

# Концентрационные зависимости электропроводности и эффекта Холла монокристаллов $Ce_xSn_{1-x}Se$

И.И. Аббасов

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан*  
E-mail: ibrahimabbasov179@gmail.com

Ш.С. Исмаилов

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан*

Дж.И. Гусейнов

*Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан*

В.А. Абдурахманова

*Институт физики НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан*

Статья поступила в редакцию 13 мая 2019 г., после переработки 9 июля 2019 г., опубликована онлайн 25 октября 2019 г.

Исследованы концентрационные зависимости коэффициента Холла, электропроводности и подвижности носителей заряда в  $Ce_xSn_{1-x}Se$  ( $x \leq 0,02$ ) в интервале температур 77–400 К. В исследованных образцах происходит компенсация примесей собственными дефектами. С ростом концентрации церия ( $x = 0,01; 0,015$ ) увеличивается концентрация донорных примесей и наблюдается изменение типа проводимости.

Ключевые слова: коэффициент Холла, электропроводность, подвижность, энергия активации, механизм рассеяния.

## 1. Введение

Многие полупроводниковые твердые растворы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  подробно исследованы и нашли применение при создании различных преобразователей энергии [1,2]. Бинарное соединение SnSe является надежным термоэлектрическим материалом для преобразования энергии, демонстрируя сильную ангармоничность и множественные электронные валентные зоны. Однако, обладая относительно большой термической шириной запрещенной зоны ( $E_g \approx 0,92$  эВ), имеет промежуточные характеристики между термоэлектрическими и оптическими свойствами [3], что позволяет изменять концентрацию носителей тока в широком интервале ( $10^{16} - 10^{20}$ )  $cm^{-3}$  [4].

Одним из способов повышения термоэлектрической эффективности является легирование этих материалов различными элементами, при котором возможно до-

биться некоторого увеличения коэффициента термоЭДС и проводимости с одновременным падением величины теплопроводности вследствие рассеяния фононов на дефектах. Модификации кристаллической структуры SnSe посредством легирования теллуром приводит к повышению коэффициента мощности, понижению решеточной теплопроводности, в результате чего достигаются превосходные термоэлектрические характеристики [5].

В последние десятилетия интенсивно изучаются также полупроводниковые материалы с участием редкоземельных металлов (РЗМ) на основе этих же соединений [6,7], в том числе  $Ce_xSn_{1-x}Se$ . Поведение примесей РЗМ в полупроводниках характеризуется некоторыми отличительными особенностями, например, сочетанием малой растворимости и способности РЗМ производить «очистку» материала, при которой возможно значительное снижение концентрации фоновых примесей

и дефектов [8]. Атомы церия имеют своеобразную электронную структуру и в зависимости от положения компонентов могут изменять валентность от 3 до 4, что очень сильно влияет на физические параметры [9]. Учитывая вышесказанное, особый интерес представляет изучение концентрационных зависимостей электрофизических свойств  $Ce_xSn_{1-x}Se$  в интервале температур 77–400 К.

## 2. Методика эксперимента

Сплавы системы  $Ce_xSn_{1-x}Se$  синтезировали из исходных компонентов в кварцевых ампулах при давлении до 0,1333 Па. Синтез осуществляли в два этапа: первоначально ампулы с веществом нагревали со скоростью 4–5 град/мин до температуры плавления селена и выдерживали при этой температуре 3–4 ч, после чего температуру повышали до 1300 К и выдерживали 6 ч. При синтезе тройных сплавов системы SnSe–CeSe в качестве исходных компонентов использовали элементы особой чистоты: олово марки «В4-000», селен марки «ОС417-4» и химически чистый элементарный церий «ЦЕЭ-0» с чистотой 99,85%. Исследуемые нами монокристаллы системы  $Ce_xSn_{1-x}Se$  выращивали видоизмененным методом Бриджмена — методом медленного охлаждения при постоянном градиенте температур вдоль слитка.

Синтезированные образцы для комплексного физико-химического анализа и электрофизических исследований подвергали отжигу в течение 140–210 ч в зависимости от состава: время отжига увеличивали с увеличением содержания церия. Гомогенизирующий отжиг полученных однофазных образцов проводили в среде спектрально чистого аргона при 800 К.

Взаимодействие в системе SnSe–CeSe изучали методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости, определением плотности. Для определения тепловых эффектов и фазовых переходов в полученных образцах ДТА проведен на приборе Perkin Elmer Sinintltaneons Thermal Analgiyzer, STA 6000 (США). В качестве рабочего газа использовался азот со скоростью подачи 20 мл/с, образец нагревался до плавления со скоростью нагрева 5 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре марки Miniflex фирмы Rigaku Corporation в режиме 30 кВ, 10 мА, излучении  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Дифракционные отражения наблюдались при угле смещения  $2\theta$  в интервале 0–80°. Для исследования морфологии и микросостава поверхности образца использовали сканирующий электронный микроскоп японского производства марки JEOL JSM6610-LV.

Измерения электропроводности и коэффициента Холла проводили по стандартной компенсационной методике в постоянном электрическом и магнитном

полях [10] в интервале температур 80–400 К. Магнитное поле напряженностью 11 кЭ направлено вдоль [001], а постоянный ток вдоль направления [100]. Погрешность эксперимента составила не более 4,2%.

## 3. Результаты и их обсуждение

На кривых нагрева и охлаждения в термограммах полученной системы сплавов  $Ce_xSn_{1-x}Se$  наблюдаются острые пики, соответствующие плавлению и затвердеванию. Это позволяет утверждать, что в процессе синтеза образуются конгруэнтно плавящиеся сплавы. В бинарном соединении SnSe частичная замена атомов Sn на атомы Се способствует снижению температуры плавления, и, по-видимому, РЗМ в этих кристаллах выступают в роли смягчителей.

Анализ интенсивностей рентгеновских отражений показывает наличие в кристалле преобладающего направления, а также, что исследуемый образец состоит из одной фазы. Индексирование рентгенограмм показывает, что в области растворимости Се на основе SnSe исследуемые сплавы кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой  $D_{2h}^{16} - P_{cmn}$  (рис. 1). На рентгенограммах в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,02$  не наблюдаются сдвиги дифракционных пиков, и только изменение их интенсивности в указанном диапазоне свидетельствует о том, что произошло образование твердых растворов на основе SnSe. В бинарном соединении SnSe в области растворения из-за частичной замены атомов Sn атомами редкоземельных металлов большего радиуса уменьшается интенсивность рефлексов, и аддитивно увеличиваются параметры орторомбической элементарной ячейки решетки. В этой области увеличение решеточных параметров носит линейный характер и не наблюдаются отклонения от закона Vegарда.

Наблюдаемый рост решеточных параметров, хорошее согласование частичного замещения атомов Sn атомами Се большего радиуса и соблюдение закона

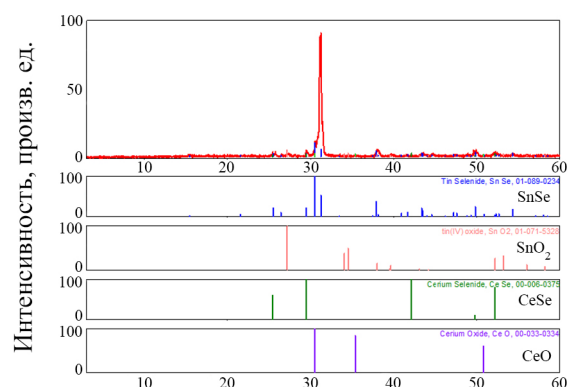


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Рентгенограмма  $Ce_xSn_{1-x}Se$  (образец №2,  $x = 0,005$ ). Ниже для сравнения показаны примеры для SnSe, SnO<sub>2</sub>, CeSe, CeO.

Вегарда позволяет говорить об образовании твердых растворов замещения на основе SnSe. Исследование зависимости микроструктуры, микротвердости и плотности состава, также выявленного рентгенографическим и пикнометрическим методами, показывает, что область растворения CeSe в SnSe при комнатной температуре ограничивается 2 моль % CeSe.

Результаты проведенных комплексных физико-химических анализов показывают, что система сплавов  $Ce_xSn_{1-x}Se$ , как и основное вещество SnSe, кристаллизуется в орторомбической сингонии. С увеличением процентного содержания CeSe в составе наблюдается слабый рост параметров элементарной ячейки кристаллической решетки, плотности и микротвердости, а теплоэффекты смещаются в область относительно более низких температур.

Количественным рентгеновским микроанализом определены состав фазы и распределение химических элементов на поверхности исследуемого образца (рис. 2). Анализ полученных результатов показывает однородность поверхности, но с изменением стехиометрии в пределах области гомогенности SnSe в сторону избытка селена.

Как показали наши исследования, монокристаллы сплавов селенида олова, легированные церием при температурах 77–300 К, обладают проводимостью  $p$ -типа. На рис. 3 показана температурная зависимость коэффициента Холла  $R(T)$  для четырех сплавов системы  $Ce_xSn_{1-x}Se$  с концентрацией церия  $x$ , равной 0 (образец №1), 0,005 (образец №2), 0,01 (образец №3) и 0,015 (образец №4) в интервале температур 77–400 К.

В образце №1 (моноселенид олова без примеси атомов Се) температурная зависимость коэффициента Холла  $R(T)$  имеет широкий максимум на кривой при температуре  $\sim 180$  К. Внедрение небольшого количества атомов Се в систему  $Ce_xSn_{1-x}Se$  (образец №2,  $x = 0,005$ ) приводит к заметному увеличению амплитуды  $R(T)$  и смещению положения температурного максимума в сторону низких температур (до 120 К). Заметим, что для образцов №1 и №2 коэффициент Холла не изменяет знак во всем исследуемом интервале температур ( $p$ -тип проводимости). В образцах №3 и №4, в отличие от

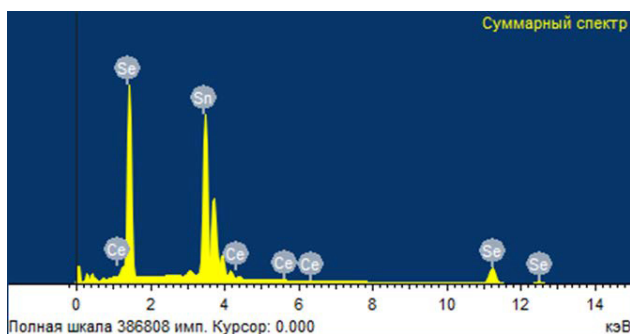


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рентгеновский микроанализ поверхности кристаллов:  $Ce_xSn_{1-x}Se$  (образец №2,  $x = 0,005$ ).

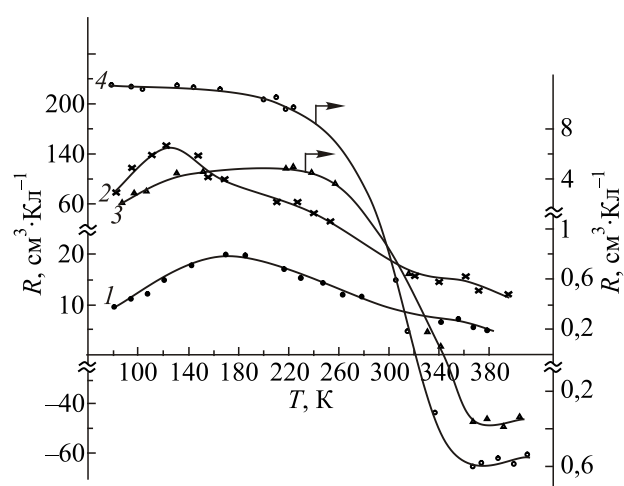


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла в  $Ce_xSn_{1-x}Se$ ,  $x$ : 0 (обр. №1); 0,005 (№2); 0,01 (№3); 0,015 (№4).

двух вышеупомянутых, максимума на кривых  $R(T)$  не наблюдается. При низких температурах вплоть до  $\sim 240$ – $260$  К на зависимости коэффициента Холла формируется «плато», а затем при дальнейшем увеличении температуры амплитуда  $R(T)$  резко падает, и коэффициент Холла меняет знак на противоположный (при 340 К для образца №3 и при 320 К для образца №4). Изменение знака коэффициента Холла для образцов №3 и №4 можно интерпретировать как изменение типа проводимости в исследуемой системе с  $p$ -типа на  $n$ -тип. Отметим, что температурная точка инверсии знака коэффициента Холла в кристалле  $Ce_xSn_{1-x}Se$  смещается в сторону низких температур с увеличением концентрации Се.

Легирование моноселенида олова атомами Се сопровождается рядом эффектов, сильно влияющих на электронные проявления примеси. Одним из таких эффектов является самокомпенсация примеси собственными дефектами, которая при определенных условиях способствует получению образцов с предельно низкими концентрациями носителей тока.

Результаты измерений некоторых кинетических параметров таких как: концентрация  $p$ , подвижность носителей заряда  $\mu$ , термоЭДС  $U$ , удельная электропроводность  $\sigma$  и плотность  $\rho$  исследованных материалов при 300 К приведены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, в системе  $Ce_xSn_{1-x}Se$  с увеличением содержания церия одновременно уменьшается концентрация  $p$  и подвижность носителей заряда  $\mu$ , а плотность  $\rho$  в образце заметно увеличивается. Снижение концентрации носителей тока в области примесной проводимости и заметный рост плотности материала, по всей видимости, связаны с образованием и перераспределением дефектов по Френкелю.

На рис. 4 даны температурные зависимости электропроводности исследованных образцов в интервале температур 77–400 К. Как видно на рисунке, при пере-

Таблица 1. Основные параметры твердых растворов  $Ce_xSn_{1-x}Se$  при  $T = 300$  К

Состав	$\rho$ , $cm^{-3}$	$\mu$ , $cm^2/(B \cdot c)$	$\sigma \cdot 10^{-2}$ (Ом·м) $^{-1}$	$U$ , мкВ/К	$\rho$ , $10^3$ кг/м $^3$
SnSe (№1)	$8,9 \cdot 10^{17}$	430	64,05	160	6,81
$Ce_{0,005}Sn_{0,995}Se$ (№2)	$1,1 \cdot 10^{17}$	320	26,05	52	6,82
$Ce_{0,01}Sn_{0,99}Se$ (№3)	$3,5 \cdot 10^{16}$	340	14,20	49	6,84
$Ce_{0,015}Sn_{0,985}Se$ (№4)	$3,1 \cdot 10^{16}$	310	8,12	26	6,85
$Ce_{0,02}Sn_{0,98}Se$	$5,2 \cdot 10^{15}$	-172	92,36	284,4	6,87

ходе от бинарного соединения SnSe к твердому раствору  $Ce_xSn_{1-x}Se$  проводимость становится заметно меньше, и ход изменения  $\sigma(T)$  сильно отличается от исходного ( $\sigma_{SnSe}(T)$ ). Энергия активации носителей тока в зависимости от состава изменяется. С увеличением содержания церия энергия активации примеси уменьшается. В исходном образце (№1) энергия активации носителей заряда равна  $\Delta E_1 = 0,67$  эВ, в образце №2  $\Delta E_2 = 0,53$  эВ, в образце №3  $\Delta E_3 = 0,06$  эВ, в образце №4  $\Delta E_4 = 0,03$  эВ. Таким образом, в системе  $Ce_xSn_{1-x}Se$  с увеличением концентрации примесей энергия активации носителей заряда заметно уменьшается. При высоких концентрациях примесей зона проводимости расщепляется, примесные уровни приближаются ко дну зоны проводимости, сливаются с ней и исчезают все наблюдаемые особенности. Как видно на рис. 4, в образцах №3 и 4 ( $x = 0,010$  и  $0,015$ ) в области температур  $T = 200-320$  К наблюдается минимум  $\lg \sigma(1/T)$ . Можно предположить, что это связано с истощением примесных носителей. При дальнейшем росте температуры значение проводимости возрастает.

В бинарном соединении SnSe валентность атома Sn равна 2. Валентность редкоземельного атома Ce может принимать два различных значения 3 и 4 [13]. Частичное гетеровалентное замещение катионов в моноселениде олова атомами Ce оказывает значительное влияние на тип и концентрацию носителей заряда, в результате чего

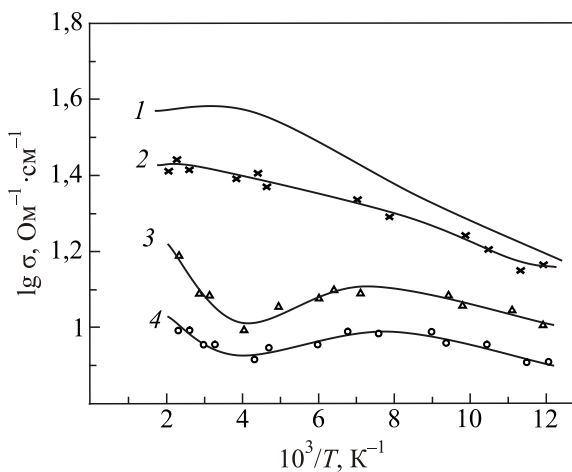


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры кристаллов  $Ce_xSn_{1-x}Se$  при  $x$ : 0 (№ 1), 0,005 (№ 2), 0,01 (№ 3), 0,015 (№ 4).

в сплавах  $Ce_xSn_{1-x}Se$  в определенном интервале температур наблюдается металлический характер электропроводности.

На рис. 5 представлены температурные зависимости подвижности носителей заряда в исследуемых образцах в логарифмическом масштабе. Как видно на рисунке, механизмы рассеяния носителей заряда в зависимости от концентрации примесей заметно отличаются друг от друга по величине: в образце №2 ( $x = 0,005$ ) в интервале  $T = 77-100$  К подвижность носителей заряда меняется по закону  $\mu \sim T^{1,5}$ , в области  $T = 180-310$  К  $\mu \sim T^{-1,8}$ , выше  $T > 320$  К как  $\mu \sim T^{-1,6}$ . В зависимости от разных областей температур механизм рассеяния меняется от ионизированных центров к оптическим фононам. На рис. 5 также видно, что максимальное значение подвижности носителей заряда в зависимости от содержания примесей церия смещается в сторону относительно высоких температур:  $T = 77-260$  К, подвижность, соответственно, меняется по закону  $\mu \sim T^{-1,33}$  (№3) и  $\mu_4 \sim T^{-2}$  (№4). Таким образом, в интервале температур  $77-180$  К носители заряда одновременно рассеиваются как от ионизованных, так и частично нейтральных атомных центров. При росте температуры в рассеянии участвуют акустические и оптические фононы (см., №3 и №4) и интенсивность рассеяния на оптических фононах увеличивается.

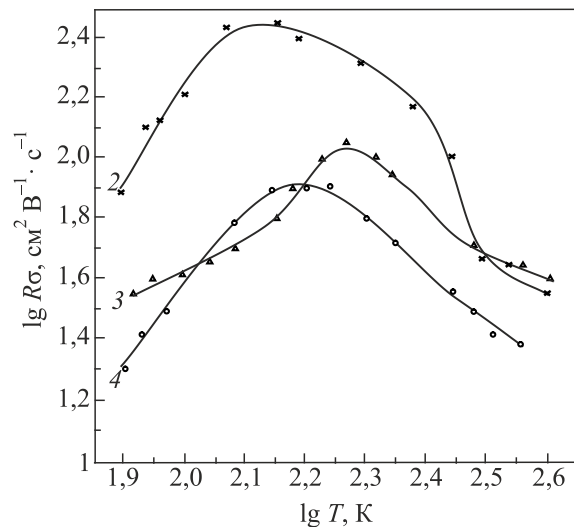


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности кристаллов:  $Ce_xSn_{1-x}Se$   $x$ : 0,005 (2); 0,01 (3); 0,015 (4).

В бинарном соединении SnSe примеси редкоземельных металлов образуют «глубокие» уровни в запрещенной зоне, имеют большие сечения захвата носителей и являются эффективными центрами рекомбинации, что приводит к значительному снижению времени жизни носителей. Их используют для получения полупроводников с малым временем жизни носителей или с высоким удельным сопротивлением, которое достигается за счет компенсации мелких энергетических уровней противоположной природы.

В твердых растворах замещения атомы внедряемого элемента занимают позиции атомов основного элемента. Процесс образования твердых растворов замещения может происходить без возникновения в системе значительных напряжений в тех случаях, когда размеры атомов не различаются значительно между собой, а также если элементы достаточно близки по химическим свойствам и принадлежат к одной подгруппе периодической системы.

При замещении атомов Sn на атомы Ce в системе  $Ce_xSn_{1-x}Se$  в зависимости от концентрации церия плотность состава возрастает. С другой стороны, в твердом растворе при замещении происходит перераспределение электронной плотности с образованием новых точечных дефектов по Френкелю. Эти точечные дефекты обусловлены отличающимися ионными радиусами компонентов (ионный радиус  $R_{Ce} = 1,01 \text{ \AA}$  и  $R_{Sn} = 0,95 \text{ \AA}$ ). Поскольку ионные радиусы олова и церия отличаются, при замещении атомов Sn на атомы Ce кристаллы слегка деформируются и при этом не утрачивают свойства своей основной кристаллической структуры.

### Заключение

В твердых растворах  $Ce_xSn_{1-x}Se$  происходит компенсация примесей собственными дефектами. При умеренных компенсациях концентрация носителей заряда уменьшается. С увеличением концентрации церия в твердых растворах  $Ce_xSn_{1-x}Se$  наблюдается изменение типа носителей проводимости ( $p$  на  $n$ ). Поскольку в исходном соединении SnSe олово двухвалентно, то его частичное гетеровалентное замещение церием приводит к появлению доноров и дополнительной деформации кристаллов. С увеличением концентрации примеси церия в монокристаллах  $Ce_xSn_{1-x}Se$  возрастает деформированное состояние и за счет этого проводимость и подвижность носителей заряда уменьшается.

1. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, *УФН* **180**, 821 (2010).
2. Н. Ohita, *Mater. Today* **10**, 1044 (2007).
3. С. Fanciulli, М. Coduri, and S. Boldrini, *J. Nanosci. Nanotech.* **17**, 1571 (2017).
4. Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Ctirad Uher, C. Wolverton, Vinayak P.

Dravid, and Mercuri G. Kanatzidis, *Nature* **508**, 373 (2014).

5. B. Qin, D. Wang, W. He, Y. Zhang, H. Wu, S.J. Pennycook, and L.D. Zhao, *J. Amer. Chem. Soc.* **141**, 1141 (2019).
6. K. Mitchell and J.A. Ibers, *Chem. Rev.* **102**, 1929 (2002).
7. H.Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, and L. Pinna, *Adv. Mater.* **23**, No. 22–23, 2675 (2011).
8. В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков, *ФТП* **24**, 610 (1990).
9. Д.М. Френк, В.М. Бойчук, Л.И. Межиловская, *Неорг. матер.* **40**, 1171 (2004).
10. П. Блад, Дж.В. Ортон, *Зарубежная радиоэлектроника* **4**, 3 (1981).
11. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*, В.П. Жузе (ред.), Наука, Москва (1977).
12. Г.В. Самсонов, *Конфигурационная модель электронной структуры лантаноидов*, в кн.: *Редкоземельные металлы и их соединения*, Наукова думка, Киев (1970).
13. В. Юдинцев, С.В. Стефановский, *Доклады академии наук. Химия* **460**, 301 (2015).

### Концентраційні залежності електропровідності та ефекту Холла монокристалів $Ce_xSn_{1-x}Se$

І.І. Аббасов, Ш.С. Ісмаїлов, Д.І. Гусейнов,  
В.А. Абдурахманова

Досліджено концентраційні залежності коефіцієнта Холла, електропровідності та рухливості носіїв заряду в  $Ce_xSn_{1-x}Se$  ( $x \leq 0,02$ ) в інтервалі температур 77–400 К. У зразках, які досліджено, відбувається компенсація домішок власними дефектами. Зі зростанням концентрації церію ( $x = 0,01; 0,015$ ) збільшується концентрація донорних домішок та спостерігається зміна типу провідності.

Ключові слова: коефіцієнт Холла, електропровідність, рухливість, енергія активації, механізм розсіяння.

### Concentration dependence of the electrical conductivity and the Hall effect of $Ce_xSn_{1-x}Se$ monocrystals

I.I. Abbasov, Sh.S. Ismailov, J.I. Huseynov,  
and V.A. Abdurahmanova

The concentration dependences of the Hall coefficient, electrical conductivity and charge carrier mobility in  $Ce_xSn_{1-x}Se$  ( $x \leq 0,02$ ) are investigated in the temperature range 77–400 K. In the samples studied, impurities are compensated by their own defects and with increasing cerium concentration (Ce) ( $x = 0, 01; 0.015$ ) the concentration of donor impurities increases and a change in the type of conductivity is observed.

Keywords: Hall coefficient, conductivity, mobility, activation energy, scattering mechanism.