

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМО-ЭДС КРИСТАЛЛОВ PbTe, SnTe И $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$

© 2024 г. Г. З. Багиева¹, А. Ш. Абдинов², Т. Д. Алиева^{1, *}, Д. Ш. Абдинов¹

¹Институт физики им. акад. Г. М. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1073 Азербайджан

²Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан

*e-mail: tunzalaaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 01.05.2024 г.

После доработки 18.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Выращены монокристаллы PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, исследованы их электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале 90–300 К до и после отжига. Показано, что значения, характер температурной зависимости, а также тип проводимости неотожженных кристаллов PbTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ определяются в основном структурными несовершенствами, возникающими при выращивании и изготовлении образцов и залечивающихся отжигом. Электрические параметры неотожженных и отожженных кристаллов SnTe определяются в основном акцепторными вакансиями в подрешетке олова с концентрацией 10^{20} – 10^{21} см^{–3}.

Ключевые слова: кристалл, твердый раствор, вакансия, отжиг, структурные несовершенства

DOI: 10.31857/S0002337X24090055, **EDN:** LMFLAC

ВВЕДЕНИЕ

Теллуриды свинца и олова, их твердые растворы являются перспективными материалами для создания инфракрасных фотопреобразователей и среднетемпературных термоэлектрических генераторов [1–7]. При этом наилучшими термоэлектрическими параметрами из твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ обладают образцы с $x = 0.25$ – 0.30 [4, 8]. Эти материалы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и содержат электроактивные вакансии в подрешетках Pb и Sn с концентрацией 10^{18} – 10^{21} см^{–3} [2, 5, 8–11]. Кристаллы, выращенные методом Бриджмена, и изготовленные из них экспериментальные образцы содержат также различные структурные несовершенства, созданные градиентами температур при получении монокристаллов, взаимодействием кристаллов со стенками ампул, деформациями при изготовлении образцов и т.д. Термообработка в определенном режиме позволяет макси-

мально приблизить состояние образцов к равновесному [12–16].

Термообработкой также можно изменять концентрацию структурных несовершенств в кристалле и его электрические параметры.

Цель данной работы – выяснение влияния режима термической обработки на электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале 90–300 К кристаллов PbTe, SnTe и их твердых растворов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, полученных методом Бриджмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ синтезировали совместным сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении с точностью 0.0001 г, в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах с внутренним диаметром 8 мм с конусообразным дном при температурах 1300, 1135 и 1245 К соответственно в течение 6 ч.

Внутренняя поверхность кварцевых ампул предварительно графитизировалась. Исходными компонентами служили: свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000 и теллур марки Т-сЧ, дополнительно очищенный от возможных примесей методом зонной плавки.

Монокристаллы выращивались в тех же ампулах из синтезированных материалов в режимах, описанных в [17–19]. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Параметры решетки образцов PbTe , SnTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ составили $a = 6.4605$, 6.318 , $6.399 \text{ \AA}$ соответственно. Однофазность и однородность слитков подтверждены микроструктурным анализом. Из выращенных слитков на электроискровой установке были вырезаны образцы диамет-

ром 8 и длиной 12 мм. Удаление нарушенного слоя, образовавшегося на торцевых поверхностях образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. После исследования электрических параметров образцы отжигали при соответствующих температурах в атмосфере чистого аргона в течение 120 ч и повторно исследовали их электрические свойства в интервале 90–300 К. Электрические параметры измеряли на постоянном токе методами, указанными в [20], вдоль слитков с погрешностью, не превышающей 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения электрических параметров образцов представлены на рис. 1 и 2. Видно, что электропроводность

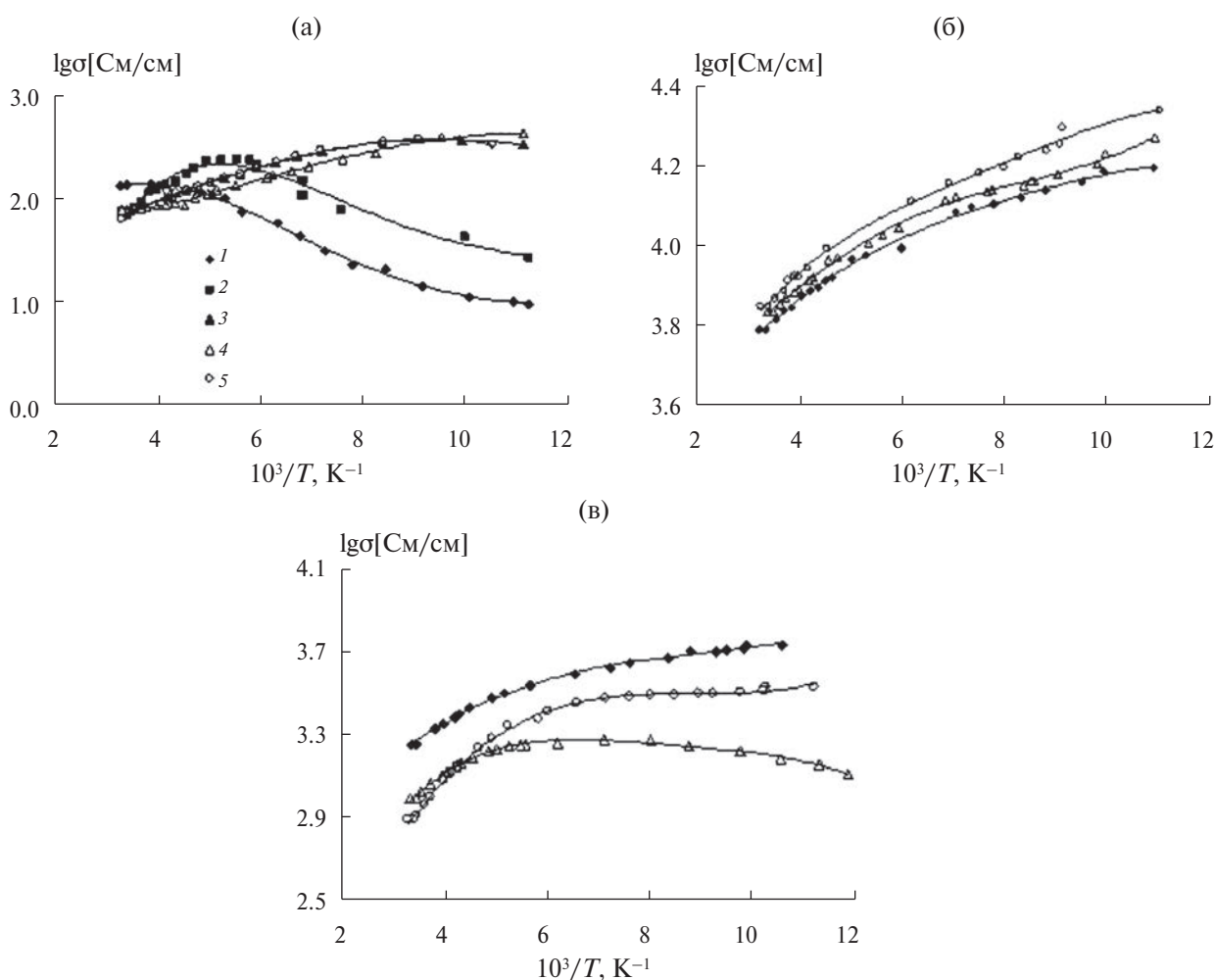


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристаллов PbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (в) до (1) и после отжига при 473 (2), 573 (3), 673 (4) и 773 К (5).

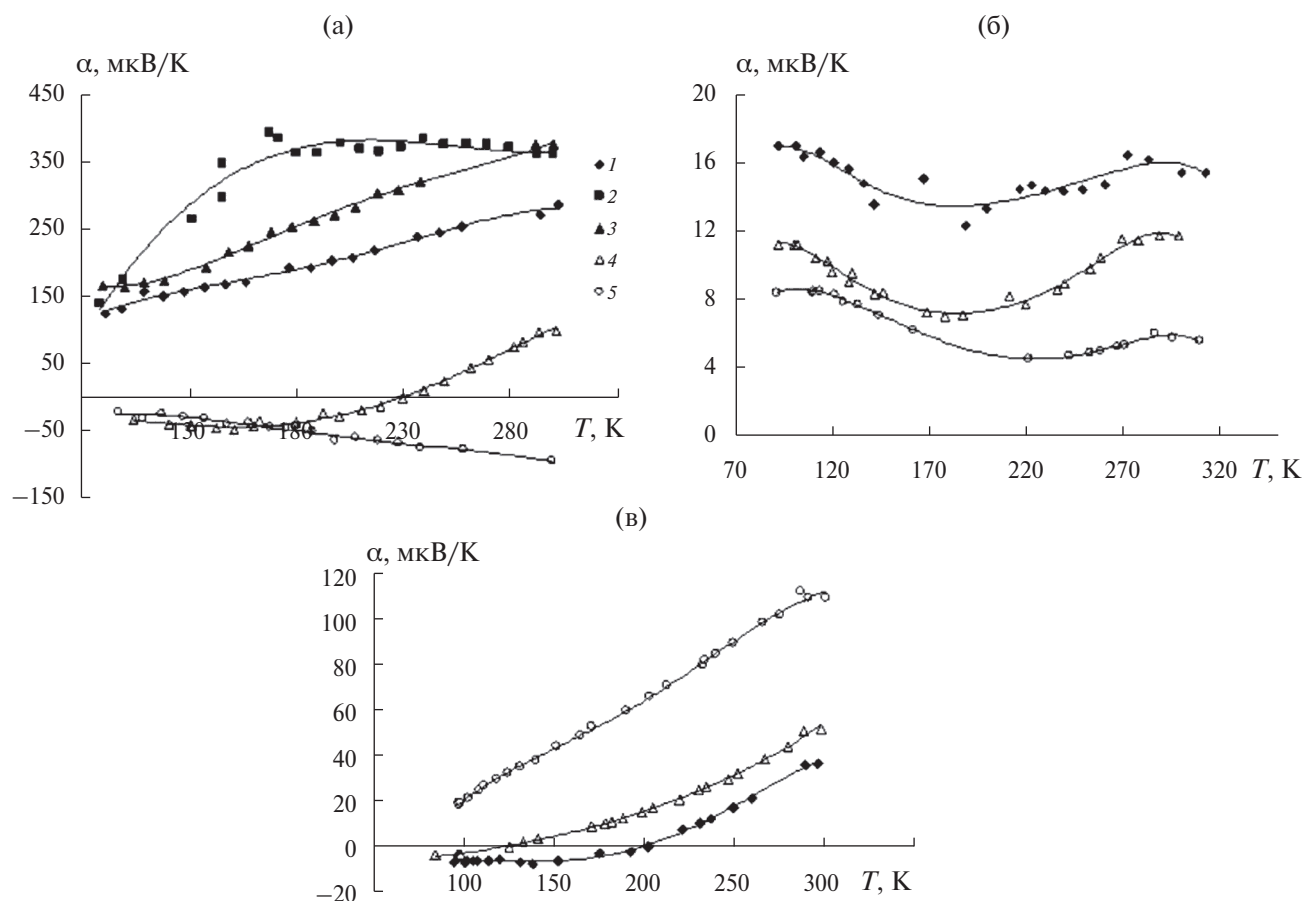


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС кристаллов RbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (в); маркировка кривых соответствует рис. 1.

неотожженного образца RbTe в интервале 90–300 К и отожженного при 473 К образца в интервале 90–109 К с температурой растет, т.е. зависимости имеют полупроводниковый характер. Тенденция к полупроводниковой зависимости наблюдается в интервале 90–100 К и для образца, прошедшего отжиг при 573 К. Из сравнения значений для неотожженных и отожженных образцов следует, что полупроводниковый характер температурной зависимости наблюдается в тех образцах, в которых проводимость при 90 К ниже 240 См/см. Температурные зависимости проводимости образцов RbTe, которые прошли отжиг при 673 и 773 К, имеют металлический характер. При этом с ростом температуры отжига проводимость образцов сильно (при 90 К — до 1000 раз) увеличивается (рис. 1а).

Зависимости проводимости для неотожженных образцов SnTe и прошедших отжиг

при 673 и 773 К во всем измеренном интервале температур носят металлический характер. При этом с ростом температуры отжига электропроводность образцов несколько увеличивается (рис. 1б). Кристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, непрошедшие отжиг, обладают металлическим характером проводимости. После отжига при 673 К электропроводность образца при 90 и 300 К соответственно уменьшается в 5 и 2 раза. Кроме этого, в области температур 100–200 К на зависимости наблюдается активационный участок с энергией 0.05 эВ. После отжига при 773 К электропроводность образца при 90 К по сравнению с образцом, отожженным при 673 К, примерно в 2 раза больше. Зависимости имеют металлический характер (рис. 1в).

Согласно измерениям коэффициента термо-ЭДС, неотожженные и отожженные при 473 и 573 К кристаллы RbTe имеют *p*-тип

проводимости в интервале 90–300 К. Образцы PbTe, отожженные при 673 К, в интервале 90–230 К имеют *n*-тип проводимости, а выше 230 К – *p*-тип. Кристаллы PbTe, отожженные при 773 К, во всем интервале температур имеют *n*-тип проводимости. (рис. 2а).

Монокристаллы SnTe до и после отжига при различных температурах обладают *p*-типом проводимости, температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС имеет минимум в области 190–220 К (рис. 2б).

Неотожженные образцы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ до 200 К обнаруживают проводимость *n*-типа, а выше этой температуры – *p*-типа. Отожженные образцы во всем интервале температур имеют *p*-тип проводимости, коэффициент термо-ЭДС образцов с температурой растет (рис. 2в).

Из представленных данных следует, что по сравнению с кристаллами PbTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ электрические параметры кристаллов SnTe с отжигом меняются существенно.

Теллуриды свинца и олова кристаллизуются в ГЦК-решетке, к.ч. = 6. Они образуют непрерывный ряд твердых растворов. Соединения PbTe, SnTe и их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, их кристаллы содержат электрически активные вакансии в подрешетках Pb, Sn с концентрацией до 10^{18} – 10^{21} см^{–3} [2, 5, 8–11, 20].

По-видимому, неотожженные образцы PbTe содержат различные структурные несовершенства (дефекты) донорного и акцепторного характера. Эти дефекты, компенсируя действие вакансий в подрешетке Pb, уменьшают концентрацию дырок и электропроводность образцов. В результате в образцах концентрация носителей тока и электропроводность определяются неконтролируемыми (фоновыми) исходными примесями. В процессе термообработки образцов PbTe при температурах 473, 573 К структурные дефекты частично заживают, что приводит к снятию компенсации электроактивных вакансий в подрешетке Pb, росту концентрации дырок и электропроводности. Отжиг при темпера-

турах 673 и 773 К заживает и структурные дефекты, компенсирующие электроактивные донорные вакансии в подрешетке теллура. Это приводит к росту концентрации электронов и электропроводности, а также смене типа проводимости от *p*- к *n*-типу во всем интервале температур.

В образцах системы PbTe–SnTe с ростом содержания SnTe значение ширины запрещенной зоны E_g проходит через ноль, происходит инверсия зоны проводимости и валентной зоны [10–12]. Для твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ ширина запрещенной зоны при 77 К составляет 0.09 эВ (для PbTe при 77 К $E_g = 0.22$ эВ). За счет меньшего значения E_g твердого раствора энергия активации примесных центров также мала и равна 0.026 эВ. Таким образом, твердый раствор в основном сохраняет электрические свойства PbTe.

Концентрация вакансий олова в кристаллах SnTe достигает 10^{21} см^{–3} [21]. Термо-ЭДС в SnTe при увеличении концентрации дырок от 2×10^{20} до 8×10^{20} см^{–3} растет. Однако при концентрации дырок меньше 2×10^{20} см^{–3} коэффициент термо-ЭДС с уменьшением *p* растет. Согласно [11, 22], эту аномалию, а также минимумы на температурных зависимостях рис. 2б можно объяснить моделью двух валентных зон [23, 24]. С ростом температуры зазор между двумя максимумами валентных зон уменьшается, вследствие чего вклад тяжелых дырок в проводимость растет. Поэтому после минимума на температурной зависимости коэффициент термо-ЭДС кристаллов SnTe с увеличением температуры растет. Из-за высокой концентрации электроактивных акцепторных вакансий (до 10^{21} см^{–3}) в подрешетке олова кристаллов SnTe электрические параметры неотожженных и отожженных образцов определяются в основном этими вакансиями. Поэтому отжиг мало влияет на термо-ЭДС кристаллов SnTe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена выращены монокристаллы соединений PbTe, SnTe и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$. Исследовано влияние отжига при температурах 473, 573,

673 и 773 К в течение 120 ч на их электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале температур 90–300 К.

Выяснено, что в неотожженных и отожженных при температурах до 673 К образцах PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ электрические параметры определяются в основном структурными несовершенствами, возникающими при выращивании и изготовлении образцов, а также неконтролируемыми исходными примесями. В случае кристаллов SnTe электропроводность и термо-ЭДС определяются электроактивными вакансиями в подрешетке олова, концентрация которых достигает 10^{20} – 10^{21} см^{-3} .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. 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.
3. Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сб. обзорных статей. М.: Орион, 2021. 480 с.
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. С. 821–838. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0180.201008b.0821>
5. Багиева Г.З., Абдинова Г.Дж., Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 12. С. 1335–1340. <https://doi.org/10.31857/S0002337X231120011>
6. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44650.36>
7. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальцев А.Г., Нихезина И.Ю., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Векуа Т.С., Судак Н.М. Получение и термоэлектрические свойства теллурида свинца с мелкокристаллической структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080060>
8. Охотин А.С., Ефимова А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
9. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Скуднова Л.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967. 176 с.
10. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
11. Равич Ю.И., Немов С.А. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 1. С. 3–23.
12. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 574 с.
13. Ахмедова Г.А., Абдинова Г.Дж., Абдинов Д.Ш. Влияние отжига на электрические свойства кристаллов PbTe , легированных таллием // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 2. С. 149–151.
14. Абдурахманов О.Э., Алисултанов М.Э., Бертаева Д.А., Мурадова А.С. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd_2O_3 , синтезированных методом осаждения // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1032–1038. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070029>
15. Менищикова Т.К., Баранчиков А.Е., Никонов К.С., Ваймугин Л.А., Мыслицкий О.Е., Бреховских М.Н. Термический отжиг как способ управления свойствами селенидных магнитных полупроводников со структурой шпинели // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 853–858. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080122>
16. Ахундова Н.М., Алиева Т.Д. Влияние отжига на электрические свойства структур $(\text{Bi} + \text{Sn}) - \text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ и $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au}) - \text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ // Неорган. мате-

- риалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 23–27.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23010013>
17. Агаев З.Ф., Аллахвердиев Э.А., Муртузов Г.М., Абдинов Д.Ш. Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 5. С. 543–545.
18. Bagiyeva G.Z., Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Abdinov D.Sh. Transfer of Electricity and Heat in Crystals SnTe with Superstoichiometrically Inserted Tin // Trans. Natl. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.–Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2021. V. XLI. P. 52–59.
19. Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Akhundova N.M. $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$. Sn Crystals and the Electrical Properties of its (In–Ag–Au) Eutectics and Contact // Trans. Natl. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.–Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2022. V. XLII. P. 66–73.
20. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
21. Lorenz M.R., Jepsen D.M. An Explanation of High Cation Vacancy Concentration and p -type Conductivity in Semiconductors Containing a Multivalent Metal in its Lowest Valence State // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 1177–1179.
22. Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимова Б.А. Исследование зонной структуры и механизм рассеяния носителей тока в теллуриде олова // ФТП. 1967. Т. 1. № 6. С. 869–879.
23. Tauber R.N., Machons A.A., Cadoff I.V. Thermal and Optical Gaps in PbTe // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4855–4860.
24. Ефимова Б.А., Кайданов В.И., Мойжес Б.Я., Черник И.А. О зонной модели SnTe // ФТТ. 1965. Т. 7. № 8. С. 2524–2527.