

## ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ОЛОВА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $\text{In}_2\text{S}_3$

В. Е. Тэзлэван, П. В. Нистирюк, С. И. Радауцан, С. А. Рацеев

Сульфид индия  $\text{In}_2\text{S}_3$  принадлежит к группе полупроводников со стехиометрическими вакансиями [1]. Некоторые соединения из этой группы, такие как  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ , характеризуются неизменностью электрических характеристик при введении примесей, что в [2] объяснялось локализацией атомов примеси в вакансиях. Согласно [3], легирование  $\text{In}_2\text{Te}_3$  оловом приводит к тому, что ионы донорной примеси стабилизируются в состоянии  $\text{Sn}^{2+}$  и вызывают перезарядку части ионов  $\text{In}^{3+}$  в  $\text{In}^+$ , т. е. электроны примесных донорных центров поступают не в зону проводимости, а изменяют зарядовое состояние основной решетки.

Целью настоящей работы являются выяснение возможностей изменения зарядового состояния индия в кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  при отклонениях

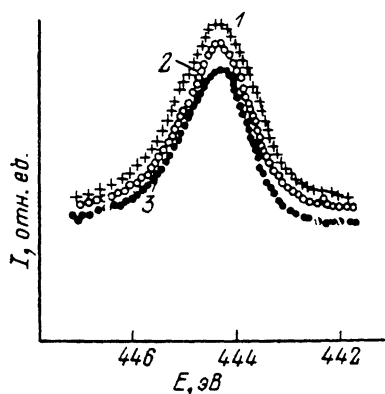


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры атомов индия ( $3d_{5/2}$ -линия) для  $\text{In}_2\text{S}_3$  (1);  $\text{In}_2\text{S}_3$ , отожженного в вакууме (2);  $\text{In}_2\text{S}_3$  : 0.3 ат.% Sn (3).

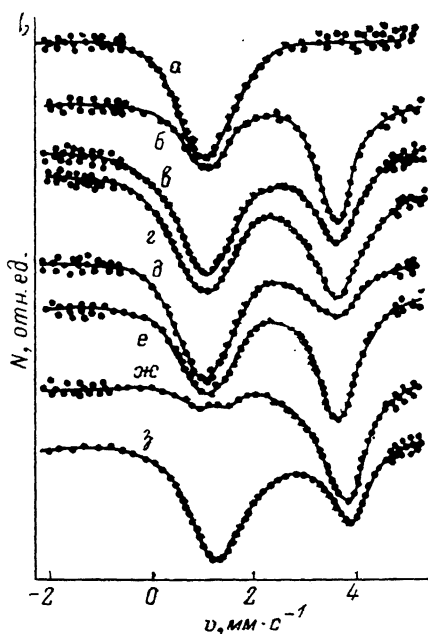


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 80 К примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в монокристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  при концентрациях олова 0.06 ат.%.

от стехиометрии по халькогену и легировании оловом, а также влияние этой примеси на электрические свойства рассматриваемого соединения.

Зарядовые состояния атомов индия и олова в чистом и легированном  $\text{In}_2\text{S}_3$  определялись методами фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии. Влияние олова на электрические свойства монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Sn}$  в зависимости от его концентрации и степени отклонения от стехиометрии по сере определялось измерением электропроводности.

Нелегированные и легированные оловом, обогащенным 85 % изотопа  $\text{Sn}^{119}$ , монокристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  выращивались химическими газотранспортными реакциями в ампулах объемом 35—40 см<sup>3</sup> из загрузок весом 5—5.2 г со сверхстехиометрическими добавками серы весом 0.07—0.08 г. Концентрация олова составляла 0.06—0.6 ат.%. Отклонение от стехиометрии по сере создавалось термообработкой в вакууме (в закрытых контейнерах) при 450 °С и в серосодержащей среде при 900 °С в течение не менее 40 ч.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерялись для внутренних электронов атомов индия на спектрометре «Hewlett Packard» (рис. 1). Они указывают на то, что образование вакансий в анионной подрешетке и легирование оловом до 0.6 ат.% не приводят, как в случае  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , к появлению в монокристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  однозарядовых ионов индия.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре электродинамического типа при 800 и 295 К с источником  $\text{CaSnO}_3$ . Типичные мессбауэровские спектры легированных оловом монокристаллов представлены на рис. 2 (изомерные сдвиги проводились относительно  $\text{CO}_2$ ). При концентрации олова 0.06 ат. % мессбауэровские спектры представляют собой одиночные линии, изомерный сдвиг которых ( $1.13\text{--}1.18 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) соответствует четырехзарядовому олову. С увеличением концентрации примеси появляется еще одна линия, изомерный сдвиг которой ( $3.65\text{--}3.95 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) соответствует двухзарядовому олову. Интенсивность этой линии увеличивается как с увеличением содержания примеси (рис. 2, а, в, е), так и при отжиге в вакууме (рис. 2, б, г, ж). При этом интенсивность линии, соответствующей  $\text{Sn}^{4+}$ , уменьшается. Отжиг в серасодержащей среде приводит к обратному процессу: интенсивность линии, соответствующей двухзарядовому олову, уменьшается, а четырехзарядовому — увеличивается (рис. 2, д, з). Структура и параметры мессбауэровских спектров не меняются с изменением температуры от 80 до 295 К.

Для выяснения влияния олова на электрические свойства монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3 : \text{Sn}$  с различной степенью отклонения от стехиометрии были исследованы зависимости электропроводности этих кристаллов от зарядового состояния примеси. Различная концентрация  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  при одной и той же концентрации олова создавалась многократным последовательным отжигом в вакууме кристаллов, предварительно отожженных в серасодержащей среде, т. е. образцов, в которых первоначально все ионы олова находились в высшем валентном состоянии. После каждого отжига, проводимого для кристаллов с различной концентрацией примеси в одних и тех же контейнерах (для создания одинаковой степени отклонения от стехиометрии), определялось их сопротивление и устанавливалось зарядовое состояние примеси. Результаты некоторых экспериментов приводятся в таблице. Как оказалось, отжиг в вакууме вначале приводит к увеличению электропроводности только нелегированных образцов, в то время как в легированных происходит только переход четырехзарядовых ионов олова в двухзарядовые. По завершении этого процесса дальнейший отжиг приводит к увеличению электропроводности и легированных кристаллов.

Зарядовые состояния ионов олова и электропроводность  $\text{In}_2\text{S}_3 : \text{Sn}$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ )

Количество последовательных отжигов	Концентрация олова, ат. %						
	0.00	0.06		0.3		0.6	
1	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}$
2	8	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$
3	$1.1 \cdot 10^4$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$
4	$7.6 \cdot 10^4$	5.2	$\text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$
5	$1.4 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$	$3.4 \cdot 10^4$	$\text{Sn}^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$
6	$1.6 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$	$1.3 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$	$2.5 \cdot 10^4$	$\text{Sn}^{2+}$
7	$1.7 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$	$1.5 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$	$1.2 \cdot 10^5$	$\text{Sn}^{2+}$

Изменения зарядового состояния ионов олова и электропроводности рассматриваемых кристаллов при отжигах в вакууме объясняем образованием вакансий в анионной подрешетке. Их появление первоначально носит статистический характер. Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемое в [4] увеличение электропроводности кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3 : \text{Sn}$  и при существовании в них разнозарядовых ионов олова. Длительный отжиг, согласно нашим данным, способствует локализации отрицательно заряженных вакансий серы вблизи ионов  $\text{Sn}^{4+}$  с перезарядкой последних в  $\text{Sn}^{2+}$ , чем и объясняется определенная стабилизация электропроводности сульфида индия при легировании оловом.

- [1] Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968. 267 с.  
 [2] Атрощенко Л. В., Гальченицкий Л. П., Кошкин В. М., Палатник Л. С. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1965. Т. 1. С. 2140—2143.  
 [3] Серегин П. П., Насреддинов Ф. С., Нистирюк П. В., Регель А. А. // ФТП. 1982. Т. 16. № 2. С. 227—230.  
 [4] Рахматулаев Х. Б., Сагатов М. А., Насреддинов Ф. С., Савинова Н. А., Серегин П. П. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1989. Т. 25. № 2. С. 333—335.

Институт прикладной физики  
 АН МССР  
 Кишинев

Поступило в Редакцию  
 23 апреля 1990 г.

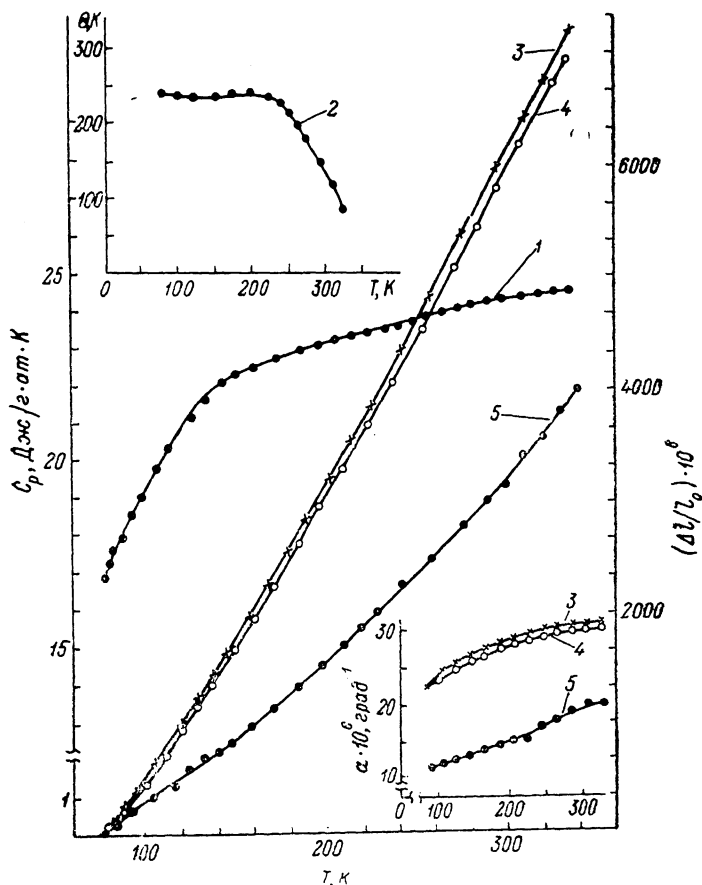
УДК 536.63+536.41

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
 Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ CsCdCl<sub>2</sub>

Г. П. Блинников, В. Н. Головжжа, А. Ф. Гуменюк

CsCdCl<sub>2</sub> (галогенид структуры перовскита — перспективный материал для применения в ИК-оптике и в акустооптических системах управления лазерными пучками, имеющий ряд преимуществ по сравнению с широко



применяемым KCl [1]. Однако термодинамические свойства данного соединения изучены недостаточно [1, 2]. Настоящая работа посвящена выяснению температурных зависимостей теплоемкости  $C_p$ , теплового расширения и температуры Дебая в области 80—350 К.