

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА ОЛОВА И СВИНЦА, И ИХ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Г.З.БАГИЕВА¹, Г.Д.АБДИНОВА², Т.Д.АЛИЕВА¹, Н.М.АХУНДОВА³

Министерство науки и образования, Институт Физики¹

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

Азербайджанский Государственный Педагогический Колледж²

AZ 1065, Азербайджан, Баку, пр.Инишаатчылар, 45

Азербайджанский Государственный Экономический Университет³

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

tunzalaaliyeva@mail.ru

Получена: 17.04.2024

Принята к печати: 02.10.2024

РЕФЕРАТ

Выращены монокристаллы теллурида свинца и олова, а также их твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, исследованы их электропроводность σ и коэффициент термо-эдс α до и после отжига при различных температурах. Показано, что электрические параметры неотожженных кристаллов $PbTe$, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ главным образом определяются технологическими структурными дефектами, возникающими при получении и изготовлении образцов и залечивающиеся высокотемпературным отжигом. Электрические параметры же кристаллов $SnTe$ определяются, в основном, акцепторными вакансиями в подрешетке олова.

Ключевые слова: монокристалл, технологические дефекты, вакансия, отжиг

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы соединений $PbTe$, $SnTe$ и их твердые растворы являются эффективными материалами для термо- и фотопреобразователей [1-8]. При этом эти материалы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и содержат электроактивные катионные вакансии с концентрацией $\sim 10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [2,6,8-10]. Высокая концентрация электроактивных катионных вакансий обеспечивает и высокую концентрацию носителей тока, что создает определенную трудность при применении этих кристаллов. Экспериментальные образцы содержат и различные технологические дефекты, образованные при получении монокристаллов, деформациями при изготовлении образцов и т.д. Термообработкой в определенном режиме возможно изменять концентрацию технологических дефектов в кристалле и его физические, в частности, электрические параметры [11,12].

С целью выяснения закономерностей влияния термической обработки на электрические свойства кристаллов теллурида свинца и олова и их твердых растворов в данной работе выращены монокристаллы этих соединений и твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, исследованы влияние термообработки при разных температурах на их электропроводность σ и коэффициент термо-эдс α в интервале температур $\sim 90 \div 300 \text{ K}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения $PbTe$, $SnTe$ и их твердый раствор $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ синтезировали совместным сплавлением исходных компонентов (свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ), взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуумированных до $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ кварцевых ампулах с конусообразным дном, при температурах $\sim 1300 \text{ K}$, 1135 K и 1245 K соот-

ветственно в течение 6 часов. Внутренняя поверхность ампул предварительно графитизировалась. Исходные компоненты предварительно очищались от окисной пленки, а теллур дополнительно и от возможных примесей методом зонной плавки.

Монокристаллы выращивались методом Бриджмена в тех же кварцевых ампулах с синтезированными материалами в режимах, описанными в [13-15]. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Параметры решетки образцов PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ оказались равными $a=6,4605$; $6,318$; $6,399\text{\AA}$, соответственно. Однофазность и однородность слитков была подтверждена микроструктурным анализом. Из слитков на электроискровой установке были вырезаны образцы в виде прямоугольных цилиндров диаметрами $\sim 8\text{мм}$ и высотой $\sim 12\text{мм}$. Удаление нарушенного слоя, образовавшегося на торцевых поверхностях образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. После исследования электрических параметров изготовленных образцов, они проходили термическую обработку при соответствующих температурах в атмосфере чистого аргона в течение 120 часов и после каждого отжига исследовались их электропроводность и коэффициент термо-эдс в интервале температур $\sim 90\div 300\text{K}$ зондовым методом на постоянном токе с погрешностью, не превышающей 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-эдс исследованных образцов представлены на Рис.1 и Рис.2. Видно, что электропроводность неотожженного образца кристалла PbTe во всем интервале температур и образца, отожженного при 473K, в интервале $\sim 90\div 109\text{K}$ с температурой растет. Тенденция к полупроводниковой зависимости наблюдается в интервале $\sim 90\div 100\text{K}$ и в образце, прошедшем отжиг при 573K. При этом полупроводниковый характер $\sigma(T)$ наблюдается в тех образцах, в которых σ при 90K ниже $\sim 240\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Температурная зави-

симость σ образцов PbTe, которые прошли отжиг при 673 и 773K, имеют металлический характер и с ростом температуры отжига σ образца сильно (при $\sim 90\text{K}$ до 1000 раз) увеличивается (Рис.1а).

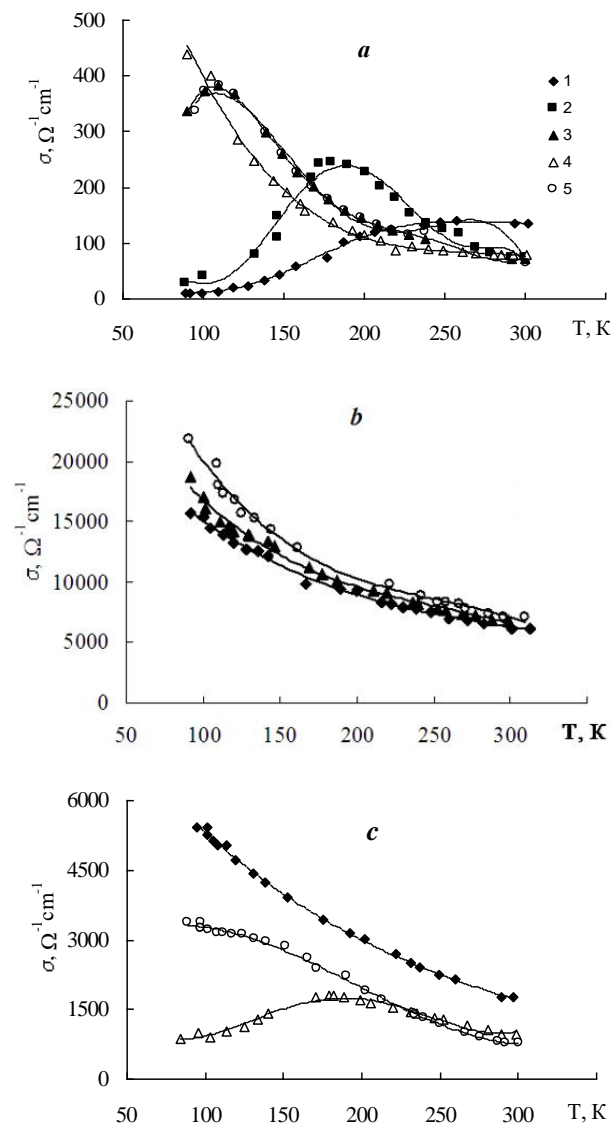


Рис.1

Температурные зависимости электропроводности σ кристаллов PbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (с); кривые 1-6 относятся к образцам указанных кристаллов, не прошедших отжиг (1) и прошедших отжиг при 473 (2), 573 (3), 673 (4) и 773K (5), соответственно.

В неотожженных и отожженных при 473K и 573K кристаллах PbTe знак коэффициента термо-эдс в интервале $90\div 300\text{K}$ положи-

тельный и с ростом температуры его значение растет. Образец PbTe, отожженный при 673К, в интервале 90÷230К имеет отрицательный, а выше ~230К положительный знак коэффициента термо-эдс. Знак α образца, отожженного при 773К, во всем интервале температур отрицательный (Рис.2а).

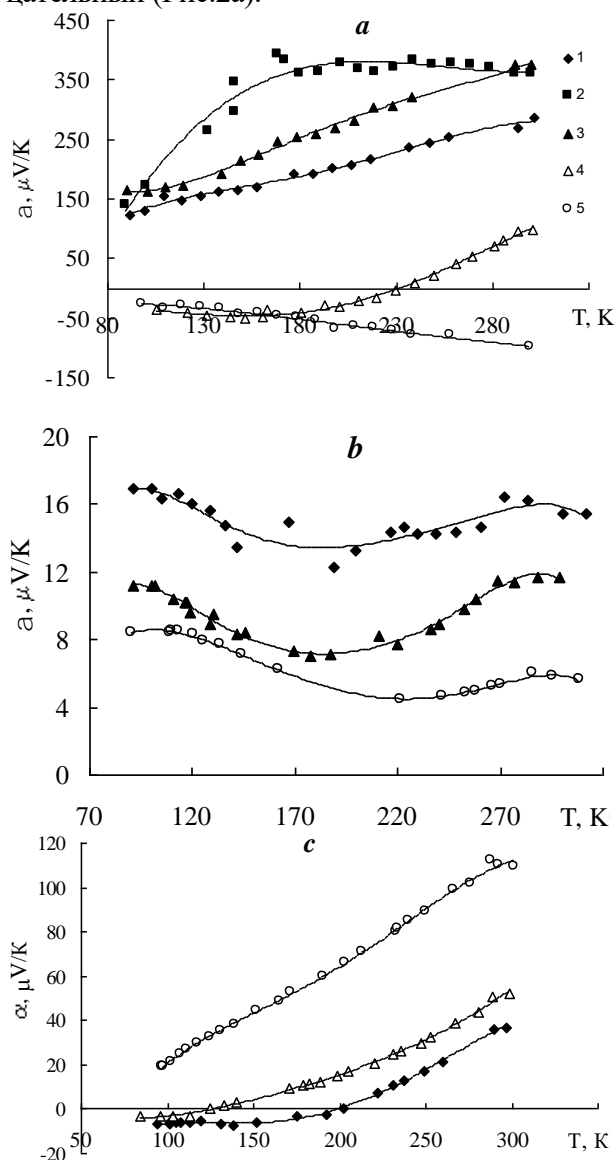


Рис.2

Температурные зависимости коэффициента термо-эдс α кристаллов PbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (с) (обозначения те же, что и на Рис.1).

Характер $\sigma(T)$ образцов SnTe, не отожженных и отожженных при 474К, 673К и 773К во всем интервале температур - металлический и с ростом температуры отжига численные

значения электропроводности образца при данной температуре несколько растут (Рис.1б).

Кривые температурной зависимости коэффициента термо-эдс монокристалла SnTe, не прошедшего отжига и прошедшего отжига при различных температурах, имеют минимум в области ~190-220К, а их знак в интервале ~90-300К положительный (Рис.2б).

Образцы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, не прошедшие отжига, обладают металлическим характером $\sigma(T)$. После отжига при 673К электропроводность образца при 90 и 300К, соответственно, в ~5 и ~2 раза уменьшается, а в области температур ~100÷200К на зависимости $\sigma(T)$ наблюдается полупроводниковый участок с энергией ~0,05 В. После отжига при 773К электропроводность образца при 90К по сравнению с образцом, отожженным при 673К, примерно в 2 раза увеличивается и $\sigma(T)$ имеет металлический характер (Рис.1в).

Знак коэффициента термо-эдс. для неотожженного образца твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ до ~200К отрицательный, выше этой температуры - положительный и с температурой растет. С увеличением температуры отжига знак α во всем интервале температур становится положительным и α с температурой растет (Рис.2в).

Теллуриды свинца и олова кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl. Эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов, а постоянная решетки по системе PbTe-SnTe плавно меняется от значения для чистого PbTe до значения для SnTe. Кристаллы указанных материалов содержат электрически активные вакансии в подрешетках Pb, Sn с концентрацией до $10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [2,6,8-10,16]. Полученные данные показывают, что неотожженные образцы PbTe содержат различные технологические структурные дефекты донорного и акцепторного характера. Эти дефекты, компенсируя действия вакансий в подрешетке Pb, уменьшают концентрацию дырок и электропроводность в этих образцах. В результате этого в образцах концентрация носителей тока и электропроводность определяются существующими в них неконтролируемыми примесями, ионизация которых с температурой

приводит к активационным участкам на $\sigma(T)$. Отжигом образцов при температурах 473, 573К структурные дефекты частично залечиваются, что приводит к снятию компенсации электроактивных вакансий в подрешетке Pb и росту концентрации дырок и электропроводности. Отжиг при температурах 673 и 773К сопровождается также некоторым улетучиванием компонента теллура и ростом концентрации вакансий в подрешетке теллура и концентрации свободных электронов. Это приводит к росту значения электропроводности и перемене знака коэффициента термо-ЭДС во всем интервале температур.

С ростом содержания SnTe в сплаве PbTe-SnTe до ~40 ат.% значение ширины запрещенной зоны E_g уменьшается, и для состава $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ при ~77К составляет ~0,09эВ (для PbTe при ~77К $E_g \approx 0,22$ эВ). С учетом этого, объяснения, аналогичные вышесказанным для кристаллов PbTe для температурных зависимостей σ и α , а также зависимость от режима отжига, можно распространить и на твердый раствор $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$. В этом случае, за счет меньшего значения E_g энергия активации примесных центров также мала и равна ~0,026эВ. Таким образом, данный твердый раствор, в основном, сохраняет особенности электрических свойств аналогичные соединению PbTe.

Концентрация вакансии олова в кристаллах SnTe достигает 10^{21}см^{-3} [16]. Термо-эдс в SnTe при увеличении концентрации дырок от $2 \cdot 10^{20}$ до $8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ растет. Однако, при концентрации дырок p меньше $2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ коэффициент термо-эдс с изменением концентрации дырок меняется нормально (с уменьшением p коэффициент термо-эдс растет). Эта аномалия, а также минимум на кривых $\alpha(T)$ (Рис.2б) хорошо объясняются моделью двух валентных

зон [17-19]. С ростом температуры зазор между двумя максимума валентных зон уменьшается, вследствие чего вклад тяжелых дырок в проводимость растет. Поэтому, начиная с температуры, соответствующей минимуму на температурной зависимости коэффициента термо-эдс, с увеличением температуры α растет.

Из-за высокой концентрации электроактивных акцепторных вакансий (до $\sim 10^{21} \text{см}^{-3}$) в подрешетке олова, в кристаллах соединения SnTe электрические параметры как неотожженных так и отожженных образцов определяются, в основном, этими вакансиями. Поэтому отжиг мало влияет на значения и температурные зависимости σ и α кристаллов SnTe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы соединений PbTe, SnTe и их твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, исследованы влияния термической обработки на их электрические свойства в интервале температур ~90÷300К. Выяснено, что в неотожженных и отожженных при температурах до 673К образцах кристаллов PbTe, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ значения и температурные зависимости электропроводности σ и коэффициента термо-эдс α существенно определяются технологическими структурными дефектами, возникающими в них при выращивании и изготовлении экспериментальных образцов, а также существующими в кристаллах неконтролируемыми примесями. В случае же кристаллов теллурида олова электропроводность σ и α определяются, в основном, электроактивными вакансиями в подрешетке олова, концентрация которых достигает $\sim 10^{21} \text{см}^{-3}$.

1. А.В.Дмитриев, И.П.Звягин. *Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов*, УФН, **180** (2010) 821-838. doi: 10.7463/0316.0835477.
2. Г.З.Багиева, Г.Дж.Абдинова, Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов. *Термоэлектрические свойства монокристаллов твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ со сверхстехиометричным свинцом*, Неорган. материалы, **59** (2023) 1335-1340.
3. Л.Д.Иванова. *Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней*, ФТП, **51**(2017) 948-951.
4. Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинова, Д.Ш.Абдинов. *Термоэлектрические материалы и термоэлементы на область температуры 90-300K* Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XLIV** (2024) 50-55.
5. А.С.Охотин, А.А.Ефимова, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы*. М.: Атомиздат, (1976) 320.
6. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS* , М.: Наука, (1968) 384.
7. Успехи инфракрасной фотосенсорики. *Сборник обзорных статей*. М.:АО «НПО «Орион», (2021) 480.
8. Л.И.Рябова, Д.Р.Хохлов. *Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца*, УФН, **184** (2014) 1033-1044. doi.10.3367/UFNr.0184.201410b.1033
9. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Скуднова, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства*, М.: Наука, (1967) 176.
10. Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^IV B^VI$* , М.: Наука, (1975) 195.
11. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков*, М.:Металлургия, (1988) 574.
12. Г.А.Ахмедова, Г.Дж.Абдинова, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства $PbTe$, легированных таллием*, ФТП, **45** (2011) 149 - 151
13. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.Муртузов, Д.Ш.Абдинов. *Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$* , Неорган. материалы, **39** (2003) 543-545.
14. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов. *Перенос электричества и теплоты в кристаллах $SnTe$ со сверхстехиометрично введенным оловом*, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XLI** (2021) 52-59.
15. 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** (2022) 66-73.
16. M.R.Lorenz, D.M.Jepsen. *An explanation of high cation vacancy concentration and p-type conductivity in semiconductors containing a multivalent metal in its lowest valence stat.*, J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965) 1177-1179.
17. R.N.Tauber, A.A.Machonis, I.V.Cadoff. *Thermal and Optical gaps in $PbTe$* , J. Appl. Phys., **37** (1966) 4855-4860.
18. В.И.Кайданов, И.А.Черник, Б.А.Ефимова. *Исследование зонной структуры и механизм рассеяния носителей тока в теллуриде олова*, ФТП, **1** (1967) 869-879.
19. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.И.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов $SnTe$* , Неорг. материалы, **53** (2017) 351-353.

**QURĞUŞUN TELLURİD, QALAY TELLURİD VƏ ONLARIN BƏRK MƏHLULUNUN ELEKTRİK
XASSƏLƏRİNƏ TERMİK İŞLƏNMƏNİN TƏSİRİ**

G.Z.BAĞIYEVA, G.C.ABDİNOVA, T.C.ƏLİYEV, N.M.AXUNDOVA

Qurğuşun tellurid, qalay tellurid və $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ bərk məhlulu monokristalları göyərdilərək termik işləmənin 90-300K intervalında onların elektrik xassələrinə təsiri tədqiqi olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, termik işlənmə keçməmiş və ~673K-ə dək termik işlənmə keçmiş PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ kristallarının elektrik parametrləri əsasən göyərdilmədə və nümunələrin hazırlanmasında yaranan texnoloji struktur defektləri və mövcud aşqarlarla müəyyən olunur. Qalay tellurid kristalının elektrik keçirməsi və termoeht isə bu kristalda olan 10^{21}sm^{-3} konsentrasiyalı kation vakansiyalarla təyin edilir.

**INFLUENCE OF ANNEALING ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF TIN AND LEAD TELLURIDE
CRYSTALS AND THEIR SOLID SOLUTION**

G.Z.BAGIYEVA, G.D.ABDINOVA, T.D.ALIYEVA, N.M.AKHUNDOVA

Single crystals of lead and tin telluride, as well as their solid solution $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, were grown, and their electrical conductivity σ and thermo-emf coefficient α were studied before and after unnealed PbTe and $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ were mainly determined by technological structural defects that arise during the preparation and manufacture of experimental samples and were healed high temperature annealing. The electrical parameters of SnTe crystal were determined mainly by acceptor vacancies in the tin sublattice.