

Явление переноса заряда в халькогенидах серебра в области фазового превращения

© С.А. Алиев, З.Ф. Агаев[†], Э.И. Зульфигаров

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 30 января 2006 г. Принята к печати 30 января 2007 г.)

Анализируются данные $\sigma(T)$, $R(T)$ и $U(T)$ Ag_2Te , Ag_2Se и Ag_2S в области фазового перехода. Обнаружено, что в Ag_2Te фазовый переход сопровождается уменьшением концентрации электронов, а в Ag_2Se — их возрастанием. Концентрация собственных носителей в Ag_2Te при фазовом переходе уменьшается в 4 раза, а в Ag_2Se возрастает в 2 раза. Рассмотрено влияние изменения зонных параметров при фазовом переходе на подвижность электронов. Установлено, что в Ag_2Te и Ag_2S в области фазового перехода электроны рассеиваются на оптических фононах, тогда как в α - и β -фазах это происходит на акустических фононах. Предполагается, что аномально сильное возрастание σ и U в Ag_2S при фазовом переходе обусловлено возрастанием концентрации n и уменьшением при этом ε_g и m_n^* примерно в 2 раза.

PACS: 64.70.Kb, 68.35.Rh, 72.10.Di, 72.20.Fr

1. Введение

В последнее время возрос интерес к исследованиям фазовых переходов (ФП) в твердых телах. Особое внимание уделяется области ФП и его окрестности. Наиболее актуальными вопросами считаются определение распределения сосуществующих фаз в области перехода, установление области и степени размытия ФП и закономерности α - β -переходов, установление природы ФП, изучение явления гистерезиса от температуры и давления, влияние размытия ФП на параметр упорядочения и определение степени фазового разупорядочения, определение минимального объема зародышей новой фазы, в котором происходит ФП, и изменение его от температуры, выявление природы неоднородностей, вызывающих флуктуацию физического состояния в области ФП [1–13].

Безусловно, перечисленные особенности ФП соответствующим образом влияют на их физические свойства, исследование которых часто приводит к выявлению многих из этих особенностей. Наиболее чувствительны к ФП электрические, тепловые и оптические свойства. Однако многие исследователи не уделяют достаточного внимания к области ФП. Исходя из общих представлений о ФП в твердых телах при анализе ограничиваются экстраполяцией данных α -фазы перед ФП на данные начала β -фазы. Тем не менее имеются случаи, когда до и после основного структурного ФП электрические свойства обладают дополнительными экстремумами [13]. После детального дифференциально-термического анализа в указанных узких областях были обнаружены дополнительные ФП с небольшим изменением внутренней энергии кристалла [11,14]. Халькогениды серебра и меди, обладающие ФП I рода, в этом смысле не являются исключением. Последнее время к ним возрос интерес, ведутся исследования электрических, тепловых и оптических свойств в экстремальных условиях — в кванту-

ющем и классическом сильных магнитных полях, при низких температурах, вблизи и в области ФП [13–24].

Наиболее актуальными вопросами являются изучение поверхности Ферми, зонной структуры и энергетического спектра носителей заряда. Конечно, особый интерес вызывает изучение физических процессов, происходящих вблизи и в области ФП. Исследованию электрических свойств в этом диапазоне посвящено ограниченное число работ и они выполнены в основном на Ag_2Te и Ag_2Se [21,22]. В них для каждой фазы определены зонные параметры, закон дисперсии для электронов $\varepsilon(k)$ и механизмы их рассеяния, обнаружены вышеперечисленные аномалии. Тем не менее многие вопросы явления переноса заряда в области ФП остаются открытыми. Поэтому с целью выявления влияния ФП на электронные процессы в халькогенидах серебра в данной работе анализируются электрические свойства Ag_2Te , Ag_2Se и Ag_2S в области ФП.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены характерные температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ и коэффициента Холла $R(T)$ для четырех образцов Ag_2Te : стехиометрического состава 1 и 3 с $n = 2.8 \cdot 10^{18}$ и $3.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 — с избытком Ag (0.05 ат%), $n = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 4 — с избытком Te (0.01 ат%), $n = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Видно, что на кривых $\sigma(T)$ образцов стехиометрического состава (1, 3) перед ФП до 400–410 К наблюдается плато, при 410 К σ скачком уменьшается, в образце 1 при 415–420 К наблюдается отступление σ от прямой, далее σ резко уменьшается до 420 К. В образце 2 в области 400–410 К на месте плато (1) происходит резкое возрастание электропроводности σ , которая, проходя через максимум, также резко убывает, и в области 418–428 К появляется вторая ступенька. На температурной зависимости $\sigma(T)$ образца 4 небольшой подъем σ наблюдается только в области 403–418 К.

[†] E-mail: agayevz@rambler.ru

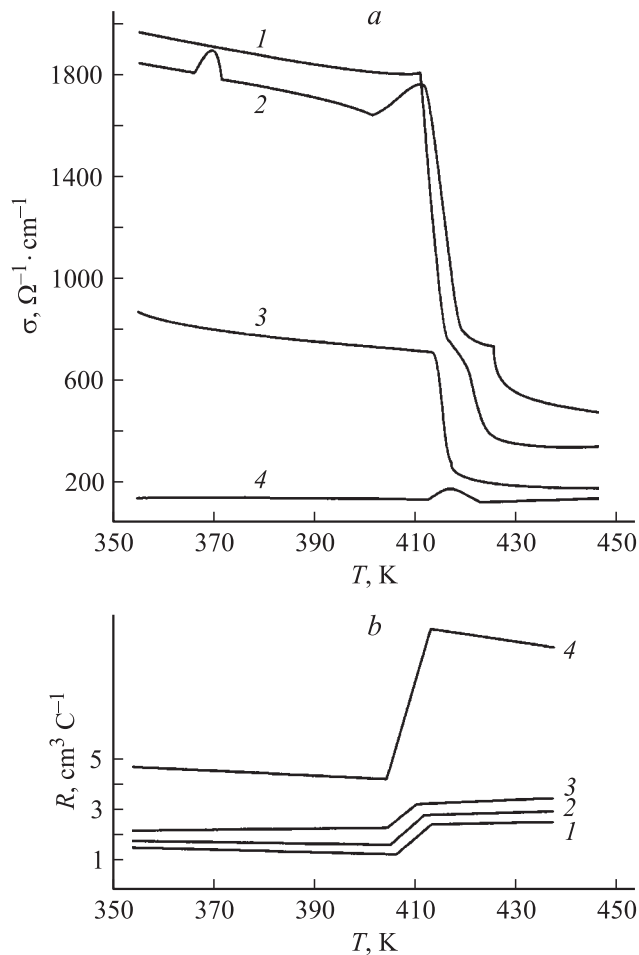


Рис. 1. Температурные зависимости: *a* — электропроводности $\sigma(T)$, и *b* — коэффициента Холла $R(T)$ в Ag_2Te .

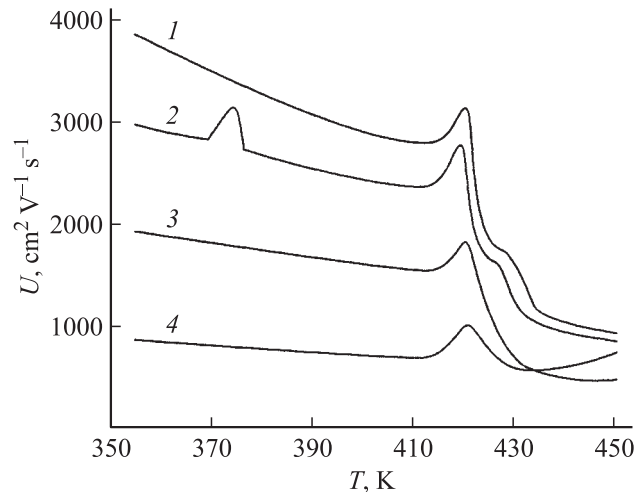


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности в Ag_2Te .

На зависимостях $R(T)$ эти аномалии не проявляются, по-видимому, это связано с малым значением холловского поля в массивных образцах и магнитных полях до 20 кЭ.

На рис. 2 представлены температурные зависимости подвижности $U(T)$ исследуемых образцов Ag_2Te . Как видно, в области 405–415 К во всех образцах U проходит через максимум, и для образцов 1 и 2 при 415–422 К проявляется и вторая ступенька.

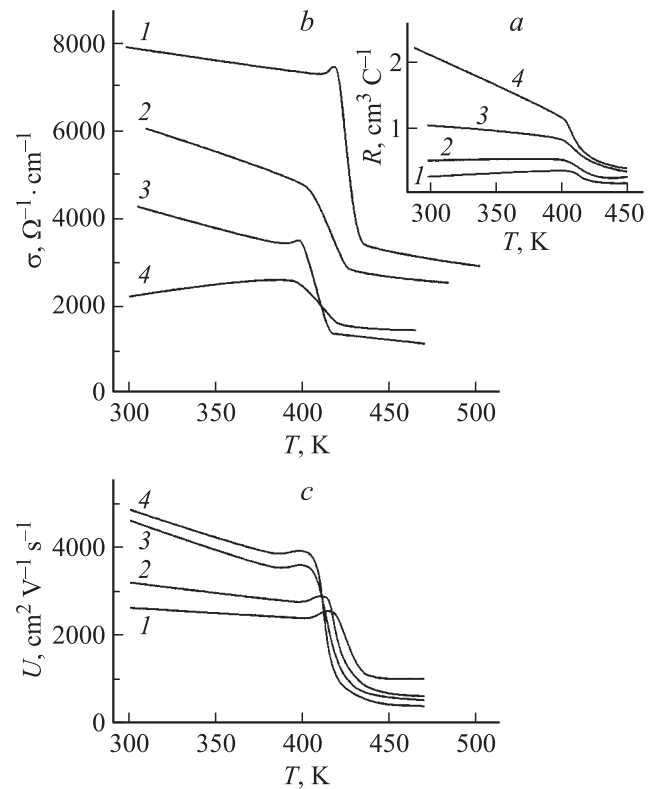


Рис. 3. Температурные зависимости: *a* — $R(T)$, *b* — $\sigma(T)$ и *c* — $U(T)$ в Ag_2Se .

Экспериментальные данные по $R(T)$, $\sigma(T)$ и $U(T)$ для четырех образцов Ag_2Se с концентрациями $n = 2.8 \cdot 10^{18}$, $4.8 \cdot 10^{18}$, $1.2 \cdot 10^{18}$ и $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ представлены на рис. 3. Как видно, температурные зависимости $R(T)$ и $\sigma(T)$ соответствуют проводимости для сильно вырожденных полупроводников. В двух образцах (1 и 3) σ перед ФП слегка возрастает. Небольшое возрастание $U(T)$ перед ФП наблюдается во всех образцах, но в области основного ФП $U(T)$ скачком уменьшается. Величина скачка в Ag_2Se больше, чем в Ag_2Te , и зависит от степени вырождения электронов: в образце с $n = 2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отношение $U_\alpha/U_\beta = 6.5$, с ростом n до $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ оно уменьшается до 2.5. Из данных $\sigma(T)$, $R(T)$ и $U(T)$ видно, что с ростом n температура ФП T_0 смещается в сторону высоких температур. В работе [6] показано, что это обусловлено возрастанием степени размытия ФП.

Из рис. 4, на котором представлены $\sigma(T)$, $R(T)$ и $U(T)$ для Ag_2S , видно, что при структурном фазовом переходе (СФП) $\alpha \rightarrow \beta$, в отличие от Ag_2Te и Ag_2Se , σ возрастает более чем в 10 раз, а коэффициент Холла при этом уменьшается только в ~ 2 раза, т.е. концен-

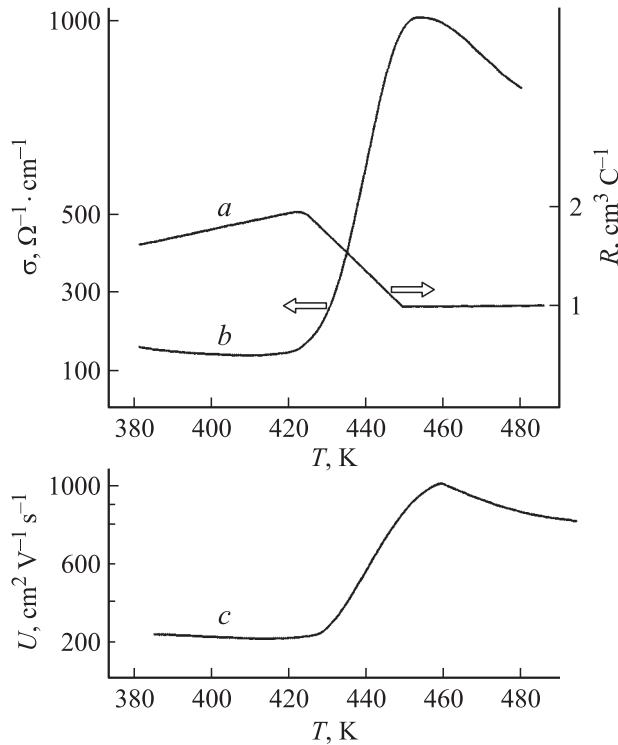


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* — $R(T)$, *b* — $\sigma(T)$ и *c* — $U(T)$ в Ag_2S .

трация электронов возрастает в 2 раза. Следовательно, и подвижность электронов при ФП сильно возрастает (почти в 5 раз).

3. Обсуждение результатов

Из представленных данных наибольший интерес представляет то, что при одинаковых концентрациях электронов n СФП в Ag_2Te сопровождается скачкообразным уменьшением n , а в Ag_2Se и Ag_2S скачкообразным возрастанием n ; кроме того, то, что в Ag_2S при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе так сильно возрастает электропроводность. Как известно, всякое изменение σ связано с соответствующими изменениями концентрации и подвижности носителей заряда ($\sigma = enU$). Чтобы выявить причину изменения n и U при ФП, необходимо иметь сведения о зонных параметрах, энергетическом спектре и других параметрах носителей заряда, а также кристалла в области перехода и в α - и β -фазах. Для получения данных о причинах изменения концентрации носителей заряда в области ФП очень важны данные о распределении собственной концентрации n_i при ФП. Для определения собственной концентрации

$$n_i = \frac{(2\sqrt{m_n^* m_p^*} \cdot k_0 T)^{3/2}}{4\pi \hbar^3} \exp(-E_g/2k_0 T), \quad (1)$$

как видно, необходимы данные об эффективных массах электронов m_n^* и дырок m_p^* и о ширине запрещенных зон

в α - и β -фазах. Для кристаллов Ag_2Te и Ag_2Se эти данные имеются в работах [21,22], в которых установлено, что в Ag_2Te ФП сопровождается раскрытием щели ϵ_g , а в Ag_2Se это приводит к ее скачкообразному уменьшению. Естественно, это должно соответствующим образом отразиться на электронных процессах в целом. Используя данные о ϵ_g , m_n^* и m_p^* , полученные в этих работах, была рассчитана n_i для Ag_2Te и Ag_2Se (рис. 5). Видно, что в Ag_2Te n_i до ФП почти на порядок больше, чем в Ag_2Se , при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе n_i в Ag_2Te скачком уменьшается в 4 раза, а в Ag_2Se возрастает в 2 раза. Эти данные являются подтверждением того, что ФП на зонные параметры Ag_2Te и Ag_2Se оказывает противоположное действие.

Следует заметить, что в образцах Ag_2Te с $n = 2.8-3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ электронный газ сильно вырожден. При ФП, хотя и происходит частичное снятие вырождения, но в силу того что в нем в β -фазе ϵ_g не превышает значения 0.09 эВ, электроны остаются вырожденными до $T \leq 500 \text{ К}$. На эту особенность было обращено внимание в [21,22] и было показано, что изменение концентрации свободных электронов в процессе ФП не полностью объясняется изменениями зонных параметров. Предполагалось, что при ФП в Ag_2Te происходит компенсация некоторой части свободных электронов дырками, источниками которых являются вакансии атомов серебра. Данные о n , n_i , $\sigma(T)$ и $R(T)$, приведенные в настоящей работе для Ag_2Te при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе, находятся в качественном согласии с выводами, сделанными в [21,22].

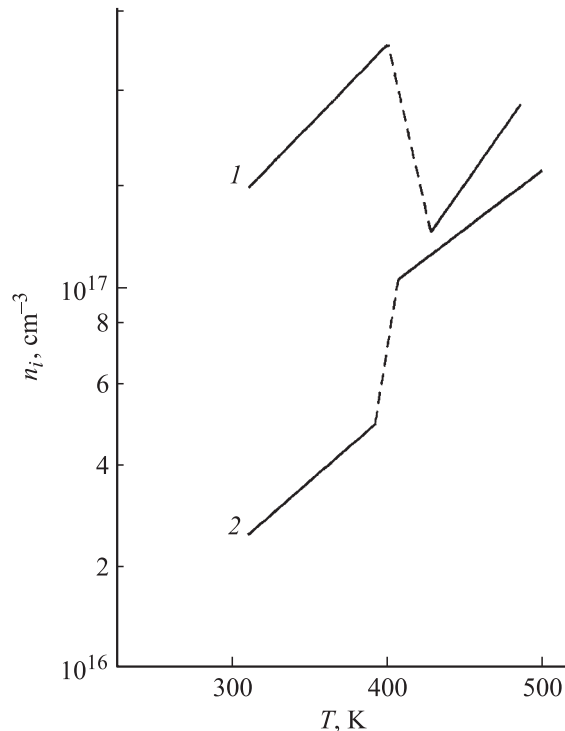


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации собственных носителей заряда n_i : 1 — в Ag_2Te и 2 — Ag_2Se .

Естественно, что исследование влияния ФП на явления переноса заряда без анализа подвижности при ФП рассматривать нельзя. Согласно электронной теории подвижности, при рассеянии носителей заряда на тепловых колебаниях решетки зависимость U от параметров, меняющихся при ФП, в случае неквадратичного закона дисперсии $\varepsilon(k)$ и вырожденного электронного газа можно представить в виде [25]

$$U_{ac} \propto \frac{\rho V_0^2}{n^{1/3} E^2 m_n^*} \text{ и } U_{opt} \propto \frac{n^{1/3} W_0^2}{e^* m_n^{*2}},$$

где ρ — плотность кристалла, E — постоянная деформационного потенциала, m_n^* — эффективная масса электронов на уровне Ферми, n — концентрация, V_0 — скорость звука в кристаллах, W_0 — предельная частота оптических фононов, e^* — эффективный заряд электрона. Для халькогенидов серебра показано, что при $T \geq 300$ К электроны рассеиваются в основном на акустических фононах [21–23]. В работе [26] показано, что в тройных халькогенидах серебра $AgFeX_2$ (X — Te, Se), обладающих идентичными ФП, ρ при ФП уменьшается только на доли процента, а скорость распространения звука в области перехода почти не меняется. Если учесть, что значение E в твердых телах невелико и изменяется от кристалла к кристаллу незначительно (2–2.5), тогда из (2) следует, что изменение подвижности при ФП должно зависеть в основном от n и m_n^* . Для анализа данных о сложной зависимости $U(T)$ в узкой области ФП в Ag_2Te и Ag_2Se необходимо привести схему осуществления ФП $\alpha \rightarrow \beta$ в целом. Согласно работам [11,18], это происходит поэтапно: $\alpha_{398} \rightarrow \alpha'_{408} \rightarrow \beta'_{416} \rightarrow \beta_{425}$ для Ag_2Te и $\alpha_{382} \rightarrow \alpha'_{392} \rightarrow \beta'_{399} \rightarrow \beta_{406}$ для Ag_2Se . Переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ относятся к ФП типа смещения, при которых атомы в решетке слегка смещаются от исходных положений, но эти смещения не приводят к значительному изменению симметрии кристаллической решетки а переход $\alpha' \rightarrow \beta'$ относится к ФП конструктивного (структурного) типа, при котором кристаллическая решетка полностью перестраивается, и происходит сильное изменение ее внутренней энергии.

Как видно из рис. 1 и 2, возрастание σ и U в Ag_2Te соответствует области $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Возрастание σ в указанных областях, вероятно, происходит за счет возрастания n , поскольку ФП всегда является следствием флуктуаций физического состояния, обусловленных неоднородностями, которые могут привести только к уменьшению подвижности. Можно полагать, что в Ag_2Te в указанных областях в процессе смещения атомов создается условие для локального возрастания n . Оценка показывает, что возрастание n на $\sim 50\%$ описывает ход σ и U в этих областях. А скачкообразное уменьшение σ и U в области $\alpha' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ обусловлено возрастанием отношения эффективных масс электронов $m_\alpha^*/m_\beta^* = 1.5$, а также компенсацией некоторой части n дырками вакансий Ag [21–23]. Учет этих факторов в формуле U_{opt} (2) описывает температурную зависимость σ , U в Ag_2Te в

области ФП. Заметим, что в Ag_2Te рассеяние электронов на акустических фононах в α - и β -фазах в области ФП сменяется рассеянием оптическими фононами.

Из данных $\sigma(T)$ и $U(T)$ в Ag_2Se (рис. 3) следует, что незначительное возрастание σ в области ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ проявляется в образцах 1, но на $U(T)$ оно заметно на всех образцах. Можно полагать, что их слабое изменение в Ag_2Se связано с высокой концентрацией n исследуемых образцов. Но в области $\alpha' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ σ и U уменьшаются сильнее, чем в Ag_2Te , и величина скачка зависит от концентрации электронов. В образцах с высокими концентрациями (1,2) U уменьшается в 2.6–3 раза, а с малыми (3,4) оно доходит до 7 раз. В отличие от Ag_2Te в Ag_2Se коэффициент Холла при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе убывает, и возрастание n для образцов с высокой n (1,2) составляет 3–4 раза, а для образцов с меньшей n (3,4) ~ 2 раза. Для анализа данных по $U(T)$ необходимо привлечь данные об изменении зонных параметров при ФП. Согласно данным работ [21–23], в Ag_2Se ФП $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается уменьшением ε_g и m_n^* и отношение m_β^*/m_α^* в нем равно 0.75. Учет влияния m_n^* на U при рассеянии электронов на оптических и акустических фононах приводит не к уменьшению U , а к ее возрастанию в 2 раза. Но учет возрастания концентрации в случае рассеяния на акустических фононах приводит также к возрастанию U_{ac} в ~ 2 раза. Конечно, эти изменения зонных параметров и концентрации электронов никак не могут полностью объяснить скачкообразное уменьшение подвижности электронов в области ФП. Возможно, возрастание n при ФП больше, чем это зафиксировано в эксперименте. Однако считаем, что основная причина уменьшения подвижности электронов в Ag_2Se при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе связана с влиянием флуктуации физического состояния (в области ФП) на рассеяние электронов. Этот вопрос, имеющий важное значение для исследования явления переноса заряда в области ФП, насколько нам известно, теоретически не рассмотрен. В работе [1] установлено, что при ФП разупорядочение фаз в Ag_2Se доходит до 60%, причем оно возрастает с концентрацией электронов. Возможно, что теоретическое рассмотрение влияния флуктуаций фаз на времена релаксации электронов и фононов в области СФП приведет к качественно новым результатам.

Среди халькогенидов серебра Ag_2S является наименее изученным, что связано со сложностью получения кристаллов со стабильными характеристиками электрических свойств. После устранения некоторых технологических трудностей, связанных с высоким значением насыщенных паров серы, были получены образцы с более стабильными характеристиками, проведены исследования электрических и тепловых свойств при низких температурах и вблизи ФП [2,11,12]. В данной работе рассматриваются электрические свойства в области СФП. Конечно, в Ag_2S привлекает внимание аномально сильное возрастание σ при ФП. Данные $R(T)$ указывают на возрастание n , но не более чем в 2 раза, тогда как σ при ФП возрастает в 10, а U в 5 раз.

К сожалению, для Ag_2S достоверные данные о зонных параметрах в α - и β -фазах отсутствуют. Однако сопоставление электрических свойств Ag_2S с аналогичными данными для Ag_2Se и Ag_2Te дает основание однозначно считать, что при ФП в нем должно происходить уменьшение ширины запрещенной зоны, причем оно должно быть значительно большим, чем в Ag_2Se . Численные оценки в относительных единицах показывают, что оно может оказаться примерно двукратным, что, согласно соотношению Кейна между ε_g и эффективной массой электронов m_n^* , приводит к идентичному уменьшению m_n^* в 2 раза ($m_n^* \approx 2m_n^*$). Учет изменения n и предположения об изменении m_n^* при ФП в выражении подвижности в случае основного рассеяния электронов на оптических фононах дают удовлетворительное согласие с экспериментом.

4. Заключение

Обнаружено, что в Ag_2Te СФП сопровождается уменьшением концентрации электронов n , а в Ag_2Se и Ag_2S — ее возрастанием. Установлено, что концентрация собственных носителей заряда n_i в Ag_2Te при ФП уменьшается в 4 раза, а в Ag_2Se возрастает в 2 раза. Предполагается, что это связано с противоположным действием ФП на их зонные структуры.

В Ag_2Te небольшое возрастание σ и U в областях $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \beta'$ связано с локальным увеличением n , а резкое падение σ и U в области $\alpha' \rightarrow \beta'$ обусловлено изменением зонных параметров.

В Ag_2Se изменение зонных параметров не полностью объясняет сильное падение σ и U в области $\alpha' \rightarrow \beta$, предполагается, что это связано с дополнительным рассеянием электронов на неоднородностях, обуславливающих флуктуацию фаз в процессе ФП.

Предполагается, что в Ag_2S аномально сильное возрастание σ и U при СФП связано с уменьшением ε_g в ~ 2 раза.

Список литературы

- [1] S.A. Aliev. *Azerb. J. Phys.*, **11** (3), 25 (2005).
- [2] S.A. Aliev, Z.S. Gasanov, S.M. Abdullayev, R. Guseynov. *Azerb. J. Phys.*, **10** (3), 25 (2005).
- [3] И.Н. Флеров, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. *ФТТ*, **47** (4), 696 (2005).
- [4] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина. *ФТТ*, **46** (3), 500 (2004).
- [5] С.А. Алиев. *ФТП*, **38** (7), 830 (2004).
- [6] С.А. Алиев, З.С. Гасанов, З.Ф. Агаев, Р.К. Гусейнов. *Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-техн. и мат. наук*, **12** (5), 76 (2002).
- [7] В.С. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флеров. *ФТТ*, **45** (8), 1497 (2003).
- [8] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, А.В. Карташев. *ФТТ*, **44** (2), 365 (2002).
- [9] S.A. Aliev, Z.S. Gasanov, S.M. Abdullayev. *Azerb. J. Phys.*, **8** (3), 24 (2002).

- [10] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. *ФТТ*, **40** (9), 1693 (1998).
- [11] З.С. Гасанов, С.М. Абдуллаев, С.А. Алиев. *Azerb. J. Phys.*, **2** (2), 6 (1997).
- [12] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Неорг. матер.*, **24** (7), 1389 (1988).
- [13] Ф.Ф. Алиев. *Докл. НАН Азерб.*, **3–4**, 80 (1999).
- [14] A.A. Abrikosov. *Phys. Rev.*, **58**, 2788 (1998).
- [15] R.Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderby, P.B. Littlewood. *Nature (London)*, **390**, 57 (1997).
- [16] Z. Ogorelec, A. Hamzic, M. Basletic. *Europhys. Lett.*, **46** (1), 56 (1999).
- [17] H.S. Schnuders, M.L. Sabongi. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (13), 1710 (2000).
- [18] J.S. Chuprakov, K.H. Dahman. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2165 (1998).
- [19] P. Mayumdaz, P.B. Littlewood. *Nature (London)*, **395**, 479 (1998).
- [20] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Неорг. матер.*, **25** (2), 241 (1989).
- [21] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев. *Неорг. матер.*, **19** (12), 2050 (1983).
- [22] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Неорг. матер.*, **21** (11), 1869 (1985).
- [23] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашаев. *Неорг. матер.*, **29** (8), 1073 (1993).
- [24] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [25] К.И. Рзаев, З.С. Гасанов, А.И. Расулов. *Тр. Азерб. с.-х. ин-та*, **29**, 203 (1979).

Редактор Л.В. Беляков

Charge transport phenomena in silver chalcogenides in phase transition region

S.A. Aliev, Z.F. Agayev, E.I. Zul'figarov

Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ 1143 Baku, Azerbaijan

Abstract The data on conductivity $\sigma(T)$, Hall constant $R(T)$ and mobility $U(T)$ for Ag_2Te , Ag_2Se and Ag_2S in the phase transition (PT) region has been analyzed. It is revealed that PT in Ag_2Te is accompanied by reduction of electron concentration and in Ag_2Se by increase of that. The intrinsic charge carriers concentration in Ag_2Te at PT decreases by 4 times, and in Ag_2Se grows by 2 times. The influence of zone parameters change of PT on electron mobility has been considered. It has been established that in the PT region in Ag_2Te and Ag_2S electrons are scattered on optical phonons whereas in α - and β -phases the scattering occurs on acoustical phonons. It is supposed that anomalous strong increase in σ and U at PT in Ag_2S is caused by increase of concentration n and reduction of ε_g and m_n^* by 2 times.