

УДК 546.812: 662.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$

¹Алиев И.И., ²Мургузова М.С., ²Таиров Б.А., ³Исмаилов Ш.С.¹Институт Катализа и Неорганической химии имени М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
e-mail: aliyevimir@rambler.ru;²Институт Физики НАН Азербайджана;³Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Методами физико-химического анализа дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучен характер взаимодействия в системе $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$. Исследовано, что твердые растворы на основе SnSe при комнатной температуре доходят до 3 мол. % GdSe. Расчет параметров элементарных решеток для образцов 0,5; 1, 1,5 и 2 мол. % GdSe показал, что при введении GdSe в SnSe происходит замещение атомов олова на гадолиний, и параметры элементарной решетки возрастают, т.е. полученные твердые растворы обладают слабодеформированной орторомбической структурой. Изучено влияние селенида гадолиния на электрофизические и тепловые свойства твердых растворов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$. Установлено, что в зависимости от содержания GdSe происходит инверсия с изменением знака проводимости р-типа на п.

Ключевые слова: ликвидус, солидус, эвтектика, конгруэнтное, твердые растворы

PHYSICO-CHEMICAL AND PHYSICAL INVESTIGATIONS OF THE $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ SOLID SOLUTIONS

¹Aliev I.I., ²Murguzova M.S., ²Tairov B.A., ³Ismailov Sh.S.¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagieva of National Academy
of Sciences of Azerbaijan, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;²Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan;³Institute of Radiation Problems National Academy of Sciences of Azerbaijan

Interaction in the system $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ were studied by the methods of physicochemical analysis, differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction technique (XRD), microstructure (MSA) analysis and measurement of micro-hardness and density. It is found that the solid solutions based on SnSe at room temperature reach up to 3 mol. % GdSe. Calculation of the parameters of elementary lattices for samples 0.5; 1, 1.5, and 2 mol % of GdSe showed that when GdSe is introduced into SnSe, the tin atoms are replaced by gadolinium, and the parameters of the elementary lattice increase, i.e. the obtained solid solutions have a weakly deformed orthorhombic structure. The effect of gadolinium selenide on the electrical and thermal properties of solid solutions $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ was studied. It is found that depending on the content GdSe inversion occurs with changing sign p-conductivity type n.

Keywords: liquidus, solidus, eutectic, congruently, solid solutions

Известно, что полупроводниковые твердые растворы на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ подробно исследованы и нашли применение при создании различных преобразователей энергии [4, 6, 7]. В последнее десятилетие интенсивно изучаются твердые растворы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с участием редкоземельных металлов (РЗМ) [2, 5, 8]. Интерес к этим материалам в основном вызван тем, что, с одной стороны, SnSe является термоэлектрическим материалом с вакансиями в подрешетках, взаимодействие которых приводит к образованию антиструктурных дефектов. С другой стороны, гадолиний, являющийся РЗМ, имеет своеобразную электронную структуру и сильно влияет на физические параметры.

С этой точки зрения, физико-химическое исследование твердых растворов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ имеет научное и практическое значение.

Целью настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия в системе $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$, а также определение областей твердых растворов. Изучение некоторых физических свойств в зависимости от состава.

Соединение SnSe плавится конгруэнтно при 880 °С [3] и кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 4,153$; $b = 4,440$; $c = 11,498$ Å; $Z = 4$, пр. гр. $D_{2h}^{16} - Pcmn$, $\rho = 6,18$ г/см³ [1,10].

Материалы и методы исследования

При синтезе сплавов системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ использовали исходные материалы: олово металлическое марки Sn-000, гадолиний 99,998 и Se марки В-4. Тройные сплавы синтезировали непосредственным сплавлением компонентов SnSe и GdSe_x ампульным методом в интервале температур 900–1150 °С с последующим медленным охлаждением при режиме

выключенной печи. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена. Гомогенизирующий отжиг полученных однофазных образцов проводился в среде спектрально чистого аргона при 600 °C в течение 150 ч.

Исследование сплавов твердых растворов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ проводили методами физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА), а также определением плотности и измерением микротвердости.

ДТА образцов осуществляли на низкочастотном терморегистраторе «Termoskan -2» со скоростью нагревания 9 град/мин. Дифрактограммы снимали на установке D2 PHASER (Cu K_α -излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости для каждой фазы от нагрузки. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Для травления шлифов сплавов, использовали раствор состава 10 мл HNO_3 конц. + $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ – время травления составляло 20–25 сек. Плотность определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол. Термо-э.д.с. и теплопроводность были измерены стационарным методом [9]. Коэффициент Холла измерялся при постоянном токе и в постоянном магнитном поле. При анализе данных по коэффициенту Холла и расчету концентрации учитывались смешанный характер проводимости и Холл-фактор. Погрешность измерения термо-э.д.с. и теплопроводности составляла менее 4%, а коэффициента Холла ~ 2,7%.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез сплавов системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ проводился в интервале температур 900–1000 °C. Сплавы системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ получают в компактном виде серебристо-серого цвета. Сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) и щелочи разлагают их.

Синтезированные сплавы системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ исследованы методами физико-химического анализа. Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения – обратимые. На термограммах сплавов системы обнаружены по два эндотермических эффекта, соответствующих ликвидусу и солидусу системы. Микроструктуры сплавов системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ изучали после отжига. Установлено, что растворимость компонентов в твердом состоянии на основе SnSe составляет 3 мол. % GdSe.

Для сплавов твердых растворов, содержащих 0,5; 1, 1,5 и 2 мол. % GdSe, изучены электрофизические и тепловые свойства в зависимости от содержания GdSe. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, значения коэффициента термо-э.д.с. (α) и коэффициента Холла (R_x) с ростом содержания GdSe возрастают и при 0,5 мол. % GdSe термо-э.д.с. и коэффициент Холла меняют знак от р-типа проводимости на п, при 0,8 мол. % GdSe значения α и R_x по абсолютной величине проходят через максимум ($\alpha \sim -475$ мкВ/К и $R_x = 182$ см³/Кл), который соответствует значению концентрации носителей $p \cdot 10^{16}$ см⁻³, что на два порядка меньше, концентрации дырок в исходном SnSe ($p = 6,4 \cdot 10^{18}$ см⁻³). Такое уменьшение концентрации носителей тока в исследуемых образцах дает нам основание предполагать, что при переходе от SnSe к твердым растворам $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ происходит частичная компенсация носителей заряда.

На рис. 2 представлены зависимости теплопроводности χ и подвижности μ носителей тока от содержания GdSe в исследуемых образцах при $T = 300$ К. Как видно из рис. 2, значения, χ и μ с увеличением содержания GdSe до $x < 0,5$ плавно уменьшаются; далее с увеличением содержания GdSe наблюдается заметное увеличение теплопроводности и подвижности. Отметим, что в области инверсии знака R_x на температурной зависимости $\mu(T)$ наблюдается резкий минимум.

Расчет параметров элементарных решеток для образцов 0,5; 1, 1,5 и 2 мол. % GdSe показал, что при введении GdSe в SnSe происходит замещение атомов олова на гадолиний и параметры элементарной решетки возрастают, т.е. полученные твердые растворы обладают слабодеформированной орторомбической структурой, причем образование твердого раствора $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ происходит при гетеровалентном замещении и компенсации валентности. Отметим, что изменение теплопроводности в кристаллической решетке осуществляется в результате изменения зарядового состояния, т.е. под действием сильной поляризации ионами Gd^{3+} в структуре SnSe, Sn^{2+} (0,74 Å а в GdSe, Gd^{3+} 1,07 Å). При этом замещение носит групповой характер, т.е. два иона Gd^{+3} замещают ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} [4].

Из рис. 2 видно, что теплопроводность образцов с ростом содержания GdSe заметно уменьшается $\chi = 18,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К (в чистом SnSe) до $\chi = 6,9 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К (при $x = 1,0$) а затем возрастает до $15,9 \cdot 10^{-3}$ при $x = 1,0$. Такое изменение теплопроводности свидетельствует о том, что с одной стороны, при замещении атомов олова атомами гадолиния происходит частичная рекомбинация носителей заряда и одновременно появляются дополнительные рассеивающие центры.

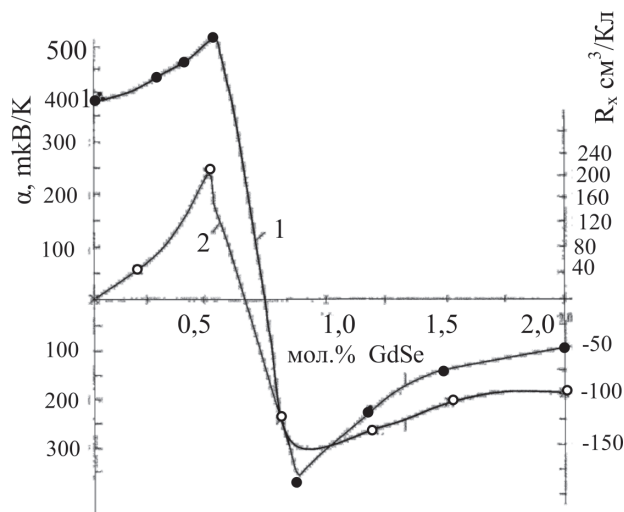


Рис. 1. Значения коэффициента термо-э.д.с. α (1) и коэффициента Холла R_H (2) сплавов твердых растворов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ с ростом содержания GdSe (300 К)

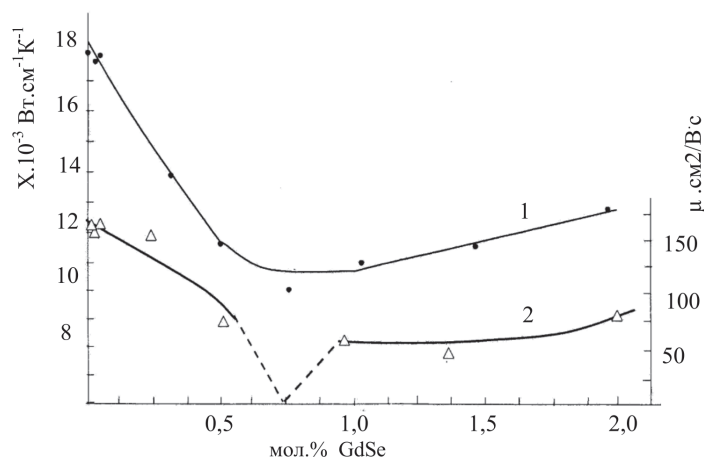


Рис. 2. Значения теплопроводности χ (1) и подвижности μ (2) носителей тока сплавов твердых растворов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{GdSe})_x$ с ростом содержания GdSe

При малых содержаниях 0,25 мол. % GdSe происходят интенсивные рассеяния носителей заряда от фононов, что приводит к уменьшению общей теплопроводности и проводимости носителей. С увеличением содержания GdSe теплопроводность уменьшается и частично возрастает подвижность носителей заряда. Выявлено, что исследованные образцы являются частично компенсированными полупроводниками со смешанным типом проводимости.

Список литературы

1. Boudjouk P., Seidler D., Grier D. et al. Crystal Data SnSe // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – P. 1189–1193.
2. Гусейнов Д.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С. Особенности самокомпенсации в твердых растворах $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ // ФТП. – 2013. – т. 47. № 3. – С. 298–301.
3. Гасков А.М., Зломанов В.П., Сапожников Ю.А. и др. Изучение диаграмм состояния системы «олово–селен» // Вестн. МГУ Сер. 2, Химия. – 1968. – № 3. – С. 48–52.

4. Гуршумов А.П. Физико-химическая и физическая природа полупроводниковых материалов на основе моноселенида олова. Азерб. РП СНИО СССР. – Баку, 1991. – 182 с.

5. Гусейнов Д.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С. Теплопроводность твердых растворов $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ // Неорганические материалы. – 2008. – т. 44. № 4. – С. 1–3.

6. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. – 2010. – т. 180. № 8. – С. 821–837.

7. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. – М.: Наука, 1967. – 258 с.

8. Мургузова М.С., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С., Гусейнов Дж.И., Таиров Б.А. Рентгенографическое исследование и изучение зависимости от состава физических параметров систем $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{Gd}_2\text{Se}_3)_x$ ($0,0 < x < 2,0$) твердых растворов // Физика Азербайджан. – 2006. – т. 12. – С. 6–8.

9. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974. – 167 с.

10. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 339 с.