

03

Зависимость спектров носителей заряда от концентрации дефектов в теллуриде серебра

© Ф.Ф. Алиев, В.И. Эминова

Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: farzali@physics.ab.az.

(Поступила в Редакцию 12 января 2015 г.)

Рассмотрено изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации электрически активных дефектов в теллуриде серебра. Установлено, что электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны ε_{g0} , а электроположительные дефекты — к уменьшению ε_{g0} . Выявлено, что в Ag_2Te при добавках $\geq 0.75 \text{ at.}\%$ Te величина ε_{g0} оказалась необычно малой ($\sim 0.008 \text{ eV}$). Если учесть ее температурную зависимость $\varepsilon_g = (0.008 - 7 \cdot 10^{-5}T) \text{ eV}$, то при $T > 100 \text{ K}$ имеет место бесщелевое состояние. За счет изменения концентрации электроактивных дефектов теллурид серебра приобретает n - и p -тип проводимости в отличие от других халькогенидов серебра (Ag_2S и Ag_2Se).

1. Введение

Специфические свойства теллурида серебра Ag_2Te выделяют это бинарное соединение среди других суперионных кристаллов и, как следствие, привлекают особое внимание исследователей. Важной особенностью теллурида серебра является дефектность, обусловленная отклонением от стехиометрии. Дефекты в основном являются электроактивными и не позволяют достичь низкой концентрации носителей заряда, что необходимо для ряда приложений теллурида серебра. Эти дефекты также оказывают существенное влияние на электрофизические свойства. Причиной их возникновения является неполное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот в кристаллической решетке, что приводит к кристаллизации соединений Ag_2Te с большим количеством собственных дефектов, в том числе обеспечивает вакансии атомов Ag^+ в подрешетке. Наличие же вакансий в подрешетке Ag^+ влияет на механизм электро- и теплопереноса носителей, благодаря чему теллурид серебра обладает аномально высокой униполярной ионной проводимостью [1]. С ростом температуры увеличивается концентрация таких дефектов и при определенной температуре происходит структурный фазовый переход. Учет этих деталей должен проявиться в энергетическом спектре носителей заряда в теллуриде серебра.

Исследованию электрических и термоэлектрических свойств Ag_2Te посвящен ряд работ [2–11]. В работе [10] показано, что в области гомогенности избыток Te в Ag_2Te приводит к p -типу, а избыток Ag — к n -типу проводимости; также авторами установлено, что атомы Ag в Ag_2Te создают мелкие донорные, а атомы Te — акцепторные уровни, расположенные на расстоянии $(0.002 - 7 \cdot 10^{-5}T)$ и $(0.030 - 7 \cdot 10^{-5}T) \text{ eV}$ от дна зоны проводимости соответственно. В литературе приводятся различные значения ширины запрещенной зоны ε_g : 0.006 [7], 0.035 [9], 0.058 [3], 0.113 [6], 0.19 [3], 0.7 eV [12]. Если учесть сдвиг Бруштейна, то для всех об-

разцов оптическая и термическая ширина запрещенной зоны будут близки друг к другу.

Возникает вопрос: чем обусловлен такой разброс значений ε_g в Ag_2Te ? Этот вопрос долгое время обсуждался в литературе. Для получения ответа на него в первую очередь нужно выяснить, за счет чего происходит расщепление энергетического спектра носителей заряда в кристалле. Теоретически это может происходить либо за счет спин-орбитального взаимодействия, либо за счет деформационного потенциала (дефекта) кристалла [13]. Первый аспект обсуждался в работе [14], где авторы провели расчет зонной структуры Ag_2Te и сделали вывод, что он является полуметаллом с перекрытием ε_g около 0.1–0.2 eV. В Ag_2Te предполагается интенсивное взаимодействие уровней $4d$ Ag с уровнями $5p$ Te. Существует небольшое перекрытие между зоной проводимости и валентной зоной для Ag_2Te . В диапазоне энергий ниже уровня Ферми до 0.5–1.0 eV плотность состояний очень мала. Взаимодействие между атомами Ag и Te имеет ковалентный характер [14].

Второй аспект частично выяснен в [15] в рамках модели электрон-ионных взаимодействий для конкретных добавок Ag и Te. Нельзя считать, что обсуждаемый вопрос совершенно решен на основе полученных данных [14,15]. Целью настоящей работы является определение аналитической связи между шириной запрещенной зоны и концентрацией дефектов. Для этого были получены образцы Ag_2Te с избытком Ag до $\sim 0.25 \text{ at.}\%$ и Te до $\sim 1 \text{ at.}\%$ согласно изложенной далее методике.

2. Синтез образцов

При синтезе образцов были использованы рафинированное серебро чистотой 99.99%, теллур марки ТА-1 после двукратной перегонки в вакууме. Синтез проводился сплавлением компонентов (Ag и Te), взятых в стехиометрическом соотношении и помещенных в эва-

Кристаллографические данные для теллурида серебра

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β
Стехиометрия [17]	8.164	4.468	8.977	$124^\circ 16'$
$\text{Ag}_2\text{Te} + 0.25 \text{ at.\% Ag}$	8.162	4.665	8.975	$124^\circ 15'$
$\text{Ag}_2\text{Te} + 1 \text{ at.\% Te}$	8.163	4.670	8.978	$124^\circ 15'$

куированные до $\sim 10^{-4} \text{ mm Hg}$ и запаянные кварцевые ампулы. Качество получаемых образцов контролировалось на основе микроструктурного анализа и измерений микротвердости. Образцы стехиометрического состава имели в своей структуре некоторое количество второй фазы, вызванное наличием равновесных отклонений от стехиометрии, установленной в [16].

Далее образцы в твердом состоянии подвергались предварительному высокотемпературному отжигу в вакууме 10^{-3} mm Hg при 960°C в течение 200 h. Плотность в твердом состоянии определялась dilatометрическим методом. Для проверки структуры был проведен рентгеноструктурный анализ образцов с избытком 0.25 at.% Ag и 1 at.% Te. Анализ проводился дифрактометром марки D8 Advace. Кристаллографические данные представлены в таблице. Как отмечено в работе [17], все исследованные образцы обладают моноклинной структурой.

Как видно из таблицы, нет существенных различий между нашими данными и результатами [17].

3. Эксперимент

Для полученных образцов были исследованы температурные зависимости электропроводности σ , коэффициента Холла R и термоэдс α_0 в n - и p - Ag_2Te (рис. 1–6).

Для n - Ag_2Te σ при $T \leq 10 \text{ K}$ не зависит от температуры (рис. 1), затем с ростом температуры σ плавно уменьшается, а коэффициент Холла во всей области температур остается практически постоянным (рис. 2). Температурная зависимость термоэдс α_0 в n - Ag_2Te с ростом температуры линейно увеличивается (рис. 3). Как видно из рис. 1–3, температурные зависимости σ , R и α_0 качественно не зависят от содержания Ag и отличаются друг от друга лишь количественно.

На рис. 4–6 представлены температурные зависимости $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ в p - Ag_2Te . Видно, что при $T \leq 40 \text{ K}$ σ не зависит от температуры, при $T \approx 65 \text{ K}$ $\sigma(T)$ проходит через минимум (рис. 4) (причины этого минимума обсуждались в работах [9,11]). Коэффициент Холла R до $T \approx 40 \text{ K}$ не зависит от температуры, а после $T \approx 40 \text{ K}$ R уменьшается и при $T \approx 65 \text{ K}$ изменяет знак проводимости (с p на n), далее при $T \approx 80 \text{ K}$ проходит через глубокий минимум (рис. 5). Для всех образцов p - Ag_2Te термоэдс α_0 до $T \approx 40 \text{ K}$ линейно уменьшается с температурой, при $T \approx 65 \text{ K}$ происходит инверсия знака α_0 , далее при $T \approx 80$ и 250 K $\alpha_0(T)$ проходит через максимумы (рис. 6). Подобно n - Ag_2Te

на зависимостях $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ в p - Ag_2Te также наблюдаются количественные отличия, так как при разном содержании атомов Te численные значения σ и R заметно различаются. Полученные данные о $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ в p - Ag_2Te подробно обсуждались в работе [9].

Однако, как отмечалось выше, в работах [1–12] не выявлены причины сильного различия значений ϵ_g в зависимости от деформационного потенциала (за счет дефектов) кристалла. Поэтому для решения данного вопроса был предложен следующий подход к расчету величины запрещенной зоны в зависимости от концентрации дефектов.

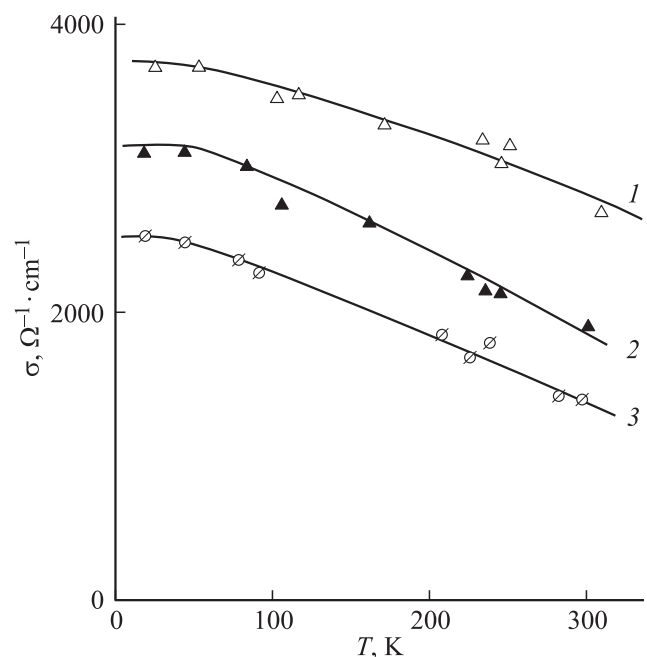


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности в n - Ag_2Te . Избыток Ag, at.%: 1 — 0.02, 2 — 0.05; 3 — стехиометрический состав.

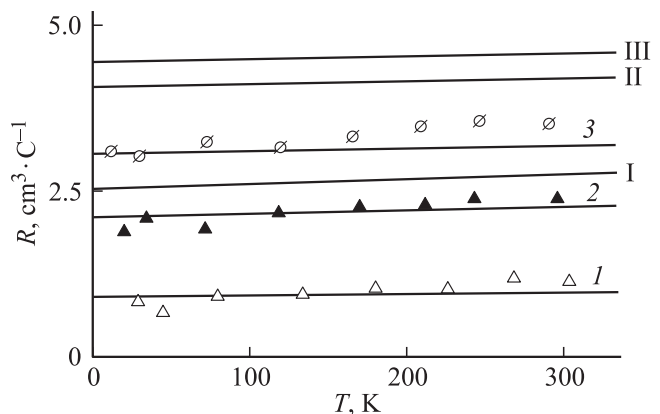


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла в n - Ag_2Te . Обозначения те же, что на рис. 1. Сплошные линии (I–III) — расчет для образцов, представленных кривыми 1–3 соответственно.

4. Метод расчета ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации дефектов

В настоящее время применительно к соединениям $A_{2-x}B^{VI}$ (A^I — Cu, Ag; B^{VI} — S, Se, Te) существуют две модели образования возможных дефектов: Рая [18] и Вейсса [19], в каждой из которых определяются доминирующие типы дефектов, обуславливающие отклонение от стехиометрии. В первой модели полагается, что образование дефекта происходит в две стадии: скачком образуется нейтральная вакансия металла V_a , а затем происходит ионизация вакансии, в результате чего образуется дырка. Во второй модели возможно внедрение атомов в междоузлия. Согласно моделям Рая и Вейсса, образование вакансий Ag в соединениях $A_{2-x}Te$ и последующая их ионизация всегда приводят к p -типу проводимости. Анализ дефектов [9,10,18,19]

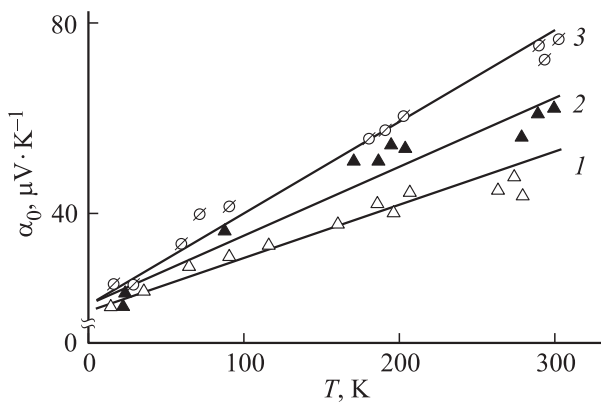


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс в $n\text{-Ag}_2\text{Te}$. Обозначения те же, что на рис. 1.

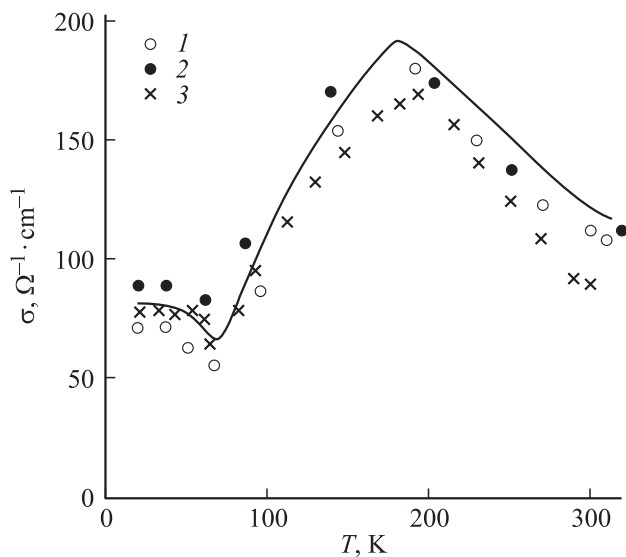


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. Избыток Te, at.%: 1 — 0.06, 2 — 0.75; 3 — 0.5.

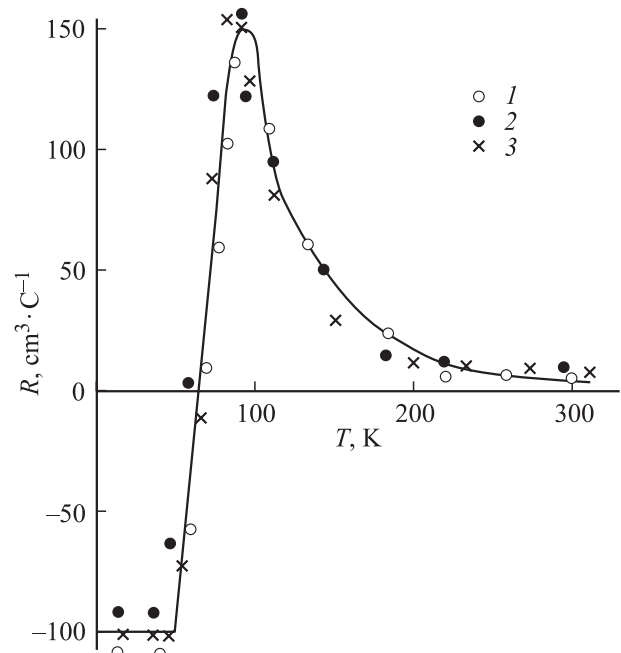


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. Обозначения те же, что на рис. 4.

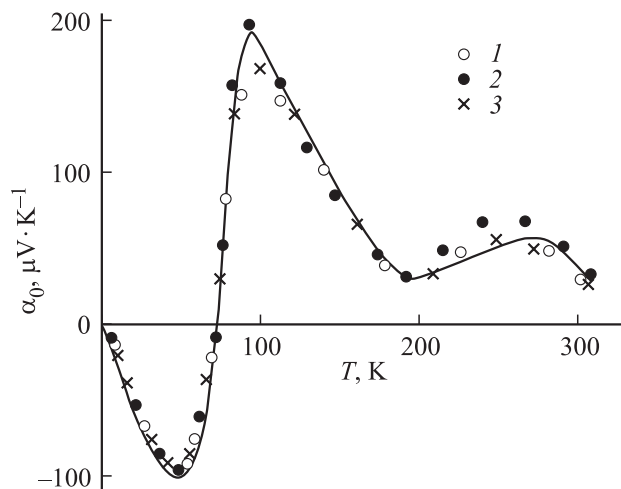


Рис. 6. Температурные зависимости термоэдс в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. Обозначения те же, что на рис. 4.

показывает, что в Ag_2Te междоузельные атомы Ag обеспечивают n -тип проводимости. В работе [10] показано, что смещение атомов Ag в междоузлиях, играющих роль мелких донорных центров, приводит к соответствующим изменениям электронных явлений. Таким образом, дефектами в Ag_2Te будут полностью ионизованные атомы Ag_i^* и их вакансии V_{Ag} . По модели Рая получается, что полная концентрация дефектов определяется как

$$N_d = [V_{\text{Ag}}] + [V'_{\text{Ag}}], \quad (1)$$

а концентрация дырок равна $p = [V'_{\text{Ag}}]$.

Применение закона действующих масс приводит к следующему выражению [18]:

$$[V_{Ag}] = k_1 \exp(-E_1/k_0T), \quad (2)$$

а формула ионизации нейтральной вакансии имеет вид

$$[p] [V'_{Ag}] = [V_{Ag}] k_2 \exp(-E_2/k_0T), \quad (3)$$

где E_1 — энергия образования нейтральной вакансии ($E_1 = 1.2$ eV [20]), E_2 — энергия ионизации вакансии серебра ($E_2 = 2$ eV [6]), k_1 и k_2 — множители, определяемые по методу [18,21]. Для этих множителей получены следующие выражения:

$$\lg k_1 = -12.04 + \frac{4617}{T} + 4.618 \lg T,$$

$$\lg k_2 = -18.108 + \frac{2513}{T} + 4.713 \lg T.$$

Учитывая формулы (2) и (3) в (1), можно рассчитать N_d .

Известно, что концентрации собственных носителей заряда n_i определяются согласно

$$n_i = \frac{(2\sqrt{m_n m_p} k_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp(-\varepsilon_{g_0}/2k_0T), \quad (4)$$

где m_n и m_p — эффективные массы электронов и дырок ($m_n^* = 0.02m_0$, $m_p^* = 0.12m_0$ [9]), ε_{g_0} — ширина запрещенной зоны при $T = 0$ К. Из закона действующих масс следует

$$n_i^2 = np. \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) можно получить аналитическое соотношение для ε_{g_0}

$$\varepsilon_{g_0} = 2k_0T \ln \frac{4.884 \cdot 10^{15} (m_n^* m_p^*)^{3/2} T^{3/2}}{\ln \sqrt{np}}, \quad (6)$$

где, согласно (1), $p = N_d - [V_{Ag}]$. Концентрация электронов n определяется следующим образом:

$$n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta^*), \quad (7)$$

где η^* , $\mu = E_F/k_0T$ — приведенный химический потенциал, $F_{3/2}(\eta^*)$ — однопараметрический интеграл Ферми.

Если проводимость осуществляется одним типом носителей заряда, в случае квадратичного закона дисперсии и любой степени вырождения коэффициент термоэдс в классически сильных магнитных полях выражается согласно [13]

$$\alpha_\infty = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{F_{5/2}(\eta^*)}{F_{3/2}(\eta^*)} - \eta \right]. \quad (8)$$

Известно, что $\alpha_\infty = \alpha_0 + \Delta\alpha_\infty$ (где $\Delta\alpha_\infty$ — магнитотермоэдс в классически сильном магнитном поле). В узкощелевых полупроводниках $\Delta\alpha_\infty$ составляет ~ 10 – 15% α_0 [15,22]. Учитывая значение α_∞ , из формулы (8) можно определить η и далее рассчитать значение n . С другой стороны, концентрация электронов определяется по экспериментальным данным коэффици-

ента Холла в области, где проводимость осуществляется одним типом носителей заряда (в случае Ag_2Te это удовлетворяется при избытке Ag больше 0.01 at.%), как $n \approx \frac{1}{Re}$.

В образцах с избытком Te превалирует вклад дырок. Коэффициент Холла R в случае смешанной проводимости

$$R = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p - n\mu_n)^2}, \quad (9)$$

где μ_n и μ_p определяются согласно [9]. Зная значения R , p , μ_n и μ_p в (9), можно рассчитать величину n .

Таким образом, учитывая значения N_d и n в (6), можно рассчитать ε_{g_0} при различных температурах. Формула (6) выполняется только в области гомогенности. В этой области для ε_{g_0} получены значения ~ 3 – 100 meV. Расчет показывает, что электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны ε_{g_0} , а электроположительные — к уменьшению ε_{g_0} .

5. Ширина запрещенной зоны

Многие полупроводниковые материалы, используемые в преобразователях, представляют собой двойные соединения и их твердые растворы, зонная структура которых меняется при изменении состава. Одними из основных параметров электронного спектра в полупроводниках являются ширина запрещенной зоны ε_{g_0} и эффективная масса m_n . В некоторых работах делались различные предположения о том, как ведет себя эффективная масса носителей заряда при изменении ε_{g_0} в Ag_2Te , но оказалось, что результаты зависят от модели энергетического спектра носителей заряда.

В работе [23] установлено, что структура валентной зоны Ag_2Te является параболической. При этом нет связи между величинами ε_{g_0} и m_p , так что эффективная масса дырок постоянна. В работах [9–11] показано, что структура зоны проводимости в Ag_2Te отклоняется от квадратичной формы и закон дисперсии для электронов в ней соответствует модели Кейна. Авторы [7] оценили ширину запрещенной зоны $\varepsilon_{g_0} < 6$ meV и предположили, что в Ag_2Te при низких температурах имеет место бесщелевое состояние. Результаты, полученные нами для ε_{g_0} , согласуются с данными [7] при добавке Te больше 0.5 at.%. В [12] сделан вывод, что в соединениях Ag_2B^{VI} ($B^{VI} = S, Se, Te$) серебро может быть двухэлектронным донором, который отдает два электрона в зону проводимости ($Ag^+ \rightarrow Ag^{3+} + 2e$). Образующееся при этом двухэлектронное состояние локализовано за счет взаимодействия либо с вакансиями, либо другими дефектами. Авторы [12] отметили, что 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 своих вычислениях авторы [12] получили для ε_{g_0} значение 0.7 eV [24].

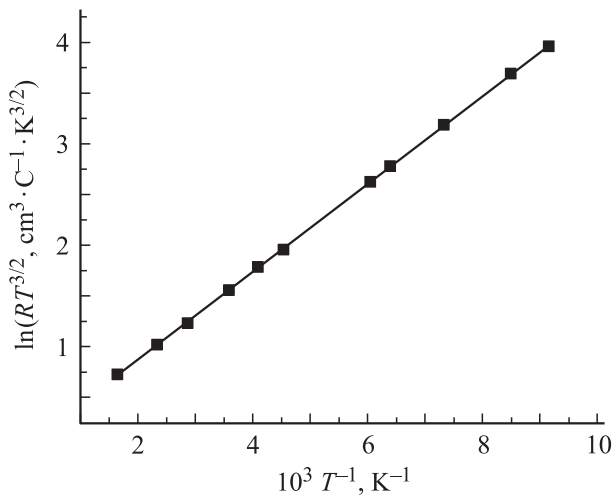


Рис. 7. Температурная зависимость $\ln RT^{3/2}$ в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$.

Во-первых, этот вывод авторов [12] не относится ко всем соединениям $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$, поскольку недостаток серебра по сравнению со стехиометрией в Ag_2Te способствует образованию p -типа проводимости [9–11,15,21]. Во-вторых, из [15] видно, что если бы величина ϵ_{g_0} равнялась 0.7 eV, то инверсия знака $R(T)$ должна была бы сместиться до ~ 700 K [15].

В работе [23] отмечалось, что в Ag_2Te имеются два структурно различных типа атомов серебра: $\text{Ag}(1)$ окружен четырьмя атомами теллура на расстояниях 2.87, 2.91, 3.04 и 2.99 Å; $\text{Ag}(2)$ имеет пять ближайших соседей на расстояниях 3.04, 3.01, 2.95, 2.90 и 2.85 Å. Как видно, атомы Ag в структуре образуют две подрешетки. При переходе от первого положения ко второму происходит концентрационный фазовый переход [23]. Как отмечалось выше, одним из основных признаков Ag_2Te является собственная дефектность, которая обуславливает отклонения от стехиометрии и изменения энергетических и кинетических параметров носителей заряда [15,21–25]. Неполное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот (структурные дефекты) приводит к кристаллизации соединений теллурида серебра в решетках собственного типа, а наличие вакансий и ионизированных атомов серебра в подрешетке влияет на электрон-фононный процесс.

Сильное изменение кинетических параметров в Ag_2Te при отклонениях от стехиометрии обусловлено образованием и поведением собственных дефектов-вакансий по Ag (междоузельных атомов подрешетки). Природа их в Ag_{2-x}Te связана с возникновением дополнительных носителей заряда (n_D). Увеличение концентрации электроотрицательных дефектов приводит к росту концентрации электронов. Расчет показывает, что если выполняется условие $n_D \leq n_i$, то при этом изменяется ширина запрещенной зоны. Это условие удовлетворяется лучше в случае Ag_{2-x}Te при добавках 0.01 at.% Ag и 0.10 at.% Te , но при условии сохранения гомогенности.

6. Бесщелевые состояния

Как видно из рис. 1–6, добавки собственных компонентов (Ag , Te) в Ag_2Te изменяют его тип проводимости. Рост добавки Te приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до ~ 0.008 eV. При добавках > 0.2 at.% Te при температуре выше ~ 100 K начинает проявляться собственная проводимость (рис. 5). Кривые температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $R(T)$ для разных исследованных образцов качественно практически не различаются (рис. 4, 5). Это означает, что индивидуальные свойства образцов (например, содержание атомов Te , неоднородности и др.) не играют роли и кинетические явления определяются только энергетическим спектром носителей заряда. Совпадение кривых $R(T)$ и $\sigma(T)$ для образцов (при добавках > 0.75 at.% Te) при $T > 80$ K — важнейший признак собственной проводимости (из-за относительно большой ширины запрещенной зоны в $n\text{-Ag}_2\text{Te}$ температура начала области собственной проводимости смещается в область более высоких температур). В этом случае собственная концентрация определяется по формуле (4). Величину n_i можно рассчитать из экспериментальных данных. В работах [9–11,15] показано, что в Ag_2Te подвижность электронов μ_n на много выше подвижности дырок μ_p . Поэтому в области собственной проводимости коэффициент Холла R_i с хорошей точностью определяется соотношением

$$R_i = \frac{1}{en_i} \quad (10)$$

независимо от величины магнитного поля. Тогда на основе данных рис. 5 нетрудно убедиться, что при $T > 80$ K концентрация n_i больше концентрации электронов $n = 1/eR$, найденной по коэффициенту Холла R в области примесной проводимости $T > 100$ K.

Определив нижнюю границу температурного интервала собственной проводимости, на основе (4) и (10) можно рассчитать величину ϵ_{g_0} . Эта величина ϵ_{g_0} также соответствует значению, найденному исходя из прямой линии на рис. 7. Вычисленное таким образом по наклону прямой значение ϵ_{g_0} оказалось необычно малым: в пределах точности измерений оно не превышает 0.008 eV (рис. 7). Это значение согласуется с рассчитанным при добавках > 0.75 at.% Te . Последнее может быть обусловлено следующими причинами: зазор между $\text{Te } 5s$ и $\text{Te } 5p$ ($\text{Ag } 4d$, $5s$) равен 4.81 eV [14]. Валентная зона состоит в основном из состояний $\text{Ag } 4d$ и $\text{Te } 5p$. В нижней части зоны проводимости существует пик, состоящий из $\text{Ag } 5s$, смешанного с $\text{Te } 5p$, а верхней части валентной зоны — минимум величины спин-орбитального взаимодействия, где большой вклад вносят $4d$ -уровни серебра, а не $5p$ -уровни теллура [14]. С ростом содержания атомов Te увеличивается деформационный потенциал решетки из-за уменьшения величины матричного элемента взаимодействия (P). Эти выводы хорошо согласуются с изменениями кинетических свойств при отклонении от стехиометрии. Может быть, расщепление между нижней

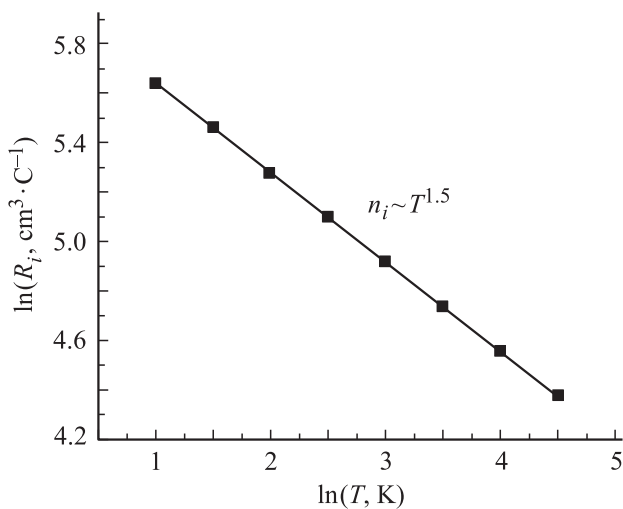


Рис. 8. Температурная зависимость $\ln R_i$ в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$.

частью зоны проводимости и верхней частью валентной зоны происходит за счет деформационного потенциала решетки.

В области $T > 80\text{K}$ зависимость $\ln(\sigma/T)$ от $1/T$ является линейной, что дает возможность определить ε_{g_0} . Функция σ/T выбирается из-за того, что для большей части температурной области собственной проводимости подвижность электронов $\mu_n \sim T^{-0.6}$ и, следовательно, $\sigma = e n \mu_n \sim T \exp(-\varepsilon_{g_0}/2k_0T)$.

Значение величины ε_{g_0} , найденное для $p\text{-Ag}_2\text{Te}$, оказалось аномально малым по сравнению со значениями ε_{g_0} для всех известных узкозонных полупроводников [26]. Величины ε_{g_0} на несколько порядков превосходят значение ε_{g_0} , полученное для Ag_2Te . Здесь большого внимания заслуживает другой факт.

Значение $\varepsilon_{g_0} = 0.008\text{eV}$, как видно, меньше средней тепловой энергии носителей заряда k_0T во всей области собственной проводимости. Величина k_0T характеризует тепловое размытие энергетических уровней и, в частности, краев зон. Таким образом, полученная на основе экспериментальных данных величина ε_{g_0} в интервале $100 \leq T \leq 400\text{K}$ меньше средней тепловой энергии электронов.

Можно отметить, что формула (4) для n_i справедлива при $\varepsilon_{g_0} > k_0T$, когда электроны и дырки подчиняются статистике Больцмана. Поэтому для области температур $T > 80\text{K}$, где $\varepsilon_{g_0} < k_0T$, вычисленные на основе (4) значения ε_{g_0} следует рассматривать как весьма грубую оценку. Правильным остается лишь заключение, что щель должна быть меньше 0.03eV .

Если энергетическая щель ε_{g_0} близка к нулю, можно попытаться построить зависимость $R_i(T)$ в двойном логарифмическом масштабе $\ln R_i(\ln T)$ (рис. 8), чтобы выяснить, не подчиняется ли эта зависимость степенному закону $R_i \sim T^{-3/2}$. На рис. 8 показано, что такая зависимость имеет место для $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. Из этого рисунка видно, что при $T > 80\text{K}$ во всей области собственной проводи-

мости $R_i \sim T^{-1.5}$, т.е. $n_i \sim T^{1.5}$. По-видимому, даже если учесть непараболичность зоны проводимости $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ [9] и относительно слабое вырождение электронного газа, зависимость $n_i \sim T^{1.5}$ остается практически постоянной. Такая зависимость концентрации собственных носителей заряда является характерным признаком бесщелевых полупроводников, в которых энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной примерно равен нулю.

К подобному выводу пришли авторы работы [27]: на основе моделей энергетического спектра носителей заряда в узкощелевых и бесщелевых полупроводниках в образце $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ реализуется случай $N_D > N_0$, $N_A \neq 0$ (N_0 — концентрация электронов, при которой уровень Ферми совпадает с энергией акцепторного уровня, N_D и N_A — концентрации доноров и акцепторов). Акцепторные уровни в нем расположены в зоне проводимости. Прохождение $\sigma(T)$ через минимум, а также экстремум на зависимости $R(T)$ обусловлены процессом локализации электронов на акцепторных уровнях. В Ag_2Te можно получить образцы и с большими значениями $N_D/N_0 > 1$ и $N_A/N_0 > 1$, тогда компенсация электронов начинается при более низких температурах. Полученные данные [27] позволяют полагать, что в Ag_2Te ε_{g_0} еще меньше, а ее температурная зависимость значительно резче, чем получено в [9]. Поэтому акцепторные примеси теллура при $T \leq 60\text{K}$ вполне могут входить в зону проводимости.

Акцепторные примеси в кристалле Ag_2Te образуют акцепторную зону, перекрывающуюся с зоной проводимости вблизи ее дна. Считается, что акцепторными центрами могут служить добавки теллура или вакансии серебра, а также дефекты на их основе.

7. Плато на температурной зависимости электропроводности $p\text{-Ag}_2\text{Te}$

В отличие от других бесщелевых [28–34] и узкозонных полупроводников в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ при низких температурах плато на зависимости $\sigma(T)$ наблюдается до минимума ($T \approx 65\text{K}$) (рис. 4), а в $n\text{-Ag}_2\text{Te}$ — примерно до 10K (рис. 1) Причиной этого являются особенности температурной зависимости концентрации и подвижности.

При низких температурах проводимость в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ полностью обусловлена дырками, т.е. при $T < 40\text{K}$ концентрация дырок очень велика по сравнению с концентрацией электронов. Подвижность электронов при этом на порядок больше подвижности дырок, поэтому $p\mu_p \gg n\mu_n$. В $n\text{-Ag}_2\text{Te}$, наоборот, $p \ll n$ и $n\mu_n \gg p\mu_p$. При $T < 65\text{K}$ энергия Ферми несколько меньше основного состояния акцептора ε_a [11], что приводит к постоянству $\sigma(T)$ в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. При дальнейшем росте температуры ($k_0T > \varepsilon_a$) число свободных мест на акцепторах истощается, т.е. начинается испарение акцепторных

электронов по закону $n_a \sim T^{1.5}$, в то же время начинается процесс возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. В результате увеличивается концентрация зонных электронов n_i и наступает собственная проводимость. За счет n_a и n_i увеличивается общая концентрация электронов ($n = n_a + n_i$) по закону $n \sim T^{2.7}$.

Итак, при низких температурах протекают два конкурирующих процесса: тепловой заброс свободных электронов на акцепторные уровни и тепловая генерация электрон-дырочных пар. При $T < 65$ К доминирует первый процесс, а при $T > 65$ К — второй. Минимум $\sigma(T)$ при $T \approx 65$ К связан с рассеянием электронов и дырок на акустических колебаниях решетки, резонансным рассеянием электронов на акцепторных центрах (дополнительное рассеяние) [11], когда уровень Ферми расположен в узкой окрестности вблизи ϵ_a при $T > 65$ К, а также с увеличением концентрации зонных электронов n в результате испарения из акцепторного уровня и генерации из валентной зоны в зону проводимости при $T > 65$ К.

8. Причина образования n -типа проводимости

В работе [12] показано, 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. Соединения серебра в отличие от соединений меди всегда имеют электронный тип проводимости даже при $T \rightarrow 0$ К, а также при определенном недостатке серебра по сравнению со стехиометрией [12].

Авторы [10] оценили энергию активации доноров в виде $\epsilon_d = (0.002 - 7 \cdot 10^{-5}T)$ eV, так как атомы серебра в Ag_2Te создают мелкие донорные уровни. Даже при $T \rightarrow 0$ К ионы Ag^+ основной решетки отдают электроны в зону проводимости (коэффициент отдачи атомов Ag в Ag_2Te равен 0.6). Степень компенсации $k' = N_a/N_d \approx 0.47$ соответствует тому, что недостаток 0.01 at.% Ag в стехиометрическом составе создает концентрацию доноров $N_d \approx 0.62 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, кристалл имеет n -тип проводимости. Это означает, что практически невозможно получить стехиометрический состав Ag_2Te . При этом концентрация дырок в несколько раз больше концентрации электронов и, следовательно, материал следует считать дырочным. Даже в области собственной проводимости Ag_2Te σ и R определяются почти полностью электронами [10]. Данный процесс происходит за счет высокого значения отношения подвижностей электронов и дырок: $b = \mu_n/\mu_p \approx 10$ [9].

Вывод о граничном значении k' [10] согласуется с теорией авторов [35], так как авторы [10] считают,

что начиная с $n \approx (1.2 - 1.8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ кристалл Ag_2Te 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 $N_d \leq 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за счет образования Ag в междоузлиях.

Эти и некоторые другие следствия вытекают из положения уровня Ферми в примесной зоне при $T = 0$ К. Как известно из [35], степень компенсации k' дает понятие о μ . В Ag_2Te при $k' \leq 0.47$ почти все доноры имеют электроны и, следовательно, находятся в верхней части примесной зоны и частично ионизированы [10]. Поэтому величина μ положительна, т.е. большая часть доноров заполнена электронами и лишь небольшая их часть свободна и имеет положительный заряд. В этом случае образуется n -тип проводимости. При $k' \geq 0.47$ имеем $\mu < 0$, что приводит к началу компенсации электронов избытком Te, обусловленным отклонением от стехиометрии.

9. Заключение

Из приведенного выше анализа следует, что в теллуриде серебра электрически активные точечные собственные дефекты (вакансии и атомы серебра в междоузлиях) создают энергетические состояния, расположенные от дна зоны проводимости в случае дефектов донорного типа на расстоянии $\epsilon_{d_0} = 2 \text{ meV}$, а в случае дефектов акцепторного типа — на расстоянии $\epsilon_{a_0} = 3 \text{ meV}$. Собственные дефекты (особенно вакансии атомов серебра, которые играют роль дефектов Френкеля) являются электрически активными, создаются вакансиями в подрешетке серебра (акцепторы) с концентрацией $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. В зависимости от концентрации электроактивных дефектов теллурид серебра в отличие от других халькогенидов серебра (Ag_2S и Ag_2Se) приобретает n - и p -тип проводимости. Природа дефектов сильно влияет на энергетический спектр носителей заряда, так как электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, а электроположительные дефекты — к ее уменьшению. Зона проводимости является непараболической и описывается моделью Кейна. С ростом температуры уменьшаются ширина запрещенной зоны и эффективная масса электронов.

Избытки Ag и Te относительно стехиометрии вызывают заметные изменения обеих концентраций носителей заряда.

Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. УФН **136**, 4, 693 (1982).
- [2] S. Miyatani. J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 4, 341 (1958).
- [3] R. Dalvin, R. Gill. Phys.Rev. **143**, 2, 666 (1966).
- [4] P. Taylor, C. Wood. J. Appl. Phys. **32**, 1, 1 (1961).

- [5] C. Wood, V. Harrap, W.M. Kane. *Phys. Rev.* **121**, 4, 978 (1961).
- [6] A. Addel, S. Gromb. *J. Phys. Chem. Sol.* **44**, 2, 95 (1983).
- [7] А.С. Королева, В.Ю. Мартынов, П.П. Петров. Тез. 2-й Всесоюз. конф. ЧГУ „Материаловедение халькогенидных кислородсодержащих полупроводников“. Черновцы (1986). Ч. 2. С. 47.
- [8] H.S. Schnyders, M.-L. Saboung, T.F. Rosenbaum. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1710 (2000).
- [9] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. *ФТП* **36**, 8, 932 (2002).
- [10] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров. *ФТП* **42**, 11, 1297 (2008).
- [11] F.F. Aliev, M.B. Jafarov, V.I. Eminova, G.Z. Asgerova, R.A. Hasanova. *Acta Phys. Pol. A* **120**, 6, 1061 (2011).
- [12] Ч.А. Дабкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП* **21**, 9, 1715 (1987).
- [13] Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Наука, Л. (1970). 303 с.
- [14] C.M. Fang, R.A. de Groot, G.A. Wigers. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 457 (2002).
- [15] М.Б. Джафаров, Ф.Ф. Алиев, Р.А. Гасанова, А.А. Саддинова. *ФТП* **46**, 7, 884 (2012).
- [16] А.Н. Крестовников, Н.М. Махмудова, В.М. Глазов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **4**, 615 (1968).
- [17] A. Van Der Lee, J.I. De Boer. *Acta Cryst. C* **49**, 1444 (1993).
- [18] H. Rau. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1553 (1974).
- [19] K. Weiss, Ber. Runsenges. *Phys. Chem.* **75**, 338 (1969).
- [20] Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. Атомиздат, М. (1980). 280 с.
- [21] H. Rau. *Solid State Commun.* **16**, 1041 (1975).
- [22] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Извес. АН СССР. Неорган. материалы **24**, 2, 341 (1988).
- [23] Ф.Ф. Алиев. Неорган. материалы **38**, 10, 1184 (2002).
- [24] O. Von Böttger, W. Meister. *Ann. Phys. 7. Folge* **9**, 8, 367 (1962).
- [25] F. Herman, G.D. Kuglin, K.F. Cuff, R.L. Kortum. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 541 (1968).
- [26] С.А. Алиев. В кн.: Явления переноса заряда и тепла в узкощелевых и бесщелевых полупроводниках. Элм, Баку (2008). 293 с.
- [27] Л.С. Королева, И.Е. Лопатинский, П.П. Петров. Тез. 2-й Всесоюз. конф. ЧГУ „Материаловедение халькогенидных кислородсодержащих полупроводников“. Черновцы (1986). Ч. 2. С. 46.
- [28] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев, Р.И. Селим-заде. *ФТП* **42**, 12, 1415 (2008).
- [29] I.M. Tsidilkovskii, M. Girant, T.G. Kharus, E.A. Neifeld. *Phys. Status Solidi B* **64**, 2, 717 (1974).
- [30] C.T. Elliott, I.I. Spain. *Solid State Commun.* **8**, 24 (1970).
- [31] A. Manger, J. Friedee. *Phys. Rev.* **12**, 2412 (1975).
- [32] L. Liu, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 772 (1969).
- [33] C.T. Elliot, I. Melngailis, T.C. Harman, I.A. Kafalas, W.C. Kernan. *Phys. Rev. B* **5**, 8, 2985 (1972).
- [34] Б.Л. Гельмонт. *ФТП* **9**, 10, 1912 (1975).
- [35] Б.И. Шкловски, А.Л. Эфрос. В кн.: Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.