НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2023, том 59, № 12, с. 1335–1340

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧНЫМ СВИНЦОМ

© 2023 г. Г. З. Багиева[1], Г. Дж. Абдинова[1], Т. Д. Алиева[1, *], Д. Ш. Абдинов[1]

[1]*Институт 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с избытком до 1.0 ат. % свинца и исследованы их термоэлектрические свойства до и после термической обработки при 673 и 773 K в интервале ~90–300 K. 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 K имеют кристаллы с избытком свинца 1.0 ат. %, отожженные при 773 K, что обусловлено достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС (160.1 мкВ/K) и малым значением решеточной теплопроводности (~1.04×10^{-2} Вт/(см K)).

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

DOI: 10.31857/S0002337X23120011, **EDN:** RXWHKC

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ используются для получения полупроводниковых материалов, чувствительных в инфракрасной области спектра, и создания среднетемпературных термоэлектрических преобразователей [1–4]. Образцы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 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}–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]. Электрические параметры полупроводниковых материалов, в т. ч. соединений PbTe, SnTe, определяются их термической предысторией [16–21].

Твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0.25$–0.30 обладают наибольшей по сравнению с другими составами этой системы термоэлектрической добротностью при температурах выше 500–600 K, 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 удается повысить их термоэлектрические параметры при комнатной температуре [22–24]. Учитывая, что кристаллы твердых растворов системы PbTe–SnTe с содержанием SnTe меньше 30 мол. % обладают кристаллической структурой и структурой валентной зоны, подобными PbTe, предполагали, что введением сверхстехиометричных катионов в твердые растворы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, 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 PbTe–SnTe с содержанием теллурида олова

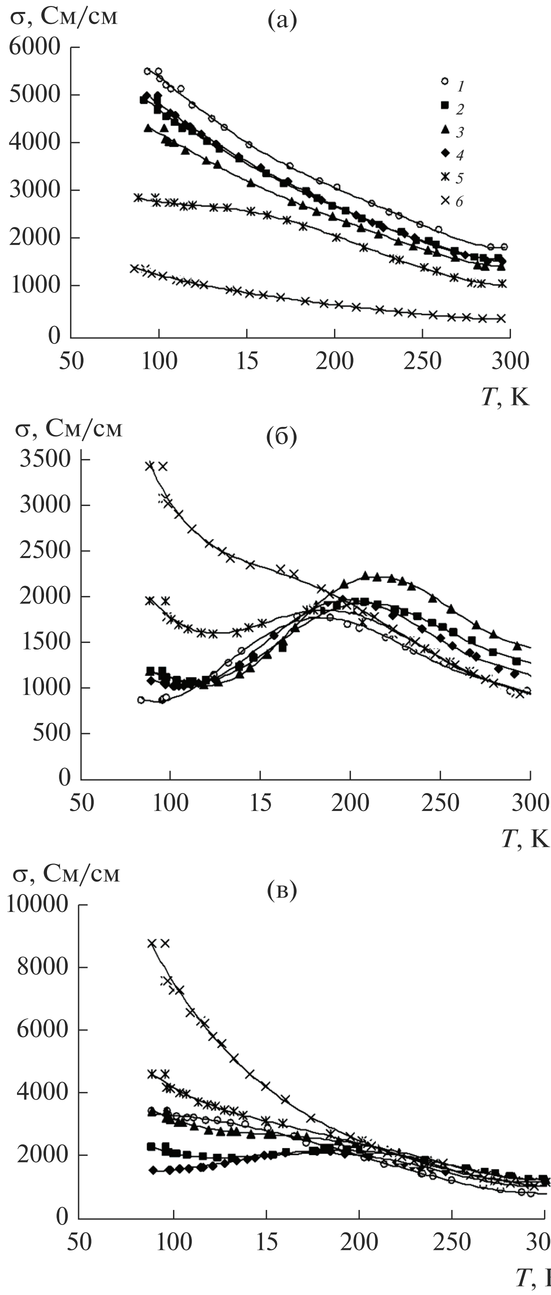

Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 K (в) монокристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с избытком Pb 0 (*1*), 0.01 (*2*), 0.05 (*3*), 0.1 (*4*), 0.5 (*5*), 1.0 ат. % (*6*).

25 мол. % синтезированы и выращены монокристаллы состава $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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 ~90–300 K до и после отжига при 673 и 773 K в течение 120 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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 K в течение 6 ч в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах.

Монокристаллы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te\langle Pb\rangle$ 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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 K в течение 120 ч.

Термоэлектрические параметры образцов в интервале температур ~90–300 K 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ во всем интервале температур падает. Коэффициенты термо-ЭДС α стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избыточного свинца до 150–180 K отрицательные, а выше этих температур-положительные. С ростом температуры α образцов растет. Теплопроводность как неотожженных, так и отожженных образцов при ~90 K в ~2 раза больше, чем при 300 K.

Отжиг стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избытка свинца при 673 K 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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) ($\chi_р$) и электронами проводимости ($\chi_{эл}$), т.е. теплопроводность полупроводника можно выразить в виде [27]

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

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 $\chi_р$ исследованных образцов. При 300 K значения χ, $\chi_р$ 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) × 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(~1.57 × 10^{-2} Вт/(см K)). Достоточно большое значение коэффициента термо-ЭДС (160.1 мкВ/K) и

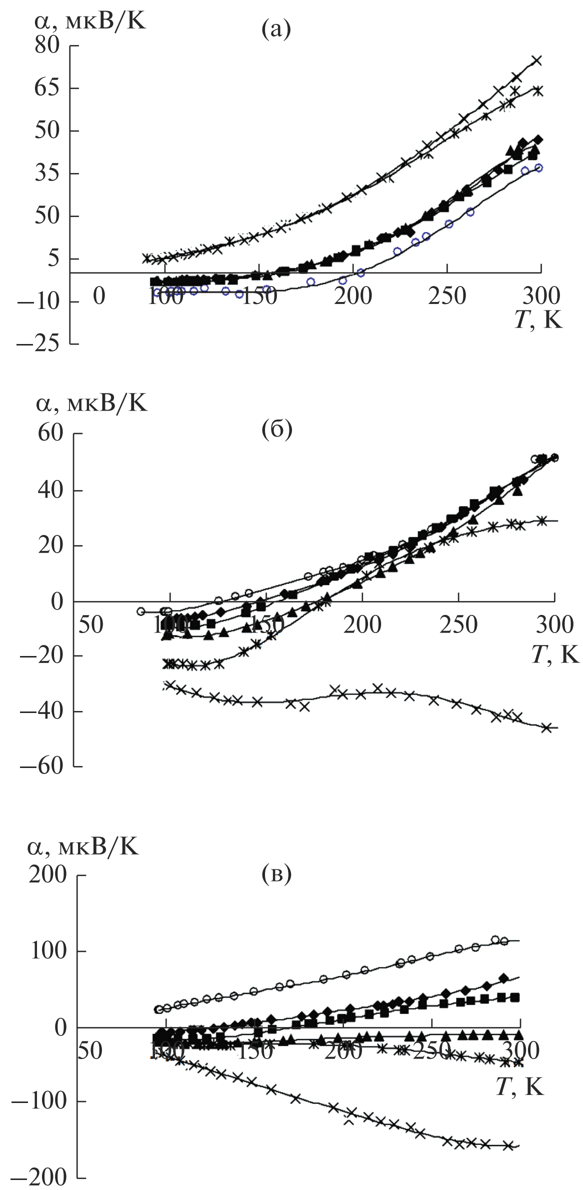

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС α до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 K (в) монокристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с избытком Pb; маркировка кривых соответствует рис. 1.

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

Существующие термоупругие напряжения в радиальном и осевом направлениях за счет градиента температуры, взаимодействия слитка кристалла со стенками ампулы при выращивании монокристаллических слитков твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te\langle Pb\rangle$, 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 $\chi_р$, электронная $\chi_{эл}$, теплопроводность и термоэлектрическая эффективность Z образцов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, содержащих свинец сверх стехиометрии, при 300 K до и после отжига при 773 K в течение 120 ч

Содержание свинца сверх стехиометрии, ат. %	σ, См/см	α, мкВ/К	$\chi \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_р \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z, 10^{-3} К$^{-1}$	σ, См/см	α, мкВ/К	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_р \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z, 10^{-3} К$^{-1}$
	до отжига						после отжига при ~773K					
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 ~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 залечиваются и электрические параметры исследованных образцов приближаются к параметрам кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te\langle Pb\rangle$ 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ 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 ~1.4×10^{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 содержаниях выше 0.05 ат. %. создавая 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с содержанием сверхстехиометричного свинца до 1.0 ат. % показали, что значения термоэлектрических параметров и их температурные 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 ~1.67×10^{-3} К$^{-1}$ при 300 К, что определяется достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС α (~160.1 мкВ/К) и низкой решеточной теплопроводностью χ_p (~1.04×10^{-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 $Pb_{0.74}Sn_{0.26}Te(In)$ 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 $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
8. *Bis R.F., Dixon J.R.* Applicability of Vegards Low to the Alloy System // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 4. P. 1919–1921.
9. *Andersen W.W.* Gain-Frequency-Current Relation for $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Double Heterostructure Lazers // 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 $A^{IV}B^{VI}$ // 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. *Белоконь 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 $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ 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., Дашевкий 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 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 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 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, 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., Аллахвердиев 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 $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te\langle Sn\rangle$ 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.