

Электрические и термоэлектрические свойства p -Ag₂Te

© Ф.Ф. Алиев[¶], Э.М. Керимова, С.А. Алиев

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 26 ноября 1999 г. Принята к печати 25 января 2002 г.)

Исследованы температурные зависимости коэффициента Холла R , электропроводности σ и термоэдс α_0 в интервале температур 4–300 К. Наблюдаемые особенности на температурных зависимостях $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ интерпретированы в рамках модели с двумя типами носителей тока.

Исследованию электрических и термоэлектрических свойств теллурида серебра посвящено много работ [1–8]. Авторы показали, что закон дисперсии электронов в n -Ag₂Te подчиняется кейновской модели [1,2]. В интервале 4–300 К основными механизмами рассеяния носителей тока являются рассеяния на ионизированных примесях и оптических фононах [1–4].

В отличие от n -Ag₂Te электрические и термоэлектрические свойства в p -Ag₂Te имеют особенности, которые не наблюдаются в n -Ag₂Te. Их анализ требует более точного знания свойств носителей заряда в p -Ag₂Te. Несмотря на ряд работ, посвященных этому вопросу в p -Ag₂Te [4–8], задачу нельзя считать решенной.

Данная работа посвящена исследованию температурных зависимостей коэффициента Холла $R(T)$, проводимости $\sigma(T)$ и термоэдс $\alpha_0(T)$ с целью установления ряда свойств носителей заряда в p -Ag₂Te.

Экспериментальные данные

Образцы p -Ag₂Te были получены по единой технологии [9] с избытком Te до ~ 1 ат% [10]. Однородность в твердом состоянии изучена диламетрическим методом [9]. Для измерения образцы изготавливались в виде параллелепипедов размерами $2 \times 3 \times 10$ мм. Полученные экспериментальные данные по температурным зависимостям кинетических коэффициентов $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ представлены на рис. 1.

Температурная зависимость коэффициента Холла $R(T)$ представлена кривой 1 на рис. 1. Видно, что $R(T)$ до $T \approx 45$ К не зависит от T , затем уменьшается с ростом температуры и при $T \approx 65$ К изменяет знак на отрицательный, достигая максимума по модулю $|R|$ при $T \approx 80$ К, затем $|R|(T)$ плавно уменьшается, и в интервале температур 200–300 К падение $|R|$ замедляется. Там же кривой 2 показана температурная зависимость проводимости σ . Из сравнения $\sigma(T)$ и $R(T)$ видно, что $\sigma(T)$ при $T \lesssim 45$ К повторяет ход $R(T)$, а при температуре $T \approx 65$ К, соответствующей температуре инверсии знака R , проходит через минимум, далее с ростом температуры увеличивается и при $T \approx 200$ К проходит через максимум. Кривой 3 на рис. 1 показана температурная зависимость термоэдс $\alpha_0(T)$, которая линейно растет до

$T \lesssim 45$ К, а затем изменяет знак. При $T \approx 80$ и 270 К проявляются максимумы зависимости $|\alpha_0(T)|$.

Обсуждение полученных данных

Температурные зависимости $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ в p -Ag₂Te обсуждались в работах [5–8]. Авторы [5] пытались объяснить наблюдаемое плато на зависимости $R(T)$ в области $T \approx 230$ –300 К. Из наклона $R(T)$ (при $T \gtrsim 80$ К) авторы оценили энергию активации 0.04 ± 0.01 эВ, предполагая, что в запрещенной зоне возникают локальные энергетические уровни. Наличие плато на $R(T)$ обусловливается истощением этих энергетических уровней [5]. Авторы [6] сделали вывод, что в области собственной проводимости в p -Ag₂Te концентрация носителей заряда подчиняется степенной зависимости $n_i \propto T^3$, соответствующей активации носителей заряда между зонами с сильно непараболитическим энергетическим спектром электронов и дырок. По мнению авторов [6], резкое замедление роста кон-

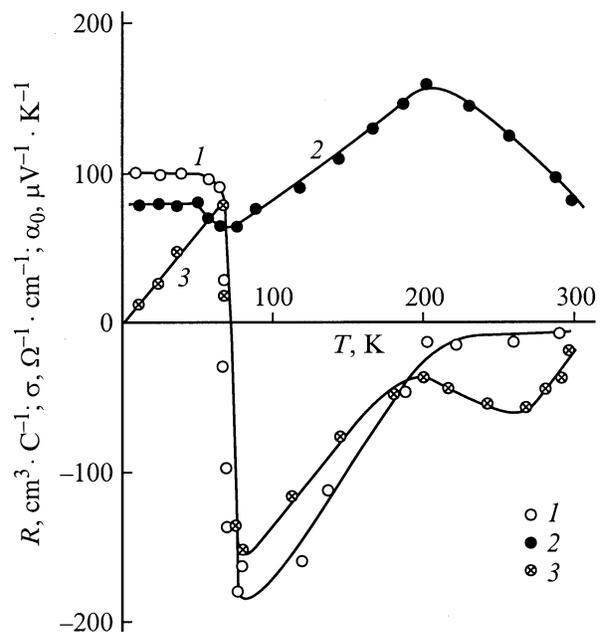


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла R (1) при $H = 12$ кЭ, электропроводности σ (2) и термоэдс α_0 (3). Сплошные линии — расчет.

[¶] E-mail: physic@physics.ab.az

центрации электронов (появление плато на $R(T)$) в интервале температур ~ 250 – 300 К объясняется наличием дополнительной валентной зоны с большой плотностью состояний.

Авторы [7] предположили, что наличие максимума проводимости и некоторые аномалии термоэдс в области $T \simeq 248$ – 283 К могут быть связаны с возможным фазовым переходом. Падение величины $|\alpha_0|$ при $T > 283$ К более характерно для примесной проводимости, а рост $|\alpha_0|$ с понижением температуры связан с изменением механизма рассеяния и фоновым увлечением носителей заряда. Авторы [8] показали, что в температурной области 140 – 200 К величина $\alpha_0(T)$ изменяется по закону $|\alpha_0| \propto T^3$, и в этом интервале температур происходит увлечение носителей заряда фононами.

Авторы [5–8], при отсутствии низкотемпературных исследований R , σ , α_0 и не учитывая температурной зависимости зонных параметров, сделали, на наш взгляд, необоснованные выводы. Для выяснения данного вопроса должен быть проведен комплексный анализ температурных зависимостей $\sigma(T)$, $R(T)$, $\alpha_0(T)$ с учетом закона дисперсии электронного спектра и механизмов рассеяния.

Такой анализ проведен следующим образом.

Экспериментальные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что при низких температурах дырочный газ вырожден при $T \lesssim 50$ К. Коэффициент Холла R и проводимость σ не зависят от температуры, а зависимость термоэдс от температуры $\alpha_0(T)$ — линейна. Действительно, известно, что термоэдс α_0 при любой степени вырождения газа носителей заряда, при стандартной зоне, определяется следующим образом [11]:

$$\alpha_0 = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{F_{r+2}(\mu^*)}{F_{r+1}(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (1)$$

где μ — уровень Ферми, $\mu^* = \mu/k_0T$, $F_r(\mu^*)$ — интеграл Ферми, определенный в [11]:

$$F_r = \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^r dx,$$

$x = \varepsilon/k_0T$, индекс r определяется $\tau(\varepsilon)$ — зависимостью времени релаксации импульса носителей заряда от энергии ε :

$$\tau(\varepsilon) = \tau_{0r}(T) \left(\frac{\varepsilon}{k_0T} \right)^{r-1/2}; \quad (2)$$

$r = r_{\text{ак}} = 0$ для рассеяния на акустических фононах, $r = r_i = 2$ для рассеяния на ионах примеси. Из формулы (1) при $\mu^* \gtrsim 10$ получаем $\alpha_0 \propto T$.

Используя значение эффективной массы дырок $m_p = 0.12m_0$ [3] и полагая, что концентрация доноров $N_d = 0$, из значения коэффициента Холла R при $T < 50$ К находим концентрацию акцепторов $N_a = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и температуру снятия вырождения дырочного газа $T_{\text{hd}} \approx 56$ К.

При $T \gtrsim 60$ К снимается вырождение дырок и начинается собственная проводимость, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные на рис. 1. Используя температурную зависимость ширины запрещенной зоны в Ag_2Te [12,13]

$$E_g(T) = (0.035 - 7 \cdot 10^{-5}T) \text{ эВ},$$

из уравнения нейтральности $N_a = p - n$ в области собственной проводимости можно сделать оценку и показать: собственная концентрация электронов n_i приблизительно при $T \gtrsim 200$ К возрастает настолько, что начинается вырождение электронного газа, что характерно для узкозонных полупроводников. Такая оценка подтверждается температурными зависимостями $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ при $T \gtrsim 200$ К.

В области собственной проводимости для двух типов носителей тока величины $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ в слабом магнитном поле H при $(U_p H)^2 \ll 1$, $(U_n H)^2 \ll 1$, где U_p , U_n — подвижности дырок и электронов, определяются по следующим формулам [14]:

$$R = \frac{1}{N_a e} \frac{(1-c)(1-b^2c)}{(1+bc)^2}, \quad (3)$$

$$\sigma = N_a e U_n \frac{1+bc}{b(1-c)}, \quad (4)$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{0p}\sigma_p - \alpha_{0n}\sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}, \quad (5)$$

где $N_a = p(1-c)$ — концентрация акцепторов, $b = U_n/U_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок; $c = n/p$ — отношение концентраций электронов n и дырок p ; σ_p , σ_n , α_{0p} и α_{0n} — электропроводности и термоэдс дырок и электронов соответственно.

Перейдем к определению отношения подвижностей $b(T)$. При инверсии знака коэффициента Холла R отношение подвижностей составляет $b = 1/c^2$, а при минимуме $|R(T)| = |R_{\text{min}}|$ ($T \approx 80$ К), $b = 1/c$ [14],

$$|R_{\text{min}}| = \frac{(1-b)^2}{4beN_a}.$$

Выше $T \approx 80$ К величина b подбиралась так, чтобы вычисленные значения R совпадали с экспериментальными данными (см. рис. 1, кривая 1 и рис. 2). Зависимость $c(T)$ рассчитывалась по соотношению

$$c = \frac{n_i}{N_a + p_i}.$$

Если известны $b(T)$ и $c(T)$, то с помощью соотношений (3)–(5) и по данным $\sigma(T)$ (рис. 1, кривая 2) можно определить зависимости $U_n(T)$ и $U_p(T) = U_n(T)/b(T)$ (рис. 3).

Расчетные температурные зависимости подвижности электронов при $T > 50$ К, когда электронный вклад в кинетические коэффициенты начинает становиться заметным на фоне дырочной проводимости (рис. 1),

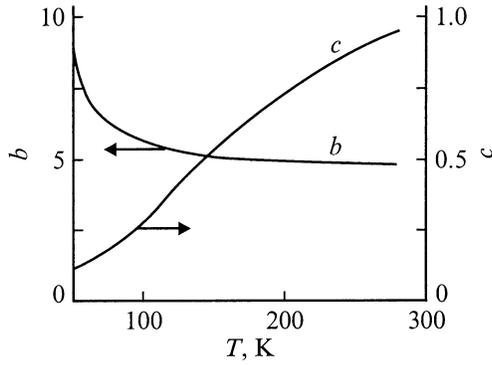


Рис. 2. Температурные зависимости отношения подвижностей электронов и дырок $b = U_n/U_p$ и отношения концентрации электронов и дырок $c = n_i/(N_a + p_i)$.

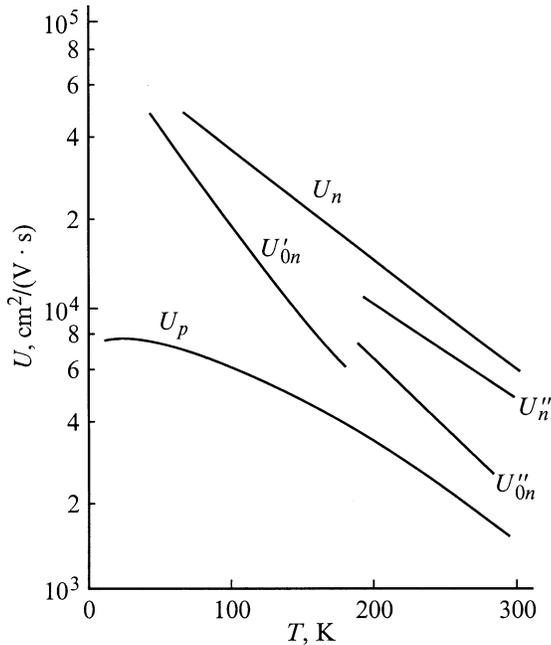


Рис. 3. Температурные зависимости подвижностей электронов U_n и дырок U_p , определенные по экспериментальным данным с помощью формул (3)–(5). Расчетные зависимости для подвижности электронов: U'_{0n} — для невырожденного электронного газа (ЭГ), U''_{0n} — для вырожденного ЭГ и параболической зоны, U''_n — для вырожденного ЭГ и непараболической зоны (10)–(12).

определялись для случаев: невырожденного электронного газа (при $T < 200$ К) и при его вырождении — как для стандартной (параболической) зоны проводимости, так и непараболической (при $T > 200$ К). Температурная зависимость подвижности имеет вид

$$U(T) = \frac{e \langle \tau_{\text{eff}}(T, \varepsilon) \rangle}{m^*}, \quad (6)$$

где τ_{eff} — время релаксации импульса, m^* — эффективная масса носителей тока, угловыми скобками обозначено усреднение по энергии электронов.

При существовании двух механизмов рассеяния с параметрами r_i и $r_{\text{ак}}$, эффективное транспортное время релаксаций рассчитывается при использовании представления $\tau(\varepsilon)$ в виде (2) [11]:

$$\tau_{\text{eff}}(T, \varepsilon) = \frac{\tau_{0i}(T)\tau_{0\text{ак}}(T) \left(\frac{\varepsilon}{k_0T} \right)^{r_{\text{ак}}-1/2}}{\tau_{0i}(T) + \tau_{0\text{ак}}(T) \left(\frac{\varepsilon}{k_0T} \right)^{r_{\text{ак}}-r_i}}. \quad (7)$$

При определении $\tau_{0i}(T)$ для рассеяния на ионизованных примесных атомах применима формула

$$\tau_{0i}(T) = \frac{\chi^2(2m_n)^{1/2}(k_0T)^{3/2}}{\pi e^4 N_i F}, \quad (8)$$

где $m_n = 0.025m_0$ [1], $\chi = 16$ — диэлектрическая постоянная кристалла, N_i — концентрация ионов примеси;

$$F = \ln(1 + \xi) - \frac{\xi}{1 + \xi}; \quad \xi = 4k^2 r_s^2,$$

где r_s — радиус экранирования, который для невырожденных полупроводников определяется как

$$r_s = \left(\frac{\chi k_0 T}{4\pi e^2 n} \right)^{1/2},$$

n — концентрация электронов, k — импульс электрона с энергией $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_n$.

Формула для $\tau_{0\text{ак}}(T)$ — температурного коэффициента в (2) при рассеянии электронов на деформационном потенциале акустических колебаний решетки при стандартной зоне имеет вид

$$\tau_{0\text{ак}}(T) = \frac{9\pi}{2} \frac{\rho U_0^2 \hbar^4}{C^2 (2m_n k_0 T)^{3/2}}, \quad (9)$$

где ρ — плотность кристалла, C — константа и U_0 — скорость звука в кристалле. В работе [15] было найдено, что величина C связана с константой деформационного потенциала решетки E_d следующим образом: $E_d = \frac{2}{3}C$. Учитывая значения $\rho = 8.32 \text{ кг/см}^3$ [9], $U_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ [16] и приняв $E_d = 10 \text{ эВ}$, можно рассчитать $\tau_{0\text{ак}}(T)$.

Подставляя (8) и (9) в (7), определим $\tau_{\text{eff}}(T) = \langle \tau_{\text{eff}}(T, \varepsilon) \rangle$ при одновременном рассеянии электронов на ионизированных примесях и на акустических колебаниях решетки и с помощью соотношения (6) — температурную зависимость подвижности U'_{0n} для невырожденного электронного газа (рис. 3).

При учете

$$r_s = \left[\frac{\chi \hbar^2}{4m_n e^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

подобным образом можно рассчитать U''_{0n} (рис. 3) для случая вырожденного электронного газа.

Подвижность носителей тока при сильном вырождении и кейновском законе дисперсии при рассеянии на акустических фононах ($r_{\text{ак}} = 0$) и на ионах примеси ($r_{\text{i}} = 2$) выражается формулами [17]:

$$U_{\text{ак}}'' = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e\rho U_0^2 \hbar^3 n^{-1/3}}{E_d k_0 T (m^*)^2} \frac{1}{f_{\text{ак}}}, \quad (10)$$

$$U_{\text{i}}'' = \frac{3\pi^2 \hbar^3 \chi^2}{2em^*} \frac{1}{f_{\text{i}}}, \quad (11)$$

где f_k — факторы, учитывающие влияние непараболичности на вероятность рассеяния, которые вычисляются по следующим формулам [18]:

$$f_{\text{ак}}(P/P_0) = \frac{2.3}{12} - \frac{1}{20} \frac{P}{P_0} + \frac{10.3}{12} \left(\frac{P}{P_0}\right)^2,$$

$$f_{\text{i}}(P/P_0) = a - \frac{b'}{2} + \frac{1}{16}(b' + 3c') + \left[\frac{b'}{2} - \frac{1}{8}(b' + 3c')\right] \times \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{b' + 3c'}{16} \left(\frac{P}{P_0}\right)^2,$$

где

$$a = \ln\left(1 + \frac{1}{\xi'}\right) - \frac{1}{1 + \xi'}, \quad b' = 4 + \frac{4\xi'}{1 + \xi'} - 8\xi' \ln\left(1 + \frac{1}{\xi'}\right),$$

$$c' = 2 - 12\xi' + \frac{4\xi'^2}{1 + \xi'} + 12\xi'^2 \ln\left(1 + \frac{1}{\xi'}\right), \quad P = \left(\frac{m_0}{m^*} - 1\right),$$

$$P_0 = \left(\frac{m_0}{m_n} - 1\right), \quad \xi' = \frac{e^2 m^*}{\pi \hbar^2 \chi (3\pi n)^{1/3}} = \frac{1}{4k_{\text{F}}^2 r_{\text{F}}^2}.$$

Здесь m^* и m_n — эффективные массы электрона на уровне Ферми и на дне зоны проводимости [1,2], k_{F} — квазиимпульс на уровне Ферми. Результаты расчета температурной зависимости подвижности для вырожденного электронного газа с учетом (10) и (11)

$$U_n''(T) = \left(\frac{1}{U_{\text{ак}}''} + \frac{1}{U_{\text{i}}''}\right)^{-1} \quad (12)$$

представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что рассчитанные зависимости $U_{0n}'(T)$ при $T \lesssim 200$ К и $U_{0n}''(T)$, $U_n''(T)$ при $T \gtrsim 200$ К качественно согласуются с зависимостью $U_n(T)$, определенной по формулам (3)–(5) и экспериментальным данным. Таким же образом определенная подвижность дырок $U_p(T)$ при $T \lesssim 50$ К не зависит от температуры, как и должно быть для сильно вырожденного дырочного газа при рассеянии на ионах примеси. При повышении температуры преобладает рассеяние дырок на фононах.

Сопоставление данных по $U_n(T)$ с теоретическими расчетами показало, что расчетные значения подвижности электронов меньше экспериментальных. Это может быть связано с тем, что в Ag_2Te значение радиуса экранирования близко к значению постоянной решетки.

Учитывая приведенные расчеты $c(T)$, $b(T)$ и $U_n(T)$, с помощью формул (3)–(5) рассчитаны зависимости

$R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$, которые представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Итак, при $T \lesssim 50$ К исследованный образец Ag_2Te обладает дырочной проводимостью при сильном вырождении дырочного газа. Интервал температур $50 \lesssim T \lesssim 200$ К соответствует области собственной проводимости и температурные зависимости кинетических коэффициентов $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ определяются двумя сортами носителей.

При $T > 200$ К основную роль в проводимости начинают играть электроны и с повышением температуры начинается все более сильное вырождение электронного газа. Соответственно знаки эффектов Холла и термоэдс соответствуют электронной проводимости (рис. 1). При этом коэффициент Холла $R = 1/en$ и слабо изменяется с температурой. Зависимость $\sigma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности электронов $U_n(T) \propto T^{-1.2}$ при рассеянии на акустических фононах. В области $200 < T < 270$ К зависимость термоэдс от температуры определяется выражением (1), если не учитывать непараболичность зоны проводимости. В этой области температур приведенный химический потенциал $\mu^* = \mu/kT$ определяется быстрым возрастанием величины $\mu > 0$, отсчитываемой от дна зоны проводимости. В этих условиях формула (1) дает уменьшение величины $|\alpha_0|$. При достижении $T = 270$ К и достаточно сильного вырождения (величина $\mu^* > 5$) значение химического потенциала μ с ростом температуры изменяется мало. В результате $|\alpha_0(T)| \propto 1/\mu^* = kT/\mu$ [11], т.е. абсолютное значение термоэдс линейно возрастает с температурой, как и в области низкотемпературной дырочной проводимости.

Таким образом, выявлены причины уменьшения σ , зависимости $R(T)$ и появления максимума $|\alpha_0|$ в области температур ~ 200 – 300 К.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что предложенная модель с двумя типами носителей тока полностью описывает электрические и термоэлектрические свойства p - Ag_2Te .

Список литературы

- [1] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев. ФТП, 7 (10), 2024 (1983).
- [2] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 19 (12), 2050 (1983).
- [3] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 24 (2), 341 (1988).
- [4] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, С.Г. Абдинова, З.С. Гасанов, Д.М. Рагимова. Изв. вузов. Физика, № 6, 41 (1990).
- [5] В.В. Горбачев, И.М. Путилин. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 11 (9), 1556 (1975).
- [6] А.С. Королева, В.Ю. Мартынов, П.П. Петров. Тез. докл. 2-й Всес. конф. ЧГУ „Материаловедение халькогенидных кислородсодержащих полупроводников“ (Черновцы, 1996) с. 47.
- [7] О.П. Астахов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 10 (9), 1614 (1974).

- [8] В.П. Жузе, И.М. Цидильковский, Т.С. Бартницкая. ЖТФ, **8**, 1646 (1958).
- [9] В.М. Глазов, Н.М. Махмудова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **6** (8), 1409 (1970).
- [10] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **25** (2), 241 (1989).
- [11] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [12] Ф.Ф. Алиев. Изв. ИФАН Республики Азербайджан. Физика, **11** (4), 15 (1996).
- [13] F.F. Aliev. *Proc. Second Int. Symp. on Mathematical and Computational Applications* (Baku, 1999) p. 80.
- [14] К. Хилсум, А. Роуз-Инс. *Полупроводники типа A^{III}B^V* (М., ИЛ, 1963).
- [15] Г.Е. Пикус. ЖТФ, **28**, 2390 (1958).
- [16] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [17] Т.А. Алиев, Ф.М. Гаши-заде, С.А. Алиев, Т.Г. Гаджиев, М.Э. Алиев, М.И. Алиев. ФТП, **5** (2), 323 (1971).

Редактор Т.А. Полянская

The energy spectrum of charge carriers in p -Ag₂Te

F.F. Aliev, E.M. Kerimova, S.A. Aliev

Institute of Physics,
Academy of Sciences of Azerbaijan,
370143 Baku, Azerbaijan

Abstract A study has been made of temperature dependencies of the Hall-coefficient R , electric conductivity σ and thermopower α_0 in p -Ag₂Te within the temperature range 4–300 K. Observed are the following features: reduction of $R(T)$ within the temperature range 200–300 K, the minimum at ~ 65 K and the maximum at ~ 200 K in $\sigma(T)$ and also maxima in $\alpha_0(T)$ at ~ 80 and 270 K. Obtained experimental data are analyzed within the framework of the two types of carriers model.