-Math. Techn. Sci. Phys. Astronomy.* 2022. V. XLII. № 2. P. 66–73.
 26. *Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей М.: Наука, 1974. 168 с.
 27. *Оскотский В.С., Смирнов И.А.* Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.