

Электрические и термоэлектрические свойства p - Ag_2Te в β -фазе

© Ф.Ф. Алиев

Институт физики Национальной академии наук Азербайджанской Республики, 370143 Баку, Азербайджан

(Получена 2 декабря 2002 г. Принята к печати 17 декабря 2002 г.)

Исследованы электропроводность σ , коэффициент Холла R и термоэдс α_0 в p - Ag_2Te в температурном интервале 300–550 К. Обнаружено, что в интервале температур 420–550 К имеется несоответствие знаков R и α_0 . Полученные результаты интерпретированы в рамках двухфазной модели со сферическими изоэнергетическими поверхностями. Установлено, что несоответствие знаков R и α_0 происходит за счет включения механизмов рассеяния с параметрами r_{0ac} , r_{0o} , r_{0d} и увеличения отношения эффективных масс электронов и дырок при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ примерно в 1.5 раза.

Нами была опубликована статья [1], которая посвящена изучению температурных зависимостей коэффициента Холла $R(T)$, электропроводности $\sigma(T)$ и термоэдс $\alpha_0(T)$ в p - Ag_2Te в интервале температур 4–300 К. Полученные экспериментальные данные о $R(T)$, $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ интерпретировались в рамке модели с двумя типами носителей заряда. В работах [2,3] показано, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ в Ag_2Te сопровождается дополнительными переходами $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ примерно по схеме $\alpha_{385} \rightarrow \alpha'_{405} \rightarrow \beta'_{420} \rightarrow \beta_{440}$. Для изучения влияния фазового перехода на электрические и термоэлектрические свойства Ag_2Te были исследованы серии образцов p -типа в интервале температур 300–550 К. Образцы получены по стандартной технологии [1].

Результаты исследования показывают, что знаки $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ до перехода $\alpha' \rightarrow \beta'$ не изменяются и по обоим эффектам материал показывает n -тип проводимости. После перехода знак R остается прежний, а знак α_0 изменяется с n на p , т.е. возникает несоответствие знаков R и α_0 (рис. 1). Выявление причины несоответствия R и α_0 требует комплексного проведения расчетов с учетом возможных механизмов рассеяния с выяснением изменения эффективных масс носителей заряда в целом.

В работе [4] установлено, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ в Ag_2Te сопровождается возрастанием числа вакансий серебра в междоузлиях, играющих роль акцепторных центров. Поэтому в указанном интервале температур проводимость является смешанной.

Для выявления причины несоответствия знаков R и α_0 проведены расчеты в рамках двухзонной модели со сферическими изоэнергетическими поверхностями. Выражения σ , R и α_0 в области смешанной проводимости можно представить как функции отношения дырочной и электронной составляющих проводимости ($a = \sigma_p/\sigma_n$) [5]:

$$\sigma = \sigma_i \frac{b^{1/2}(a+1)}{a^{1/2}(b+1)}, \quad (1)$$

$$R = \frac{A}{n_i e} \frac{(ab)^{1/2}(a/b-1)}{(a+1)^2}, \quad (2)$$

$$\alpha_0 = \frac{k_0}{2e} \left[\frac{\epsilon_0(a-1)}{(a+1)} + \chi - \ln a \right], \quad (3)$$

где $\sigma_i = en_i(U_n + U_p)$, $b = \frac{U_n}{U_p}$, $\epsilon_0 = \left(\frac{\epsilon_g}{k_0 T}\right) + r_n + r_p$, $\chi = r_p - r_n + \ln\left[b\left(\frac{m_n}{m_p}\right)^{3/2}\right]$; n_i — собственная концентрация; U_n , U_p , m_n и m_p — подвижности и эффективные массы электронов и дырок; A — фактор Холла (для стандартной зоны $A = \frac{F_{3/2} F_{2r+1/2}}{(F_{r+1})^2}$, для нестандартной зоны $A = I_{3/2,0}^0 I_{2r+1,2,4}^0 (I_{r+1,2}^0)^2$, где $F_r(\mu^*)$ и $I_{n,k}^m(\mu^*, \beta)$ одно- и двухпараметрические интегралы Ферми, $\beta_0 = k_0 T/\epsilon_g$ — параметр, характеризующий нестан-

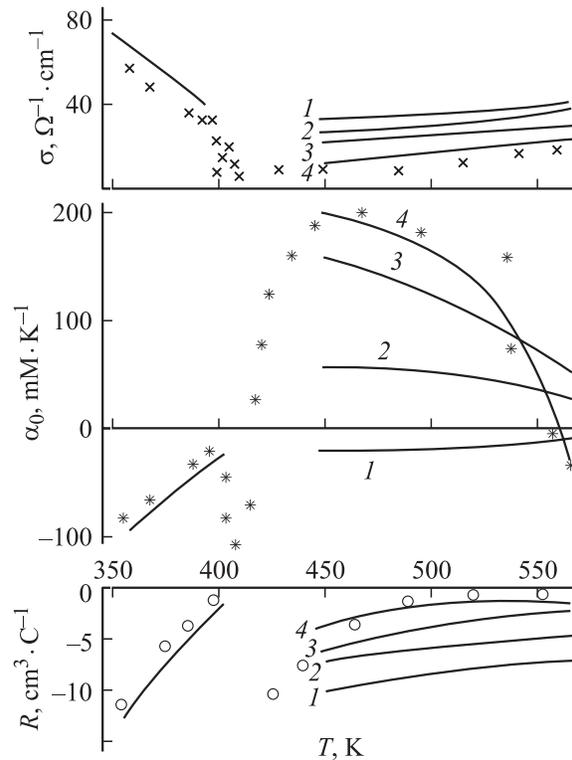


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ , термоэдс α_0 и коэффициента Холла в p - Ag_2Te . Сплошные линии с учетом: 1 — r_{0i} , r_{0ac} , $m_{n\beta} = 0.03$, $m_{p\beta} = 0.12$; 2 — r_{0ac} , r_{0o} , $m_{n\beta} = 0.03$, $m_{p\beta} = 0.12$; 3 — r_{0ac} , r_{0o} , r_{0d} , $m_{n\beta} = 0.03$, $m_{p\beta} = 0.12$; 4 — r_{0ac} , r_{0o} , r_{0d} , $m_{n\beta} = 0.03$, $m_{p\beta} = 0.18$.

дартность зоны, $\mu^* = \mu/k_0T$ — приведенный химический потенциал [6]), r_n и r_p — факторы рассеяния.

Температурная зависимость подвижности имеет вид

$$U = \frac{e}{m^*} \tau(T), \quad (4)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда, τ — время релаксации.

Входящие в (1)–(3) U_n и U_p рассчитаны следующим образом.

При существовании двух механизмов рассеяния с параметрами r_{0i} и r_{0ac} эффективное время релаксации имеет вид [1]

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_{0i}(T)\tau_{0ac}(T) \left(\frac{\varepsilon}{k_0T}\right)^{r_{0ac}-1/2}}{\tau_{0i}(T) + \tau_{0ac}(T) \left(\frac{\varepsilon}{k_0T}\right)^{r_{0ac}-r_{0i}}}. \quad (5)$$

Для определения $\tau_{0i}(T)$ применима следующая формула:

$$\tau_{0i}(T) = \frac{\chi_0(2m_n)^{1/2}(k_0T)^{3/2}}{\pi e^4 N_i F}, \quad (6)$$

где χ_0 — диэлектрическая постоянная кристалла,

$$F = \ln(1 + \xi) - \frac{\xi}{1 + \xi}; \quad \xi = 4k^2 r_s, \quad (7)$$

r_s — радиус экранировки, который для невырожденных полупроводников определяется как

$$r_s = \frac{\chi_0 k_0 T}{4\pi e^2 n_0}, \quad (8)$$

n_0 — концентрация носителей заряда (для стандартной валентной зоны $p = \frac{(2m_p k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\mu^*)$, для нестандартной зоны проводимости $n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} I_{3/2}^0(\mu^*, \beta_0)$, закон дисперсии электронов в β - Ag_2Te подчиняется кейновской модели [7]) и N_i — концентрация ионов примеси [6].

Выражение $\tau_{0ac}(T)$ для стандартной и нестандартной зоны имеет вид [1]

$$\tau_{0ac}(T) = \frac{9\pi}{2} \frac{\rho U_0^2 \hbar^4}{C^2 (2m_n k_0 T)^{3/2}} \left(\frac{\varepsilon}{k_0 T}\right)^{-1/2},$$

$$\tau_{0ac}(T) = \frac{9\pi}{2} \frac{\rho U_0^2 \hbar^4}{C^2 (2m_n k_0 T)^{3/2}}, \quad (9)$$

где ρ — плотность кристалла, C — константа взаимодействия носителей заряда с колебаниями решетки, U_0 — скорость звука в кристалле. Установлено, что C связана с константой деформационного потенциала $E_d = \frac{2}{3}C$ [1]. Учитывая значения $\chi_{0\beta} = 14$, $\rho_{\beta} = 7.64 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-3}$, $U_{0\beta} = 3.5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $E_d = 10 \text{ эВ}$, $m_{n\beta} = 0.03$ [7] и $m_{p\beta} = 0.12$ [8], а также $\mu \approx -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4}k_0T \ln \frac{m_n}{m_p}$ (пренебрегая малым отклонением). После вычисления $\tau_{0i}(T)$, F , ξ , r_s , $\tau_{0ac}(T)$ с учетом их численных значений в формуле (5) определено

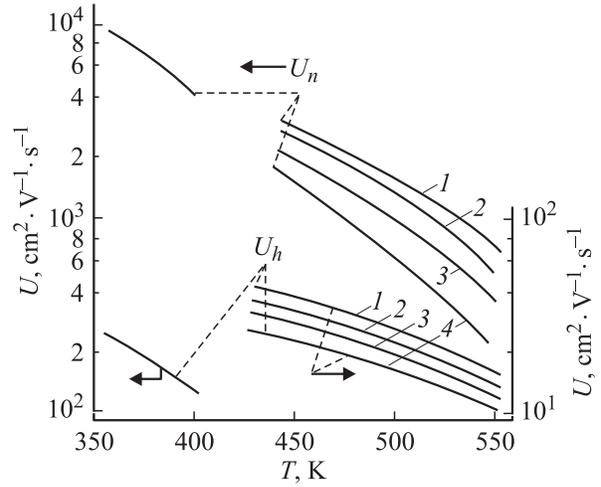


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности электронов (U_n — для нестандартной зоны) и дырок (U_p — для стандартной зоны). Обозначения те же, что на рис. 1.

$\tau_{eff}(I)$. Затем с помощью (4) определены $U_n(T)$ для нестандартной зоны и $U_p(T)$ для стандартной зоны (рис. 2, кривая 1).

Собственная концентрация n_i вычисляется по формуле

$$n_i = 4.9 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_{n\beta} m_{p\beta}}{m_0^2}\right)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_0T}\right), \quad (10)$$

где $\varepsilon_g = 0.12 \text{ эВ}$ [7].

Подставляя значения U_n , U_p , n_{β} , p_{β} , n_i и ε_g в (1)–(3), получаем $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ (рис. 1, кривая 1).

Расчеты показывают, что учет вклада рассеяния на ионах примеси (его вклад незначителен) и на акустических колебаниях решетки не приводит к соответствию экспериментальных и теоретических кривых (рис. 1, кривая 1). Поэтому к расчету прибавляется вклад от рассеяния носителей заряда на оптических колебаниях решетки. При $k_0T \gg \hbar\omega$ и в случае стандартной зоны время релаксации при рассеянии на оптических фононах выражается [6]

$$\tau_{00}(T) = \frac{\sqrt{2}}{4\pi} \frac{M\Omega_0(\hbar\omega_0)^2}{e^4(m_p k_0 T)^{1/2}} \left(\frac{\varepsilon}{k_0 T}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

где $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса ионов в элементарной ячейке, Ω_0 — объем элементарной ячейки и ω_0 — предельная частота продольного оптического фонона. Учитывая значения $\tau_{00}(T)$ в (4) определяем U_{00} (рис. 2, кривая 2).

В случае нестандартной зоны при рассеянии на оптических фононах U_{00} определяется как

$$U_{00} = \frac{3^{1/3} M \Omega_0 \omega_0^2 \hbar^3 n^{1/3}}{16\pi^{4/3} e^* k_0 T m_n^2 f_{op}}, \quad (12)$$

где e^* — эффективный заряд, f_{op} — фактор, учитывающий влияние непараболичности на вероятность рассеяния [9].

При существовании смешанных механизмов рассеяния с параметрами r_{0ac} и r_{00} подвижность носителей заряда

$$U = \left(\frac{1}{U_{0ac}} + \frac{1}{U_{00}} \right)^{-1}. \quad (13)$$

После учета указанных механизмов рассеяния расчеты по формулам (1)–(3) качественно соответствуют экспериментальным данным (рис. 1, кривая 2). Анализ вышеприведенных расчетов показывает, что для количественного соответствия экспериментальных и расчетных кривых в (13) надо учитывать новые центры рассеяния.

В работе [4] показано, что скачкообразные изменения кинетических коэффициентов Ag_2Te при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ обусловлены не только изменениями зонных параметров, но и концентрациями электроактивных и нейтральных дефектов. Авторы [10] сообщают, что Ag_2Te характеризуется дефектами Френкеля (по-видимому, эти дефекты являются точечными), вакансиями Ag в междоузлиях, проявляющимися за счет статистически расположенных атомов Ag в подрешетке. Из выводов [4,10,11] вытекает, что ход $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ при $T > 420$ К также связан с точечными дефектами, которые образуются при переходе $\alpha \rightarrow \beta$. Поэтому в (13) можно дополнительно учесть вклад подвижности U_{0d} , рассчитанный с помощью времени релаксации при механизме рассеяния на точечных дефектах в случае стандартной зоны как [6]

$$\tau_{0d}(T) = \frac{\pi \hbar^4}{(2m_n k_0 T)^{1/2} m_n V_0^2 N_d} \left(\frac{\varepsilon}{k_0 T} \right)^{-1/2}, \quad (14)$$

где V_0 — постоянная, характеризующая амплитуду δ -потенциала, N_d — концентрация точечных дефектов, которая определяется в работе [11]. Учитывая (14) в (4), определена $U_{0d}(T)$. При этом U для всех механизмов рассеяния определяется как

$$U = \left(\frac{1}{U_{0ac}} + \frac{1}{U_{00}} + \frac{1}{U_{0d}} \right)^{-1}. \quad (15)$$

Расчеты показывают, что с учетом (15) (рис. 1, кривая 3) и при значении $m_{p\beta} = 0.18$ получается полное соответствие экспериментальных и теоретических кривых $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ (рис. 1, кривая 4).

На основе вычисленных данных видно, что каждое включение в расчет новых механизмов рассеяния, а также увеличение эффективной массы дырок приводит к сближению экспериментальных и расчетных кривых. Здесь также играет роль рассеяние фононов на носителях заряда для p -типа проводимости. При этом $m_{p\beta}$ максимум увеличивается в 1.5 раза (как $m_{n\beta}/m_{n\alpha}$ [7]), но это увеличение более существенно влияет на $\alpha_0(T)$, чем на $\sigma(T)$ и $R(T)$. Из формулы (2) и (3) видно, что при условии $p > n$ и $U_n > U_p$ получается, что $nU_n^2 > pU_p^2$, тогда из формулы (2) — $R < 0$, т.е. в $R(T)$ доминирует знак n . А за счет $m_p > m_n$ по формуле (3) получается, что $\alpha_0(T) > 0$ и доминирует знак p .

Таким образом, несоответствие знаков коэффициента Холла и термоэдс в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ в температурном интервале 420–550 К сопровождается слиянием механизмов рассеяния с параметрами r_{0ac} , r_{0p} и r_{0d} и с увеличением эффективной массы электронов и дырок при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ примерно в 1.5 раза.

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. ФТП, **36**, 932 (2002).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашасев. Изв. РАН. Неорг. матер., **29**, 1073 (1993).
- [3] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. ФТТ, **40**, 1693 (1998).
- [4] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. РАН. Неорг. матер., **25**, 241 (1989).
- [5] В.М. Березин, Г.П. Вяткин, В.Н. Конев, П.И. Карих. ФТП, **18**, 312 (1984).
- [6] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [7] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **21**, 1869 (1985).
- [8] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24**, 341 (1988).
- [9] Т.А. Алиев, Ф.М. Гашимзаде, С.А. Алиев, Т.Г. Гаджиев, Э.М. Алиев, М.И. Алиев. ФТП, **5**, 323 (1971).
- [10] A. Andre, C. Simon. J. Phys. Chem., **42**, 95 (1983).
- [11] Ф.Ф. Алиев. Докл. АН Азерб., **LVI**, № 1–3, с. 85 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Electrical and thermoelectrical properties of $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ in β -phase

F.F. Aliev

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

Abstract The electrical conductivity σ , the Hall coefficient R and thermal power α_0 of $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ in 300–550 K temperature range are investigated. It has been observed, that within the 420–550 K temperature range the Hall coefficient and thermal power signs are different. The results obtained were interpreted in the framework of a two-bound phase model with spherical isoenergetic surfaces. It is established, that the discrepancy between the Hall coefficient and thermal power signs is the result of the operation of a scattering mechanism with r_{0ac} , r_{00} , r_{0d} parameters alongside with increasing the effective mass ratio of electrons and holes under $\alpha \rightarrow \beta$ transition by the factor of 1.5.