

# Влияние дефектов на электрические свойства $\text{Ag}_2\text{S}$ при фазовом переходе

© Ф.Ф. Алиев<sup>¶</sup>, М.Б. Джафаров, В.И. Эминова

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

(Получена 28 января 2009 г. Принята к печати 13 ноября 2009 г.)

Исследованы температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  и коэффициента Холла  $R(T)$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$  при фазовом переходе. Обнаружены количественные несогласия в изменениях  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  при фазовом переходе, когда  $\sigma$  увеличивается на несколько порядков, а  $R$  уменьшается в  $\sim 3-4$  раза. Данный факт интерпретирован в рамках модели с двумя типами носителей заряда с учетом изменения зонных параметров и концентрации дефектов, образующихся при фазовом переходе.

Важной особенностью соединений  $\text{Ag}_2\text{X}^{\text{VI}}$  (X — Te, Se, S) является дефектность, обусловленная отклонением от стехиометрии. Их собственные дефекты оказывают существенное влияние на кинетические коэффициенты.

Неполное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот в кристаллической решетке приводит к кристаллизации соединений  $\text{Ag}_2\text{X}^{\text{VI}}$  с большим количеством собственных дефектов. Наличие же вакансий в подрешетке  $\text{Ag}^+$  влияет на механизм электро- и теплопереноса [1] и кинетические коэффициенты. С ростом температуры увеличивается концентрация таких дефектов и при определенной температуре происходит структурный фазовый переход (ФП). При этом скачкообразно изменяются электрофизические свойства образцов. Одним из соединений  $\text{Ag}_2\text{X}^{\text{VI}}$  является  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

В работе [2] показано, что в  $\text{Ag}_2\text{S}$  при фазовом переходе электропроводность  $\sigma$  увеличивается на несколько порядков, а коэффициент Холла  $R$  уменьшается в  $\sim 3-4$  раза (рис. 1, кривая 2). Выявленное количественное несогласие изменений  $R$  и  $\sigma$  требует проведения расчетов с учетом возможного изменения зонных параметров носителей заряда и роли дефектов, образующихся при фазовом переходе.

В качестве первого шага проведен расчет с учетом двух типов носителей заряда (электронов и дырок) в модели со сферическими изоэнергетическими поверхностями в соответствии с [3]. Выражения для  $\sigma$  и  $R$  можно представить в следующем виде:

$$\sigma = e(nU_n + pU_p),$$

$$R = -\frac{1}{e} \frac{nU_n^2 - pU_p^2}{(nU_n + pU_p)^2},$$
(1)

где  $n$  и  $p$  — концентрации электронов и дырок,  $U_n$  и  $U_p$  — их подвижности. При расчете предполагается, что изменение  $n$  и  $p$  происходит за счет изменения зонных параметров при фазовом переходе.

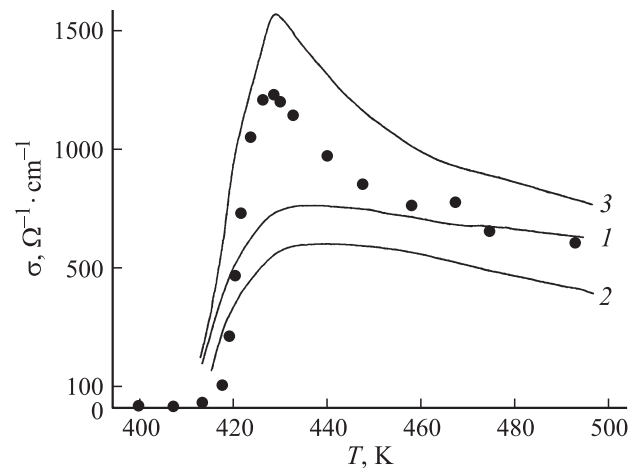
Концентрации электронов и дырок определялись по следующим формулам [4]:

$$n = \frac{(2m_n K_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\mu^*),$$

$$p = \frac{(2m_p K_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\mu^*),$$

$$n = \frac{(2m_n K_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} I_{3/2,0}^0(\mu^*, \beta),$$
(2)

где  $m_n$  и  $m_p$  — эффективные массы электронов и дырок,  $F_{3/2}(\mu^*)$  и  $I_{3/2,0}^0(\mu^*, \beta)$  — одно- и двухпараметрические интегралы Ферми,  $\beta = K_0 T / \varepsilon_g$  — параметр, характеризующий нестандартность зоны,  $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\mu^* = \mu / K_0 T$  — приведенный химический потенциал,  $\mu$  — химический потенциал. Учитываем значение  $\varepsilon_g = (1.35 - 1.5 \cdot 10^{-3} T)$  эВ [5],  $m_n = 0.45m_0$ ;  $m_p = 0.70m_0$  [6],  $\mu \approx -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4} K_0 T \ln \frac{m_p}{m_n}$  (пренебрегая малым отклонением) до температуры фазового перехода ( $T_0 \approx 420$  К), а после ФП  $\varepsilon_g = (0.44 - 4 \cdot 10^{-5} T)$  эВ,



**Рис. 1.** Температурная зависимость электропроводности в  $\text{Ag}_2\text{S}$ : точки — эксперимент; 1 — с учетом изменения зонных параметров, 2 — с учетом изменения концентрации дефектов при ФП, 3 — суммарная зависимость с учетом первого и второго факторов.

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

$m_0 = 0.21m_0$  [2]. С учетом вышесказанного по формулам (2) рассчитаны  $n$  и  $p$ .  $U_n$  и  $U_p$  взяты из работы [6], где предполагается, что их уменьшение с температурой до фазового перехода происходит по степенному закону:  $U_{p,n} \propto T^{-1}$ . Таким образом, получены расчетные зависимости коэффициентов  $\sigma$  и  $R$  (рис. 1, кривая 2).

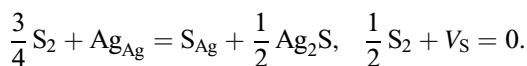
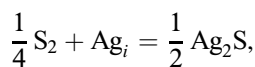
Как видно из рис. 1, кривая 2, расчетные значения электропроводности  $\sigma(T)$  проходят ниже, а коэффициент Холла  $R(T)$  выше экспериментальных кривых  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  соответственно. Поэтому учет изменения зонных параметров без привлечения других механизмов не может объяснить наблюдаемое в эксперименте изменение  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  при фазовом переходе. Учет непараболичности зонного спектра также не улучшает заметным образом согласие расчетов с экспериментом.

Для улучшения согласия расчетов с экспериментом необходимо учитывать изменение концентрации собственных дефектов, возникающих при фазовом переходе.

В настоящее время применительно к соединениям  $A_2X^{VI}$  ( $A$  — Ag, Cu) существуют две модели образования возможных дефектов — модель Рана [7] и Вейсса [8], в каждой из которых выделяются доминирующие типы дефектов, обуславливающие отклонение от стехиометрии. В первой модели предполагается, что образование дефекта идет в две стадии: скачком образуется нейтральная вакансия металла, а затем происходит ионизация этой вакансии, в результате чего образуется дырка в валентной зоне. Во второй модели возможно внедрение атомов Ag в междоузлия. По модели Рана образование вакансий Cu в соединениях  $Cu_2X^{VI}$  и последующая их ионизация всегда приводят к  $p$ -типу проводимости.

Анализ природы дефектов [9] в соединениях  $A_2X^{VI}$  показывает, что в отличие от  $Cu_2X^{VI}$  в  $Ag_2S$  междоузельные атомы Ag обеспечивают  $n$ -тип проводимости. Поэтому данные экспериментальные результаты дают основание считать, что в  $Ag_2S$   $\alpha \rightarrow \beta$  переход сопровождается смещением атомов Ag в междоузлия, которые играют роль мелких донорных центров, что и приводит к соответствующим изменениям концентрации носителей тока и кинетических коэффициентов.

Ран [10] предполагает, что преобладающими дефектами в  $Ag_2S$  являются междоузельные атомы  $Ag_i$ , нейтральные вакансии серы  $V_S$  и введенные на место атомов серебра атомы серы  $S_{Ag}$ . Соответствующие квазихимические реакции имеют вид [10]



В этой модели полная концентрация дефектов равна

$$N = [Ag_i] + 2[V_S] - 3[S_{Ag}] = n + 2[V_S] - 3[S_{Ag}]. \quad (3)$$

Как отмечалось выше, при фазовом переходе в подрешетке атомов Ag происходит термически активированный акт элементарного скачка из узла в междоузлие,

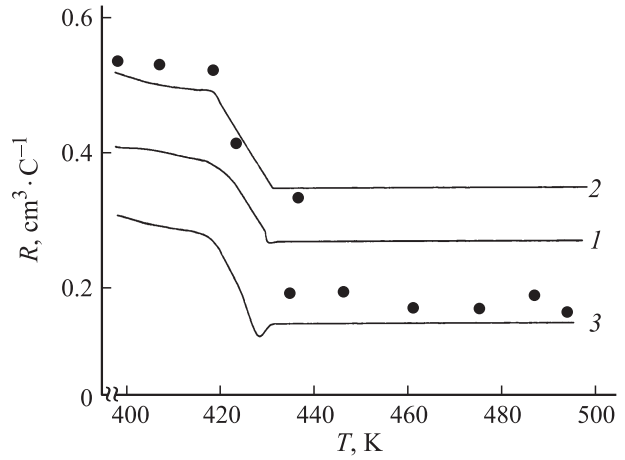


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла в  $Ag_2S$ : обозначения те же, что на рис. 1.

приводящего к образованию дефекта по Френкелю:

$$n' \approx BN_0 \exp(-\epsilon_0/K_0T), \quad (4)$$

где  $N_0$  — концентрация атомов Ag в  $1 \text{ см}^3$  кристалла,  $\epsilon_0$  (0.45 эВ [9]) — энергия дефектообразования, множитель  $B$  для  $Ag_2S$  колеблется в пределах  $\sim 2-5$  [9].

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

$$[V_{Ag}] = K_1 \exp(-E_1/K_0T). \quad (5)$$

Закон действующих масс для ионизации нейтральной вакансии имеет вид

$$[p][V'_{Ag}] = [V_{Ag}]K_2 \exp(-E_2/K_0T), \quad (6)$$

где  $E_1$  — энергия образования нейтральной вакансии,  $E_2$  — энергия ионизации вакансии серебра,  $K_1$  и  $K_2$  — множители,  $E_1 = 0.15$  эВ [9],  $E_2 = 0.43$  эВ [11],  $K_1$  и  $K_2$  определены по [10].

Следовательно, полная концентрация дефектов определяется как

$$N = [V_{Ag}] + [V'_{Ag}], \quad (7)$$

а концентрация свободных дырок  $p' = [V'_{Ag}]$ .

С учетом значений  $n'$  и  $p'$  по (1) и (2) нами рассчитаны  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  (рис. 1, кривая 2 и рис. 2, кривая 2). Как видно, и такой подход также не объясняет температурный ход  $\sigma$  и  $R$ . Из рис. 1 видно, что в области фазового перехода расчетные кривые  $\sigma(T)$  не только количественно, но и качественно не согласуются с экспериментальными значениями  $\sigma(T)$ , т.е. максимумы расчетных  $\sigma(T)$  проявляются нечетко.

## Анализ полученных результатов

Количественное расхождение экспериментальных и расчетных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  может быть обусловлено следующими причинами.

1. Зонные параметры ( $m_n$ ,  $m_p$ ,  $\varepsilon_g$ ), с помощью которых вычислялись  $n$  и  $p$ , могли быть определены не точно.

2. Возможно предположение, что носители заряда дополнительно рассеиваются на дефектах, возникающих при фазовом переходе, концентрация которых зависит от температуры.

3. Может быть, не все вакансии и межузельные атомы Ag ионизированы, т.е. часть из них ведут себя как нейтральные примеси, и т.д.

Известно также, что ФП типа „порядок–беспорядок“, к числу которых относятся переходы в кристаллах  $Ag_2S$ , сопровождаются скачкообразным изменением отношения разупорядочивающихся катионов  $Ag_i^+$  к числу междоузлий, что приводит к резкому росту дефектов — вакансий в узлах ( $V_{Ag}$ ) и ионов ( $Ag_i^+$ ) в междоузлиях [12,13]. Они могут проявлять себя как электроактивные, так и нейтральные примеси. Нейтральные дефекты могут оказать влияние на  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  как рассеивающие центры, а электроактивные  $Ag^+$  существенно изменить плотность состояний электронного газа [2]. В этом случае сильно изменяются  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  при фазовом переходе. Отсюда следует, что скачкообразные изменения  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  в  $Ag_2S$  при фазовом переходе обусловлены не только изменениями их зонных параметров, но и концентрациями электроактивных и нейтральных дефектов. Сильное изменение  $\sigma(T)$  при фазовом переходе также связано с параметром упорядочения  $\eta$  [14]. Известно, что  $\eta$  зависит от концентрации электроактивных примесей и отклонения от стехиометрии, указывающих на дополнительное разупорядочение системы фаз в области фазового перехода. В случае  $Ag_2S$  атомы Ag не жестко закреплены на своих местах, благодаря чему при резком охлаждении кристалла выше температуры фазового перехода происходит дополнительное образование дефектов. В этих условиях  $V_{Ag}$  и  $V_S$  успевают прийти к тепловому равновесию и их термодинамический потенциал усредняется с учетом хаотичного расположения  $V'_{Ag}$  и  $V_S$ . Здесь особое внимание уделяется минимуму энергии в области фазового перехода. Это может быть связано с тем, что для фазового перехода основную роль играет изменение внутренней энергии кристалла, которая является суммой всех энергий, заключенных в структуре. Если пренебречь другими членами внутренней энергии, то главной изменяющейся частью будет энергия химической связи между атомами [11]. Как известно [15], когда две структуры отличаются настолько сильно, что нельзя перейти от одной к другой без разрыва первоначально имевшихся химических связей, то в этом случае можно ожидать, что все энергии ( $\varepsilon_g$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ) должны проходить через минимум.

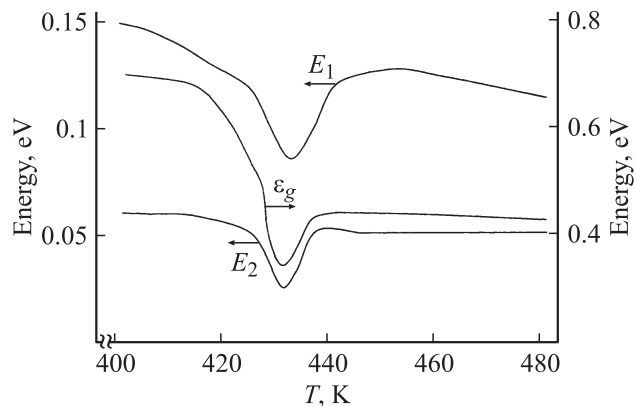


Рис. 3. Температурные зависимости энергии ( $\varepsilon_g$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ) в области фазового перехода  $Ag_2S$ .

В работе [16] установлено, что в низкотемпературной моноклинной фазе  $\alpha$ - $Ag_2S$  пространственная группа соответствует  $P_{2_1/n}$ , где связь преимущественно ковалентная [17]. Высокотемпературная модификация  $\beta$ - $Ag_2S$  имеет ОЦК и пространственная группа соответствует  $F3$  [18], химические связи соответствуют ковалентно-ионным [17], т.е. симметрии, и химические связи  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы сильно отличаются. С учетом вышесказанного [15] можно предполагать, что  $\alpha \rightarrow \beta$  переход в  $Ag_2S$  сопровождается прохождением энергии  $\varepsilon_g$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  через минимумы с температурой в области фазового перехода (рис. 3).

Учет этого обстоятельства совместно с вкладом за счет изменения зонных параметров и концентрации дефектов позволяет получить не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие расчетов с экспериментом.

Наблюдаемое дополнительное уменьшение проводимости  $\sigma(T)$  при температурах выше фазового перехода может быть связано с дополнительным рассеянием носителей заряда на образовавшихся дефектах.

## Список литературы

- [1] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. М., (1969).
- [2] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, Б.А. Таиров, Г.П. Пашаев, А.А. Саддинова, А.А. Кулиев. *ФТП*, **42** (10), 1165 (2008).
- [3] А.В. Дитман, И.Н. Куликова. *ФТТ*, **19** (8), 1397 (1977).
- [4] Ф.Ф. Алиев. *ФТП*, **37** (8), 1082 (2003).
- [5] G. Bonnacaze, A. Lichanotet, S. Gromb. *J. Phys. Chem. Sol.*, **39**, 299 (1978).
- [6] P. Sunod. *Helvetica Phys. Acta*, **32** (6–7), 567 (1959).
- [7] H. Ran. *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, 903 (1967).
- [8] R. Weiss. *Ber. Russengers. Phys. Chem.*, **75**, 338 (1969).
- [9] Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах* (М., Атомиздат, 1980).
- [10] H. Ran. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 1553 (1974).
- [11] A. Bartkovicz, S. Mrowec. *Phys. Status Solidi*, **49**, 101 (1972).

- [12] Б.Н. Рольов. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, **33** (4), (1983).
- [13] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. ФТТ, **40** (9), 1693 (1998).
- [14] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. ФТП, **42** (4), 404 (2008).
- [15] М.Дж. Бюргер. *Кристаллография*, **16**, 1084 (1971).
- [16] Ю.Г. Загальская, Г.Б. Бокий, Е.А. Победимская. В сб.: *Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов* (СО АН СССР, Новосибирск) **116**, 63 (1964).
- [17] Г.А. Ахундов, Г.Б. Абдуллаев, М.Х. Алиева, Г.А. Эфендиев. В сб.: *Вопросы металлургии и физика полупроводников* (М., Изд-во АН СССР, 1961).
- [18] *Термические константы вещества* (М., 1972) т. 6.

Редактор Л.В. Беляков

## Defect role on $\text{Ag}_2\text{S}$ electrical properties at phase transition

*F.F. Aliev, M.B. Jafarov, V.I. Eminova*

Institute of Physics,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Temperature dependence of electroconductivity  $\sigma$  and Hall coefficient  $R(T)$  in  $\text{Ag}_2\text{S}$  at phase transition have been investigated. Qualitative discrepancies in the change in  $\sigma(T)$  and  $R(T)$  and phase transition have been revealed, i. e.  $\sigma$  increases to several orders and  $R$  decreases  $\sim 3-4$  times. This fact has been interpreted in frames of a model with two types of charge carriers and defects, arising at phase transition.