

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ И ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Т.Д.АЛИЕВА, Г.Д.АБДИНОВА, Н.М.АХУНДОВА*, Д.Ш.АБДИНОВ

Министерство Науки и образования, Институт Физики

AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 131

Азербайджанский Государственный Экономический Университет*

AZ 1001, Азербайджан, Баку, ул. Истигалият, 6

tunzalaaliyeva@mail.ru

Получена: 06.06.2023

Принята к печати: 02.10.2023

РЕФЕРАТ

Выращены монокристаллы твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ со сверхстехиометричным оловом до 1,0 ат.%, созданы структуры (In-Ag-Au)- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ (термоэлементы), исследованы их электрические свойства и теплопроводность в интервале температур 77÷300K. Показано, что электрические параметры неотожженных образцов указанных кристаллов определяются, в основном, структурными дефектами, возникающими при выращивании и изготовлении образцов для исследований. Отжигом образцов при 773K заливаются эти дефекты, выявляются роли электроактивных катионных вакансий и донорные действия избыточных атомов олова в кристаллах. Тепло в этих кристаллах переносится, в основном, фононами и свободными электронами. Контактное сопротивление ρ изученных структур и их температурная зависимость определяются диффузией и осаждением ингредиентов контактного сплава по линиям несовершенств в приконтактной области кристалла, образованием в этой области металлических щуптов. Рассчитана термоэлектрическая эффективность изученных кристаллов и термоэлементов на их основе.

Ключевые слова: твердый раствор, структурные дефекты, структура металл-полупроводник, термоэлектрическая эффективность, контактное сопротивление.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ являются среднетемпературными термоэлектриками и фоточувствительными материалами в инфракрасной области спектра. Как и соединения PbTe и SnTe эти твердые растворы имеют сложную валентную зону и кристаллизуются в кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl с отклонением от стехиометрии и содержат электрически активные вакансии в подрешетке Pb и Sn с концентрацией до $10^{19}\text{--}10^{20}\text{ cm}^{-3}$ [1-8]. При этом структура валентной зоны и температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g в составах $Pb_{1-x}Sn_xTe$

с $x < 0,4$ такие же, как в PbTe [4,7]. Наивысшими термоэлектрическими эффективностями из этих твердых растворов обладают составы с $x=0,25\text{--}0,30$, в частности $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ [1,2,9]. Выяснено, что варьировать концентрацией вакансий в подрешетке свинца и олова и соответственно концентрацией носителей тока в кристаллах PbTe и SnTe можно введением в них свинца и олова сверх стехиометрии [10-12]. Аналогичное действие избыточных катионов можно ожидать и в твердом растворе $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$.

Наряду с термоэлектрической эффективностью материалов ветвей ($Z=\alpha^2\sigma/\chi$, где α , σ , χ - коэффициенты термоэдс, электро- и тепло-

проводности, соответственно) на эффективность термоэлемента известное влияние оказывают контактные сопротивления r_k [13,14].

Величины α , σ , χ , а также r_k являются функциями концентрации носителей тока и чувствительны к структурным дефектам, имеющимся в применяемых термоэлементах полупроводниковых кристаллах. Контактное сопротивление r_k определяется и рядом физико-химических явлений (диффузией компонентов металла (сплава) в приконтактную область полупроводника, химическим взаимодействием компонентов сплава и полупроводника с образованием промежуточных фаз и т.д.), происходящих в контакте в процессе его создания и в период эксплуатации преобразователя [15-18].

Поэтому получение монокристаллов твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с различными структурными дефектами и концентрациями вакансий в подрешетке катионов, создание на их основе структур (In-Ag-Au)- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$, исследование термоэлектрических свойств этих кристаллов и структур имеет определенное научно-практическое значение.

Нами выращены монокристаллы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ со сверхстехиометрическими атомами олова до 1,0ат.%, созданы структуры (мас.%95In+4Ag+1Au)- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ (термоэлементы) и исследованы их электрические свойства и теплопроводность до и после отжига в интервале температур 77-300К.

При синтезе твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ со сверхстехиометрическим (избыточным) Sn использовались свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ. Свинец и олово предварительно очищались от окисной пленки, а теллур дополнительно очищался от примесей методом зонной плавки.

Синтез проводился в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах совместным сплавлением исходных компонентов при ~1245К в течение 6 часов. Внутренняя поверхность кварцевых ампул, предназначенная для очистки компонентов, а также для синтеза и выращивания кристаллов, предварительно графитизировалась. В процессе синтеза проис-

ходило непрерывное перемешивание расплава. Избыточное олово вводилось в состав в процессе синтеза и составляло 0; 0.01; 0.05; 0.10; 0.50; и 1.0ат.-%.

Монокристаллы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ выращивались методом Бриджмена из синтезированного материала в тех же кварцевых ампулах, в которых осуществлялся синтез составов. Установка для выращивания кристаллов состояла из двухзонного нагревателя, системы регулирования температуры нагревателя и системы регулирования скорости подачи ампулы с синтезированным составом [19].

Однофазность и монокристалличность полученных слитков длиной ~25мм были подтверждены рентгеновским методом.

Из выращенных слитков с диаметром ~8мм на электроискровой установке были вырезаны образцы в виде цилиндров длиной ~12мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на торцах образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. Отжиг образцов проводили в атмосфере аргона при ~773К в течение 120 часов.

Коэффициенты электропроводности σ , термоэдс α и теплопроводности χ кристаллов измеряли методами, описанными в [20], а удельное сопротивление контактов металл-полупроводник - зондовым методом, указанном в [21]. Образцы для исследования контактного сопротивления состояли из припаянных торцами друг к другу с эвтектикой мас.% 95In+4Ag+1Au двух одинакового размера кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$. Омичность контактов кристалл-металл (эвтектика) подтверждалась измерением вольтамперной характеристики. Погрешность измерений не превышала ~4%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты представлены на Рис.1-Рис.3 и в Таблице.

Зависимости электропроводности от температуры исследованных кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$, непрошедших и прошедших отжиг после их выращивания, имеют металли-

ческий характер (Рис.1). С отжигом при ~773К электропроводность образцов, содержащих сверхстехиометрическое олово при ~77К растет в 3 раза, а для стехиометрического образца в ~1,7 раза уменьшается. Зависимости $\sigma(T)$ как неотожженных, так и отожженных образцов выше ~170К несколько усиливаются.

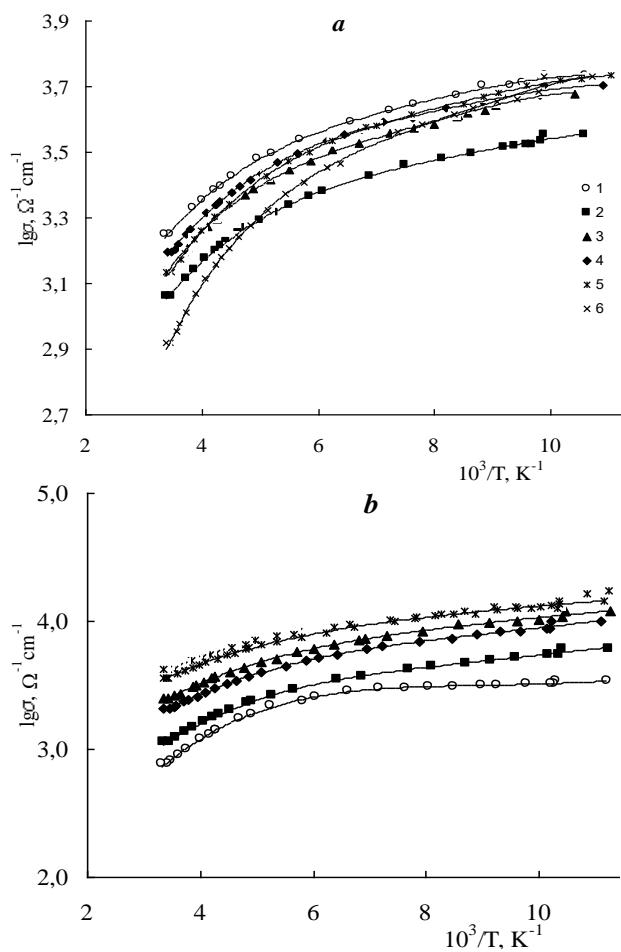


Рис.1

Температурные зависимости электропроводности σ до (a) и после отжига при 773К (b) монокристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ от содержания избыточно введенного Sn; кривые 1-6 относятся к образцам с 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0ат.%, избытком олова, соответственно.

Знаки коэффициента термоэдс α для неотожженного стехиометрического состава до ~200К и для составов с 0,01-0,1ат.% избытком олова до ~170К - отрицательные. Для образцов с 0÷0,1ат.% избытка олова выше ~200К, а для остальных образцов во всем интервале температур, знаки α положительные и с ростом температуры растут. Знаки α , отожжен-

ных при 773К образцов, содержащих избыточное олово, во всем интервале температур становятся отрицательными и их абсолютные значения с температурой увеличиваются (Рис. 2b). Знак α , отожженного при 773К стехиометрического состава, во всем интервале температур становится положительным.

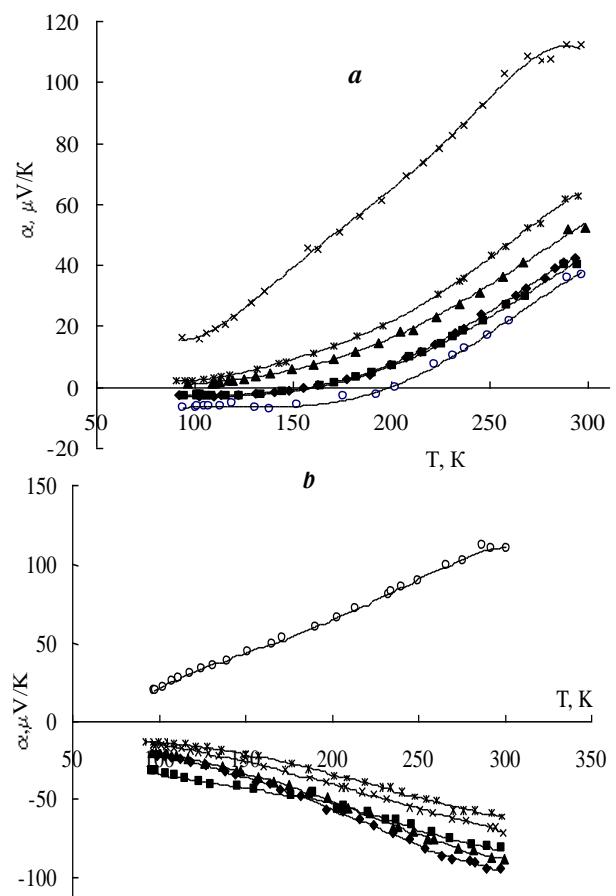


Рис.2

Температурные зависимости коэффициента термоэдс α до (a) и после отжига при 773К (b) монокристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ от содержания избыточно введенного Sn; обозначения те же, что на Рис.1.

Теплопроводность исследованных образцов во всех случаях с ростом температуры уменьшается. С отжигом при 773К теплопроводность образцов при 77К увеличивается (кроме стехиометрического образца), а при 300К почти не меняется.

Предполагается, что в неотожженных образцах существуют различные технологические дефекты, возникающие при выращивании кристаллов и изготовлении из них образцов,

определяющие концентрацию и тип носителей тока. Поэтому, эти образцы почти не чувствительны к избыточно введенному олову.

Отжигом кристаллов $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ при 773К происходит залечивание технологических дефектов, а электрические параметры определяются, в первую очередь, вакансиями в подрешетках катионов и аниона, а также особенностями валентной зоны кристалла. В этих образцах превалирует роль электроактивных вакансий в подрешетках катионов (вакансии свинца и олова дают две дырки), вследствие чего коэффициент термоэдс α стехиометрического состава имеет положительный знак во всем интервале температур. Избыточно введенные атомы олова в кристаллах, создавая донорные центры, увеличивают концентрацию свободных электронов, в результате чего значение σ образцов с ростом содержания избыточного Sn растет, а знак коэффициента α становится отрицательным. Отжиг образцов при 773К может также привести к некоторому улучшению теллура и образованию новых вакансий донорного характера в подрешетке аниона.

С ростом температуры в валентной зоне кристаллов $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ зона легких дырок смещается в сторону зоны тяжелых дырок [4,6] и роль тяжелых дырок в электрических свойствах растет. Вследствие этого, в исследованных образцах зависимость $\sigma(T)$ (уменьшение σ с ростом температуры) выше 170÷180К усиливается, а с температурой растет и в некоторых случаях меняет свой знак с отрицательного на положительный.

Теплопроводность полупроводника с параболической зоной в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей тока в области примесной проводимости выражается в виде

$$\chi = \chi_p + \chi_s = \chi_p + L\sigma T = \chi_p + A(k/e)^2\sigma T,$$

где k - постоянная Больцмана, e - заряд электрона, A - параметр, зависящий от параметра рассеяния. Значение параметра A определяли из измеренных нами экспериментальных зна-

чений коэффициента термоэдс α по кривой $A=f(\alpha)$ [22].

Расчеты показали, что при 77К в неотожженных образцах кристаллов $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn>$ тепло переносится, в основном, колебаниями решетки, а электронные составляющие в этих образцах не превышают 30% от общей теплопроводности. В случае отожженных образцов, содержащих 0,5 и 1,0ат.% избыточного олова, χ_e достигает ~55% от общей теплопроводности. Во всех случаях уменьшение общей теплопроводности с ростом температуры обусловлено аналогичным уменьшением решеточной части теплопроводности. При этом с отжигом χ_p во всех образцах растет. С ростом концентрации избыточного олова χ_p падает. Эти факты обусловлены залечиванием с отжигом структурных дефектов, рассеивающих фононы, и созданием избыточными атомами Sn новых фононорассеивающих центров.

Термоэлектрическая добротность Z отожженного образца с 0,1ат.% избытком олова с n -типов проводимости при 300К достигает $\sim 0,61 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Эффективность Z отожженного стехиометрического состава $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ с p -типов проводимости при 300К составляет $\sim 0,45 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Таким образом, значения, характер температурной зависимости электрических параметров, знак коэффициента термоэдс, а также процессы переноса теплоты монокристаллов существенно определяются дефектами, возникающими при выращивании этих кристаллов и изготовлении из них образцов (технологические дефекты) для исследований, концентрации введенного в кристалл сверх стехиометрии атомов олова, а также особенностями валентной зоны данного твердого раствора.

Контактное сопротивление r_k структуры $(In-Ag-Au)-Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<0,05\text{at.\%}Sn>$ при 77К в ~12 раз ниже, чем r_k структуры на основе кристалла, не содержащего избыточного олова. При содержании избыточного олова, превышающего 0,05ат.% с ростом концентрации сверхстехиометрического Sn значение r_k увеличивается и достигает $2,58 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}^2$. Аналогичные зависимости r_k от концентрации

избыточного олова наблюдаются и при 300К. Для всех структур (In-Ag-Au)- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ удельное контактное сопротивление r_k с ростом температуры растет (Рис.3).

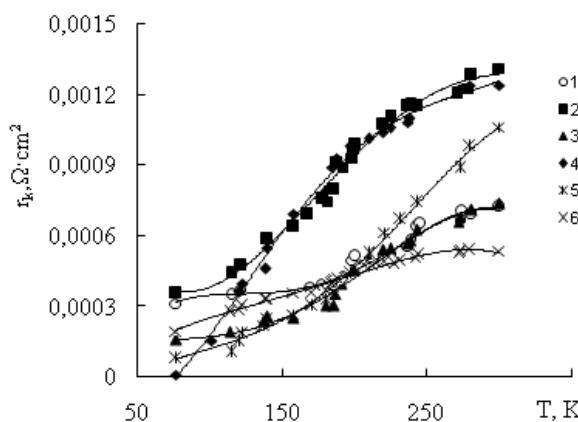


Рис.3

Температурные зависимости контактного сопротивления r_k монокристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ от содержания избыточно введенного Sn; обозначения те же, что и на Рис.1.

При залуживании торцов кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ со сплавом (мас.%95In+4Ag+1Au) происходит диффузия компонентов сплава в приконтактную область кристаллов, а также химическое взаимодействие компонентов сплава и кристалла с образованием в контакте промежуточных фаз [16].

Из группы AⁿB^{vi} для соединения PbSe коэффициенты диффузии (D_0 и E_D) атомов In, Ag и Au составляют $D_0(In)=9 \times 10^{-5}$; $D_0(Ag)=7,49 \times 10^{-4}$; $D_0(Au)=5,6 \times 10^{-2}$; $E_D(In)=1,35$; $E_D(Ag)=0,35$; $E_D(Au)=0,75$ эВ [4]. Если предположить, что аналогичная последовательность будет сохраняться и в образцах соединения PbTe и твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, то можно считать, что атомы Ag обладают более благоприятными условиями при диффузии в кристаллы этого твердого раствора. Атомы Ag являются акцепторными примесями в PbTe и способны увеличивать концентрацию дырок до $\sim 1,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в этом кристалле [4,23].

Таблица

Электропроводность σ ($\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$), коэффициенты термоэдс α ($\mu\text{В/К}$) и теплопроводности $\chi \cdot 10^2$ ($\text{Вт/см} \cdot \text{К}$) образцов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ и контактное сопротивление $r_k \cdot 10^3$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$)

Образцы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ +ар.%Sn	До отжига							
	при ~77К				при ~300К			
	σ	α	r_k	χ	σ	α	r_k	χ
0	5416,2	-6,7	0,25	5,09	1772,6	36,7	1,62	2,55
0,01	3578,3	-2,8	0,05	4,34	1153,0	40,2	1,43	3,05
0,05	4761,9	1,5	0,02	3,19	1375,2	52,2	6,50	2,53
0,1	5057,5	-2,7	0,04	2,91	1577,1	41,1	6,19	3,90
0,5	5432,1	2,0	0,10	3,34	1358,0	62,8	1,31	3,55
1,0	5366,9	16,3	0,26	3,48	829,3	112,3	1,570	3,65
γ Образцы $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te+$ ар.%Sn	После отжига при ~773К							
	при ~77К				при ~300К			
	σ	α	r_k	χ	σ	α	r_k	χ
0	869,4	-3,4	0,31	4,55	975,8	51,9	0,72	2,06
0,01	1213,2	-22,1	0,35	5,78	617,9	-9,1	1,31	3,00
0,05	2706,4	-18,0	0,16	5,82	1062,7	-13,8	0,74	2,97
0,1	1103,6	-20,0	0,08	5,97	1071,7	34,3	1,32	3,02
0,5	2690,3	-21,4	0,08	6,41	1229,0	14,4	1,01	3,96
1,0	6233,6	-27,9	0,19	6,05	1206,5	-101,1	0,54	3,60

Исходя из этого, предполагается, что при залуживании торцов кристаллов Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn> составом мас.%95In+4Ag+1Au приконтактный слой кристалла обогащается акцепторными атомами Ag. Эти атомы увеличивают концентрацию носителей тока в приконтактном слое, в результате чего сопротивление переходного контакта структуры (мас.%95In+4Ag+1Au)-Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn> при малых содержаниях избыточного олова существенно падает (до~2·10⁻⁵ Ом·см²).

Электроотрицательность атомов Ag ниже, чем Pb и Sn. Кроме того, энергия Гиббса реакции, вычисленная по соотношению [24]

$$\Delta G^0 = \sum n_i (\Delta H_i^0 - T \Delta S_i^0)_{\text{кон}} - \sum n_i (\Delta H_i^0 - T \Delta S_i^0)_{\text{исх}}, \quad (3)$$

где ΔH_i^0 - изменение энталпии в стандартных условиях, ΔS_i^0 - изменение стандартного значения энтропии для реакции 2Ag+Te=Ag₂Te, отрицательное и равно ~-42 кДж/моль. Эти факты создают благоприятное условие образованию низкоомных промежуточных фаз типа Ag₂Te на границе раздела, что также приводит к уменьшению контактного сопротивления структуры (мас.%95In+4Ag+1Au)-Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>.

Основными механизмами протекания тока в контактах металл-полупроводник являются термоэлектронная эмиссия, полевая эмиссия и термополевая эмиссия. При этих механизмах сопротивление контакта с температурой слегка уменьшается либо остается почти постоянной. В [25] показано, что в сплавных контактах металл-полупроводник кроме вышеуказанных механизмов протекания тока, возможен и механизм протекания тока по металлическим шунтам, образовавшимся в приконтактной области кристалла и закорачивающим слой объемного заряда. Эти шунты представляют собой атомы металла, осажденные по линиям несовершенств кристалла. В этом случае r_k растет с увеличением температуры.

Можно предположить, что при создании контактов исследованных структур с помощью залуживания торцов кристаллов сплавом (In-Ag-Au) происходит также осаждение атомов

In, Ag, Au по линиям несовершенств кристаллов Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn> и образуются металлические шунты, которые закорачивают слой объемного заряда.

По причине различия в постоянных решетки кристалла Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te и эвтектики (In-Ag-Au), при плавлении контактного сплава плотность несовершенств в приконтактной области сильно увеличивается, что делает вероятным образование указанных металлических шунтов. Расчеты, проведенные в [25] показывают, что при высоких плотностях несовершенств (>10⁸-10⁹ см⁻²) протекание тока, связанное с металлическими шунтами, может стать определяющим и r_k становится меньше ~10⁻¹ Ом·см². В структурах (In-Ag-Au)-Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te значения контактного сопротивления в интервале температур 770-300К меняются в пределах 1,62·10⁻³-2,0·10⁻⁵ Ом·см².

Помимо термоэлектрических свойств материалов ветвей, на величину Z' реального термоэлемента влияние оказывает и контактное сопротивление r_k в коммутационных слоях. С их учетом при высоте термоэлемента 1 [13]

$$Z' = Z / (1 + 2 r_k \sigma / l).$$

При учете r_k добротность термоэлементов на основе вышеуказанных *n*- и *p*-типов кристаллов равна ~0,5·10⁻³ К⁻¹ и 0,40·10⁻³ К⁻¹, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn> с введенными сверх стехиометрии до 1,0 ат.% Sn, созданы на основе этих кристаллов структуры металл-полупроводник (термоэлементы), исследованы электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и теплопроводности χ кристаллов до и после отжига при 773К, а также сопротивление контактов r_k и эффективность Z термоэлементов в интервале 77÷300К.

Сделано предположение, что неотожженные образцы содержат структурные дефекты, возникающие при выращивании кристаллов и изготовлении из них образцов для

исследований. Отжиг при 773К, залечивая эти дефекты, приводит к выявлению роли в электрических свойствах, существующих в кристаллах электроактивных вакансий в подрешетках олова и свинца, а также атомов избыточно введенного олова. Показано, что отжигом и введением олова сверх стехиометрии можно в широком диапазоне менять значения электрических параметров и тип проводимости изученных кристаллов.

Тепло в исследованных кристаллах переносится колебаниями решетки и электронами проводимости.

Малое ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) значение контактного сопротивления структур (In-Ag-Au)- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ вызвано диффузией, в основном, акцепторных атомов Ag в приконтактной области кристалла, увеличивающей концентрацию носителей тока в этой области, а также образованием в контакте низкоомных промежуточных фаз (типа Ag_2Te). В указанном контакте ток проходит и по металлическим шунтам, образовавшимся в приконтактной области.

1. А.С.Охотин, А.А.Ефимов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы*, М.: Атомиздат, (1966) 320.
2. А.В.Дмитриев, И.П.Звягин. *Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов*, УФН, **18** (2010) 821-838.
3. А.В.Иконников, В.С.Дудкин, А.И.Артамкин, А.Н.Акимов и др. *Оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок $Pb_{0.74}Sn_{0.26}Te(In)$ с модифицируемой поверхностью*, ФТП, **54** (2020) 896-901.
4. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS* . М.: Наука, (1968) 384.
5. Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* , М.: Наука, (1975) 195.
6. R.N.Tauber, A.A.Machonis, I.V.Cadoff. *Thermal and optical gaps in $PbTe$* , J. Appl. Phys., **37** (1966) 4855-4860.
7. O.Dimmok, I.Melngailis, A.J.Staranss. *Band Structure and Laser Action in $Pb_xSn_{1-x}Te$* , Phys. Rev. Letters, **66** (1966) 1193-1197
8. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe*, Неорган. материалы, **53** (2017) 351-353.
9. Г.З.Багиева. *Электрические свойства кристаллов твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с различными структурными дефектами*, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XLII** №5 (2022) 68-73.
10. Т.Д.Алиева, Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Б.Ш.Бархалов, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства и теплопроводность монокристаллов теллурида олова с различными концентрациями катионных вакансий*, Тезисы докладов Международной конференции, Физика, СПб 18-22 октября 2021, Санкт-Петербург, (2021) 43.
11. Г.З.Багиева, Н.Б.Мустафаев, С.З.Джафарова, Г.Д.Абдинова. *Электрические свойства монокристаллов $PbTe$ с избыточными атомами свинца*, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XXIX** №2 (2010) 106-108.
12. Н.М.Ахундова, Г.Д.Абдинова. *Перенос электрического заряда и теплоты в кристаллах $SnTe$ с различными концентрациями вакансий в подрешетке олова*, Известия ВУЗов, Физика, **63** (2020) 120-124.
13. Л.С.Стильбанс. *Полупроводниковые термохолодильники*. Л.: Изд.-во АН СССР, (1957) 138.
14. А.Л.Вайнер. *Каскадные термоэлектрические источники холода*, М.: Сов.радио, (1976) 137.
15. В.И.Стафеев. *Структура и свойства контактов $Cd_xHg_{1-x}Te$ -металл*, ФТП, **43** (2009) 636-639.
16. Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов. *Физико-химические и электрические явления на границе раздела кристаллов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с контактными материалами*, Неорган. материалы, **33** (1997) 27-38.

17. Н.М.Ахундова, Т.Д.Алиева. Электрические свойства монокристаллов с избытком олова и структур $SnTe$ -металл, *Известия ВУЗов, Физика*, **62** (2019) 100-103.
18. М.Ю.Штерн, И.С.Караваев, М.С.Рогачев, Ю.И.Штерн, Б.Р.Мустафаев, Е.П.Корчагин, А.О.Козлов. Методики исследования электрического контактного сопротивления в структурах металлическая пленка-полупроводник, *ФТП*, **56** (2022) 31-37.
19. Т.Д.Алиева, Г.Д.Абдинова, Н.М.Ахундова. Электрические свойства кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te < Sn >$ и их контактов с эвтектикой ($In-Ag-Au$), *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XLII** №2 (2022) 66-73.
20. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.П.Боровикова, В.А.Симонов. *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей*, М.: Наука, (1974) 168.
21. Т.Д.Алиева, Г.Дж.Абдинова, Н.М.Ахундова, С.З.Джафарова. Механизм протекания тока в контакте ($In-Ag-Au$)- $Pb_{1-x}Mn_xTe$, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXX** №2 (2011) 126-130.
22. В.С.Оскотский, И.А.Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.:Наука, (1972) 160.
23. Ю.И.Равич, С.А.Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в $PbTe$ и твердых растворах на его основе, *ФТП*, **36** (2002) 3-23.
24. Б.Ф.Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*, М., Высшая школа, (1973) 656.
25. Т.В.Бланк, Ю.А.Гольдберг. Механизм протекания тока в омических контактах металл-полупроводник, *ФТП*, **41** (2007) 1281-1309.

$Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te < Sn >$ KRİSTALLARI VƏ ONLAR ƏSASINDA TERMOELEMENTLƏRİN TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

T.C.ƏLİYEVA, G.C.ABDİNOVA, N.M.AXUNDOVA, C.Ş.ABDİNOV

Stexiometriyadan 1,0at.%-dək artıq qalaya malik $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ bərk məhlulu kristalları göyərdilmiş, onlar əsasında metal-yarımkeçirici strukturlar (termoelementlər) işlənmiş, kristal və strukturların elektrik xassələri $\sim 77 \div 300$ K intervalında tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar göyərdiləndən sonra termik işlənmə keçməmiş və 773K-də 120 saat termik işlənmə keçmiş kristallarda və həmin kristallardan hazırlanmış strukturlarda aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, göyərdilən kristallardan hazırlanmış tədqiqat nümunələri, onların elektrik xassələrini təyin edən struktur defektlerinə malikdirlər. ~773K-də termik işlənmə həmin defektleri aradan qaldıraraq kristallarda olan kation vakansiyalarının və daxil edilmiş artıq qalay atomlarının xassələrə təsirini aşkarlamağa imkan yaradır. Kristallarda istilikkeçirmə qəfəsin rəqsərləri və keçiricilik elektronları ilə baş verir. Strukturların (termoelementlərin) kontakt müqaviməti və onun temperatur asılılığı kontakt ərintisi komponentlərinin kontaktyanı oblasta diffuziyası hesabına bu oblastda yüksəlyicilər, aralıq faza və metal şuntları yaranması ilə müəyyən olunur. Kristalların və onlar əsasında termoelementlərin termoelektrik effektivliyi hesablanmışdır.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te < Sn >$ CRYSTALS AND THERMOELEMENTS BASED ON THEM

T.D.ALIEVA, G.D.ABDINOVA, N.M.AKHUNDOVA, D.Sh.ABDINOV

Crystals of the $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ solid solution with an excess of tin up to 1.0at.% have been grown, metal-semiconductor structures (thermoelements) have been developed on their basis, and the electrical properties of these crystals and structures in the range of $77 \div 300$ K have been studied. The studies were carried out in crystals and structures made from them, which did not pass and were annealed at 773K for 120 hours after growth. It has been established that samples made from grown crystals contain structural defects that determine their electrical properties. Annealing at 773K, healing these defects, makes it possible to reveal the role of cationic vacancies and introduced excess tin atoms in the properties of crystals. Thermal conductivity in crystals was carried out by lattice vibrations and conduction electrons. The contact resistance of structures (thermoelements), as well as its temperature dependence, were determined by an increase in the concentration of current carriers, the formation of intermediate phases and metal shunts in the near-contact region of crystals due to diffusion in this region of the components of the contact alloy. The thermoelectric efficiency of crystals and thermoelements based on them was calculated.