

Влияние фазового перехода на энергетический спектр электронов в Ag_2S

© Ф.Ф. Алиев[¶], М.Б. Джафаров, Б.А. Таиров, Г.П. Пашаев,
А.А. Саддинова, А.А. Кулиев

Институт физики Азербайджанской национальной академии наук,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 26 апреля 2007 г. Принята к печати 20 декабря 2007 г.)

Представлены температурные зависимости электропроводности σ , коэффициента Холла R и термоэдс α_0 в Ag_2S . Установлено, что при $T \approx 435 \pm 5$ К все кинетические параметры изменяются скачкообразно, что связано с изменением параметров зоны проводимости. Показано, что закон дисперсии энергии электронов в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ соответствует модели Кейна.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Fr, 73.50.Lw

Как известно, Ag_2S при температуре $T \approx 435 \pm 5$ К переходит из низкотемпературной α -фазы с моноклинной структурой в высокотемпературную β -фазу объемноцентрированной модификации (ОЦК) [1], при фазовом переходе происходят существенные изменения параметров зонной структуры, что приводит к качественным изменениям его электрических и термоэлектрических свойств. В отличие от других халькогенидов серебра (Ag_2Se и Ag_2Te [2–4]), Ag_2S обладает большим значением ширины запрещенной зоны и малой подвижностью носителей заряда в α -фазе [1]. Температурные зависимости зонных параметров в β -фазе слабо изучены, что делает привлекательным изучение поведения кинетических коэффициентов в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$.

В данной работе для получения некоторых сведений о зонных параметрах и о законе дисперсии энергии носителей заряда исследованы электрические и термоэлектрические свойства $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в широком концентрационном и температурном интервалах. Образцы получены по стандартной технологии [5].

Исследования показывают, что при фазовом переходе (ФП) проводимость σ увеличивается на несколько порядков, а коэффициент Холла R и термоэдс α_0 уменьшаются в $\sim 3\text{--}4$ раза (рис. 1–3). После ФП σ и R (за исключением величины R для образцов с концентрацией $n \approx 6.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) с ростом температуры уменьшаются, а α_0 не зависит от температуры. По зависимости $R(T)$ для образцов с концентрацией $n < 6.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2) видно, что сразу после ФП наступает собственная проводимость. Тогда по наклону зависимости $\lg(RT^{3/2}) = f(1000/T)$ можно определить ширину запрещенной зоны ε_g ; было найдено значение $\varepsilon_g \approx 0.44 \pm 0.04$ эВ. Уменьшение $\sigma(T)$ с ростом температуры связано с тем, что подвижности электронов и дырок сильно уменьшаются за счет их рассеяния на колебаниях решетки и на точечных дефектах, возникающих при ФП. Независимость R от T , начиная с концентрации $n \approx 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, указывает на то, что

проводимость осуществляется одним типом носителей. Постоянство $\alpha_0(T)$ в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ не согласуется с данными по $\sigma(T)$ и $R(T)$.

Известно, что если в проводимости участвует только один тип носителей заряда, тогда по данным α_∞ и R_∞ (α_∞ и R_∞ — значения термоэдс и коэффициента Холла в сильном магнитном поле) можно определить эффективную массу носителей заряда на дне зоны проводимости и на уровне Ферми. По величине α_∞ мы определили значение приведенного химического потенциала η^* , затем, по данным коэффициента Холла была вычислена эффективная масса на дне зоны проводимости m_0^* и величина m^* на уровне Ферми. Рассчитанные нами значения m_0^* и m^* в интервале 100–400 К показывают, что они почти совпадают с данными из работ [1,6], т.е. концентрационная зависимость эффективной массы не обнаружена. Это свидетельствует о том, что закон дисперсии для электронов в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является квадратичным.

Для изучения закона дисперсии в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ нами была построена концентрационная зависимость $m^*(n)$, представленная на рис. 4 в координатах

$$\left(\frac{m^*}{1-m^*}\right)^2 = f(n^{2/3}).$$

Получено, что такая зависимость $m^*(n)$ линейна, т.е. закон дисперсии подчиняется модели Кейна. В интервале $T \approx 480\text{--}600$ К с ростом температуры эффективная масса электронов на дне зоны проводимости и на уровне Ферми уменьшается слабо, а температурный коэффициент $m^* \left(\frac{\partial m^*}{\partial T} \approx -3.8 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}\right)$ в указанном интервале T не превышает допустимой погрешности.

Эффективная масса на дне зоны проводимости m_0^* является одним из важных зонных параметров. В чистых образцах m_0^* экспериментально определяется методом циклотронного резонанса. Также имеется и ряд косвенных способов определения m_0^* . Полученные нами значения m_0^* для $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ близки к величине $\sim 0.21m_0$, найденной в [6–8], т.е. m_0^* в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в ~ 2.6 раз меньше, чем в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

[¶] E-mail: farzali@physics.ab.az

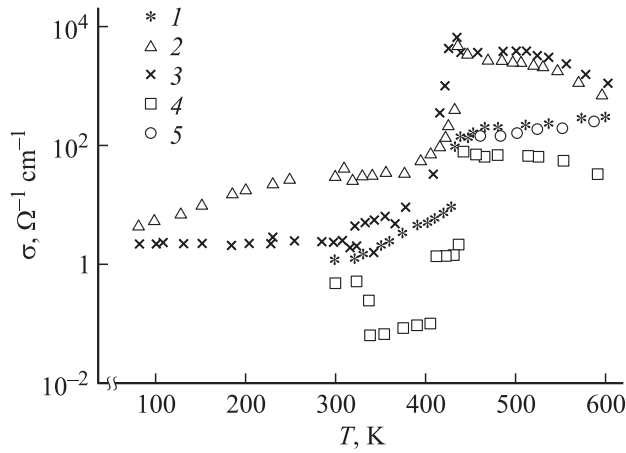


Рис. 1. Температурные зависимости электроводности в Ag_2S . Образцы: 1 — стехиометрического состава, 2 и 3 — с избытком Ag, 4 — с избытком S, 5 — данные из [6].

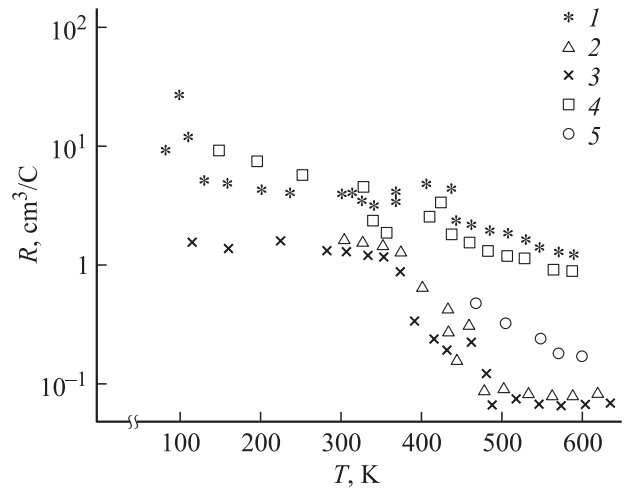


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла в Ag_2S . Обозначения те же, что на рис. 1.

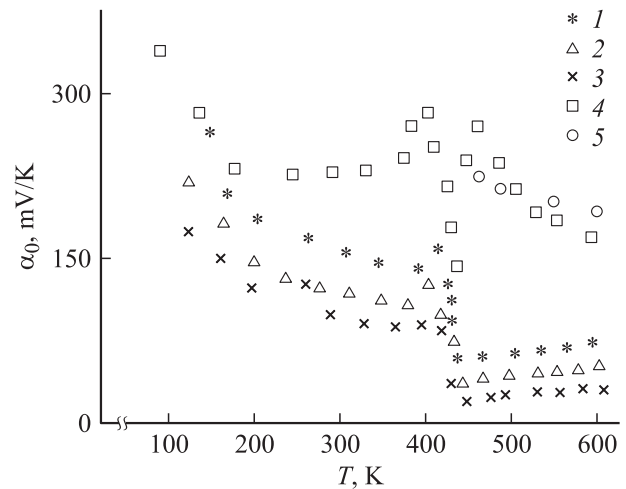


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс в Ag_2S . Обозначения те же, что на рис. 1.

Прямая экстраполяция линейной концентрационной зависимости m^* в координатах

$$\left(\frac{m^*}{1-m^*}\right)^2 = f(n^{2/3})$$

до пересечения с осью ординат ($n \rightarrow 0$) дает возможность определить m_0^* , а наклон прямой — вычислить ширину запрещенной зоны. В кристаллах с высокой концентрацией носителей заряда такая экстраполяция может сопровождаться значительными погрешностями. На рис. 4 представлена такая прямая при $T = 520$ К. Установлено, что независимо от способа определения m^* в интервале 450–600 К также уменьшается слабо.

Подобные температурные зависимости m^* наблюдались в таких узкозонных полупроводниках, как HgSe , InSb , HgTe , Ag_2Te и Ag_2Se [2]. В этих полупроводниках зависимость $m^*(T)$ обусловлена идентичной зависимостью ширины запрещенной зоны ε_g от T , вытекающей из модели Кейна и Эренрайха [9]. Автор [1] определил ширину запрещенной зоны $\varepsilon_g = 1.3$ эВ и ее температурный коэффициент $\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ эВ/К в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. В отличие от $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, в высокотемпературной фазе $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ величина ε_g с температурой уменьшается слабо, т.е. ее уменьшение с T соответствует температурной зависимости $m^*(T)$. Полученные нами данные по ε_g и ее температурной зависимости $\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T} \approx 4 \cdot 10^{-5}$ эВ/К не соответствуют результатам [6,10]. Полученные нами данные о $\varepsilon_g(T)$, $m^*(T)$ в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в литературе не встречаются.

Как видно, значение m_0^* в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ относительно выше, чем в других соединениях семейства $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$ (см. таблицу). Из таблицы также видно, что в них в основном существует корреляция между шириной запрещенной зоны ε_g , эффективной массой m_0^* и матричным элементом взаимодействия P . Из этого ряда выпадает лишь $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, что может быть связано либо с кристаллической

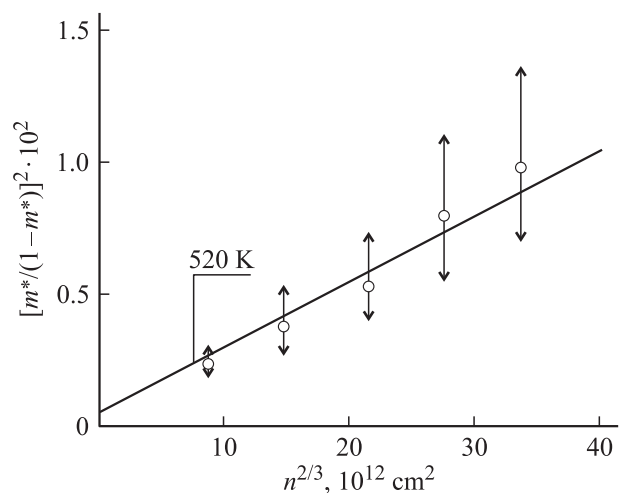


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективности массы в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при 520 К.

Зонные параметры в $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$

Параметры	$T = 100 \text{ K}$			$T = 500 \text{ K}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$
$\varepsilon_g, \text{эВ}$	0.024	0.17	1.30	0.12	0.08	0.44
m_0^*/m_0	0.020	0.080	0.450	0.030	0.008	0.21
$P, 10^8 \text{эВ} \cdot \text{см}$	0.50	1.74	12.0	5.04	5.90	6.30
$U, 10^3 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	20	1.8	0.02	4.0	0.7	2

Примечание. U — подвижность электронов.

структурой $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, либо с матричным элементом взаимодействия. Поскольку кристаллические структуры высокотемпературных фаз $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ (ГЦК) и $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ (ОЦК) близки, а $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (ОЦК) [11] также хорошо вписывается в приведенный ряд, можно полагать, что в последнем большая эффективная масса на дне зоны проводимости и соответственно на уровне Ферми обусловлены высокими значениями матричного элемента взаимодействия:

$$P = \left[\frac{3h^2}{4m_0^*} \varepsilon_g (1 - m_0^*) \right]^{1/2}.$$

Как видно из таблицы, величина P в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ примерно в 2 раза меньше по сравнению с P в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Отсюда следует, что большое значение m_0 является причиной относительно малой подвижности электронов U .

Особый интерес представляют данные по изменению кинетических коэффициентов при ФП. Как видно, при ФП ε_g и m_0^* уменьшаются скачком. Безусловно, скачкообразное уменьшение зонных параметров обусловлено реконструкцией кристаллической структуры при ФП, сопровождающемся скачкообразным изменением постоянной решетки. Слабые температурные зависимости ширины запрещенной зоны обусловлены в основном тепловым расширением кристалла.

Таким образом, установлено, что в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ эффективная масса на дне зоны проводимости намного меньше эффективной массы на уровне Ферми, а величины m_0^* и ε_g при ФП корреляционно уменьшаются. Для зоны проводимости ФП в Ag_2S сопровождается переходом от параболического закона дисперсии носителей к непараболическому.

Список литературы

- [1] P. Sunod. *Helvetica Phys. Acta*, **32** (6–7), 567 (1959).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Изв. АН СССР Неорг. матер.*, **21** (11), 1869 (1985).
- [3] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. *ФТП*, **36** (8), 932 (2002).
- [4] Ф.Ф. Алиев. *ФТП*, **37** (9), 1082 (2003).
- [5] В.М. Глазов, Н.М. Махмудова. *Изв. АН СССР*, **VI** (3), 1409 (1979).
- [6] А.В. Дитман, И.Н. Куликова. *ФГТ*, **19** (8), 1397 (1977).
- [7] C. Wagner. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1819 (1955).
- [8] S. Miyatani. *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1586 (1960).

[9] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).

[10] P. Bruschi, Wullschlegel. *J. Sol. St. Commun.*, **13** (1), 9 (1973).

[11] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения* (М., Металлургия, 1980).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of the phase transition on electron energy spectrum in Ag_2S

F.F. Aliev, M.B. Jafarov, B.A. Tairov, G.P. Pashayev, A.A. Saddinova, A.A. Quliyev

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

Abstract The temperature dependences of electrical conductivity σ , Hall coefficient R and thermal power α_0 were investigated in the present work. It was established that, at $T \approx 435 \pm 5 \text{ K}$ all kinetic parameters which are related by zone parameters, are sharply increased. It was shown, that the dispersion law of electron energy in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ is correspond to the Kane model.