

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ РbTe
С ИЗБЫТКОМ ТЕЛЛУРА**

**Дж.З.НИФТАЛИЕВА, Н.Б.МУСТАФАЕВ, Г.З.БАГИЕВА,
З.Ф.АГАЕВ, Д.Ш.АБДИНОВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Выращены монокристаллы РbTe с избытком теллура 0,05; 0,5; 1,0; 2,0 и 4ат.%. Исследованы их термоэлектрические свойства в интервале температур 77÷300К. Показано, что часть избыточных атомов теллура до ~0,5÷1,0ат.% занимают вакансии в подрешетке Рb и создают антиструктурные дефекты. Это приводит к росту подвижности носителей тока и уменьшению фонной части теплопроводности.

Полупроводниковые материалы на основе РbTe широко используются для изготовления среднетемпературных термоэлектрических преобразователей [1,2]. Исследования показывают, что в РbTe при затвердевании из стехиометрического состава, в первую очередь, выпадает твердая фаза с избытком теллура [3]. Это приводит к тому, что кристаллы РbTe обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют достаточно высокую концентрацию носителей тока.

В настоящей работе выращены монокристаллы РbTe с избытком теллура от 0,05 до 4ат.% относительно стехиометрии, исследованы их электропроводность (σ), термо-э.д.с. (α), теплопроводность (χ) и коэффициент Холла (R_x) в интервале температур 77÷300К.

Синтез составов проводился прямым сплавлением исходных компонентов в предварительно графитизированных по внутренней поверхности вакуумированных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах при ~1300К в течение 6 часов с применением вибрационного перемешивания. Исходными компонентами для приготовления образцов служили свинец марки С-0000, дополнительно очищенный от поверхностного окисного слоя, и зонно-очищенный теллур.

Синтезированные составы имели избыток теллура относительно стехиометрии $x=0,05; 0,5; 1; 2; 4$ ат.%.

Монокристаллы РbTe с избытком теллура выращивали методом Бриджмена в режиме, описанном в [4]. Монокристалличность полученных образцов была подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Образцы для измерений вырезали из монокристаллических слитков на электроискровой установке. Размеры образцов в виде прямоугольного параллелепипеда составляли 3x5x12мм. Для удаления нарушенного слоя, образующегося на поверхности при резке, поверхности образцов после резки обрабатывали электрохимическим травлением в растворе $\text{KOH}+\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$ при ~300К. Время электрохимического травления составляло 20÷25с, плотность тока, проходящего через образцов в процессе травления, - 0,5А/см².

Значение σ , α , R_x и χ измеряли методом, приведенным в [5], вдоль монокристаллических слитков.

Данные, представленные на Рис.1, показывают, что с ростом концентрации избыточного теллура (x), зависимость $\sigma(x)$ проходит через пологий максимум. Это обусловлено ростом концентрации и подвижности дырок с ростом содержания теллура до ~1ат.%, а с дальнейшим ростом x концентрация и подвижность уменьшаются (Таблица1). С ростом x теплопроводность монотонно убывает (Рис.1, кривая 4,).

В образцах с $x=0$ и $x=0,05$ ат.% при низких температурах (до $\sim 180 \div 210$ К) зависимости электропроводности (Рис.2), коэффициента Холла (Рис.4) от температуры носят полупроводниковый характер. В остальных составах эти зависимости имеют металлической характер.

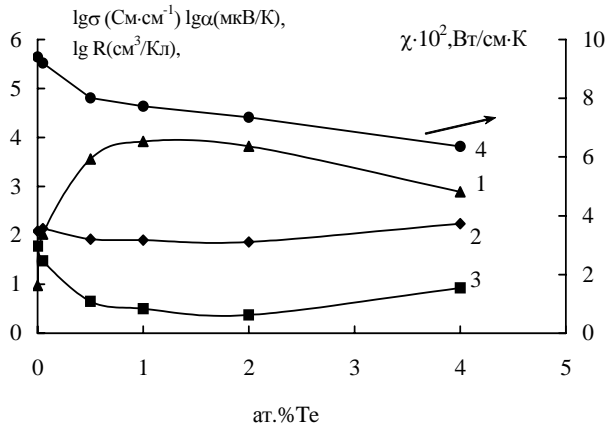


Рис.1.

Зависимость удельной электропроводности σ (кривая 1), коэффициентов термо-э.д.с. α (кривая 2), Холла R_x (кривая 3) и теплопроводности χ (кривая 4) монокристаллов РbТе от содержания избыточного атома Те.

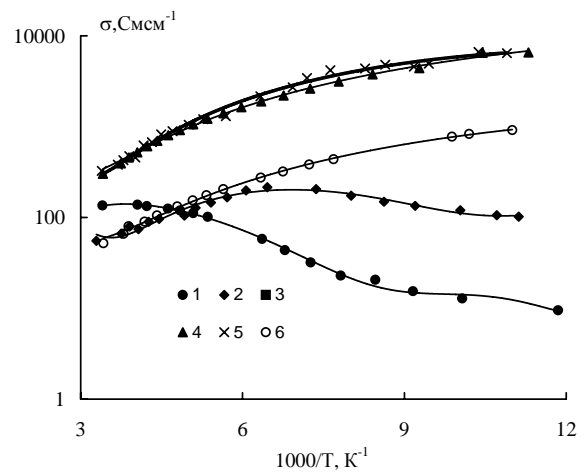


Рис.2.

Температурная зависимость коэффициента электропроводности монокристаллов РbТе с избытком атомов Те. Кривые 1-6 относятся к образцам с избытком теллура 0; 0,05; 0,5; 1; 2 и 4 ат.%, соответственно.

Температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. для всех образцов обладают почти одинаковым характером (Рис.3) и с ростом температуры α растет. Согласно знакам коэффициентов термо-э.д.с. (α) и Холла (R_x) образцы стехиометрического состава РbТе и образцы с избытком теллура во всем интервале температур (77 – 300К) обладают p – типом проводимости (Рис.3 и Рис.4).

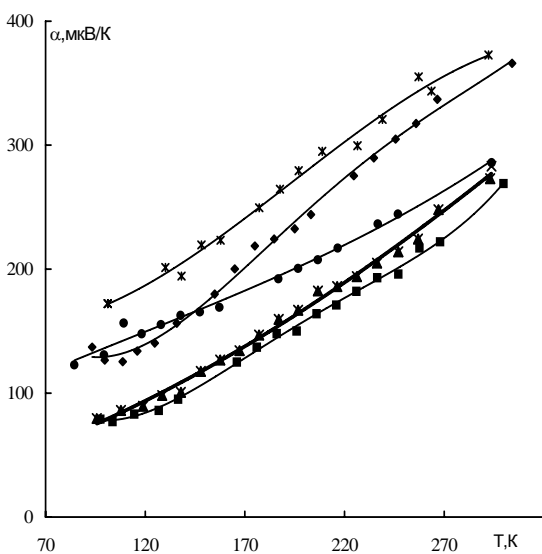


Рис.3.

Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. монокристаллов РbТе с избытком атомов Те. Обозначение те же, что на Рис. 2.

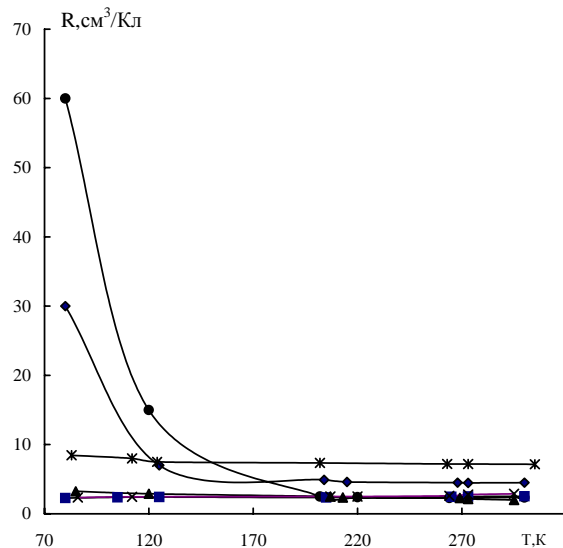


Рис.4.

Температурная зависимость коэффициента Холла монокристаллов РbТе с избытком атомов Те. Обозначение те же, что на Рис. 2

Значения концентраций, вычисленные из коэффициентов Холла для случая чисто примесной проводимости, и холловская подвижность для исследованных монокристаллов представлены в Таблице 1. Из таблицы видно, что при 77К и концентрации добавочного теллура выше $x=0,05\text{ат.}\%$ до $2,0\text{ат.}\%$ концентрация дырок вычисленная из коэффициента Холла, для всех образцов почти одинаковая. В этих случаях за изменение σ ответственна подвижность носителей тока.

Таблица 1.

Зависимости концентрации (n) и подвижности (μ) дырок от концентрации избытка теллура в PbTe.

Составы, x ат.%	при 77К		при 300К	
	n, см ⁻³	μ , см ² /В·с	n, см ⁻³	μ , см ² /В·с
0	$1,1 \cdot 10^{17}$	548	$2,08 \cdot 10^{18}$	405
0,05	$1,85 \cdot 10^{17}$	3578	$1,44 \cdot 10^{18}$	282
0,5	$2,74 \cdot 10^{18}$	8262	$2,47 \cdot 10^{18}$	571
1,0	$2,68 \cdot 10^{18}$	21086	$2,27 \cdot 10^{18}$	1246
2,0	$2,66 \cdot 10^{18}$	15559	$2,16 \cdot 10^{18}$	910
4,0	$7,4 \cdot 10^{17}$	7757	$8,7 \cdot 10^{17}$	371

В специально нелегированных образцах PbTe количество несобственных носителей определяется, в основном, имеющимся отклонением состава от стехиометрического [1, 3]. Избыток Pb дает образец n-типа, а образцы p-типа получаются при избытке теллура.

Температурные зависимости σ и R_x образцов стехиометрического PbTe (взятого стехиометрично при синтезе) и образца PbTe с 0,05ат.% избытком теллура свидетельствуют о том, что в них существуют не полностью ионизированные мелкие акцепторные центры. Эти центры с большой вероятностью обусловлены избытком теллура. С ростом температуры указанные акцепторные центры, ионизируясь, приводят к росту σ и уменьшению R_x .

В PbTe существует вторая валентная зона с относительно большой эффективной массой (около $1,2 m_0$) [3]. Энергетический зазор между краями тяжелых и легких дырок при низких температурах составляет $\sim 0,17\text{эВ}$ и с ростом температуры уменьшается со скоростью $-4 \times 10^{-4}\text{эВ/К}$ так, что расстояние между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок остается неизменным ($\sim 0,36\text{эВ}$). Энергетический зазор между двумя валентными зонами при 0; 150; 300 и 450К соответственно равен 0,17; 0,14; 0,04 и 0эВ. Выше 450К край зоны тяжелых дырок и ширина запрещенной зоны, равная теперь энергетическому расстоянию между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок, не зависит от температуры и равна $\sim 0,36\text{эВ}$. Поэтому с ростом температуры растет относительная концентрация тяжелых дырок, что обуславливает рост коэффициента термо-э.д.с. (Рис.3).

При выращивании монокристаллов PbTe стехиометрического состава, в первую очередь, выпадает твердая фаза с избытком теллура. В связи с этим часть узлов в подрешетке Pb пустует, образуя структурные дефекты. Эти дефекты являются центрами, рассеивающими носители тока и фононы. С введением дополнительного количества атомов теллура сверх стехиометрии, пустые узлы в подрешетке Pb могут заполняться атомами теллура (антиструктурные дефекты). Тем самым уменьшается количество пустых узлов, в результате чего растет подвижность носителей тока. При концентрациях избыточного теллура выше $\sim 0,5\div 1\text{ат.}\%$ атомы теллура образуют дефекты, состоящие из нескольких атомов, приводящих к снижению совершенства монокристаллов. Поэтому при

концентрациях выше 0,5÷1ат.% избыточного Те концентрация и подвижность носителей тока и соответственно электропроводность несколько падают. Этими соображениями хорошо объясняется и температурная зависимость подвижности (μ) носителей тока: с ростом концентрации избыточного Те до 0,5÷1ат.% значения степени ν в температурной зависимости $\mu \sim T^{-\nu}$ увеличиваются от ~0,9 до ~2,7

(Рис.5), т.е. в образцах РbТе с дополнительным количеством Те превалирует механизм рассеяния носителей тока на акустических колебаниях решетки. В комбинации с температурной зависимостью эффективной массы дырок (в связи с существованием второй валентной зоны) этот механизм определяет температурную зависимость μ и σ образцов в интервале температур от 77 до 300К.

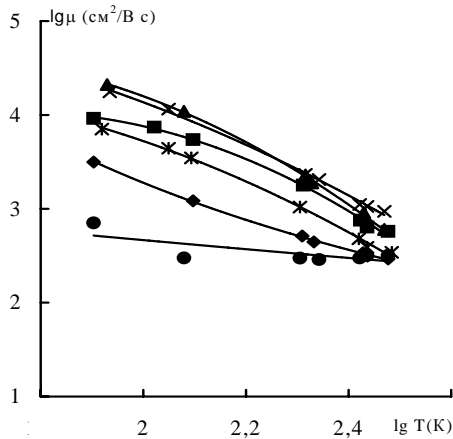


Рис.5.

Температурная зависимость подвижности дырок в монокристаллах РbТе с избытком атомов Те. Обозначение те же, что на Рис. 2.

Поскольку самые высокие концентрации дырок достигают $\sim 2,74 \cdot 10^{18}$, то наибольшее число атомов теллура, создающие электроактивные акцепторные центры составляет ~1ат.%. Остальная часть атомов избыточного теллура до 0,5ат.%, по-видимому, располагаясь в вакансиях в подрешетке Рb, создают антиструктурные дефекты. Эти цифры хорошо согласуются с данными [6], где показано, что кристаллы РbТе близкие по свойствам к стехиометрии получаются из расплава, содержащего ~0,4ат.% избыток атомов Рb.

Для выяснения механизма влияния содержания избыточных атомов Те на теплопроводность РbТе были вычислены электронная (χ_e) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности. При расчете электронной составляющей теплопроводности использовались значения коэффициентов термоэдс (α), удельной электропроводности (σ) и общей теплопроводности (χ_o). Расчеты были проведены по методике, описанной в [7]. В полупроводниках при наличии вклада в общую теплопроводность (χ_o) только χ_p и χ_e общая теплопроводность определяется как

$$\chi_o = \chi_p + \chi_e \tag{1}$$

Вычислив χ_e на основании экспериментальных данных, из (1) была определена решеточная теплопроводность.

Расчет электронной составляющей теплопроводности проведен при температуры 77К для параболической зоны, в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей заряда по формуле

$$\chi_e = L\sigma T, \tag{2}$$

где
$$L = \left[\frac{\left(r + \frac{7}{2}\right) F_{r+\frac{5}{2}} - \left(r + \frac{5}{2}\right)^2 F_{r+\frac{3}{2}}^2 (M^*)}{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}} - \left(r + \frac{3}{2}\right)^2 F_{r+\frac{1}{2}}^2 (M^*)} \right] \left(\frac{k_0}{e}\right)^2 = A \left(\frac{k_0}{e}\right)^2$$
 -число Лоренца,

μ^* - приведенный химический потенциал, r – показатель степени в зависимости времени релаксации носителей заряда τ от энергии.

При расчетах предполагалась, что рассеяние происходит на акустических колебаниях решетки и $r=0,5$.

Значения A определены из зависимости $A=f(\alpha)$, где

$$\bar{\sigma} = \frac{k}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{3}{2}}(M^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(M^*)} - M^* \right] - \text{коэффициент термоэдс.}$$

Результаты приведены в Таблице 2. Как следует из таблицы, с ростом содержания Те в РЬТе решеточная составляющая теплопроводности уменьшается. Самое большое значение электронной составляющей теплопроводности имеют образцы с избытком теллура 1, 2 и 4ат.%, у которых подвижность имеет наибольшее значение. У этих образцов электронная составляющая теплопроводности составляет ~15% от общей теплопроводности, а для остальных образцов – от 0,2% до 7%. По-видимому, образования антиструктурных дефектов создают центры более сильно рассеивающие фононы, чем пустые узлы в подрешетке свинца.

Таблица 2.

Параметры монокристаллов РЬТе с избытком теллура при 80К.

Параметры	Избыток атомов теллура, ат.%					
	0	0,05	0,5	1	2	4
α , мкВ/К	122,7	137,1	79	79,5	72,9	172,2
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	9,5	105,8	3624	6489	6620	774
χ_o , Вт/см·К	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$8,01 \cdot 10^{-2}$	$7,73 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	$6,36 \cdot 10^{-2}$
χ_p , Вт/см·К	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$9,19 \cdot 10^{-2}$	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-2}$
χ_s , Вт/см·К	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, на основании исследования электрических и тепловых свойств монокристаллов РЬТе с избытком атомов теллура в интервале температур от 77 до 300К выяснено, что избыток Те до 0,5÷1,0ат.% существенно увеличивает концентрацию и подвижность носителей тока в РЬТе и изменяет характер температурных зависимостей электрических параметров. Общая и решеточная теплопроводности с ростом x монотонно убывают. Полученные результаты объясняются тем, что часть избыточных атомов Те до 0,5÷1ат.%, располагаясь в вакансиях в подрешетке РЬ, создают антиструктурные дефекты. Заполнение вакансий в подрешетке РЬ уменьшает сечение рассеивания электронов, а фононы рассеиваются на антиструктурных дефектах сильнее, чем на вакансиях.

1. Ю.И.Равич, *О свойствах халькогенидов свинца. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах.* М.: Мир, (1968) 271.
2. Н.П.Гавалешко, П.Н.Горелей, В.Л.Шендеровский, *Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства.* Киев: Наукова думка, (1984) 287.
3. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РЬТе, РЬСе, РЬS.* М.: Наука, (1968) 381.
4. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов, *Неорганические материалы*, **39** (2003) 543

5. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.П.Боровиков, В.А.Симагов, *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей*. М.: Наука, (1974) 168.
6. Miller E. Komarek, K. Cadoff, *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 2457.
7. И.А.Смирнов, В.И.Тамарченко, *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках*. Л.: Наука, (1977)151.

**TELLUR ARTIQLIĞI OLAN PbTe MONOKRİSTALLARININ
TERMÖELEKTRİK XASSƏLƏRİ**

C.Z.NİFTƏLİYEVA, N.B.MUSTAFAYEV, G.Z.BAĞIYEVA, Z.F.AĞAYEV, C.Ş.ABDİNOV

Bricmen metodu ilə 4at.% - ə qədər tellur artıqlığı olan PbTe monokristalları yetişdirilmişdir. Bu monokristallırfn xüsusi elektrikkeçirmə, termoe.h.q., istilikkeçirmə və Holl əmsalları 77÷300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən parametrlərin qiymətləri və temperatur asılılıqları, habelə yükdaşıyıcıların konsentrasiya və yürüklükləri əhəmiyyətli dərəcədə tellur atomlarının artıqlığı ildə müəyyən edilir. Fərz edilir ki, artıq tellur atomlarının bir hissəsi 0,5÷1,0at.%-ə qədər Pb alt qəfəsinin vakansiyalarında yerləşir, bu isə elektronların səpilmə mərkəzlərinin konsentrasiyasının azalmasına səbəb olur.

**TERMOELECTRICAL PROPERTIES OF PbTe SINGL CRYSTALS
WITH EXCESS TELLURIUM**

J.Z.NİFTALİYEVA, N.B.MUSTAFAYEV, G.Z.BAGIYEVA. Z.F.AGAYEV, J.SH.ABDINOV

PbTe single crystals with Te up to 4at.% have been grown by the Briidgman method. Their specific conductivity, thermo e.m.f., heat conductivity and Hall coefficients have been studied in the 77÷300K temperature region. It have been shown, that values and temperature dependencies of these parameters, as well as concentration and mobility of the charge carriers are essentially defined by the concentration of excess tellurium. It is supposed that the part of excess tellurium atoms up to 0,5÷1,0at.% occupy vacancies in Pb sublattice that results in reduction of electron scattering centres.

Редактор: А.Гарибов