

# Энергетический спектр носителей заряда в $\text{Ag}_2\text{Te}$

© Ф.Ф. Алиев<sup>¶</sup>, М.Б. Джафаров

Институт физики Академии наук Азербайджана,  
310143 Баку, Азербайджан

(Получена 18 декабря 2007 г. Принята к печати 13 февраля 2008 г.)

На основе исследований температурных и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов: коэффициента Холла  $R$ , электропроводности  $\sigma$  и термоэдс  $\alpha_0$  в  $n\text{-Ag}_2\text{Te}$  установлено, что атомы  $\text{Ag}$  в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  создают мелкие донорные уровни, расположенные от дна зоны проводимости на расстоянии  $(0.002-7 \cdot 10^{-5}T)$  эВ. Показано, что начиная с недостатка  $\text{Ag} \geq 0.01 \text{ at}\%$  в стехиометрическом составе теллурид серебра имеет  $n$ -тип проводимости и получение стехиометрического состава  $\text{Ag}_2\text{Te}$  практически невозможно.

PACS: 72.20.Fr, 72.20.Mu, 72.80.Jc

Исследованию энергетического спектра носителей заряда в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  посвящен ряд работ [1–5]. Авторы [1] оценили ширину запрещенной зоны  $E_g < 6$  мэВ и предположили, что в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  при низких температурах имеет место бесщелевое состояние, а особенности поведения коэффициента Холла  $R$  в интервале температур 250–300 К обусловлены возрастанием эффективной плотности состояний валентной зоны, т.е. наличием дополнительной валентной зоны с большой плотностью состояний, расположенной ниже по энергетической оси. Выводы авторов [2] заключались в том, что в соединениях  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$  серебро может быть двухэлектронным донором, который отдает два электрона в зону проводимости ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{3+} + 2e$ ). Образующееся при этом двухэлектронное состояние локализовано либо за счет сильного взаимодействия с решеткой, либо за счет взаимодействия с вакансиями или другими дефектами. Также, по их мнению, соединения серебра в отличие от соединений меди всегда имеют электронный тип проводимости даже при  $T \rightarrow 0$ , а также при определенном недостатке серебра по сравнению со стехиометрией.

В работе [3] сообщалось, что в области гомогенности избыток  $\text{Te}$  в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  приводит к  $p$ -типу, а избыток  $\text{Ag}$  — к  $n$ -типу проводимости. Авторы [4] оценили энергию активации  $(0.04 \pm 0.01)$  эВ и предположили, что в запрещенной зоне возникают энергетические уровни. В работе [5] показано, что особенности на температурных зависимостях электрических и термоэлектрических параметров  $p\text{-Ag}_2\text{Te}$  связаны с акцепторными уровнями, расположенными на расстоянии  $(0.030-7 \cdot 10^{-5}T)$  эВ от дна зоны проводимости.

Несмотря на многочисленные работы [1–5], посвященные установлению энергетического спектра носителей заряда в  $n\text{-Ag}_2\text{Te}$ , этот вопрос пока остается открытым. Поэтому в данной работе сделана попытка решения этого вопроса с учетом выводов [5].

## 1. Определение некоторых параметров примесных состояний

Температурные и концентрационные зависимости коэффициентов Холла  $R$ , электропроводности  $\sigma$  и термоэдс  $\alpha_0$  в  $n\text{-Ag}_2\text{Te}$  связаны с состоянием донорных примесей [2]. Как известно из [5], при малом значении  $E_g$  и при высоком значении концентрации доноров  $N_d$  экспериментальное определение величины энергии активации доноров  $E_d$  для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  сильно затруднено. Для определения  $E_d$  можно поступить следующим образом.

Авторы [6] показали, что закон дисперсии электронов в  $n\text{-Ag}_2\text{Te}$  подчиняется кейновской модели, и взаимодействие электронов носит неупругий характер. В случае рассеяния на ионизованных примесях рассеяние электронов становится упругим. Тогда коэффициент термоэдс при любой степени вырождения электронного газа с нестандартной зоной определяется согласно [7]:

$$\alpha_0 = -\frac{k_B}{e} \left[ \frac{I_{r+1,2}^1(\mu^*, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\mu^*, \beta)} - \mu^* \right], \quad (1)$$

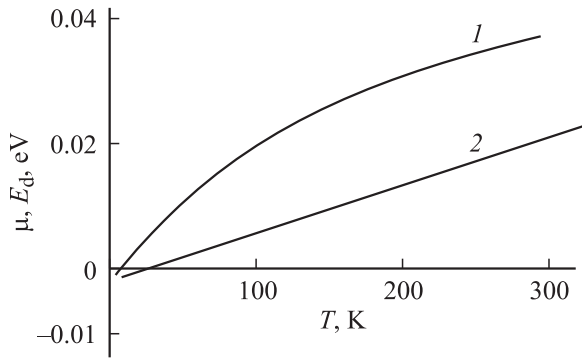
где  $\mu^* = \mu/k_B T$  приведенный химический потенциал,  $\mu$  и  $I_n^m(\mu^*, \beta)$  — уровень и двухпараметрический интеграл Ферми. Здесь  $\beta = k_B T/E_g$  — параметр, характеризующий нестандартность зоны. Из формулы (1) была определена величина  $\mu$  при температуре 15 К. Если известны величины  $N_d$  и  $m_n$  ( $m_n$  — эффективная масса электронов на уровне Ферми), то можно найти  $E_d$  согласно [8]. При

$$\exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \gg \frac{(2m_n k_B T)^{3/2}}{32\pi^{3/2} \hbar^3 N_d},$$

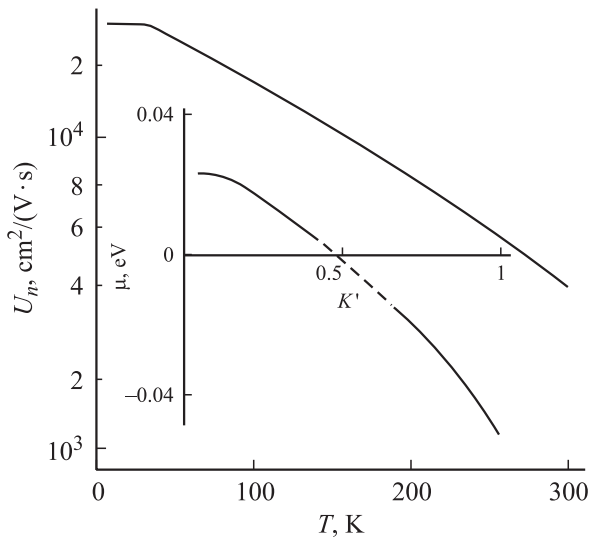
$$E_d = k_B T \ln \left[ \frac{2\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}{(2m_n k_B T)^{3/2}} \right] - 2\mu. \quad (2)$$

Используя значение  $N_d = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $m_n = 0.022m_0$  [6], при 15 К для  $E_d$  получено значение 1 мэВ (отсчет от дна зоны проводимости). Если учесть температурную зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  [7] и  $E_d(T) = (0.002-7 \cdot 10^{-5}T)$  эВ, то при  $T = 0$  К значение  $E_{d0}$  равно  $\sim 2$  мэВ (рис. 1).

<sup>¶</sup> E-mail: farzali@physics.ab.az.



**Рис. 1.** Температурные зависимости уровня Ферми  $\mu$  (1) и энергии активации доноров  $E_d$  (2).



**Рис. 2.** Положение уровня Ферми относительно уровня изолированной примеси  $E_d$  как функция степени компенсации  $K'$  (вставка) и температурная зависимость подвижности электронов  $U_n$ .

В случае простой одновалентной донорной примеси, для которой имеет место только спиновое вырождение  $\beta_0 = 1/2$ , концентрации электронов на донорных уровнях с энергией  $E_i = -E_d$  определяется [9]:

$$n_d = N_d \left\{ 1 + \frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{(E_d + \mu)}{k_B T} \right] \right\}. \quad (3)$$

В литературе [10,11] имеются сведения, что теллурид серебра относится к компенсированным полупроводникам. При очень низких температурах ( $T \ll E_d/k_B$ ), когда можно пренебречь концентрацией электронов проводимости  $n$  и дырок  $p$  в валентной зоне, уравнение нейтральности принимает вид [9]

$$N_a [1 + 2 \exp(-E_a^* - \mu^*)]^{-1} = N_d [1 + \exp(E_d^* - \mu^*)]^{-1}, \quad (4)$$

где  $\mu^* = -(E_a^* + E_d^*)/2$ ,  $E_a^* = E_a/k_B T$  и  $E_d^* = E_d/k_B T$ ,  $N_a$  — концентрация акцепторов. Если все электроны

с донорных уровней переходят в зону проводимости и  $n_d$  не зависит от температуры, а также незначительна собственная проводимость, тогда можно ожидать, что  $N_d \approx n_d$ , где

$$n_d = \frac{(2m_n k_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{1/2}(\mu^*).$$

Здесь  $F_{1/2}(\mu^*)$  — однопараметрический интеграл Ферми. Если  $N_d$  известна, тогда из (4) можно найти  $N_a$ . Учитывая значение  $E_a$  [5] и  $E_d$  при  $T \ll E_d/k_B$ , можно получить, что  $N_a/N_d \approx 0.47$ , т.е. определить границу типа проводимости  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . При этом основную роль играет положение  $\mu(K')$  (рис. 2) ( $K' = N_a/N_d$  — степень компенсации). Расчет проведен при  $K' \rightarrow 0$ , тогда  $\mu = 0.99E_d'$ , а при  $K' \rightarrow 1$  [12]

$$\mu = -\frac{E_d'}{2^{1/3}(1-K')^{1/3}},$$

где

$$E_d' = \frac{e^2}{\chi r_d}$$

— энергия кулоновского взаимодействия,  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость,

$$r_d = \left( \frac{4\pi}{3} N_d \right)^{1/3}$$

— среднее расстояние между донорами. Отсчет ведется от уровня изолированной примеси.

Используя формулы (1) и (3), были рассчитаны температурные зависимости  $\alpha_0(T)$ ,  $R = 1/n_d e$  и  $\sigma = en_d U_n(T)$  (рис. 3). Расчет  $U_n(T)$  проведен следующим образом: подвижность носителей при сильном вырождении и кейновском законе дисперсии при рассеянии на акустических фоновых (параметр рассеяния  $r = 0$ ) и на ионах примеси ( $r = 2$ ) выражается формулами [6]:

$$U_{ac} = \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e \rho U_0^2 \hbar^3 n^{-1/3}}{E^2 k_B T m_n^* f_{ac}(P/P_0)}, \quad (5)$$

$$U_{ion} = \frac{3\pi^2 \hbar^3 \chi}{2e^3 (m_n^*)^2 f_{ion}(P/P_0)}, \quad (6)$$

где  $\rho = 8.32 \text{ г/см}^3$  — плотность кристалла,  $U_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  — скорость звука в кристалле,  $E = 10 \text{ эВ}$  — константа деформационного потенциала,  $\chi = 16$  — статическая электрическая постоянная кристалла,  $f$  — фактор, учитывающий влияние непараболичности на вероятность рассеяния, и вычисляется по следующим формулам [13]:

$$f_{ac}(P/P_0) = \frac{2.3}{12} - \frac{1}{20} \frac{P}{P_0} + \frac{10.3}{12} \left( \frac{P}{P_0} \right)^2, \quad (8)$$

$$f_{ion}(P/P_0) = a - \frac{b}{2} + \frac{1}{16} (b + 3c) + \left[ \frac{b}{2} - \frac{1}{8} (b + 3c) \right] \times \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{b + 3c}{16} \left( \frac{P}{P_0} \right)^2, \quad (9)$$

где

$$a = \ln \left( 1 + \frac{1}{\xi} \right) - \frac{1}{1 + \xi},$$

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

$$c = 2 - 12\xi + \frac{4\xi}{1 + \xi} + 12\xi^2 \ln \left( 1 + \frac{1}{\xi} \right),$$

$$P = \left( \frac{m_0}{m_1^*} - 1 \right), \quad P_0 = \left( \frac{m_0}{m_n} - 1 \right),$$

$$\xi = \frac{m_0 e^2 m^*}{\pi \hbar^2 \chi (3\pi n)^{1/3}}.$$

здесь  $m_1^*$  — эффективная масса на уровне Ферми. Результаты расчета  $U_n(T)$  представлены на рис. 2.

## 2. Обсуждение полученных результатов

Малое значение  $E_{d0}$  показывает, что атомы Ag в  $Ag_2Te$  создают мелкие донорные уровни. Даже при  $T \rightarrow 0$  ионы  $Ag^+$  основной решетки отдадут электроны в зону проводимости (коэффициент отдачи атомов Ag в  $Ag_2Te$  равен 0.6). Отношение  $N_a/N_d \approx 0.47$  соответствует тому, что недостаток 0.01 at% Ag в стехиометрическом составе создает концентрацию доноров  $N_d \approx 6.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , кристалл имеет  $n$ -тип проводимости. Это свидетельствует о том, что практически невозможно получить стехиометрический состав  $Ag_2Te$ . При этом концентрация дырок в несколько раз больше концентрации электронов и, следовательно, материал следует считать дырочным. Надо отметить, что в области собственной проводимости  $Ag_2Te$   $\sigma$  и  $R$  определяются почти полностью электронами [14,15]. Эти и некоторые другие следствия вытекают из большой величины отношения подвижностей электронов и дырок [11].

Полученные граничные значения  $N_a/N_d$  согласуются с данными авторов [15]. Они считали, что, начиная с  $n \approx (1.2-1.8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , кристалл имеет  $n$ -тип проводимости. Это обусловлено избыточными по отношению к стехиометрии атомами Ag в междоузлиях, а при отжиге образцов в вакууме при  $T_0 < T$  ( $T_0$  — температура фазового перехода) можно уменьшить  $N_d$  вплоть до  $N_d \leq 4.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  за счет образования вакансий Ag при одновременном уменьшении содержания Ag в междоузлиях.

Теперь обсудим вопрос положения уровня Ферми в примесной зоне при  $T = 0$  (рис. 2). Как известно из [12], степень компенсации  $K'$  дает понятие об  $\mu$ . В случае  $Ag_2Te$  при  $K' \leq 0.47$  почти все доноры имеют электроны и, следовательно, находятся в верхней части примесной зоны и слегка ионизируются. По этой причине  $\mu$  положительно, т.е. большая часть доноров заполнена электронами и лишь небольшая их часть свободна и имеет положительный заряд. При  $K' \geq 0.47$  имеем  $\mu < 0$ ,

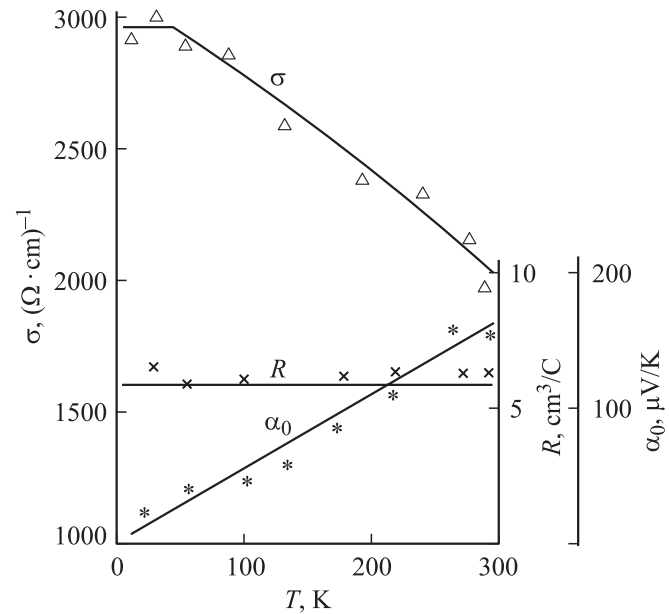


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла  $R$  (при  $H = 12 \text{ кЭ}$ ), электропроводности  $\sigma$  и термоэдс  $\alpha_0$  (сплошные линии — расчет).

что приводит к началу компенсации электронов избытком Te, вызванной отклонением от стехиометрии [11].

Здесь особый интерес представляют следующие факты: первый связан с тем, что область вырождения электронного газа смещается к более высоким температурам (рис. 1) (температура вырождения для  $Ag_2Te$  должна была быть  $\sim 210 \text{ К}$ ), а второй — в отличие от других полупроводников [16–18] в  $n-Ag_2Te$  резонансное рассеяние электронов на донорных примесях не наблюдается. Первый факт может быть связан с тем, что за счет  $E_d(T)$  (рис. 1) область вырождения электронного газа смещается в сторону зоны проводимости со скоростью  $dE_d(T)/dT = 7 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$  и при  $T \approx 10 \text{ К}$  входит в зону проводимости и получается гибридизация донорных и зонных состояний. При этом во всем интервале температур ионизируются все нескомпенсированные донорные примеси  $N = N_d - N_a$ , отдавая свои электроны в зону проводимости. Поэтому все кинетические коэффициенты имеют вид, характерный для сильно легированных узкощелевых полупроводников (рис. 3).

Отсутствие резонансного рассеяния в  $n-Ag_2Te$  в рамках теории, развитой в [17,18], для одноэлектронных состояний свидетельствует о чрезвычайной узости полосы примесных состояний, их уширение  $\Gamma$  должно быть малым по сравнению с тепловой энергией  $k_B T$ , т.е.  $\Gamma \ll k_B T$  во всем исследованном диапазоне температур. Этот результат не противоречит [2], так как в случае двухэлектронных донорных состояний в резонансном рассеянии должны были бы участвовать электронные пары. Вероятность подобных процессов заметно меньше, чем одноэлектронных процессов.

### 3. Заключение

Показано, что основные экспериментальные данные по явлениям переноса в  $n$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  могут быть объяснены, если предположить, что атомы Ag в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  создают мелкие донорные, а атомы Te — акцепторные уровни, расположенные от дна зоны проводимости на расстоянии  $(0.002 - 7 \cdot 10^{-5})$  и  $(0.030 - 7 \cdot 10^{-5})$  эВ соответственно. Показано, что, начиная с недостатка Ag  $\geq 0.01$  ат%, теллурид серебра имеет  $n$ -тип проводимости. Установлено, что получение стехиометрического состава  $\text{Ag}_2\text{Te}$  практически невозможно. Из данных по подвижности следует отсутствие резонансного рассеяния электронов на донорных примесях, что свидетельствует в рамках рассмотренной модели о малости уширения полосы примесных состояний:  $\Gamma \ll k_B T$ .

### Список литературы

- [1] А.С. Королева, В.Ю. Мартынов, П.П. Петров. *Тез. 2-й Всес. конф. ЧГУ „Материаловедение халькогенидных кислородсодержащих полупроводников“* (1986) т. II, с. 47.
- [2] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **21** (9), 1715 (1987).
- [3] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25** (2), 241 (1989).
- [4] В.В. Горбачев, И.М. Путилин. *Изв. АН ССР. Неорг. матер.*, **11** (9), 1556 (1975).
- [5] F.F. Aliev. *Proc. Second Int. Symp. on Mathematical Computational Applications* (Baku, Sept. 1–3, 1999) p. 80.
- [6] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев. *ФТП*, **7** (10), 2024 (1973).
- [7] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. *ФТП*, **36** (8), 932 (2002).
- [8] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [9] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985).
- [10] F.F. Aliev, V.A. Tairov, T.F. Yusifova, M.A. Kerimov, F.M. Hashimzadeh. *Fizika (NAS Azerbaijan)*, **VII** (3), 22 (2001).
- [11] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Изв. АН ССР. Неорг. матер.*, **24** (2), 341 (1988).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [13] Т.А. Алиев, Ф.М. Гашимзаде, С.А. Алиев, Т.Г. Гаджиев, М.Э. Алиев, М.И. Алиев. *ФТП*, **5** (2), 323 (1971).
- [14] В.М. Березин, Г.П. Вяшкин, В.Н. Копев, П.И. Карих. *ФТП*, **18** (2), 312 (1984).
- [15] Л.С. Королева, И.Е. Лопатинский, П.П. Петров. *Тез. 2-й Всес. конф. ЧГУ „Материаловедение халькогенидных кислородсодержащих полупроводников“*, (1986) т. II, с. 46.
- [16] В.Ф. Мастеров, С.Ф. Захаренков. *ФТП*, **24** (4), 610 (1990).
- [17] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **26** (2), 201 (1992).
- [18] В.И. Кайданов, С.А. Немов. *ФТП*, **15** (3), 542 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

### Energy spectrum of charge carriers in $\text{Ag}_2\text{Te}$

F.F. Aliev, M.B. Jafarov

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

**Abstract** It is established that, the Ag atoms in  $\text{Ag}_2\text{Te}$  create small donors levels, which is placed on  $(0.002 - 7 \cdot 10^{-5} T)$  eV from conduction band bottom. It is reveal that the stochiometric  $\text{Ag}_2\text{Te}$  has a  $n$ -type conductivity beginning from deficiency of  $\text{Ag} \geq 0.01$  at%, i.e. practically is not possible to get a stochiometric composition of  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . It follows from experimental data that resonance scattering of electrons on donor impurities is not observed.