
Электрофизические свойства новых фаз переменного состава системы $\text{CuInSe}_2 - \text{MnSe}$

Мирзоева Рахилия Джумшуд

Бакинский государственный университет,
г.Баку, Азербайджан, научный сотрудник

E-mail: r-mirzoeva@mail.ru

Рагимов Карим Ганбар

Бакинский государственный университет,
г.Баку, Азербайджан, доцент

E-mail: ker_ahp@mail.ru

Султанова Самина Гейс

Бакинский государственный университет,
г.Баку, Азербайджан, научный сотрудник

Аллазов Махмуд Рустам

Бакинский государственный университет,
г.Баку, Азербайджан, доцент

Аннотация

С помощью 4-х зондового компенсационного метода измерены температурная зависимость электропроводности и термо э.д.с. твердых растворов (в интервале температур 20-900K. Вычислены ширины запрещенной зоны твердых растворов и энергии активации примесных уровней. Установлено, что в области твердых растворов ширина запрещенной зоны с ростом концентрации MnSe увеличивается и при 18 мол% MnSe равняется $\Delta E_g = 1,10\text{eV}$ По данным термо э.д.с. определены электронный тип проводимости твердых растворов и наличие у них сложной зонной структуры.

Ключевые слова: твердый раствор, электропроводность, термо э.д.с. , энергия активации, ширина запрещенной зоны

Abstract

By kompensatioin method of measuring has been investigated the temperature dependences of thermoelectric power and electric conductivity of solid solutions $\text{CuInSe}_2 - \text{MnSe}$ at 20-900K.

Curves the width of the band gap and activation energy of solid solutions out of composition. Established that increases consentration MnSe grown the band gap and $\Delta E_g = 1,10\text{eV}$ at 18mol% MnSe .

Keywords: solid solution, electric conductivity, thermoelectric power, the energy of activation.

Сильное влияние 3d-переходных элементов на свойства полупроводниковых фаз со значительной шириной запрещенной зоны известно. Низкотемпературная халькопиритная фаза соединения CuInSe_2 с шириной запрещенной зоны 0,96 эВ считается перспективным материалом для изготовления фотопреобразователей и приборов для нелинейной оптики. Она имеет сложную зонную структуру, где характер и количество переходов, особенно не прямых, сильно зависит от энергетических уровней макропримесей. С этой точки зрения наиболее активными являются незаполненные узкие 3d-зоны, образуемые внутри запрещенной зоны, которые сильно влияют на оптические, магнитные и электрофизические свойства а- CuInSe_2 фазы [1].

Некоторые физические свойства твердых растворов как относительные расширения кристаллов, коэффициенты теплового расширения, температурные зависимости магнитной проницаемости и оптические свойства образовавшихся в системе $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$ детально изучены в работах [2-4].

Ранее нами была установлена высокая растворимость халькогенидов марганца и элементов семейства железа в $\alpha\text{-CuInSe}_2$ [5-8]. Известно что, в системе $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$ растворимость MnSe в $\alpha\text{-CuInSe}_2$ составляет 46 мол% при комнатной температуре [5]. Целью настоящей работы являлось измерение электрофизических параметров этих твердых растворов, установление температурную зависимость электропроводности и термо э.д.с в широком температурном диапазоне, вычисление ширины запрещенной зоны твердых растворов и энергии активации примесных уровней.

Некоторые электрофизические параметры сплавов из области твердых растворов измерены на поликристаллических образцах. Для измерения электрофизических характеристик вырезали параллелепипеды $3 \times 6 \times 2$ мм. Измерения электропроводности и термо э.д.с. проводили U-x зондовым методом, а коэффициент Холла на постоянном токе в постоянном магнитном поле по методике [9].

Температурные зависимости электропроводности образцов системы $\text{CuInSe}_2\text{ — MnSe}$ представлены на рис.1.

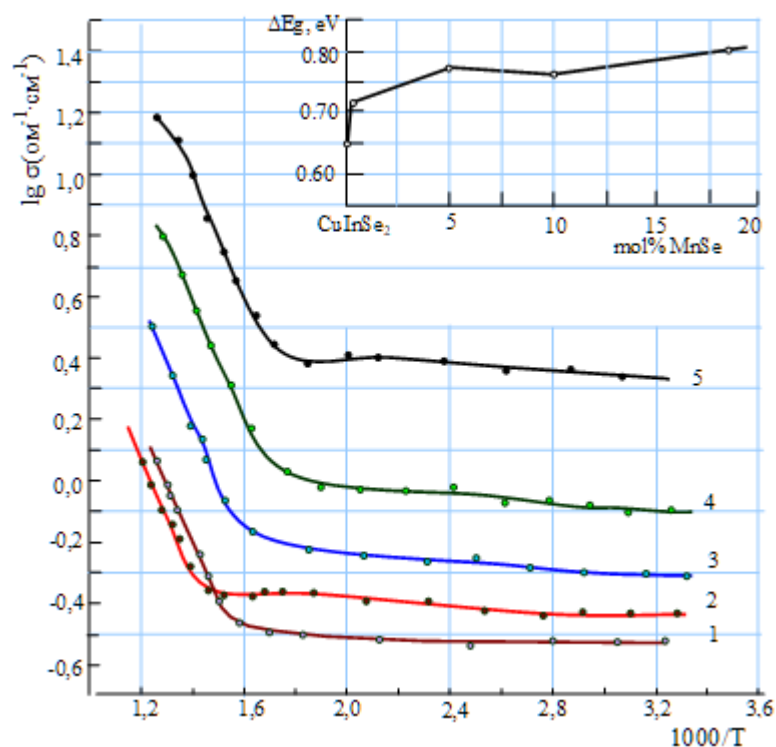


Рис.1.а) Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$: 1- CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3- $x = 0,05$; 4- $x = 0,10$; 5- $x = 0,18$; б) Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов от состава

Переход на область собственной проводимости в соединении CuInSe_2 начинается ~ при 670K [10]. Как видно из рис.1, при первичной введения селенида марганца в состав CuInSe_2 температур этого перехода несколько увеличивается и достигает 715 K в образца с содержанием 0,5 мол% MnSe . При первичной легировании с селенидом марганца температур этого перехода несколько увеличивается. При дальнейшем увеличении содержания MnSe температура перехода на собственной области монотонно уменьшается до ~ 560K при составе 18 мол% MnSe .

В рис. 1б приведены зависимость ширины запрещенной зоны сплавов от концентрации MnSe .

Как видно, с ростом концентрации MnSe увеличивается и ширина запрещенной зоны. При комнатной температуре удельная электропроводность чистого CuInSe_2 определена $s = 0,302 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а удельная электропроводность образца твердого раствора составом 18 мол % MnSe равна $2,15 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Интересно то что, с ростом концентрации MnSe увеличивает ширина запрещенной зоны сплавов и одновременно растет удельная проводимость. Это парадоксальное явление можно объяснить сложностью энергетической структуры и значительным вкладом в проводимости поляризацией электронов в 3d- состояниях марганца.

Сложными является и кривые термо э.д.с. от температуры (рис.2) кривая 1 взaimствована из [5] характерен для нормальных полупроводников. С ростом температуры значения э.д.с. растет и с наступлением собственной области проводимости она уменьшается. А в твердых растворах $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ до $\sim 420 \text{ K}$ значения термо э.д.с. несколько уменьшается.

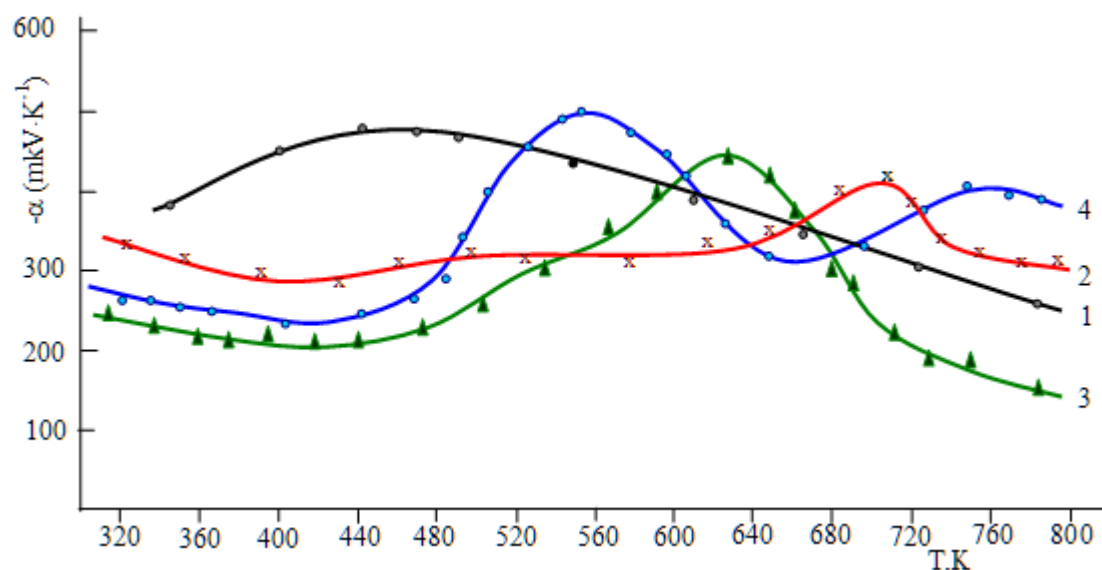


Рис.2. Температурная зависимость термо э.д.с. твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$: 1 — CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3 — $x = 0,05$; 4 — $x = 0,18$.

Далее растет, переходят через максимум и снова уменьшается. А в сплаве с содержанием 18 мол% MnSe имеется даже два максимума. Это подтверждает сложности зонной структуры и активации узкой 3d- зоны после определенной концентрации MnSe. По знаку термо э.д.с. все сплавы твердых растворов обладают «n»-типью проводимости с достаточно высоким отрицательным значениям. Например, у твердых растворов с содержанием 0,5 mol % MnSe термо э.д.с. при 710 K достигает до максимальной значения, т.е. до 460 мк В/К.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Энергия активизации и ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$

Tərkib	E_g , eV	E_a , eV
CuInSe ₂	0,65	0,023
(CuInSe ₂) _{0,995} -(MnSe) _{0,005}	0,72	0,024
(CuInSe ₂) _{0,95} (MnSe) _{0,05}	0,74	0,031
(CuInSe ₂) _{0,90} (MnSe) _{0,10}	0,76	0,036
(CuInSe ₂) _{0,82} (MnSe) _{0,18}	0,80	0,043

Как видно из таблицы, при увеличении концентрации MnSe в твердом растворе увеличивается и ширина запрещенной зоны. Это может быть связано с квазистабильностью 3d-зоны марганца и более высокой энергией химической связи Mn-Se.

Таким образом, введением в состав твердых растворов селенида марганца усложняется зонная структура сплавов и при определенных концентрациях перекрываются 3d-волновые функции марганца и направленное движение 3d-электронов в 3d-зоне дает дополнительный вклад в проводимости.

Литература

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики,. Перевод с англ. Фонаш С., и др./ Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина -М.: Мир, 1988. 307с.
2. Боднарь И.В. Выращивание и коэффициенты теплового расширения кристаллов (CuInSe₂)_{1-x}(2MnSe)_x. // Ж. Неорган.матер, 2009, т.45, № 4, с. 399-403
3. Янушкевич К.И., Викторов И.А., Боднарь И.В. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость CuInSe₂)_{1-x}(2MnSe)_x. // Ж. Физика твердого тела, 2009, т.51, № 1, с.104-108
4. Bodnar I.V.Optical properties of (CuInSe₂)_{1-x}(2MnSe)_x alloys. // Semiconductors, 2010, v.44, № 5, p.581-584
5. Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость MnSe в α- CuInSe₂. // Ж.Неорган.матер., 2008, т.44, № 11, с.1307-1309 ISSN 0020-1685
6. Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы CuInSe₂—FeSe. // Вестник БГУ, Серия естественных наук, 2005, № 1, с.20-25
7. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Характер взаимодействия CuInSe₂ с моноселенидом кобальта. // Вестник Бакинского Университета, Серия естеств. наук, 2007, № 1, с. 37-41
8. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы CuInSe₂ — FeIn₂Se₄. // Научные труды Азерб. Техн. Ун-та, Сер. Фунд. Наук, 2007, № 4, cild VI(24), с.71-72
9. Глазов В.М., Охотин А.С., Боровиков Р.П. и др. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. / М . : Металлургия, 1969, 172 с.
10. Мальсагов А.У. Исследование электрофизических свойств соединений CuGaSe₂, CuInSe₂, CuAsSe₂ в твердом и жидком состояниях. // Ж. Физика и техника полупроводников, 2000, т.4, в.8, № 8 с. 689-691