
Электрофизические свойства новых фаз переменного состава системы CuInSe_2 - 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 20-900К. 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

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.

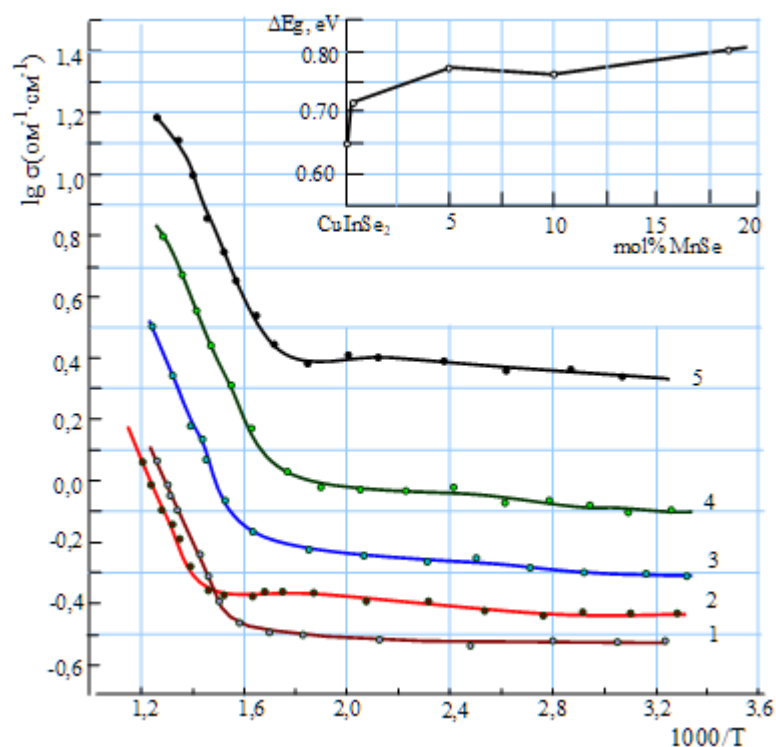


Рис.1.а) Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$: 1- CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3- $x = 0,05$; 4- $x = 0,10$; 5- $x = 0,18$; б) Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов от состава

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.

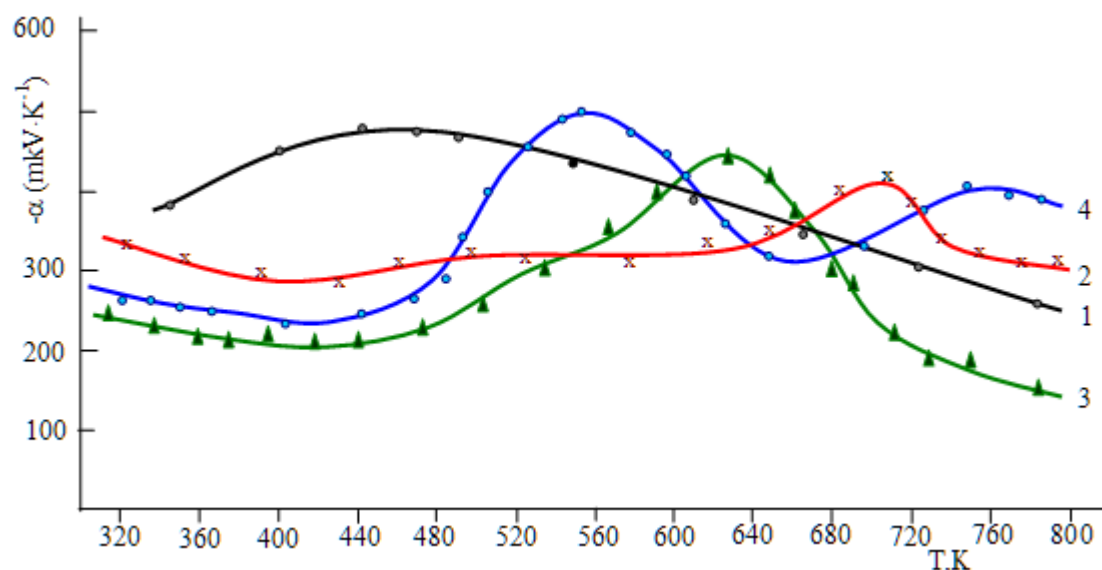


Рис.2. Температурная зависимость термо э.д.с. твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$: 1 — CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3 — $x = 0,05$; 4 — $x = 0,18$.

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
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