

Термоэдс в области прыжковой проводимости TINiS_2

© С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 13 июня 2002 г.)

Синтезированы образцы состава TINiS_2 с гексагональной сингонией и параметрами элементарной решетки: $a = 12.28 \text{ \AA}$, $c = 19.32 \text{ \AA}$, $\rho = 6.90 \text{ g/cm}^3$. Результаты изучения электрических и термоэлектрических свойств образцов TINiS_2 в области температур 80–300 К свидетельствовали о полупроводниковом характере проводимости p -типа.

Установлено, что при температурах 110–240 К в образцах TINiS_2 в постоянном электрическом поле имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 9 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ и их разброс $J \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. В области температур 80–110 К в TINiS_2 наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость.

При низких температурах (80–240 К) термоэдс в TINiS_2 подчинялась закономерности $\alpha(T) = A + BT$, характерной при прыжковом механизме переноса заряда. Повышение температуры до температуры начала собственной проводимости с энергией активации $\Delta E = 1.0 \text{ eV}$ приводило к появлению собственных основных носителей заряда обоих знаков. Это вызывало повышение σ , но одновременно резко снижало α ; при этом термоэдс практически не зависела от температуры.

Халькогениды TMeX_2 ($\text{Me} = \text{Cr, Fe, Co}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) являются представителями нового класса магнитных полупроводников. В [1–7] изучены их электрические, магнитные и тепловые свойства. В настоящей работе описан способ получения образца состава TINiS_2 и представлены результаты изучения его электрических и термодинамических свойств.

Синтез TINiS_2 производился в ампуле, эвакуированной до давления 10^{-3} Pa . Ампула изготовлена из плавленной кварцевой трубки. При этом образцы TINiS_2 получали при взаимодействии исходных элементов (Ti, Ni, S) высокой степени чистоты. Для предотвращения взрыва ампулы с веществом температура печи повышалась до температуры плавления серы (391 К); ампула при этой температуре выдерживалась в течение трех часов. После этого температура печи со скоростью 100 K/h повышалась до 1400 К, при этой температуре ампула выдерживалась в течение 1.5–2.0 часов, а затем охлаждалась до 300 К. Затем ампула разбивалась и сплав, находящийся в ней, размельчался до порошкообразного состояния, после чего этот порошок помещался в новую ампулу, которая откачивалась до давления 10^{-3} Pa , и указанный выше технологический процесс повторялся с последующим охлаждением до 600 К. При этой температуре проводили отжиг TINiS_2 в течение 240 часов.

Синтезированные таким образом образцы TINiS_2 подвергались рентгенофазовому анализу, который был проведен на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni фильтр, $\lambda_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$). Дифрактограммы записывались непрерывно, углы дифракции определены методом измерений по пику интенсивности. Погрешность определений углов отражений не превышала 0.02° . Зафиксированные 24 дифракционных отражения от образца TINiS_2 однозначно индексируются на основе гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 12.28 \text{ \AA}$, $c = 19.32 \text{ \AA}$, $\rho = 6.90 \text{ g/cm}^3$.

Образцы из TINiS_2 для электрических измерений имели форму параллелепипеда размером $12.2 \times 5.2 \times 1.6 \text{ mm}$. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди. Электрическая проводимость (σ) и термоэдс (α) полученных образцов TINiS_2 измерены четырехзондовым методом с точностью до 1% в температурном диапазоне 80–300 К.

Далее приведены результаты изучения электрических и термодинамических свойств образцов TINiS_2 . На рис. 1 представлена температурная зависимость термоэдс для TINiS_2 в области температур 80–300 К. По мере увеличения температуры от 80 К значение термоэдс увеличивалось вначале незначительно, а затем более резко и при $T \approx 235 \text{ K}$ термоэдс достигала своего максимального значения ($91 \mu\text{V/K}$). При дальнейшем повышении температуры термоэдс резко уменьшалась с 91 до $\sim 0.5 \mu\text{V/K}$ и вплоть до комнатной температуры почти не изменялась. На рис. 1 в правом верхнем углу показана высокотемпературная ветвь термоэдс, где масштаб ординаты увеличен в 10 раз. Положительный знак термоэдс указывает на то, что оновными носителями заряда в TINiS_2 являются дырки.

Согласно [8], формула для термоэдс халькогенидных полупроводников в случае p -типа проводимости имеет вид

$$\alpha(T) = -\frac{k}{e} \left[\frac{\Delta E}{kT} + \gamma \right], \quad (1)$$

где γkT — средняя энергия, переносимая дырками, параметр $\gamma \approx 1$, ΔE — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

Следует отметить, что, когда значения термоэдс малы (меньше или порядка $k/e = 86 \mu\text{V/K}$), анализ температурной зависимости $\alpha(T)$ усложняется. Если вещество остается полупроводником p -типа (а в нашем случае

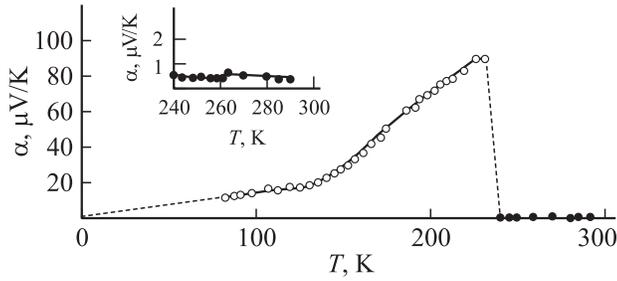


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс в TiNiS_2 . На вставке приведена высокотемпературная ветвь $\alpha(T)$ в увеличенном масштабе.

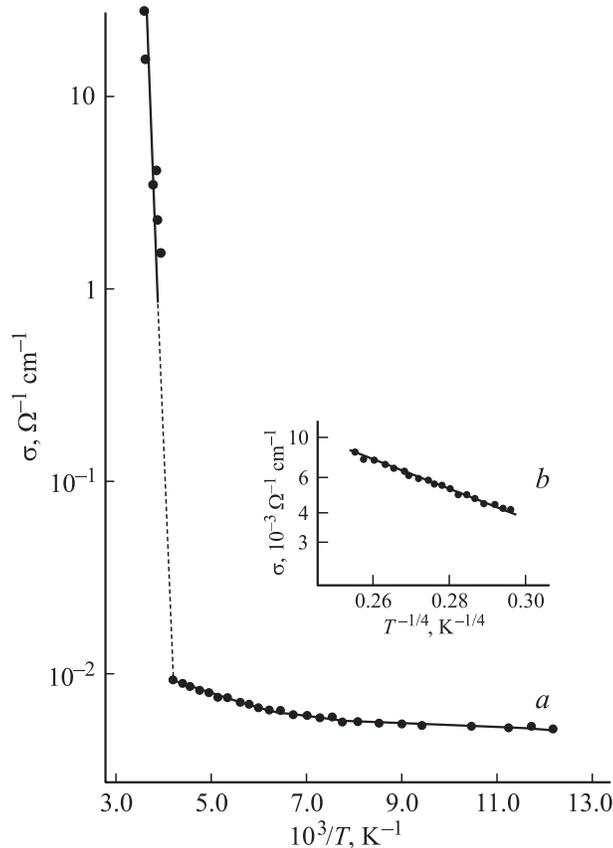


Рис. 2. Зависимость проводимости TiNiS_2 от $10^3/T$ (*a*) и $T^{-1/4}$ (*b*).

это так), то малые значения термоэдс могут быть связаны с тем, что величина ΔE становится порядка kT . Чтобы проверить выполнение этого критерия, оценим значение ΔE из наклона температурной зависимости проводимости TiNiS_2 при $T < 240$ К (рис. 2, *a*). Как видно из рис. 2, *a*, указанная зависимость не имеет постоянного наклона. Поэтому мы оценили примерное значение энергии активации ΔE в области температур 160–240 К, которое оказалось равным $1.54 \cdot 10^{-2}$ эВ. А значения kT в этой области температур составляли $(1.38–2.00)10^{-2}$ эВ. Иными словами, действительно в TiNiS_2 при низких температурах значения ΔT и kT

одного порядка, как это имеет место в металлах. В металлах ток переносится носителями заряда в энергетическом слое толщиной порядка kT вблизи энергии Ферми (E_F). Термоэдс металла имеет вид [8]

$$\alpha(T) = \frac{\pi^3}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F}. \quad (2)$$

Формула (2) справедлива только при $kT \ll E_F$.

Как было отмечено выше и показано на рис. 2, *a*, при температурах $T < 240$ К зависимость $\lg \sigma$ от $1/T$ характеризовалась монотонно уменьшающейся по мере понижения температуры энергией активации. Такой характер поведения проводимости в TiNiS_2 при низких температурах свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда с переменной длиной прыжка [8], когда ток переносится носителями заряда, находящимися в локализованных вблизи уровня Ферми состояниях. Об этом свидетельствовала также температурная зависимость $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$ (рис. 2, *b*). Тангенс угла наклона этой зависимости (T_0) позволил оценить плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний по формуле [8]

$$N_F = \frac{16}{T_0 \cdot k \cdot a^3}, \quad (3)$$

где a — радиус локализации.

Значение N_F оказалось равным $9 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. При этом для радиуса локализации взято значение $a = 20 \text{ \AA}$ (по аналогии с бинарными сульфидами элементов III группы [9]). Такое высокое значение N_F обычно характерно для аморфных полупроводников, поэтому можно заключить, что изучаемые нами объекты TiNiS_2 по своей энергетической структуре близки к аморфным полупроводникам. По формуле

$$R(T) = \frac{3}{8} a (T_0/T)^{1/4}$$

нами вычислена длина прыжка в TiNiS_2 ; так, при $T = 110$ К $R \approx 30 \text{ \AA}$.

Из выражения [8]

$$J = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (5)$$

оценен разброс ловушечных состояний вокруг уровня Ферми: $j = 1.97 \cdot 10^{-2}$ эВ. Как было показано выше, такой же порядок имело примерное значение энергии активации проводимости (ΔE), определенное из зависимости $\lg \sigma$ от $10^{-3}/T$ при низких температурах.

В области температур 80–110 К энергия активации проводимости обращается в нуль. Такая безактивационная проводимость также носит прыжковый характер, когда носители заряда перескакивают на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры без поглощения фононов [10].

В отличие от „металлической“ формулы для термоэдс (2) в перескоковой области температурная зависимость α имеет вид [8]

$$\alpha(T) = A + BT, \quad (6)$$

где B — температурный коэффициент термоэдс. Полученная нами зависимость $\alpha(T)$ в $TiNiS_2$ (рис. 1) характеризовалась двумя наклонами.

В области температур 80–110 К, где наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость ($\Delta E = 0$), тангенс угла наклона зависимости $\alpha(T)$ составлял $0.13 \mu V/K^2$. При температурах $T > 110$ К, когда имело место монотонное изменение энергии активации проводимости с изменением температуры, температурный коэффициент термоэдс был примерно в 6 раз выше: $B = \partial\alpha/\partial T = 0.8 \mu V/K^2$.

Экстраполированная низкотемпературная ветвь зависимости $\alpha(T)$ проходила через нуль, т. е. параметр $A = 0$ в формуле (6). А это указывает на то, что в данной области температур 80–110 К, где σ не зависит от T , экспериментальные значения α подчиняются „металлической“ формуле (2) для термоэдс. В диапазоне температур 110–240 К термоэдс подчинялась закономерности (6). Поскольку термоэдс в основном определяется плотностью состояний, в перескоковой области ее знак положителен.

Как было показано в [1], аналогичные закономерности в поведении $\alpha(T)$ имели место и в $TiFeSe_2$, т. е. в условиях прыжковой проводимости знак термоэдс был положителен, а температурная зависимость $\alpha(T)$ была линейна ($\alpha \sim T$).

Из рис. 1 и 2 видно, что вблизи температуры 240 К зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ претерпевают резкий скачок: термоэдс резко падает, а проводимость возрастает более чем на три порядка. Наклон зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ в этой области температур составляет ~ 1.0 eV. Такое резкое возрастание σ с $\Delta E = 1.0$ eV можно связать с началом собственной проводимости. Если ток переносится носителями, которые находятся в состояниях, распространенных по всему образцу, то величина параметра γ в формуле (1) будет порядка единицы. Оцененное по формуле (1) значение термоэдс в образце $TiNiS_2$ при $T \approx 240$ К, когда $\Delta E = 1.0$ eV и $\gamma = 1$, оказалось более чем на порядок выше экспериментально наблюдаемой величины термоэдс. Иными словами, экспериментально полученные величины α не столь велики, как они должны бы быть, если величину ΔE рассчитать из наклона кривой зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$. Возможно, это обусловлено тем, что при высоких температурах в проводимости участвуют как дырки, так и электроны, и в этом случае α , конечно, меньше, чем рассчитанное по формуле (1), справедливой для полупроводниковой с одним типом носителей заряда.

Таким образом, при низких температурах, когда преобладает прыжковая проводимость, термоэдс $TiNiS_2$ пропорциональна температуре; когда же с повышением температуры в проводимости начинают доминировать

носители, возбужденные в разрешенную зону, термоэдс резко уменьшается (\sim в 200 раз) и практически не зависит от T , а ее малые значения обусловлены амбиполярностью проводимости, когда концентрации дырок и электронов, принимающих участие в токопрохождении, почти одного порядка. Отсутствие инверсии знака термоэдс свидетельствует в пользу того, что концентрация дырок в $TiNiS_2$ всегда больше концентрации электронов, участвующих в проводимости.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы. ФТТ **42**, 12, 2132 (2000).
- [2] Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков. Неорган. материалы **35**, 2, 157 (1999).
- [3] Ф.М. Сеидов, Э.М. Керимова, С.Н. Мустафаева, Р.К. Велиев, А.Б. Магерамов. Fizika **6**, 1, 47 (2000).
- [4] E.M. Kerimova, S.N. Mustafaeva, F.M. Seidov. Abstracts of 6th International School-Conference „Phase diagrams in Material Science“. Kiev, Ukraine (2001).
- [5] М.А. Алджанов, М.Д. Наджафаде. ФТТ **32**, 8, 2494 (1990).
- [6] М.А. Aljanov, E.M. Kerimova, M.D. Nadjafzade. Abstracts of XIV IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Osaka, Japan (1996). P. 25.
- [7] Э.М. Керимова, Р.З. Садыхов, Р.К. Велиев. Неорган. материалы **37**, 2, 180 (2001).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974).
- [9] V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Piccolo, L. Vasanelli. Il Nuovo Cimento. **38**, 2, 327 (1977).
- [10] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979).