

Перенос заряда и термо-ЭДС в соединении TlGdS₂

© С.Н. Мустафаева,¹ С.М. Асадов²

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Az1143 Баку, Азербайджан

² Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Az1143 Баку, Азербайджан
e-mail: solmust@gmail.com, mirasadov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 26 января 2016 г. В окончательной редакции 25 ноября 2016 г.)

В образцах соединения TlGdS₂ впервые изучены температурные зависимости проводимости на постоянном токе и коэффициента термо-ЭДС в области температур 77–373 К. Установлены *p*-тип проводимости и наличие прыжкового механизма переноса заряда по запрещенной зоне TlGdS₂ при низких температурах (114–250 К). Определены основные параметры локализованных энергетических состояний в запрещенной зоне TlGdS₂.

DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44679.1744

Введение

В полупроводниковых материалах, которые содержат комбинацию *p*- и *f*-элементов (Ln — лантаноиды), проявляются различные фазовые превращения, магнитные свойства, а также имеют место обменные взаимодействия Ln³⁺-ионов и металлов, валентные электроны которых с наивысшей энергией занимают *p*-орбиталь. Несмотря на определенные достижения в области исследования тройных (и более сложных) халькогенидов с участием *p*-элементов III группы (Ga, In, Tl) Периодической системы Д.И. Менделеева и халькогенидов лантаноидов, их физические свойства изучены недостаточно [1–5]. Литературные сведения об электрических свойствах этих халькогенидных фаз, в частности, TlGdX₂ (где, X = S, Se, Te) скудны. Из измерений намагниченности и магнитной восприимчивости определен эффективный магнитный момент TlGdS₂: $\mu_{\text{эф}} = 7.85\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) [6]. Электрофизические свойства соединения TlGdS₂ исследованы значительно меньше, тогда как изучение особенностей переноса заряда в магнитных полупроводниках имеет самостоятельное и техническое значения.

В настоящей работе поставлены цели исследовать температурный ход проводимости, установить механизм проводимости и изучить термоэлектрические свойства соединения TlGdS₂.

Методика эксперимента

Соединение TlGdS₂ было синтезировано из исходных чистых элементов Tl-000, Gd (Strem, 99.9%) и S (ос.ч.-19-5) способом „прямого синтеза“. Стехиометрическое количество Tl, Gd и S загружали в графитовый тигель таким образом, чтобы металлические элементы Tl и Gd находились с одной стороны, а с другой — сера. Затем тигель с компонентами помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали до 10⁻³ Па и запаивали.

Заполненную Tl и Gd часть ампулы погружали в нагретую до 650 К электропечь, а часть ампулы с содержанием серы находилась вне печи. По мере взаимодействия Tl и Gd с парами серы в течение 3–4 h количество серы уменьшалось в конце ампулы. Затем температуру горячей зоны печи постепенно увеличивали сначала до 973 К, а затем до 1350 К и полностью погружали ампулу в печь. Ампулу выдерживали при этой температуре в течение 3 h. В таких условиях вся исходная сера вступает в реакцию с образованием соединения TlGdS₂. Затем печь с ампулой медленно охлаждали до 450 К, проводили отжиг в течение 50 h; после этого печь охлаждали до комнатной температуры.

По данным рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-3 в CuK_α-излучение) полученные образцы TlGdS₂ были однородны и не содержали каких-либо внедрений второй фазы, в частности, гадолиния. Параметры кристаллической решетки TlGdS₂ ($a = 0.4052$ nm,

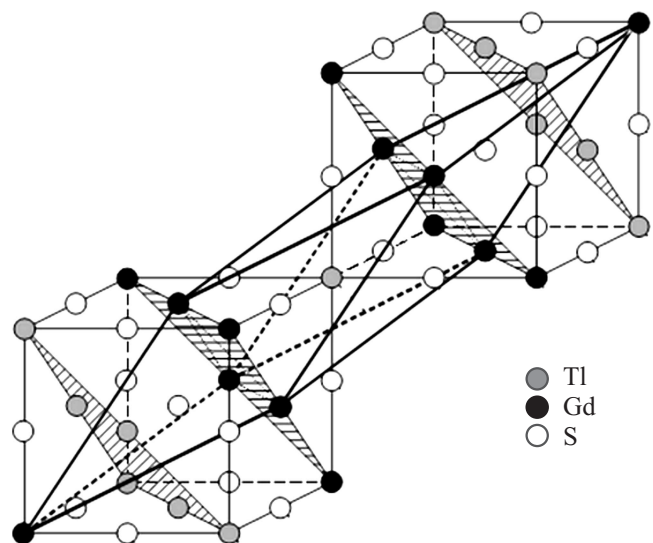


Рис. 1. Структура кристалла TlGdS₂.

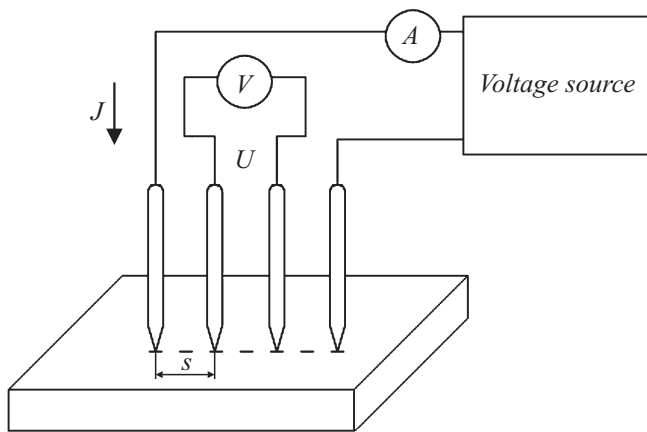


Рис. 2. Электрическая схема измерения удельного сопротивления TiGdS_2 четырехзондовым методом.

$c = 2.2404 \text{ nm}$) с ромбоэдрической структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $D_{3d}^5\text{-}R\bar{3}m$) (рис. 1) совпадали с данными [6].

Для измерения электросопротивления полученным образцам TiGdS_2 придавали форму параллелепипеда размерами $5.8 \times 3.77 \times 1.68 \text{ mm}$. Измерения удельного сопротивления образцов TiGdS_2 осуществлены четырехзондовым методом [7]. Схема измерения представлена на рис. 2. На плоской поверхности образца вдоль прямой линии были размещены четыре металлических зонда на одинаковом расстоянии (s) друг от друга. Через внешние зонды пропускался электрический ток J , а на внутренних зондах измерялась разность потенциалов U . Измеренные значения J и U позволили определить удельное сопротивление образца по формуле [7]

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{J}. \quad (1)$$

Термо-ЭДС в образцах измерена дифференциальным методом [8]. Перепад температур ΔT между двумя точками на образце измерялся с помощью двух термопар, а сигнал термо-ЭДС ΔV измерялся по одноименным ветвям термопар. Для измерения термо-ЭДС использованы термопары медь-константан, а в качестве электрода сравнения использована медь. Термо-ЭДС определяли по формуле

$$\alpha = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + \alpha_i, \quad (2)$$

где α_i — абсолютная термо-ЭДС электрода сравнения.

Электрическая проводимость (σ) и термо-ЭДС (α) полученных образцов измерены с точностью до 3–5% в температурном диапазоне 77–373 К.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим полученные нами результаты изучения процессов переноса заряда в TiGdS_2 в постоянном электрическом поле из омического участка вольтамперной

характеристики. На рис. 3 показана типичная температурная зависимость проводимости для образцов TiGdS_2 .

Высокотемпературная ветвь приведенной зависимости носила экспоненциальный характер и имела наклон $E_t = 0.2 \text{ eV}$ в области температур 250–373 К. После экспоненциального спада проводимость в координатах Аррениуса характеризовалась монотонно убывающей энергией активации с уменьшением температуры вплоть до $T = 170 \text{ K}$. Этот факт свидетельствует в пользу того, что при температурах из интервала 170–250 К перенос заряда в образцах TiGdS_2 осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий (ΔE) вблизи уровня Ферми. Такого типа проводимость обычно наблюдается в аморфных, поликристаллических и сильно легированных и компенсированных полупроводниках и описывается формулой [9]

$$\sigma \sim \exp \left[-(T_0/T)^{1/4} \right], \quad (3)$$

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, N_F — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, a — радиус локализации.

Экспериментальные результаты по электропроводности для образца TiGdS_2 при $T = 170\text{--}250 \text{ K}$, перестроенные в координатах Мотта ($\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$), приведены на рис. 4. В указанных координатах экспериментальные точки спрямлялись. Спрявление температурной зависимости проводимости в координатах $\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$ подтверждает наличие моттовской проводимости в образцах TiGdS_2 .

Наклон полученной зависимости составлял $T_0 = 5.5 \cdot 10^6 \text{ K}$. По формуле (4) оценили плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $N_F =$

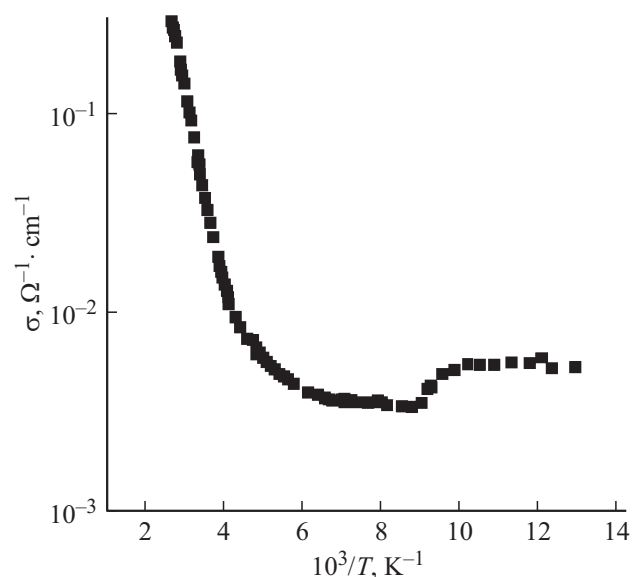


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости образца TiGdS_2 на постоянном токе в координатах Аррениуса.

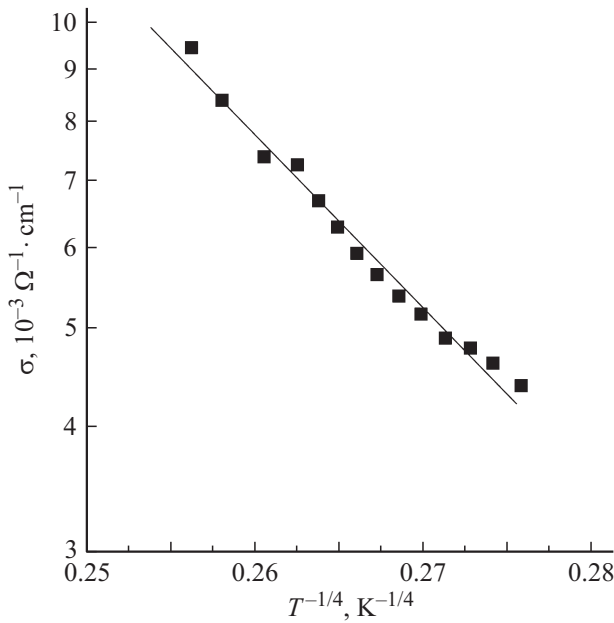


Рис. 4. Низкотемпературная ветвь зависимости проводимости образца $TiGdS_2$, перестроенная в координатах Мотта.

$= 1.25 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. При этом для радиуса локализации взято значение $a = 3.0 \text{ nm}$ [4] (по аналогии с $TiErTe_2$). Полученное для N_F достаточное высокое значение свидетельствует о том, что исследуемые образцы $TiGdS_2$ по своей энергетической структуре близки к аморфным полупроводникам. Как известно, для аморфного состояния характерно наличие сильно деформированных и даже разорванных химических связей, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Существованием таких дефектов и объясняется, в частности, высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вносила свой вклад в увеличение степени разупорядочения, приводящей, в свою очередь, к значительной концентрации локализованных в запрещенной зоне состояний, и поликристалличность полученных образцов $TiGdS_2$. Наличие дефектных центров высокой концентрации обуславливает заметную проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне даже и при сравнительно высоких температурах.

По формуле

$$R = \frac{3}{8} \alpha (T_0/T)^{1/4} \quad (5)$$

определили расстояния прыжков в образце $TiGdS_2$ при различных температурах. Так, при $T = 170 \text{ K}$ $R = 15.1 \text{ nm}$, а при $T = 250 \text{ K}$ $R = 13.7 \text{ nm}$. Среднее расстояние прыжков в указанном интервале температур составляло $R_{av} = 14.4 \text{ nm}$, а отношение R_{av}/a было равно 4.8, т.е. среднее расстояние прыжков существенно превышало среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

По формуле [9]

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (6)$$

оценили энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми: $\Delta E = 128 \text{ meV}$. Именно в этой энергетической полосе ΔE в запрещенной зоне $TiGdS_2$ происходит прыжковый перенос заряда. При этом энергия активации прыжков в $TiGdS_2$, определенная по формуле [10]

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_F \alpha^3]^{1/4}}, \quad (7)$$

в интервале температур 170–250 К в среднем составляла $\Delta W_{av} = 114 \text{ meV}$, т.е. была несколько меньше, чем ΔE .

Нами оценена также концентрация локализованных состояний, ответственных за перенос заряда в $TiGdS_2$ на постоянном токе: $N_t = N_F \cdot \Delta E = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

В рассмотренной выше области температур 170–250 К при прыжках носителей заряда с одного локализованного центра на другой поглощаются фононы. Наличие энергии активации, монотонно уменьшающейся с понижением температуры, связано с разбросом локализованных уровней по энергиям. С понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры, что и является причиной убывания энергии активации прыжков по мере уменьшения температуры. Постепенно энергия активации прыжков сходит на нет, т.е. проводимость перестает зависеть от температуры. Согласно [10], в таком случае прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов.

Из наших экспериментальных результатов следует, что безактивационная прыжковая проводимость в $TiGdS_2$ имеет место при температурах $T < 170 \text{ K}$ вплоть

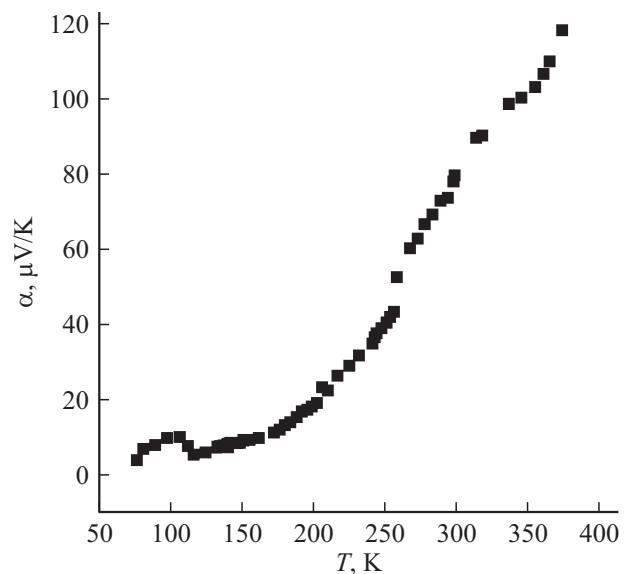


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС в $TiGdS_2$.

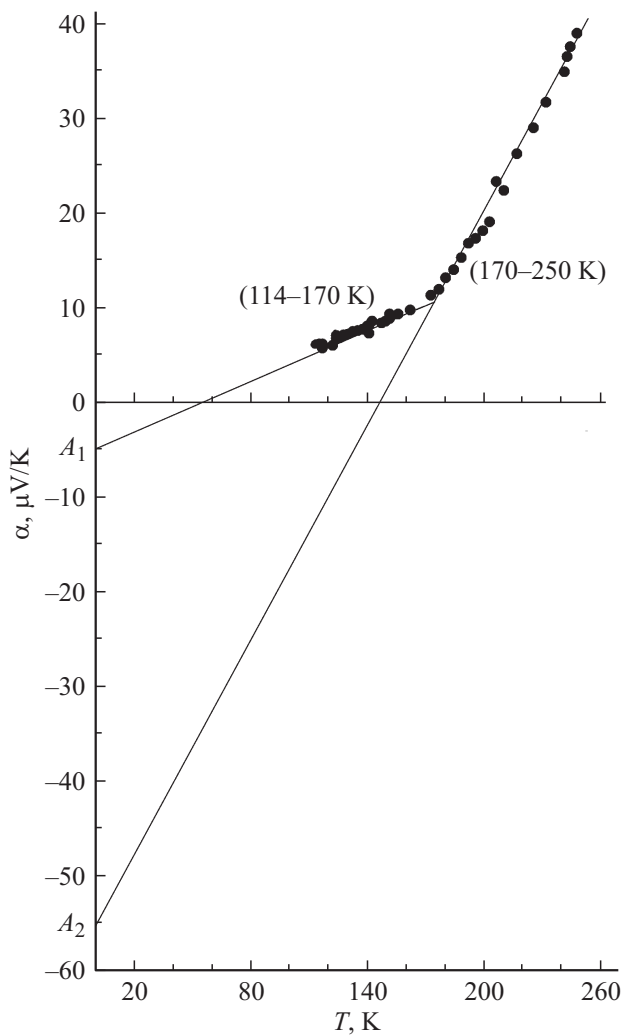


Рис. 6. Температурная зависимость термо-ЭДС в TiGdS_2 в области безактивационной и активационной прыжковой проводимости.

до 114 К. При более низких температурах ($T < 110$ К) на зависимости $\lg \sigma(1/T)$ наблюдалось увеличение проводимости. Небольшая аномалия при этих же температурах наблюдалась также на температурной зависимости термо-ЭДС в TiGdS_2 (рис. 5).

Эту аномалию на рис. 5, по-видимому, можно связать с тем, что в кристаллах со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ могут быть фазовые переходы [11]. В частности, результаты исследования магнитных свойств и теплоемкости TiGdS_2 [12] показали, что в них ниже 75 К расположен фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик.

Из рис. 5 следует, что во всей изученной области температур 77–373 К знак термо-ЭДС положителен, что свидетельствует о том, что TiGdS_2 имеет p -тип проводимости. По мере увеличения температуры величина термо-ЭДС возросла. Максимальное значение термо-ЭДС в TiGdS_2 составляло $\alpha = 118.2 \mu\text{V/K}$ при $T = 373$ К.

Теперь проанализируем температурную зависимость термо-ЭДС в TiGdS_2 в области прыжковой проводимости. Согласно [9] формула для термо-ЭДС халькогенидных полупроводников в перескоковой области имеет вид

$$\alpha(T) = A + BT, \quad (8)$$

где B — температурный коэффициент термо-ЭДС.

На рис. 6 приведена температурная зависимость α в области низких температур (114–250 К), при которых в TiGdS_2 отмечена прыжковая проводимость. Видно, что полученная нами зависимость $\alpha(T)$ линейно зависит от температуры в соответствии с уравнением (8). При этом кривая $\alpha(T)$ характеризовалась двумя наклонами B_1 и B_2 . В области температур 114–170 К, где наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость, тангенс угла наклона зависимости $\alpha(T)$ составлял $B_1 = 0.1 \mu\text{V/K}^2$. Термо-ЭДС отсечки (A_1) при $T = 0$ составляла $-5 \mu\text{V/K}$. То есть в указанной области температур (114–170 К) термо-ЭДС в TiGdS_2 аппроксимируется следующей формулой:

$$\alpha_1(T) = (0.1T - 5) \mu\text{V/K}. \quad (9)$$

В температурной области 170–250 К, когда имело место монотонное изменение энергии активации проводимости с изменением температуры, температурный коэффициент термо-ЭДС был в 4 раза выше:

$$B_2 = \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.4 \mu\text{V/K}^2, \quad (10)$$

а термо-ЭДС отсечки A_2 составляла $-56 \mu\text{V/K}$. То есть, при $T = 170$ –250 К термо-ЭДС в TiGdS_2 подчинялась закономерности

$$\alpha_2(T) = (0.4T - 56) \mu\text{V/K}. \quad (11)$$

Поскольку термо-ЭДС в основном определяется плотностью состояний, в перескоковой области ее знак положителен. Таким образом, при низких температурах, когда преобладает прыжковая проводимость, термо-ЭДС в TiGdS_2 положительна и пропорциональна температуре.

Заключение

Полученные нами экспериментальные результаты по изучению процессов переноса зарядов в образцах TiGdS_2 в широкой области температур ($T = 77$ –373 К) позволяют утверждать, что в TiGdS_2 в области температур 250–373 К наблюдается примесная проводимость с энергией активации 0.2 eV, а при низких температурах (170–250 К) имеет место прыжковая проводимость с монотонно уменьшающейся с температурой энергией активации, переходящая в безактивационную прыжковую проводимость при $T < 170$ К. Для TiGdS_2 оценены плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми ($N_F = 1.25 \cdot 10^{18} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) и их энергетический разброс ($\Delta E = 128 \text{meV}$), энергия активации ($\Delta W = 114 \text{meV}$) и среднее расстояние прыжков

($R = 14.4 \text{ nm}$). Установлено, что в условиях прыжковой проводимости знак термо-ЭДС в $TlGdS_2$ был положительным, а температурная зависимость $\alpha(T)$ была линейна $\alpha \sim T$.

Авторы благодарят Джаббарова А.И. за электрические измерения.

Список литературы

- [1] *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2346–2350.
- [2] *Mustafaeva S.N., Kerimova E.M., Gasanov A.I.* // Acta Physica Polonica A. 2015. Vol. 128. N 4. P. 697–699.
- [3] *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
- [4] *Mustafaeva S.N., Pashaev A.M., Kerimova E.M.* // Azerb. J. Phys. 2013. Vol. 19. N 2. P. 43–45.
- [5] *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 144–147.
- [6] *Duczmal M., Pawlak L., Pokrzywnicki S.* // Acta Physica Polonica A. 2000. Vol. 97. N 5. P. 839–842.
- [7] *Павлов Л.П.* Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987. 239 с.
- [8] *Бурков А.Т., Федотов А.Н., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т.* // Науч.-техн. вестн. информ. техн., механики и оптики. 2015. Т. 15. № 2. С. 173–175.
- [9] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [10] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 351 с.
- [11] *Безносиков Б.В., Александров К.С.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 108–113.
- [12] *Садыхов Р.З., Наджафзаде М.Д., Керимова Э.М., Алджанов М.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 2. С. 305–306.