

Термоэдс и термомагнитные свойства твердых растворов $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$

© Дж.И. Гусейнов¹, М.И. Мургузов¹, Ш.С. Исмаилов¹, Р.Ф. Мамедова¹, Э.М. Годжаев²

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет,
AZ-1000 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет,
AZ-1073 Баку, Азербайджан

E-mail: cih_58@mail.ru

(Получена 18 мая 2016 г. Принята к печати 20 мая 2016 г.)

В системе $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ наблюдаются сильное отклонение от линейности температурной зависимости дифференциальной термоэдс при температурах ниже комнатной и изменение знака коэффициента термомагнитных эффектов. Выявлено, что при неравновесном состоянии в исследуемых составах изменение от линейности термоэдс связано в основном с увлечением носителей заряда фононами α_{ph} . Оценены статистические силы электронного увлечения $A_{\text{ph}}(\epsilon)$.

DOI: 10.21883/FTP.2017.02.44097.7618

1. Введение

Изучению физических свойств полупроводниковых термоэлектрических материалов типа SnSe и его аналогов посвящено много исследований [1–3]. Эта группа кристаллов, особенно SnSe, привлекла к себе внимание тем, что, с одной стороны, они являются термоэлектрическими материалами, а с другой — благодаря широкой запрещенной зоне (0.9 эВ) интересны с точки зрения оптических свойства, т.е. обладают промежуточными характеристиками термоэлектрических и оптических материалов [4,5]. SnSe кристаллизуется в структуру типа деформированного NaCl и имеет сложную ковалентно-ионную химическую связь [6]. Особенностью SnSe является наличие в значительной степени ассоциации дефектов [3,4] и вакансий в обеих подрешетках. Высокая концентрация этих дефектов, особенно вакансий олова ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), обуславливает положительный тип проводимости в SnSe. Частичное замещение олова примесями редкоземельных металлов, например эрбием (Er), приводит к возникновению ряда физических особенностей в SnSe, обусловленных сложной природой дефектообразования и взаимодействием дефектов [6,7].

Ранее нами были исследованы тепло- и электрофизические свойства этих систем [6,7] и выявлено, что в исследуемых твердых растворах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ имеет место смена знака носителей заряда в зависимости от количества замещающего эрбия ($x \geq 0.005 \text{ ат}\%$), в образцах SnSe происходит частичная самокомпенсация, т.е. $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ является компенсированным полупроводниковым материалом со сложным механизмом компенсации [8]. С ростом содержания примеси Er заметно уменьшение общей концентрации и подвижности носителей заряда. Однако до конца не ясна природа механизма рассеяния носителей заряда и тепла, и имеются смутные представления об электронно-фононных и фонон-фононных взаимодействиях, которые влияют на кинетические параметры. В настоящей работе, яв-

ляющейся продолжением [6,7], приводятся результаты исследований термоэдс и термомагнитных свойств этих материалов.

2. Экспериментальная часть

Методы получения, физико-химический анализ, а также исследование электропроводности и эффекта Холла образцов подробно описаны в работах [6,7]. Нумерация (1–8) синтезированных образцов отвечала составам: 1 — $x = 0.00$, 2 — 0.0001, 3 — 0.0025, 4 — 0.005, 5 — 0.01, 6 — 0.015, 7 — 0.025, 8 — 0.050. Термоэдс и термомагнитные коэффициенты измеряли стационарным методом компенсации. Магнитное поле напряженностью $H = 11\,000 \text{ Э}$ направлено вдоль [001], а постоянный электрический ток вдоль [100]. В интервале температур $T = 77\text{--}700 \text{ К}$ были исследованы термоэдс (α), коэффициенты поперечного (E_y) и продольного ($\Delta\alpha/\alpha_0$) эффекта Нернста–Эттингсгаузена (Н–Э). Погрешность измерений термоэдс составляла 4.6%, а поперечных и продольных безразмерных коэффициентов Н–Э не превышала $\sim 7.1\%$.

3. Обсуждение результатов

Образцы 1–3 (включая исходный $p\text{-SnSe}$) имеют дырочную проводимость, концентрация $5.7 \cdot 10^{18}$, $3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в образцах 1 и 3 соответственно. Образцы с последующими номерами 4–8 имеют электронную проводимость, и концентрация носителей заряда с увеличением содержания эрбия в образцах возрастает от $1.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 90 \text{ К}$. На рис. 1 представлены кривые температурных зависимости термоэдс (α_{tot}) образцов. Величина α_{tot} с ростом температуры до 400 К изменяется нелинейно, а при $T > 440 \text{ К}$ плавно уменьшается: причем в образцах с дырочной проводимостью уменьшение α_{tot} намного резче, чем с

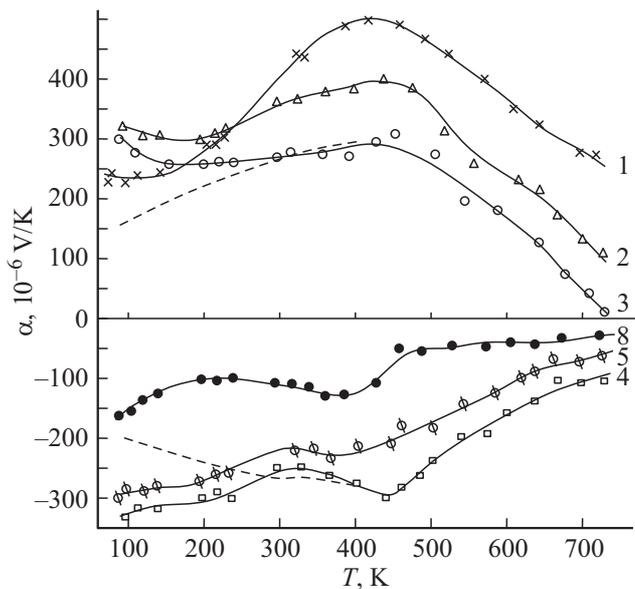


Рис. 1. Зависимости термоэдс α от температуры в твердых растворах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. Образцы: 1 — $x = 0$, 2 — 0.001, 3 — 0.0025, 4 — 0.005, 5 — 0.01, 8 — 0.05. Сплошные кривые — эксперимент (α_{tot}), штриховые — расчет (α_T) для образцов 3, 4.

проводимостью n -типа. В то же время при одной и той же температуре в образце с увеличением содержания Er значение α_{tot} по абсолютной величине заметно уменьшается. Для сравнения и выяснения анализа полученных экспериментальных данных по $\alpha_{\text{tot}}(T)$ проведены теоретические расчеты термоэдс для образцов 3 и 4 по формуле [9,10]

$$\alpha_T = \pm \frac{k_0}{e} \left[\frac{(r+2)F_{r+1}(\bar{\mu})}{(r+1)F_r(\bar{\mu})} - (\bar{\mu}) \right] \quad (1)$$

для параболической изотропной зоны (при $m^* = \text{const}$), результаты приведены на рис. 1 для образцов 3 и 4 (штриховые кривые). Из рис. 1. видно, что экспериментальные значения $\alpha_{\text{tot}}(T)$ значительно превышают теоретические значения $\alpha_T(T)$. Оценка, проведенная при 96 К, показывает, что для образца 3 p -типа проводимости $\alpha_{\text{tot}}/\alpha_T = 0.433 = 43\%$, для образца 4 n -типа проводимости превышает $\sim 38\%$. Попытка объяснить разность между $\alpha_{\text{tot}}(T)$ и $\alpha_T(T)$ и отступление от линейности в рамках простой теории компенсации легирующего действия примеси одиночными вакансиями не увенчалась успехом. Согласно данным ранее опубликованных нами работ [7], намного лучшие результаты получаются в том случае, если предположить, что компенсация легирующего действия примеси Er осуществляется не только вакансиями, но и путем образования комплексов [8]. В обычных условиях примесь эрбия в SnSe образует акцепторы. Однако, поскольку в SnSe олово с халькогеном двухвалентно, его частичное замещение трехвалентным эрбием, по-видимому, приводит к появлению мелких

донорных уровней, обусловленных участием вакансии олова: $2\text{Er}_{\text{Se}}^0 \rightarrow \text{Er}_{\text{Se}}^- + (\text{Er}_i\text{V}_{\text{Sn}})^+$. Согласно данным работы [7], для компенсированных образцов p - и n -типа проводимости характерно незначительное уменьшение коэффициента Холла (за исключением образцов 2, 3, где наблюдается p -тип проводимости) с ростом температуры. При низких температурах (до 200 К) это падение можно связать с ионизацией донорных центров с концентрацией $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Из температурной зависимости электропроводности определены энергии активации уровней, которые расположены в запрещенной зоне приблизительно на 0.2 эВ ниже дна зоны проводимости [7]. Степень компенсации незначительно влияет на энергию активации.

В некоторых образцах (образцы 2–6) определены температурные зависимости подвижности носителей заряда (μ) от температуры и выяснен механизм рассеяния (рис. 2). В образцах p -типа проводимости (образцы 2, 3) наблюдается сложный характер $\mu(T)$, при $T < 200$ К подвижность изменяется по закону $\mu \propto T^{1.4}$. В образцах n -типа проводимости (образцы 4–6) в интервале температур $T < 200$ К подвижность изменяется по закону $\mu \propto T^n$ (где $n > 2$), с увеличением содержания эрбия показатель степени n увеличивается и в интервале температур $T > 400$ К подвижность почти не изменяется, а с изменением концентрации в образцах одновременно возникают несколько механизмов рассеяния. Различие показателей степени для электронов и дырок может быть связано с разным влиянием соответствующих акустических и оптических потенциалов деформации. Особенности изменения подвижности носителей от поляризованных центров, содержащих эрбий, при низких температурах ($T < 200$ К) и механизм взаимодействия носителей заряда с фононами не полностью ясны. Для вы-

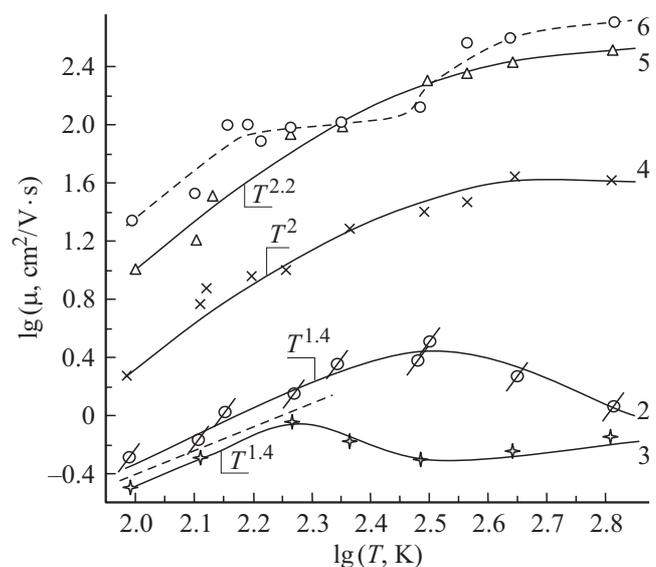


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в твердых растворах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. Образцы: 2 — $x = 0.001$, 3 — 0.0025, 4 — 0.005, 5 — 0.01, 6 — 0.015.

Изменение некоторых кинетических параметров в твердых растворах $Er_xSn_{1-x}Se$ ($T = 90$ К)

Номер образца	$p, n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\alpha_{\text{tot}}, \alpha_D, 10^{-6} \text{ В/К}$	$\alpha_T, 10^{-6} \text{ В/К}$	$\alpha(H), 10^{-6} \text{ В/К}$	$\Delta\alpha, 10^{-6} \text{ В/К}$	$\Delta\alpha(H), 10^{-6} \text{ В/К}$ (эксперимент)	$\bar{\mu}$
1	$5.7 \cdot 10^{18}$	130	380	160	296	220	84	1.7
3	$3.9 \cdot 10^{16}$	30	280	160	248	120	32	0.4
5	$3.6 \cdot 10^{16}$	19	-290	200	-252	-490	38	0.8
8	$5.4 \cdot 10^{17}$	45	-152	200	-131	-352	21	6.0

явления причин вышеуказанных различий между $\alpha_{\text{tot}}(T)$ и $\alpha_T(T)$ и отклонений от линейности температурной зависимости термоэдс ниже 300 К проведены исследования поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена (Н–Э) с использованием формулы [9,10]

$$E_y = Q_N^\perp H \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2)$$

где Q_N^\perp — коэффициент Н–Э, E_y — безразмерное поперечное поле. Полученные результаты приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что максимальное значение по абсолютной величине Q_N^\perp наблюдается в интервале температур 160–240 К и с ростом температуры уменьшается. Анализируя зависимости $Q_N^\perp(T)$, наблюдаем, что в образцах p -типа проводимости (1–3) знак эффекта отрицательный, а в образцах n -типа (5, 6) — положительный.

Различие знаков между данными, полученными из эффектов Холла и Н–Э, по-видимому, связано с возникновением в кристаллах $Er_xSn_{1-x}Se$ комплексов, в которых проявляется сильное влияние носителей заряда на последний эффект, так как возникновение комплекса при-

водит к значительному изменению коэффициента Q_N^\perp и сравнительно мало изменяет постоянную Холла. Согласно теории [10–12], отрицательный знак Q_N^\perp в области $T < 300$ К может быть связан с увлечением дырок фононами [13–16]. Для выявления роли фононного увлечения было выбрано два типа кристаллов: p -типа проводимости с концентрацией примеси $p = 3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (образец 3), n -типа с приблизительно такой же концентрацией примеси, $n = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (образец 5), в которых при $T \approx 100$ К химический потенциал $\bar{\mu}$ равен 0.4 и 0.8 соответственно (см. таблицу), и проведены измерения продольного эффекта Н–Э $\Delta\alpha/\alpha(0) = [\alpha(H) - \alpha(0)]/\alpha(0)$. Согласно теории Херринга [12], вклад фононной части термоэдс можно представить в виде $\alpha_{\text{ph}} = \alpha_{\text{tot}} - \alpha_D$, где α_D — диффузионная часть термоэдс (см. таблицу). Учитывая, что в сильных магнитных полях H параметры α_{tot} и Q_N^\perp не зависят от механизма рассеяния и известна $\alpha_{\text{ph}}(T)$ в сильных полях ($\gamma = \mu H/c \gg 1$), определили фононную часть термоэдс в виде [10,12]

$$\alpha_{\text{ph}}(\infty, T) = - \left(\frac{k_0}{e} \right) \frac{2}{3\pi} \langle A_{\text{ph}}(\varepsilon) \rangle. \quad (3)$$

Определяя в (3) α_{ph} при сильных полях, вычислили среднюю силу увлечения $\langle A_{\text{ph}}(\varepsilon) \rangle$, позволяющую оценить константу взаимодействия. При отсутствии магнитного поля ($\gamma = 0$) термоэдс $\alpha_{\text{ph}}(0)$ определялась по формуле [10,12]:

$$\alpha_{\text{ph}}(0) = \frac{k_0}{e} \frac{\langle A_{\text{ph}}(\varepsilon)(\tau/m) \rangle}{\langle \tau/m \rangle}, \quad (4)$$

где $\alpha(0)$ — обычная диффузионная термоэдс при $H = 0$. Из (4) видно, что с ростом вырождения отношение

$$\frac{\alpha_{\text{ph}}(0)}{\alpha_D} = \frac{\langle (\tau/m) A_{\text{ph}}(\varepsilon) \rangle / \langle \tau/m \rangle}{\langle x\tau/m \rangle / \langle \tau/m \rangle} \quad (5)$$

увеличивается.

Рассчитаны $\alpha_{\text{ph}}(T)$ для образцов 3 и 5 при температурах 96, 180 К на (рис. 4, а) и $A_{\text{ph}}(T, \varepsilon)$ в зависимости от γ (рис. 4, б) при тех же температурах, что и $\alpha_{\text{ph}}(T)$. Обнаружено, что с возрастанием γ $A_{\text{ph}}(T, \varepsilon)$ уменьшается, причем уменьшение $\alpha_{\text{ph}}(\gamma)$ и $A_{\text{ph}}(T, \varepsilon)$ при 96 К более резкое (кривая 3), чем при 180 К (кривая 1), что однозначно объясняется влиянием силы увлечения на α_{ph} .

Для определения среднего значения силы увлечения $\langle A_{\text{ph}}(T, \varepsilon) \rangle$ была использована методика определения

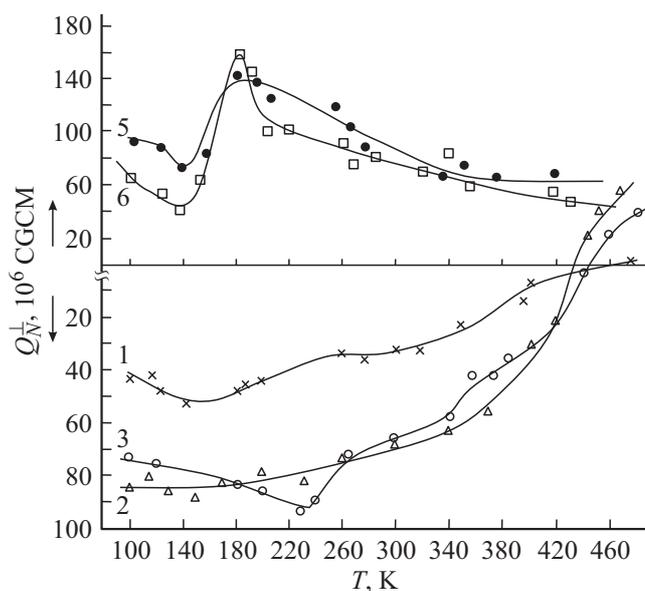


Рис. 3. Зависимости коэффициента Q_N^\perp от температуры для образцов $Er_xSn_{1-x}Se$: 1 — $x = 0$, 2 — 0.001, 3 — 0.025, 5 — 0.01, 6 — 0.015.

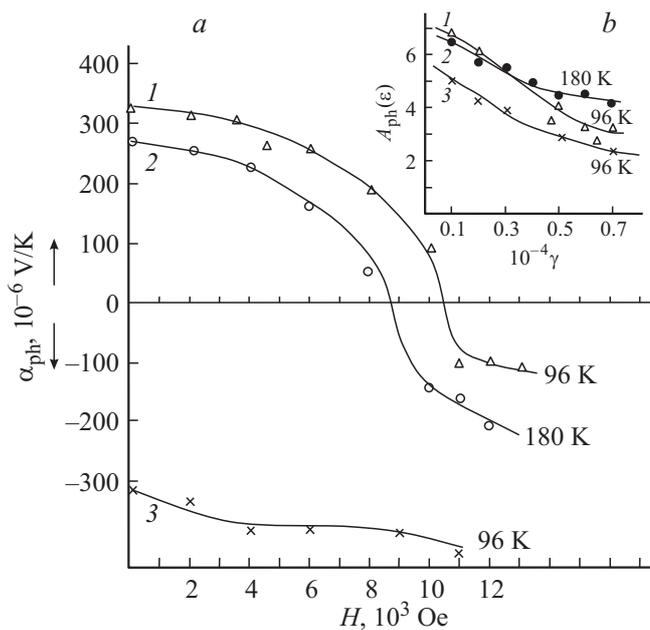


Рис. 4. Полевые зависимости $\alpha_{ph}(H)$ (a) и $A_{ph}(T, \gamma)$ (b) при различных температурах: 1, 2 — образец 3; 3 — образец 5.

продольного термомагнитного эффекта Н–Э $\Delta\alpha_{\infty}(H)$, $\alpha_{\infty} = \alpha_0 + |\Delta\alpha_{\infty}|$, согласно которой [11]

$$\Delta\alpha_{ph\infty}(\gamma) = \Delta\alpha_{ph}(\gamma) \frac{1 + \gamma^2}{\gamma^2}. \quad (6)$$

Эксперименты показывают, что в исследованной области температур α_{∞} в магнитном поле уменьшается, т.е. $\Delta\alpha_{\infty}(\gamma)$ имеет отрицательный знак. Из формул (5) определено среднее значение параметра $\langle A_{ph}(\epsilon) \rangle$: при $T = 90$ К $\langle A_{ph}(\epsilon) \rangle = 7.4$, при $T = 180$ К $\langle A_{ph}(\epsilon) \rangle = 6.2$, при $T = 300$ К $\langle A_{ph}(\epsilon) \rangle = 6.5$. При этих же температурах вычислены отношения $\alpha_{ph}(0)/\alpha_D(0)$, которые при температурах 96, 150, 180 К уменьшаются и согласуются с экспериментальными результатами. Это подтверждает вывод о том, что данное значение отношения (5) с уменьшением температуры возрастает.

Наблюдаемые эффекты влияния увлечения на термомагнитные свойства при неравновесных условиях связаны с поляризацией оптическими колебаниями решетки [14], направленными узкими каналами, которые приводят к сильному взаимодействию носителей заряда с продольными длинноволновыми оптическими фононами. Поляризованные „оптические“ колебания слабо взаимодействуют друг с другом из-за наличия ангармонического слагаемого, которое непосредственно связывает продольно и поперечно поляризованные „оптические“ колебания.

4. Заключение

Наблюдаемые отклонения $\Delta\alpha/\alpha_0$ от линейности в интервале температур 77–220 К связаны не только с

увлечением носителей длинноволновых акустических фононов, а также в процессе участвуют поляризованные оптические фононы. Невозможно разделить колебания на продольные и поперечные в условиях поляризации. В процессе взаимодействия играют роль и поперечные фононы при неравновесных условиях. В результате в исследованном интервале температур в составе $Er_xSn_{1-x}Se$ помимо рассеяния на акустических колебаниях существуют и другие, более важные механизмы рассеяния. Так как парамагнитные ионы Er^{3+} , создавая частично поляризацию, вызывают длинноволновые оптические фононы, доминирующие над продольными акустическими фононами; оптические колебания слабо взаимодействуют друг с другом из-за наличия ангармонического слагаемого, которое непосредственно связывает продольно и поперечно поляризованные оптические колебания.

Список литературы

- [1] Х.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединения $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [2] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. *ФТП*, **44**, 742 (2010).
- [3] Ю.И. Равич, С.А. Немов. *ФТП*, **36**, 3 (2002).
- [4] В.И. Донецких, Е.Ф. Зайганов, В.П. Зломанов, С.Г. Крочтору, Е.А. Кулюхина, В.В. Соболев, В.И. Штанов. В сб.: *Химическая связь в кристаллах и их физические свойства* (Изд. „Наука и техника“, Минск, 1976) т. II.
- [5] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. *УФН*, **180**, 821 (2010).
- [6] Д.И. Гусейнов, М.И. Мургузов, Ш.С. Исмаилов. *Изв. РАН Неорг. матер.*, **44**, 542 (2008).
- [7] Дж.И. Гусейнов, М.И. Мургузов, Ш.С. Исмаилов. *ФТП*, **47**, 298 (2013).
- [8] С.А. Немов, М.К. Житинская, В.И. Прошин. *ФТП*, **25** (1), 114 (1991).
- [9] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Лань, 2008).
- [10] И.М. Цидильковский. *Термомагнитные явления в полупроводниках* (М., Физ.-мат. лит., 1960).
- [11] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985).
- [12] С. Herring. *Phys. Rev.*, **95**, 954 (1954).
- [13] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS* (М., Наука, 1968).
- [14] Л.Э. Гуревич, Г.П. Недлик. *ЖЭТФ*, **40**, 809 (1961).
- [15] Э.Д. Кригер, А.Ф. Кравченко, Э.М. Скок. *ФТП*, **5**, 1605 (1971).
- [16] Ю.В. Гуляев, Г.Н. Шкердин. *ФТТ*, **21**, 2695 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

**Thermoemf and thermomagnetic
properties of $Er_xSn_{1-x}Se$ solid solutions**

*Y.I. Huseynov¹, M.I. Murguzov¹, Sh.S. Ismayilov¹,
R.F. Mamedova¹, E.M. Goiaex²*

¹ Azerbaijan State Pedagogical University,
AZ-1000 Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Technical University,
AZ-1073 Baku, Azerbaijan