

Особенности самокомпенсации в твердых растворах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$

© Д.И. Гусейнов[¶], М.И. Мургузов, Ш.С. Исмаилов

Азербайджанский государственный педагогический университет,
Az-1000 Баку, Азербайджан

(Получена 12 мая 2012 г. Принята к печати 6 июня 2012 г.)

Исследовано влияние легирования и степени компенсации на энергию активации проводимости ΔE_i в $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. В области слабого легирования при малых и умеренных компенсациях концентрации носителей тока уменьшаются. Выявлено, что, начиная с $x \geq 0.005 \text{ ат\% Er}$, в исследуемых твердых растворах имеющая место смена знака носителей тока в зависимости от количества замещенного эрбия в образцах SnSe , находящихся в равновесии с фазой селена, может быть объяснена на основе представлений о самокомпенсации донорного действия в подрешетке олова.

1. Введение

Селенид олова является базовым материалом для создания активных элементов, которые работают в инфракрасной области оптического спектра, а также в термодинамических преобразователях [1–3]. Он кристаллизуется в структуру типа NaCl и имеет сложную ионно-ковалентную химическую связь [3]. Особенностью SnSe является наличие значительной степени ассоциации дефектов [3,4]. В работе [5] отмечается существование вакансий в обеих подрешетках, взаимодействие которых приводит к образованию антиструктурных дефектов. SnSe кристаллизуется с избытком селена с нарушением стехиометрии. Высокая концентрация этих дефектов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ создает положительный тип проводимости в SnSe . Введение халькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) приводит к возникновению ряда физических особенностей в селениде олова, что обусловлено сложной природой дефектообразования и взаимодействием дефектов [6].

С одной стороны, редкоземельные ионы, $4f$ -оболочки которых не перекрываются друг с другом (радиус $4f$ -оболочки $\sim 0.3 \text{ \AA}$, что составляет ~ 0.1 межатомного расстояния), образуют делокализованные уровни. Преимущественно ионный характер связи позволяет предполагать, что атом Er отдает 2 валентных $6s$ -электрона халькогену, а один валентный $5d$ -электрон оказывается делокализованным и принимает участие в металлической связи. Другими словами, имеет место схема валентно-нескомпенсированного строения в халькогенидах трехвалентного Er типа $(\text{Er}^{3+}\text{Se}^{2-})e^-$, что создает концентрацию электронов проводимости 10^{22} см^{-3} [7]. Учитывая это обстоятельство, предполагаем, что Er в запрещенной зоне SnSe может создать огромное количество мелких донорных уровней, т.е. проявляет амфотерные свойства в $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ [5,6]. Относительно же делокализованных электронов Er , их уровни по энергии могут попасть в запрещенную зону сплава и выступать уже в качестве „примесных уровней“. Этот факт является уникальным, так как в стандартных полупроводниках никогда не удается создать

такую огромную концентрацию локальных примесных уровней.

С другой стороны, замещение в кристалле, имеющем дефектные структуры, одного из компонентов РЗМ приводит к растворимости этих дефектов кристаллической решетки, т.е. РЗМ частично „очищает“ кристалл от вакансий. В работе [8] развита теория самокомпенсации, в которой предполагается, что компенсация примеси в PbS и PbSe , легированных Tl , осуществляется двукратно заряженными вакансиями халькогена. А SnSe можно рассматривать как аналог PbSe , и поэтому представляет интерес изучение легирования этих соединений трехвалентным эрбием, так как трехвалентный металл Er по своим специфическим свойствам электрически активен и, вероятно, с помощью этого металла можно регулировать концентрацию носителей тока, природу и процессы изменения дефектности.

2. Методика эксперимента

Образцы получали прямым сплавлением особо чистых исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена. Гомогенизирующий отжиг полученных однофазных образцов проводили в среде спектрально чистого аргона при 800 K в течение 5 суток. Составы синтезированных образцов отвечали значениям: 1 — $x = 0$, 2 — $x = 0.001$, 3 — $x = 0.0025$, 4 — $x = 0.005$, 5 — $x = 0.01$, 6 — $x = 0.015$, 7 — $x = 0.025$, 8 — $x = 0.05$ (номера образцов соответствуют составам сплавов).

После отжига из слитков кристаллов на электроискровой установке вырезали образцы размерами $2 \times 4 \times 18 \text{ мм}$.

Термоэдс измеряли стационарным методом по методике, изложенной в [6]; электропроводность и коэффициент Холла измеряли при постоянном токе и постоянном магнитном поле электромагнита [9]. Магнитное поле напряженностью $11\,000 \text{ Э}$ направлено вдоль $[001]$, а электрический ток вдоль $[110]$. При определении коэффициента Холла и концентрации учитывались смешанная проводимость и холл-фактор. Погрешность измерения термоэдс составляла менее 4%, а коэффициента Холла $\sim 2.7\%$.

[¶] E-mail: cih_58@mail.ru

3. Результаты и их обсуждения

Из анализа рентгеноструктурных данных следует, что при введении селенида эрбия и сохранении однородности наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки SnSe по мере возрастания концентрации Er, а также интенсивное рассеяние носителей „искажениями“ решетки, совпадающее с исследованиями теплопроводности сплавов [6]. На рис. 1 показана зависимость плотности (ρ) и термоэдс от количества эрбия, содержащегося в твердом растворе $Er_xSn_{1-x}Se$. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что плотность с увеличением содержания Er в твердом растворе $Er_xSn_{1-x}Se$ существенно не изменяется. А значение коэффициента термоэдс (α) уменьшается и вблизи $x \geq 0.005\%$ меняет знак с p на n -тип и далее, пройдя через максимум по абсолютной величине в $Er_xSn_{1-x}Se$, стабилизируется (кривая 2). Отметим, что область, в которой изменяется знак термоэдс, соответствует максимальному изменению значения плотности в образце вблизи $x \approx 0.005$. Наличие изменения знака носителей тока свидетельствует о том, что происходит компенсация и величина собственной концентрации n_i приближается к примесной концентрации N . Величина параметра $\delta = n_i/N$ для селенида олова больше единицы ($\delta \gg 1$), т.е. замена атома олова атомом эрбия (находящимся в SnSe в виде ионов с формальным зарядом $Z = +3$), действующим как донор, частично компенсирует вакантное место в подрешетке олова с появлением нового дефектообразования по Френкелю [10,11].

Определены зависимости электропроводности σ и холловской концентрации носителей тока $p = (eR)^{-1}$ (R — коэффициент Холла) от количества избыточного сверхстехиометрического селена N_{Se} [2]. Типичные зависимости $p(n) = f(x)$ от содержания примеси (Er) в SnSe

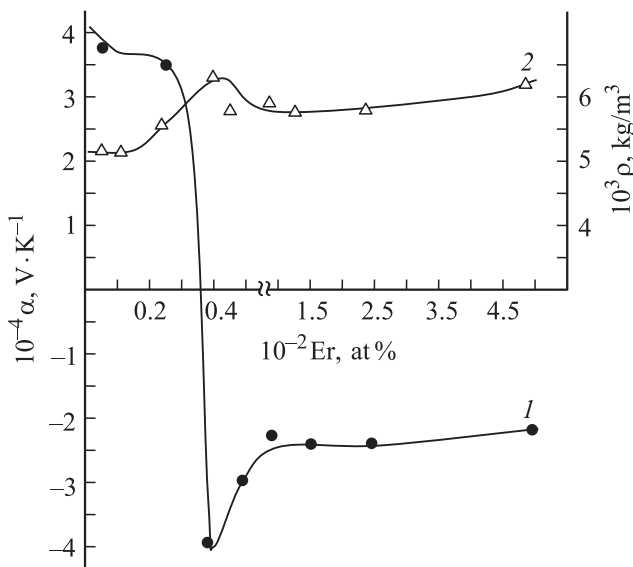


Рис. 1. Зависимости термоэдс (1) и плотности (2) сплавов $Er_xSn_{1-x}Se$ от содержания Er ($T = 300$ K).

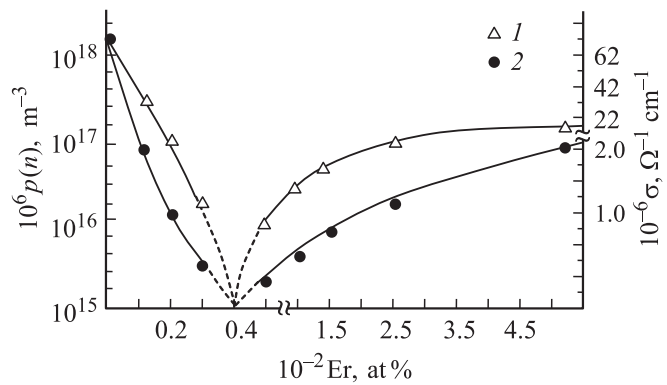


Рис. 2. Электропроводность (1) и концентрация носителей тока (2) сплавов $Er_xSn_{1-x}Se$ в зависимости от содержания Er.

приведены на рис. 2 ($p, \sigma = f(x)$). Из рис. 2 видно, что концентрация дырок в зависимости от количества Er уменьшается до $x \leq 0.005$.

Попытка объяснить полученные результаты в рамках простой теории компенсации легирующего действия примеси одиночными вакансиями не увенчалась успехом. Это подтверждается рис. 2, на котором экспериментальная зависимость холловской концентрации (рис. 2, кривая 2) и термоэдс (рис. 2, кривая 1) в образцах с максимальной компенсацией сравнивается с рассчитанной по формуле [8].

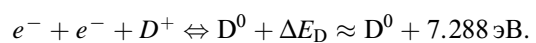
$$\tilde{N} \approx 1 + \frac{\tilde{p}^2}{2} + \tilde{p} \sqrt{\frac{\tilde{p}^2}{4} + 1 + \delta \tilde{p}}, \quad (1)$$

где $\tilde{N} \equiv \left(\frac{N_i}{N}\right)$, $\tilde{p} \equiv \left(\frac{p-n}{n_i}\right)$ и $\delta \equiv \frac{n_i}{N}$.

Согласие эксперимента с теорией может стать лучшим, если предположить, что компенсация легирующего действия примеси Er осуществляется не только вакансиями, но и путем образования комплексов. В селениде олова эрбий производит двусторонний обмен: в одном случае атомы Er ведут себя как акцепторы, если четырехвалентное олово заменить трехвалентным эрбием. Обозначив нейтральный акцептор через A^0 , а однократно ионизованный через A^- , можно написать уравнение реакции (энергия ионизации атомов $E_{Er} = 6.08$ эВ, $E_{Sn} = 7.344$ эВ, $E_{Se} = 9.752$ эВ) [12] в виде



В другом случае примесь Er в селене выступает как донор. Если нейтральный донор обозначим через D^0 , а двукратно ионизованный через D^{++} , то уравнение реакции будет:



Исходя из этого и учитывая, что электроотрицательность селена намного сильнее, чем у олова (электроотрицательность: Se = 2.55, Er = 1.17, Sn = 1.80 [10]), вероятность образования комплексов реализуется.

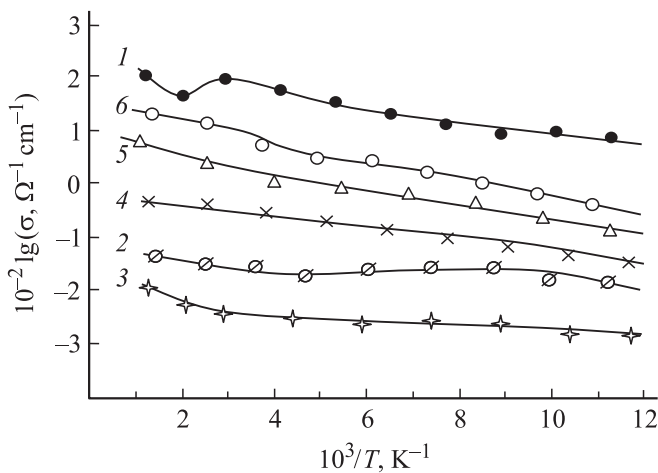


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности сплавов $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ для образцов: 1 — $p = 5.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 — $p = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 — $p = 3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 4 — $n = 2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 5 — $n = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 6 — $n = 4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Отметим, что в литературе отсутствуют сведения о возможной структуре комплексов $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ и предлагаются простейшие соединения, содержащие вакансию Sn и атом примеси. Теория такой модели была развита в работе [8,13]. Зависимость разности концентрации $p-n$ от N_i описывается в этом случае уравнением

$$\frac{N_i}{N} = [F(\tilde{n}) + \tilde{n}\delta] \frac{2 + \tilde{\alpha}F(\tilde{n})}{2 - \tilde{\alpha}F(\tilde{n})}, \quad (2)$$

где

$$F(\tilde{n}) = \left(\frac{\tilde{n}}{2} + \sqrt{\frac{\tilde{n}^2}{4} + 1} \right), \quad \tilde{n} = \frac{n-p}{n_i}.$$

Здесь параметр $\tilde{\alpha}$ при достаточно большой энергии связи комплекса равен

$$\tilde{\alpha} = \frac{12N}{N_0} \exp\left(\frac{\Delta E_k}{kT}\right) \quad (3)$$

(N_0 — число узлов в подрешетке халькогена в единичном объеме). Из рис. 1 видно, что достигнуто хорошее количественное согласие теории и эксперимента, если предположить, что параметр связи комплекса $\alpha \cong 1.0$ (энергия связи комплекса $\Delta E_k = 0.5 \text{ эВ}$) [13]. Таким образом, модель компенсации, учитывающая возможность образования комплексов (ион примеси эрбия)–(вакансия олова), более или менее описывает самокомпенсацию в твердом растворе $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$.

В обычных условиях примесь эрбия в SnSe образует акцепторы. Но поскольку в SnSe олово с халькогеном двухвалентно, то его частичное замещение трехвалентным эрбием, по-видимому, приводит к появлению мелких донорных уровней, обусловленных участием вакансий олова: $2\text{Er}_S^0 \rightarrow \text{Er}_S^- + (\text{Er}_i\text{V}_{\text{Sn}})^+$. С учетом этих

особенностей и экспериментальных данных можно предположить, что происходит самокомпенсация в исследуемых составах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$.

Отметим, что для компенсированных образцов p - и n -типа характерно незначительное уменьшение коэффициента Холла (за исключением образцов № 2–4, где наблюдается p -тип проводимости) с ростом температуры во всем диапазоне температур. При низких температурах (до 200 К) это падение можно связать с ионизацией донорных центров с концентрацией $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности образцов. Из зависимости $\sigma(T)$ определены энергии активаций уровней, которые расположены в запрещенной зоне приблизительно на 0.2 эВ ниже дна зоны проводимости. Степень компенсации незначительно влияет на энергию активации. На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость $R(T)$ в сравнении с теоретической. Дальнейшее падение коэффициента Холла (выше 250 К) связано с началом собственной проводимости, что подтверждается уменьшением коэффициента

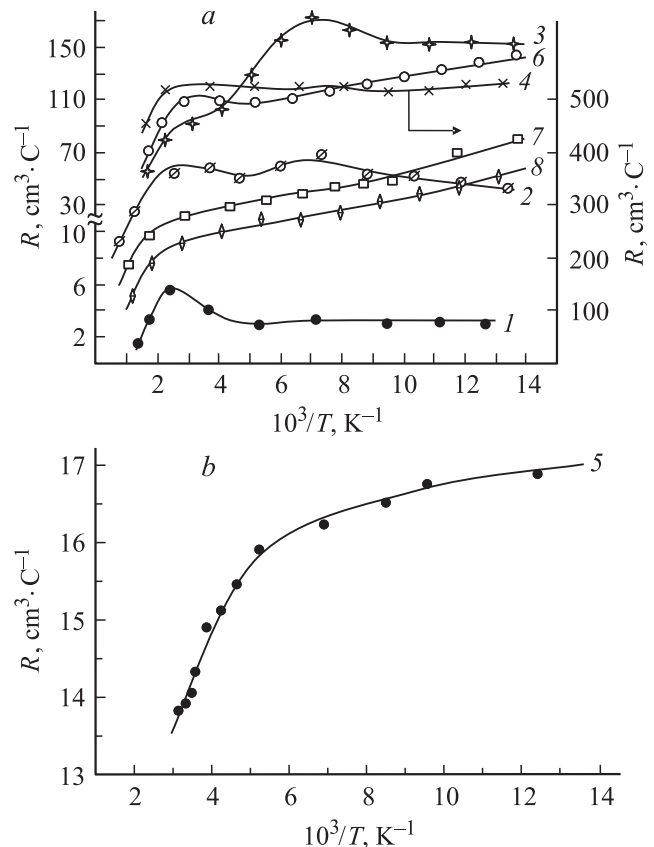


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла: *a* — для образцов, имеющих при комнатной температуре концентрации: 1 — $p = 5.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 — $p = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 — $p = 3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 4 — $n = 2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 5 — $n = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 6 — $n = 4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 7 — $n = 9.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 8 — $n = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. *b* — компенсированный образец (№ 5) n -типа ($N_{\text{Er}} = 0.01 \text{ ат\%}$): точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет.

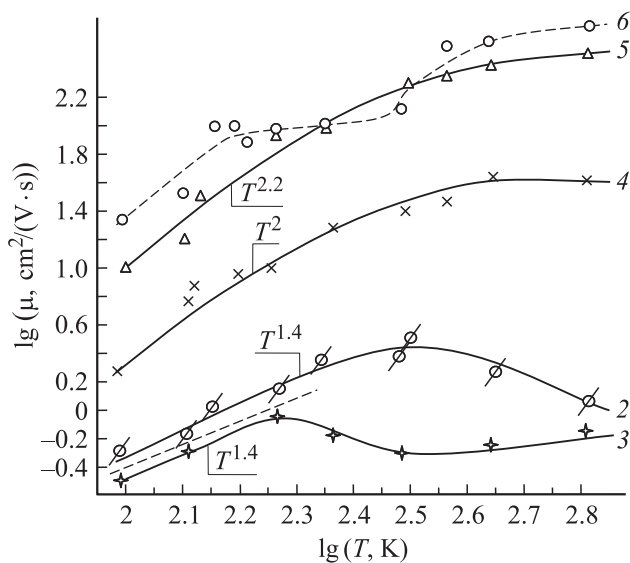


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности носителей тока в образцах: 2 — $p = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 — $p = 3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 4 — $n = 2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 5 — $n = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 6 — $n = 4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

термоэдс, ростом электропроводности и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена.

В некоторых образцах (№ 2–6) определены температурные зависимости подвижности носителей тока от температуры и выяснены механизмы рассеяния (рис. 5). В образцах p -типа проводимости (№ 2, 3) наблюдается сложное изменение $\mu(T)$: при $T < 200 \text{ K}$ подвижность изменяется по закону $\mu \propto T^{1.4}$. В образцах n -типа проводимости (№ 4–6) в интервале температур $T < 200 \text{ K}$ зависимость $\mu(T)$ изменяется по закону $\mu \propto T^n$ (где $n > 2$), а с увеличением содержания эрбия показатель степени n увеличивается и в интервале температур $T > 400 \text{ K}$ подвижность почти не изменяется. При низких температурах механизм рассеяния в основном происходит от центров заряженных примесей. Из рис. 5 видно, что при изменении концентрации в образцах одновременно присутствуют несколько механизмов рассеяния. Отметим, что различие показателей степени для электронов и дырок может быть связано с разными значениями соответствующих акустических и оптических потенциалов деформации. Следует отметить особенности изменения подвижности носителей заряда от содержания эрбия при низких температурах ($T < 200 \text{ K}$). С увеличением содержания Er (образец № 6) в образцах очевидно возникает механизм прыжковой проводимости.

4. Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сложном механизме компенсации в SnSe, осуществляемой эрбием путем образования комплексов.

Список литературы

- [1] *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*, под ред. В.П. Жузе (Л., Наука, 1973) с. 24.
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975) с. 21.
- [3] S.N. Dutta, G.A. Jeffrey. *Inorgan. Chem.*, **4** (9), 1363 (1965).
- [4] H. Roue. *J. Phys. Chem. Sol.*, **27** (4), 766 (1966).
- [5] Д.М. Френк, В.К. Бойчук, Л.И. Межилевская. *Изв. РАН. Неорг. матер.*, **40** (10), 1171 (2004).
- [6] Д.И. Гусейнов, М.И. Мургузов, Ш.С. Исмаилов, *Изв. РАН. Неорг. матер.*, **44** (5), 542 (2008).
- [7] Е.И. Ярембаш, А.Е. Елисеев. *Методы синтеза и анализа халькогенидов РЗЭ* (М., Наука, 1975) с. 156.
- [8] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, В.И. Макеевко, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. *ФТП*, **18** (5), 489 (1984).
- [9] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (Л., Наука, 1987) с. 135.
- [10] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1982) с. 98.
- [11] Дж.И. Гусейнов, М.И. Мургузов, Р.Ф. Мамедова и др. *Доклады междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10)* (Кемерово, 2007) Т. 1, с. 327.
- [12] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Параметры атомов и атомных ионов* (М., Энергоатомиздат, 1986) с. 74.
- [13] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **14** (1), 74 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Sela-compensation features solid solutions $Er_xSn_{1-x}Se$

J.I. Huseynov, M.I. Murqzov, Sh.S. Ismayilov

Azerbaijan State Pedagogical University,
Az-1000 Baku, Azerbaijan

Abstract Effect of doping and compensation factor on the energy of activation of conductivity ΔE_i in $Er_xSn_{1-x}Se$ have been researched. In the field of light doping under small and medium compensations the concentration of current carriers decreases. It has been revealed that starting from $x \geq 0.005 \text{ at\% Er}$ of the researched solid solutions replacement of current carriers designation occurs from the quantity of replaced Erbium in samples of SnSe which is in balance with Sn phase and interpreted on the basis of conception of self-compensation of donor action in Sn sublattice.