

О механизме рассеяния носителей заряда в Ag_2Se

© М.Б. Джафаров[¶]

Азербайджанский государственный аграрный университет,
AZ-2000 Гянджа, Азербайджан

(Получена 1 октября 2009 г. Принята к печати 7 апреля 2010 г.)

Проведено исследование электрических и термоэлектрических свойств селенида серебра в интервале температур 4.2–300 К. Полученные данные интерпретированы в рамках теории с одним типом носителей и кейновским законом дисперсии с учетом характера межэлектронного взаимодействия. Установлено, что для концентраций $n \leq 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ носители заряда при $T \leq 30 \text{ К}$ рассеиваются на ионах примесей, а при $T \geq 30 \text{ К}$ на акустических и оптических колебаниях решетки и точечных дефектах. Показано, что при $T < 30 \text{ К}$ межэлектронные взаимодействия носят упругий характер.

Электрическим и тепловым свойствам селенида серебра посвящен ряд работ [1–3]. Авторы [1,2] показали, что закон дисперсии электронов в Ag_2Se подчиняется модели Кейна и при $T > 80 \text{ К}$ основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на ионах примеси и акустических фононах [3]. В области 80–250 К изучены электронные и фононные доли теплопроводности [3] и установлено, что в Ag_2Se число Лоренца L значительно меньше зоммерфельдовского L_0 , т.е. межэлектронное взаимодействие становится неупругим.

В данной работе исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$ и термоэдс $\alpha_0(T)$ Ag_2Se в интервале концентрации $7.8\text{--}62.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и температур 4.2–300 К.

Образцы Ag_2Se были получены по единой технологии Ag_2Se [4] стехиометрического состава, с избытком Se и Ag до $\sim 0.2 \text{ ат}\%$. Исследования проводились по методике [5]. На рис. 1–3 представлены зависимости $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$. Во всех образцах $R(T)$ остается постоянной, а $\alpha_0(T)$ линейно увеличивается, что характерно для сильно вырожденного электронного газа. Видно, что при $n \approx 12\text{--}20 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ σ до $T \approx 30 \text{ К}$ почти не зависит от T . При $T > 20 \text{ К}$ σ уменьшается с ростом температуры. С уменьшением концентрации электронов $\sigma(T)$ до $T \approx 150 \text{ К}$ очень слабо зависит от температуры. Слабая зависимость $\sigma(T)$ обусловлена слабой температурной зависимостью подвижности электронов, что подтверждается постоянством концентрации в исследуемом интервале температур.

Для понимания данного вопроса следует рассчитать температурную зависимость подвижности носителей заряда. Подвижность носителей заряда при сильном вырождении носителей тока и кейновском законе дисперсии при рассеянии на акустических фононах и на ионах примеси выражается формулами [6,7]:

$$U_{ac} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e\rho U_0^2 \hbar^3 n^{-1/3}}{E_d R_0 T (m^*)^2} \frac{1}{f_{ac}}, \quad (1)$$

$$U_i = \frac{3\pi^2 \eta^3 \chi^2}{2em^*} \frac{1}{f_i}, \quad (2)$$

где U_{ac} и U_i — подвижности при рассеянии на акустических фононах и ионах примеси соответственно, ρ — плотность кристалла, U_0 — скорость звука в кристалле, E_d — деформационный потенциал, m^* — эффективная масса электронов на уровне Ферми, χ — диэлектрическая постоянная кристалла. Значения параметров: $\rho = 7.6 \text{ г/см}^3$ [4], $U_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $E_d = 10 \text{ эВ}$ [7], $m^* = 0.18m_0$ [2], $\chi = 16$ [7]. Факторы f_{ac} , f_i , учитывающие влияние непараболичности на вероятность рассеяния, вычисляются по следующим формулам [7]:

$$f_{ac} \left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2.3}{12} - \frac{1}{20} \frac{p}{p_0} + \frac{10.3}{12} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2,$$

$$f_i \left(\frac{p}{p_0}\right) = a - \frac{b}{2} + \frac{1}{16} (b + 3c) + \left[\frac{b}{2} - \frac{1}{8} (b + 3c)\right] \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{b + 3c}{16} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2,$$

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

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

$$p = \left(\frac{m}{m^*} - 1\right), \quad p_0 = \left(\frac{m_n}{m_0} - 1\right),$$

$$\xi = \frac{e^2 m^*}{\pi \eta^2 \chi (3\pi n)^{1/3}} = \frac{1}{4K_F^2 r_s^2},$$

m_n — эффективная масса электронов на дне зоны проводимости ($m_n = 0.08$ [7]), K_F — квазиимпульс на уровне Ферми и r_s — радиус экранирования, который для сильно вырожденных полупроводников определяется как [8]

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

где n — концентрация электронов. Результаты расчета $U(T)$ для сильно вырожденного электронного газа с

[¶] E-mail: cmentiq@box.az

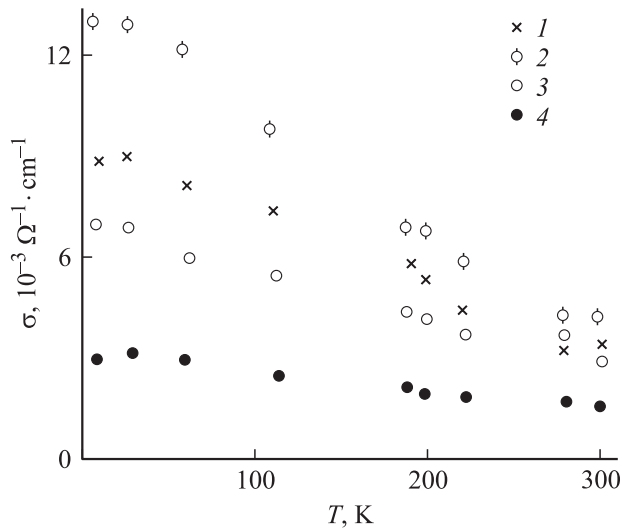


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$. 1 — стехиометрический состав, Ag_2Se с избытком; 2 — 0.1 ат% Ag, 3 — 0.15 ат% Se, 4 — 0.2 ат% Se.

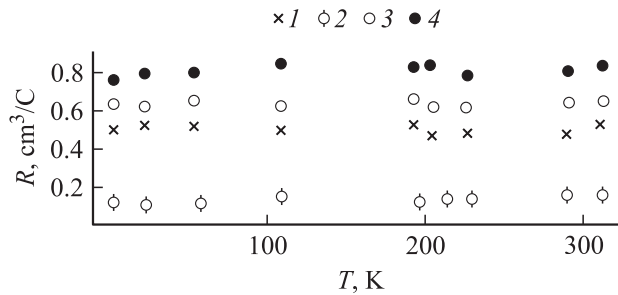


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла $R(T)$ при $H = 12 \text{ кЭ}$. Обозначения символов те же, что и на рис. 1.

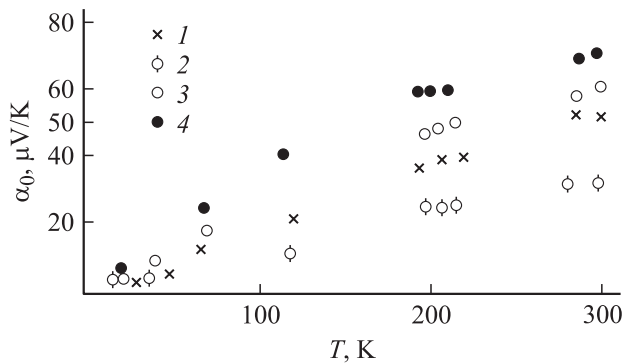


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдса $\alpha_0(T)$. Обозначения символов те же, что и на рис. 1.

учетом (1) и (2)

$$U_1 = \left(\frac{1}{U_{ac}} + \frac{1}{U_i} \right)^{-1} \quad (4)$$

представлены на рис. 4 (кривая 1) для $n \approx 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Из рис. 4 (кривая 1) видно, что $U_1(T)$ уменьшается с ростом температуры, а расчетные значения подвижности электронов больше экспериментальных. Для выявления расхождения расчетных и экспериментальных данных требуется учитывать новые центры рассеяния.

Авторы [9] сообщают, что Ag_2Se характеризуется дефектами (по их мнению, эти дефекты являются точечными) Френкеля, вакансиями Ag в междоузлиях, появляющихся за счет статистически расположенных атомов Ag в подрешетке. Поэтому вместе с (4) можно учесть вклад подвижности U_d , рассчитанной с помощью времени релаксации, при механизме рассеяния электронов на точечных дефектах для стандартной зоны как в [8]:

$$\tau_d(T) = \frac{\pi \hbar^4}{(2m_n k_0 T)^{1/2} m_n V_0^2 N_d} \left(\frac{\varepsilon}{k_0 T} \right)^{-1/2}, \quad (5)$$

где V_0 — постоянная, характеризующая амплитуду δ потенциала, N_d — концентрация точечных дефектов, которая определяется следующим образом: в настоящее время применительно к соединениям $\text{A}_{2-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ существуют две модели образования возможных дефектов — Ран [10] и Вейса [11], в каждой из которых определяются доминирующие типы дефектов, обуславливающие отклонение от стехиометрии. В первой модели полагается, что образование дефекта проходит в две стадии: скачком образуется нейтральная вакансия металла V_a ,

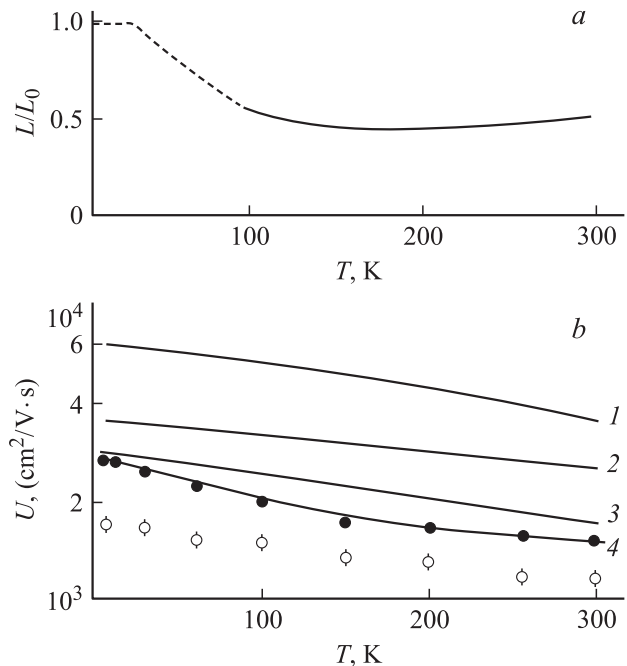


Рис. 4. Температурные зависимости: а — отношения числа Лоренца L к зоммерфельдовскому L_0 ; сплошная часть кривой на рис. а взята из работы [3]; б — подвижности электронов. Сплошными кривыми на рис. б обозначены результаты расчетов для концентрации $n = 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Расчет по формулам: 1 — (4), 2 — (12), 3 — (14), 4 — расчет с учетом всех вкладов в подвижность.

затем происходит ионизация вакансий, в результате чего образуется дырка.

Во второй модели возможно внедрение атомов в междоузлия. По модели Ран и Вейса, образование вакансий Ag в соединениях $Ag_{2-x}B^{VI}$ и последующая их ионизация всегда приводят к p -типу проводимости. Анализ дефектоа [9–12] показывает, что в Ag_2Se межузельные атомы Ag обеспечивают n -тип проводимости. Поэтому данные экспериментальные результаты дают основание считать, что в Ag_2Se смещение атомов Ag в междоузлия, играющие роль мелких донорных центров, приводит к соответствующим изменениям электронных явлений. Как отмечалось выше, дефекты в $Ag_{2-x}B^{VI}$ возникают по распределению Френкеля [9], т.е. дефектами в Ag_2Se будут полностью ионизованные атомы Ag_i^* и их вакансии (V_{Ag}). По модели [10] получается, что полная концентрация дефектов определяется как $N_d = [V_{Ag}] + [V'_{Ag}]$ (6), а концентрация дырок равна $p = [V'_{Ag}]$.

Применение закона действующих масс приводит к следующему выражению [10]:

$$[V_{Ag}] = K_1 \exp(-E_1/k_0T), \quad (6)$$

а формула ионизации нейтральной вакансии имеет вид

$$[p][V'_{Ag}] = [V_{Ag}]K_2 \exp(-E_2/k_0T), \quad (7)$$

где E_1 — энергия образования нейтральной вакансии ($E_1 = 0.12$ эВ [12]), E_2 — энергия ионизации вакансии серебра ($E_2 = 0.65$ эВ [12]), K_1 и K_2 — множители, определяемые по методу [13], и для них получены следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \lg K_1 &= -13.408 + \frac{4213}{T} + 4.311 \lg T \\ \lg K_2 &= -16.108 + \frac{2417}{T} + 4.819 \lg T \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

Здесь

$$p = \frac{n_i^2}{n},$$

где

$$n_i = 4.884 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_p^* m_n^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} e^{-\varepsilon_g/2k_0T},$$

m_p^* — эффективная масса дырок ($m_p^* = 0.54m_0$ [13]), ε_g — ширина запрещенной зоны ($\varepsilon_g = 0.18$ эВ [2]), а концентрация электронов определяется как [8]

$$n = \frac{(2m_n^*k_0T)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} I_{3/2}^0(\mu_n^*, \beta), \quad (9)$$

где $\beta = k_0T/\varepsilon_g$ — параметр непараболичности зоны, $\mu_n^* = \mu_n/k_0T$, μ_n — химический потенциал, $I_{3/2}^0(\mu_n^*, \beta)$ —

двухпараметрический интеграл Ферми. Химический потенциал μ_n^* определяется из следующего выражения [2]:

$$\alpha_\infty = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{I_{3/2,0}^1(\mu_n^*, \beta)}{I_{3/2,0}^0(\mu_n^*, \beta)} - \mu_n^* \right], \quad (10)$$

где α_∞ — термоэдс электронов в классически сильных магнитных полях (где $\alpha_\infty \approx \alpha_0 + 10\%\alpha_0$ [2]). Подставляя (8)–(10) в (6), (7), можно определить N_d . Подставляя значения N_d , V_0 и m_n в (5), определяем $\tau_d(T)$. Подвижность $U_d(T)$ определяется как в работе [7]:

$$U_d(T) = \frac{e}{m_n} \tau_d(T). \quad (11)$$

Из (4) и (11) получим

$$U_2(T) = \left(\frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_d} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Как видно из рис. 4, данный подход также не поможет для согласования теоретических и экспериментальных значений (кривая 2). Поэтому в расчете прибавляется учет рассеяния носителей заряда на оптических колебаниях решетки. При $k_0T \gg \hbar\omega$ и в случае нестандартной зоны подвижность при рассеянии на оптических фононах выражается как [14]

$$U_{op} = \frac{3^{1/3} M \Omega \omega_0^2 \hbar^3 n^{1/3}}{16\pi^{4/3} e e^* k_0 T m_n^2 f_{op}}, \quad (13)$$

где

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

— приведенная масса ионов в элементарной ячейке, Ω — объем элементарной ячейки и ω_0 — предельная частота продольного оптического фонона (в этом случае электрон взаимодействует только с продольными фононами), e^* — эффективный заряд. При существовании смешанных механизмов рассеяния имеем

$$U(T) = \left(\frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_{op}} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Как видно из рис. 4 (кривая 3), расчет по формуле (14) лучше соответствует экспериментальным данным. В этой области температур ионный радиус атомов серебра меньше длины волны акустического фонона [15,16]. Из этого же рисунка следует, что при низких температурах для $n \leq 12.35 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность U уменьшается пропорционально $T^{-\alpha}$, что указывает на активную роль фононов и дефектов в рассеянии. По экспериментальным данным $U(T)$, количественно трудно отличить рассеяние на акустических и оптических фононах.

В зависимости $U \propto T^{-\alpha}$ показатель степени составляет $\alpha \approx 0.6$ и почти не зависит от концентрации электронов (за исключением $n \lesssim 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это

означает, что в интервале температур 30–100 К механизм рассеяния электронов носит смешанный характер. В сравнении с другими узкозонными полупроводниками подвижность носителей заряда в Ag_2Se мала. Вероятной причиной этого является большая эффективная масса электронов [2] в этом полупроводнике.

Из рис. 3 видно, что в интервале 4–150 К эффект увлечения электронов фононами не проявляется, что согласуется с большим количеством собственных дефектов Ag_2Se . Исходя из зависимости $\alpha_0(T)$ также можно установить преобладающий механизм рассеяния. В случае однозонной модели при неквадратичном законе дисперсии и любой степени вырождения α_0 определяется как

$$\alpha_0 = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{I_{r+1,2}^1(\mu_n^*, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\mu_n^*, \beta)} - \mu_n^* \right]. \quad (15)$$

Из формулы (15) можно определить μ при концентрации доноров $N'_d = 9.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре 20 К. По данным N'_d и m^* , можно найти E_d согласно [8]. При

$$\exp\left(\frac{E_d}{k_0T}\right) \gg \frac{(2m^*k_0T)^{3/2}}{32\pi^{3/2}\hbar^3N'_d},$$

$$E_d = k_0T \ln \left[\frac{2\pi^{3/2}\hbar^3N'_d}{(2m^*k_0T)^{3/2}} \right] - 2\mu. \quad (16)$$

Используя значение N'_d , m^* ($m^* = 0.08$ [2]), при 20 К для E_d получено значение $\sim 2.3 \text{ мэВ}$ (отсчет от дна зоны проводимости). Если учесть температурную зависимость ширины запрещенной зоны $\varepsilon_g(T)$ [2] и $E_d(T) = (E_{d0} - 10^{-4}k_0T) \text{ эВ}$, то при $T = 0 \text{ К}$ значение E_{d0} получим равным $\sim 2.4 \text{ мэВ}$.

Здесь, похоже, $n\text{-Ag}_2\text{Te}$ [17] наблюдались следующие факты — область вырождения электронного газа смещается до температуры фазового перехода ($T_0 \approx 400 \text{ К}$) (вырождение для Ag_2Se должно было быть при $T \approx 280 \text{ К}$) и в отличие от других полупроводников [18,19] в Ag_2Se резонансное рассеяние электронов на акцепторных примесях не наблюдается. Первый факт объясняется тем, что за счет $E_d(T)$ область вырождения электронного газа смещается в сторону зоны проводимости со скоростью $dE_d(T)/dT = 10^{-4} \text{ эВ/К}$ и при $\sim 24 \text{ К}$ входит в зону проводимости и получается гибридизация донорных и зонных состояний.

Отсутствие резонансного рассеяния в Ag_2Se в рамках теории [18,19] одноэлектронных состояний свидетельствует о чрезвычайной узости полосы примесных состояний, их ширина Γ должна быть малой по сравнению с тепловой энергией k_0T , т.е. $\Gamma \ll k_0T$ во всем исследованном температурном интервале (до сих пор в Ag_2Se не установлено существование примесной зоны акцепторов).

Расчеты показывают, что при разных концентрациях электронов преобладающие механизмы рассеяния разные. Это вытекает из того, что при изменении концентрации электронов изменяется радиус экранирования. Здесь также играет роль характер межэлектронного взаимодействия при разных механизмах рассеяния.

В работе [3] приведены температурные зависимости экспериментального и рассчитанного значений L/L_0 для ряда узкозонных полупроводников [20,21], в частности для Ag_2Te [16], являющегося аналогом Ag_2Se . Показано, что с понижением температуры $L \rightarrow L_0$, т.е. при реализации чисто ионного рассеяния, межэлектронное взаимодействие становится упругим. Анализ температурной зависимости подвижности и других кинетических параметров (например, $\sigma(T)$) указывает на преобладающее ионное рассеяние электронов при $T > 30 \text{ К}$. Исходя из этого и по аналогии с перечисленными узкозонными полупроводниками температурную зависимость L/L_0 можно экстраполировать и на низкие температуры (рис. 4, а).

Таким образом, можно сделать вывод, что представленная модель с сильно вырожденным одним типом носителей тока и кейновским законом дисперсии полностью описывает электрические и термоэлектрические свойства Ag_2Se в интервале температур 4.2–300 К.

Список литературы

- [1] С.А. Алиев, Н.А. Вердиева, М.И. Алиев. ФТП, **12** (10), 2075 (1978).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР, Неорг. матер., **21** (11), 1869 (1985).
- [3] М.Г. Рамазанзаде, С.А. Алиев, Н.А. Вердиева, А.М. Агаев. Изв. вузов. Физика, **27** (10) (1981).
- [4] В.М. Глазов, Н.М. Махмудова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **6** (8), 1409 (1970).
- [5] С.А. Алиев, Д.Г. Араслы, З.Ф. Агаев, Ш.С. Исмаилов, Э.И. Зульфигаров. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, **67**, № 6. 98 (1982).
- [6] N. Hieraki, I. Kazanaki, Y. Sataran. Jpn. J. Appl. Phys., **38** (10), 5745 (1999).
- [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] A. Andre, C. Simon. J. Phys. Chem., **44** (22), 95 (1983).
- [10] H. Ran. J. Phys. Chem. Sol., **35** (11), 1553 (1974).
- [11] K. Weiss, B. Ber, R. Runsenges. Phys. Chem., **75**, 338 (1969).
- [12] P. Yunod. Helv. Phys. Acta, **32** (6–7), 567 (1959).
- [13] В.Н. Рай. Sol. St. Commun., **16**, 1041 (1975).
- [14] Ф.Ф. Алиев. ФТП, **37** (9), 1082 (2003).
- [15] Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах* (М., Атомиздат, 1980).
- [16] Г.Б. Абдуллаев, М.И. Алиев, С.А. Алиев, Д.Г. Араслы, Н.А. Вердиева, Р.Э. Гусейнов. Препринт ИФАН АзССР (Баку, 1974).
- [17] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров. ФТП, **42** (11), 1297 (2008).
- [18] В.И. Кайданов, С.А. Немов. ФТП, **15** (3), 542 (1981).
- [19] В.И. Найданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26** (2), 201 (1992).
- [20] С.А. Алиев, Л.Л. Коренблит, С.С. Шалыт. ФТТ, **8** (3), 705 (1966).
- [21] С.С. Шалыт, В.М. Муждаба, А.Д. Гелецкая. ФТТ, **10** (5), 1277 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

On the charge carriers scattering mechanism in Ag_2Se at low temperatures

M.B. Jafarov

Azerbaijan State Agrarian University,
AZ-2000 Gyandja, Azerbaijan

Abstract In this work the temperature dependences of the conductivity $\sigma(T)$, the Hall coefficient $R(T)$, thermoelectricity $\alpha_0(T)$ of Ag_2Se at low temperatures have been analysed on the one type charge carriers and Kane low dispersion theory basis. It is established at the electron concentration $n \leq 6.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ the carriers have been scattered by the ion impurities and the point defects, but at $n \geq 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ its have been scattered on the ion impurities and vibrations of lattice. It is shown, that at $T < 30 \text{ K}$ the electron-electron interaction has elastic character.