

## Влияние фазового перехода на энергетический спектр электронов в $\text{Ag}_2\text{S}$

© Ф.Ф. Алиев<sup>¶</sup>, М.Б. Джафаров, Б.А. Таиров, Г.П. Пашаев,  
А.А. Саддинова, А.А. Кулиев

Институт физики Азербайджанской национальной академии наук,  
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 26 апреля 2007 г. Принята к печати 20 декабря 2007 г.)

Представлены температурные зависимости электропроводности  $\sigma$ , коэффициента Холла  $R$  и термоэдс  $\alpha_0$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Установлено, что при  $T \approx 435 \pm 5$  К все кинетические параметры изменяются скачкообразно, что связано с изменением параметров зоны проводимости. Показано, что закон дисперсии энергии электронов в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  соответствует модели Кейна.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Fr, 73.50.Lw

Как известно,  $\text{Ag}_2\text{S}$  при температуре  $T \approx 435 \pm 5$  К переходит из низкотемпературной  $\alpha$ -фазы с моноклинной структурой в высокотемпературную  $\beta$ -фазу объемноцентрированной модификации (ОЦК) [1], при фазовом переходе происходят существенные изменения параметров зонной структуры, что приводит к качественным изменениям его электрических и термоэлектрических свойств. В отличие от других халькогенидов серебра ( $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [2–4]),  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладает большим значением ширины запрещенной зоны и малой подвижностью носителей заряда в  $\alpha$ -фазе [1]. Температурные зависимости зонных параметров в  $\beta$ -фазе слабо изучены, что делает привлекательным изучение поведения кинетических коэффициентов в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ .

В данной работе для получения некоторых сведений о зонных параметрах и о законе дисперсии энергии носителей заряда исследованы электрические и термоэлектрические свойства  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в широком концентрационном и температурном интервалах. Образцы получены по стандартной технологии [5].

Исследования показывают, что при фазовом переходе (ФП) проводимость  $\sigma$  увеличивается на несколько порядков, а коэффициент Холла  $R$  и термоэдс  $\alpha_0$  уменьшаются в  $\sim 3\text{--}4$  раза (рис. 1–3). После ФП  $\sigma$  и  $R$  (за исключением величины  $R$  для образцов с концентрацией  $n \approx 6.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) с ростом температуры уменьшаются, а  $\alpha_0$  не зависит от температуры. По зависимости  $R(T)$  для образцов с концентрацией  $n < 6.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2) видно, что сразу после ФП наступает собственная проводимость. Тогда по наклону зависимости  $\lg(RT^{3/2}) = f(1000/T)$  можно определить ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ ; было найдено значение  $\varepsilon_g \approx 0.44 \pm 0.04$  эВ. Уменьшение  $\sigma(T)$  с ростом температуры связано с тем, что подвижности электронов и дырок сильно уменьшаются за счет их рассеяния на колебаниях решетки и на точечных дефектах, возникающих при ФП. Независимость  $R$  от  $T$ , начиная с концентрации  $n \approx 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , указывает на то, что

проводимость осуществляется одним типом носителей. Постоянство  $\alpha_0(T)$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  не согласуется с данными по  $\sigma(T)$  и  $R(T)$ .

Известно, что если в проводимости участвует только один тип носителей заряда, тогда по данным  $\alpha_\infty$  и  $R_\infty$  ( $\alpha_\infty$  и  $R_\infty$  — значения термоэдс и коэффициента Холла в сильном магнитном поле) можно определить эффективную массу носителей заряда на дне зоны проводимости и на уровне Ферми. По величине  $\alpha_\infty$  мы определили значение приведенного химического потенциала  $\eta^*$ , затем, по данным коэффициента Холла была вычислена эффективная масса на дне зоны проводимости  $m_0^*$  и величина  $m^*$  на уровне Ферми. Рассчитанные нами значения  $m_0^*$  и  $m^*$  в интервале 100–400 К показывают, что они почти совпадают с данными из работ [1,6], т.е. концентрационная зависимость эффективной массы не обнаружена. Это свидетельствует о том, что закон дисперсии для электронов в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  является квадратичным.

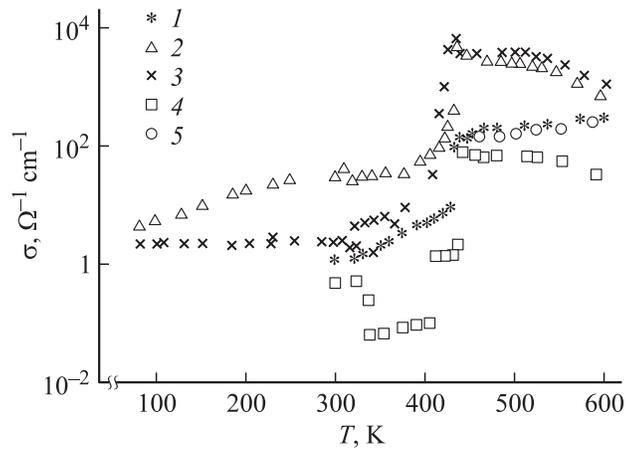
Для изучения закона дисперсии в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  нами была построена концентрационная зависимость  $m^*(n)$ , представленная на рис. 4 в координатах

$$\left( \frac{m^*}{1 - m^*} \right)^2 = f(n^{2/3}).$$

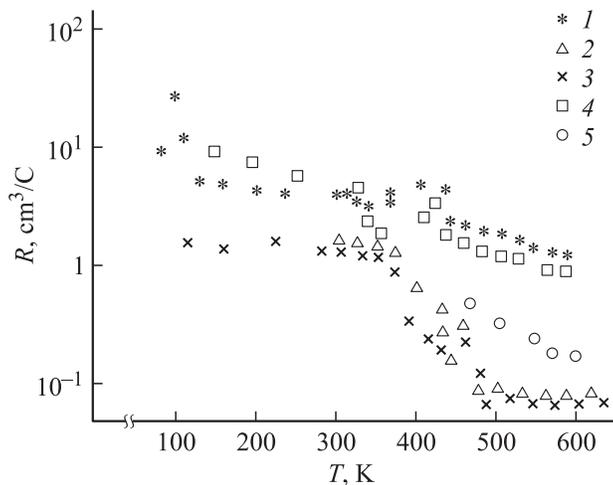
Получено, что такая зависимость  $m^*(n)$  линейна, т.е. закон дисперсии подчиняется модели Кейна. В интервале  $T \approx 480\text{--}600$  К с ростом температуры эффективная масса электронов на дне зоны проводимости и на уровне Ферми уменьшается слабо, а температурный коэффициент  $m^* \left( \frac{\partial m^*}{\partial T} \approx -3.8 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1} \right)$  в указанном интервале  $T$  не превышает допустимой погрешности.

Эффективная масса на дне зоны проводимости  $m_0^*$  является одним из важных зонных параметров. В чистых образцах  $m_0^*$  экспериментально определяется методом циклотронного резонанса. Также имеется и ряд косвенных способов определения  $m_0^*$ . Полученные нами значения  $m_0^*$  для  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  близки к величине  $\sim 0.21m_0$ , найденной в [6–8], т.е.  $m_0^*$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в  $\sim 2.6$  раз меньше, чем в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ .

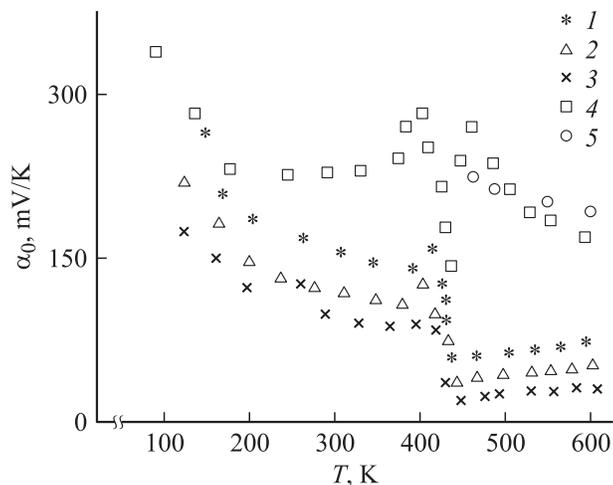
<sup>¶</sup> E-mail: farzali@physics.ab.az



**Рис. 1.** Температурные зависимости электроводности в  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Образцы: 1 — стехиометрического состава, 2 и 3 — с избытком Ag, 4 — с избытком S, 5 — данные из [6].



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Холла в  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Обозначения те же, что на рис. 1.



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

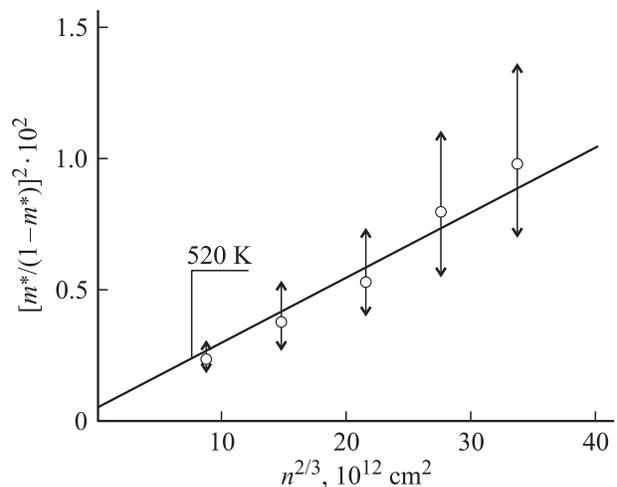
Прямая экстраполяция линейной концентрационной зависимости  $m^*$  в координатах

$$\left(\frac{m^*}{1-m^*}\right)^2 = f(n^{2/3})$$

до пересечения с осью ординат ( $n \rightarrow 0$ ) дает возможность определить  $m_0^*$ , а наклон прямой — вычислить ширину запрещенной зоны. В кристаллах с высокой концентрацией носителей заряда такая экстраполяция может сопровождаться значительными погрешностями. На рис. 4 представлена такая прямая при  $T = 520$  К. Установлено, что независимо от от способа определения  $m^*$  в интервале 450–600 К также уменьшается слабо.

Подобные температурные зависимости  $m^*$  наблюдались в таких узкозонных полупроводниках, как  $\text{HgSe}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [2]. В этих полупроводниках зависимость  $m^*(T)$  обусловлена идентичной зависимостью ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  от  $T$ , вытекающей из модели Кейна и Эренрайха [9]. Автор [1] определил ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_g = 1.3$  эВ и ее температурный коэффициент  $\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T} = 1.5 \cdot 10^{-3}$  эВ/К в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . В отличие от  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , в высокотемпературной фазе  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  величина  $\varepsilon_g$  с температурой уменьшается слабо, т.е. ее уменьшение с  $T$  соответствует температурной зависимости  $m^*(T)$ . Полученные нами данные по  $\varepsilon_g$  и ее температурной зависимости  $\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  эВ/К не соответствуют результатам [6,10]. Полученные нами данные о  $\varepsilon_g(T)$ ,  $m^*(T)$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в литературе не встречаются.

Как видно, значение  $m_0^*$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  относительно выше, чем в других соединениях семейства  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$  (см. таблицу). Из таблицы также видно, что в них в основном существует корреляция между шириной запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ , эффективной массой  $m_0^*$  и матричным элементом взаимодействия  $P$ . Из этого ряда выпадает лишь  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , что может быть связано либо с кристаллической



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость эффективности массы в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при 520 К.

Зонные параметры в  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$ 

Параметры	$T = 100 \text{ K}$			$T = 500 \text{ K}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$
$\varepsilon_g, \text{эВ}$	0.024	0.17	1.30	0.12	0.08	0.44
$m_0^*/m_0$	0.020	0.080	0.450	0.030	0.008	0.21
$P, 10^8 \text{эВ} \cdot \text{см}$	0.50	1.74	12.0	5.04	5.90	6.30
$U, 10^3 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	20	1.8	0.02	4.0	0.7	2

Примечание.  $U$  — подвижность электронов.

структурой  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , либо с матричным элементом взаимодействия. Поскольку кристаллические структуры высокотемпературных фаз  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  (ГЦК) и  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  (ОЦК) близки, а  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  (ОЦК) [11] также хорошо вписывается в приведенный ряд, можно полагать, что в последнем большая эффективная масса на дне зоны проводимости и соответственно на уровне Ферми обусловлены высокими значениями матричного элемента взаимодействия:

$$P = \left[ \frac{3h^2}{4m_0^*} \varepsilon_g (1 - m_0^*) \right]^{1/2}.$$

Как видно из таблицы, величина  $P$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  примерно в 2 раза меньше по сравнению с  $P$  в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Отсюда следует, что большое значение  $m_0$  является причиной относительно малой подвижности электронов  $U$ .

Особый интерес представляют данные по изменению кинетических коэффициентов при ФП. Как видно, при ФП  $\varepsilon_g$  и  $m_0^*$  уменьшаются скачком. Безусловно, скачкообразное уменьшение зонных параметров обусловлено реконструкцией кристаллической структуры при ФП, сопровождающемся скачкообразным изменением постоянной решетки. Слабые температурные зависимости ширины запрещенной зоны обусловлены в основном тепловым расширением кристалла.

Таким образом, установлено, что в  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  эффективная масса на дне зоны проводимости намного меньше эффективной массы на уровне Ферми, а величины  $m_0^*$  и  $\varepsilon_g$  при ФП корреляционно уменьшаются. Для зоны проводимости ФП в  $\text{Ag}_2\text{S}$  сопровождается переходом от параболического закона дисперсии носителей к непараболическому.

## Список литературы

- [1] P. Sunod. *Helvetica Phys. Acta*, **32** (6–7), 567 (1959).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. *Изв. АН СССР Неорг. матер.*, **21** (11), 1869 (1985).
- [3] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. *ФТП*, **36** (8), 932 (2002).
- [4] Ф.Ф. Алиев. *ФТП*, **37** (9), 1082 (2003).
- [5] В.М. Глазов, Н.М. Махмудова. *Изв. АН СССР*, **VI** (3), 1409 (1979).
- [6] А.В. Дитман, И.Н. Куликова. *ФГТ*, **19** (8), 1397 (1977).
- [7] C. Wagner. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1819 (1955).
- [8] S. Miyatani. *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1586 (1960).

[9] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).

[10] P. Bruschi, Wullschlegel. *J. Sol. St. Commun.*, **13** (1), 9 (1973).

[11] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения* (М., Металлургия, 1980).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of the phase transition on electron energy spectrum in $\text{Ag}_2\text{S}$

F.F. Aliev, M.B. Jafarov, B.A. Tairov, G.P. Pashayev, A.A. Saddinova, A.A. Quliyev

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

**Abstract** The temperature dependences of electrical conductivity  $\sigma$ , Hall coefficient  $R$  and thermal power  $\alpha_0$  were investigated in the present work. It was established that, at  $T \approx 435 \pm 5 \text{ K}$  all kinetic parameters which are related by zone parameters, are sharply increased. It was shown, that the dispersion law of electron energy in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  is correspond to the Kane model.