

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАССЕЙНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В Ag₂Se

М.Б.ДЖАФАРОВ

*Азербайджанский Государственный Аграрный Университет
AZ 2000, г.Гянджа, пр.Ататюрка, 262*

В интервале температур 4,2÷300К исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$ и термоэдс $\alpha_0(T)$ в Ag₂Se. Данные о $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$ анализированы в рамках теории с одним типом носителей и кейновским законом дисперсии с учетом характера межэлектронного взаимодействия. Установлено, что для концентраций $n \leq 7.8 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ носители заряда рассеиваются на ионных примесях, акустических и оптических колебаниях решетки и точечных дефектах. Показано, что при $T < 30\text{К}$ межэлектронные взаимодействия носят упругий характер.

Электрическим и тепловым свойствам селенида серебра посвящен ряд работ [1-3]. Авторы [1,2] показали, что закон дисперсии электронов в Ag₂Se подчиняется модели Кейна, и при $T > 80\text{К}$ основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на ионных примесях и акустических фононах [3]. В области 80÷250К изучены электронные и фоннные доли теплопроводности [3] и установлено, что в Ag₂Se число Лоренца (L) значительно меньше зоммерфельдского (L_0), т.е. межэлектронное взаимодействие становится неупругим.

Несмотря на то, что межэлектронные взаимодействия при низких температурах, а также влияние дефектов на кинетических свойствах Ag₂Se не изучены, тем не менее они представляют особый интерес для изучения электронного спектра.

В данной работе исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$ и термоэдс $\alpha_0(T)$ Ag₂Se в интервале концентрации $7,8 \div 62,5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ и температур 4,2÷300К.

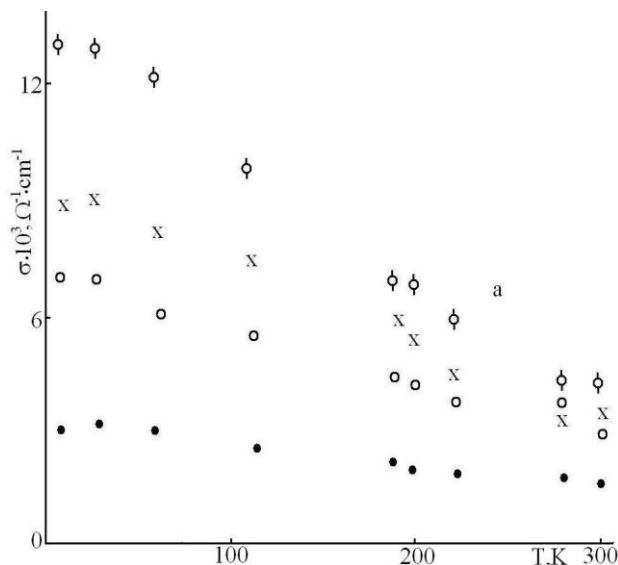


Рис.1.

Температурные зависимости электропроводности - $\sigma(T)$ в Ag₂Se. x- стехиометрический состав; o-0,15ат.%Se, •-0,2ат.%Se.

Образцы Ag₂Se были получены по единой технологии [4]: из стехиометрического состава, с избытком Se и Ag до ~0,2ат.%. Исследования проводились по методике [5]. На Рис.1, Рис.2, Рис.3 представлены $\sigma(T)$, $R(T)$ и $\alpha_0(T)$. Во всех образцах $R(T)$ остается постоянной, а $\alpha_0(T)$ линейно увеличивается, что характерно для сильно вырожденного электронного газа. Видно, что при $n \sim 12 \div 20 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ σ до ~20К почти не зависит от T. При $T > 20\text{К}$ σ уменьшается с ростом температуры. С уменьшением концентрации электронов $\sigma(T)$ до ~150К очень слабо зависит от температуры. Слабая зависимость $\sigma(T)$ обусловлена слабой температурной зависимостью подвижности электронов, что подтверждается постоянством концентрации в исследуемом интервале температур. Обычно с уменьшением концентрации носителей увеличивается интенсивность рассеяния на рассеивающих центрах [6].

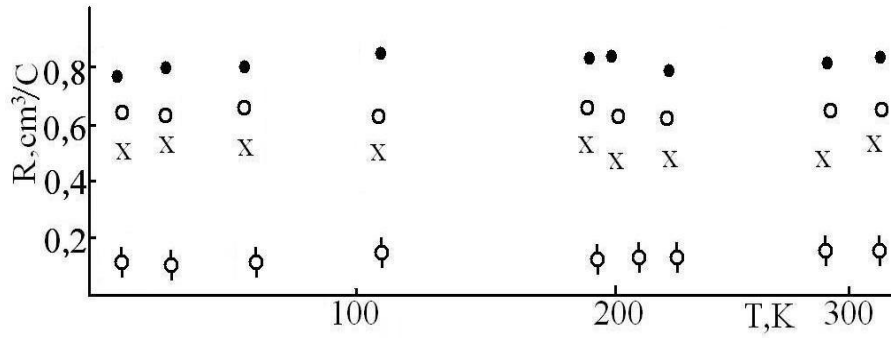


Рис.2.

Температурные зависимости коэффициента Холла $R(T)$ при $H=12\text{кЭ}$.
(Обозначения те же, что и на Рис.1.)

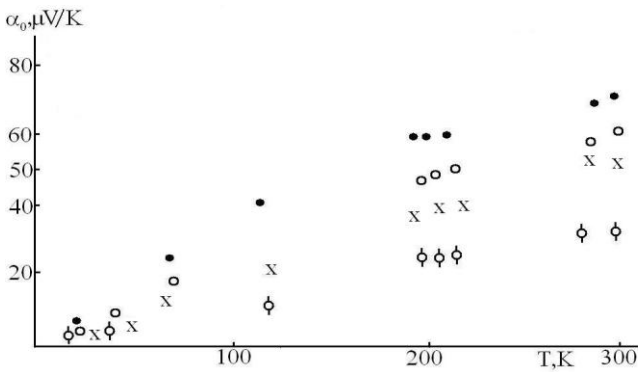


Рис.3.

Температурные зависимости термо э.д.с. -
 $\alpha_0(T)$. (Обозначения те же, что и на Рис.1.)

Для понимания данного вопроса следует рассчитать температурную зависимость подвижности носителей заряда. Подвижность носителей заряда при сильном вырожденном и кейновском законе дисперсии при рассеянии на акустических фононах ($r=0$) и на ионах примеси ($r=2$) выражается формулами [7]

$$U_{ak} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e\rho U_0^2 \hbar^3 n^{-1/3}}{E_d K_0 T (m^*)^2} \frac{1}{f_{ak}}, \quad (1)$$

$$U_i = \frac{3\pi^2 \eta^3 \chi^2}{2em^*} \frac{1}{f_i}, \quad (2)$$

где ρ - плотность кристалла, U_0 - скорость звука в кристалле, E_d - деформационный потенциал решетки, m^* - эффективная масса электронов на уровне Ферми, χ - диэлектрическая постоянная кристалла (где соответственно $\rho = 7,6\text{г/см}^3$ [4], $U_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $E_d = 10\text{эВ}$ [7], $m^* = 0,18m_0$ [2], $\chi = 16$ [7]) и f-факторы, учитывающие влияние непараболичности на вероятность рассеяния, которые вычисляются по следующим формулам [7]

$$f_{ak}(p/p_0) = \frac{2.3}{12} - \frac{1}{20} \frac{p}{p_0} + \frac{10.3}{12} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2$$

$$f_i(p/p_0) = a - \frac{b}{2} + \frac{1}{16}(b+3c) + \left[\frac{b}{2} - \frac{1}{8}(b+3c)\right] \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{b+3c}{16} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2$$

$$a = \ln\left(1 + \frac{1}{\xi}\right) - \frac{1}{1 + \xi}; b = 4 + \frac{4\xi}{1 + \xi} - 8\xi \ln\left(1 + \frac{1}{\xi}\right); c = 2 - 12\xi + \frac{4\xi}{1 + \xi} + 12\xi^2 \ln\left(1 + \frac{1}{\xi}\right);$$

здесь

$$p = \left(\frac{m}{m^*} - 1\right); p_0 = \left(\frac{m}{m_0} - 1\right); \xi = \frac{e^2 m^*}{\pi \eta^2 \chi (3\pi n)^{1/3}} = \frac{1}{4K_f^2 r_s^2};$$

m_n - эффективная масса электронов на дне зоны проводимости ($m_n = 0,08$ [7]), K_f - квазиимпульсный уровень Ферми и r_s - радиус экранирования, который для сильно вырожденных полупроводников определяется как в [8]

$$r_s = \left[\frac{\chi \eta^2}{4m_n e^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{1/3} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

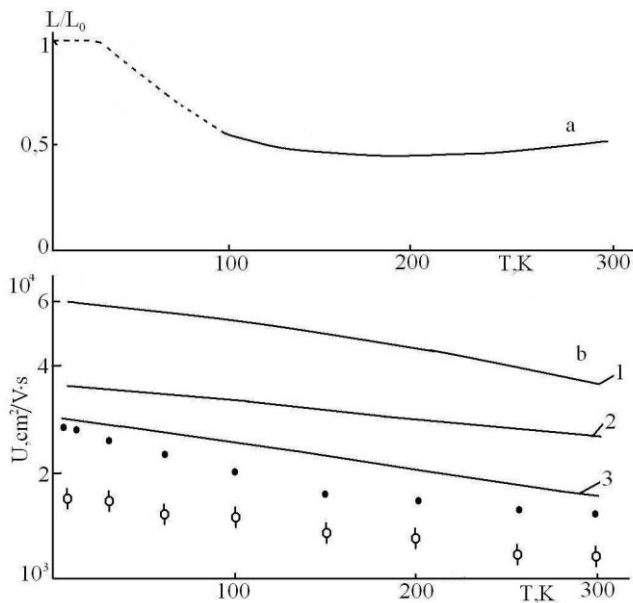
где n - концентрация электронов.

Результаты расчета $U(T)$ для сильно вырожденного электронного газа с учетом (1) и (2)

$$U_1 = \left(\frac{1}{U_{ak}} + \frac{1}{U_i} \right)^{-1} \quad (4)$$

представлены на Рис.4(1) для $n \sim 7 \cdot 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Из Рис.4(1) видно, что $U_1(T)$ до $T \leq 35\text{K}$ остается постоянной. Выше 35K $U_1(T)$



уменьшается с ростом температуры, и в указанном интервале температур расчетные значения подвижности электронов больше экспериментальных. Для выявления расхождения расчетных и экспериментальных данных требуется учитывать новые центры рассеяния.

Рис.4.

Температурные зависимости L/L_0 (а) и подвижности электронов $U(T)$ (б) в Ag₂Se. Сплошная часть кривой L/L_0 взята из работы [3]. Сплошная кривой $U(T)$ рассчитано для концентрация $n = 7 \cdot 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1-расчет по формулам (4); 2-(12); 3-(14).

Авторы [9] сообщают, что Ag₂Se характеризуется дефектами (по их мнению, эти дефекты являются точечными) Френкеля, вакансиями Ag в междоузлиях, появляющимся за счет статистически расположенных атомов Ag в подрешетке. Поэтому вместе в (4) можно учесть вклад подвижности U_d , рассчитанный с помощью времени релаксации при механизме рассеяния на точечных дефектах для стандартной зоны как в [8]

$$\tau_d(T) = \frac{\pi \eta^4}{(2m_n K_0 T)^{1/2} m_n V_0^2 N_d} \left(\frac{\varepsilon}{K_0 T} \right)^{-1/2}, \quad (5)$$

где V_0 - постоянная, характеризующая амплитуду δ потенциала, N_d - концентрация точечных дефектов, которая определяется следующим образом: в настоящее время применительно к соединениям $A_{2-x}^{VI} B^{VI}$ существуют две модели образования

возможных дефектов Рая [10] и Вейса [11], в каждой из которых определяются доминирующие типы дефектов, обуславливающие отклонение от стехиометрии. В первой модели полагается, что образование дефекта проходит в две стадии: скачком образуется нейтральная вакансия металла V_a , затем происходит ионизация вакансии, в результате чего образуется дырка. Во второй модели возможно внедрение атомов в междоузлия. По модели Рая и Вейса образование вакансий Ag в соединениях $Ag_{2-x}B^{VI}$ и последующая их ионизация всегда приводит к р-типу проводимости. Анализ дефектов [9-11] показывает, что в Ag_2Se междоузельные атомы Ag обеспечивают n-тип проводимости. Поэтому данные экспериментальные результаты дают основание считать, что в Ag_2Se смещением атомов Ag в междоузлия, играющие роль мелких донорных центров, и приводит к соответствующим изменениям электронный явлений. Как отмечалось выше, дефекты в $Ag_{2-x}B^{VI}$ возникают по распределению Френкеля [9], т.е. дефектами в Ag_2Se будут полностью ионизированные атомы Ag_i^* и их вакансии (V_{Ag}). По модели [10] получается, что полная концентрация дефектов определяется, как $N_d = V_{Ag} + V_{Ag}'$ (6), а концентрация дырок- $p = V_A'$.

Применение закона действующих масс приводит к следующему выражению [10]

$$[V_{Ag} = K_1 \exp(-E_1/K_0T)], \quad (7)$$

а для ионизации нейтральной вакансии имеет вид

$$[P][V_{Ag}'] = [V_{Ag}]K_2 \exp(-E_2/K_0T), \quad (8)$$

где E_1 - энергия образования нейтральной вакансии ($E_1=0,12eV$ [12]), E_2 - энергия ионизации вакансии серебра ($E_2=0,65eV$ [12]), K_1 и K_2 - множители, определяются по методу [13], и для них получены следующие выражения

$$\left. \begin{aligned} \lg K_1 &= -13.408 + 4213/T + 4.311 \lg T \\ \lg K_2 &= -16.108 + 2417/T + 4.819 \lg T \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

здесь

$$p = \frac{n_i^2}{n}, \text{ где } n_i = 4.884 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_p^* \cdot m_n^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} e^{-\varepsilon_g/2K_0T},$$

где m_p - эффективная масса дырок ($m_p = 0,54 m_0$ [13]), ε_g - ширина запрещенной зоны ($\varepsilon_g = 0,18eV$ [2]).

Концентрация электронов определяется как в [8]

$$n = \frac{(2m_n K_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} I_{3/2}^0(\mu_n^*, \beta), \quad (10)$$

где $\beta = K_0 T / \varepsilon_g$ - параметр непароболочности зоны, $\mu_n^* = \mu_n / K_0 T$, μ_n - химпотенциал,

$I_{3/2}^0(\mu_n^*, \beta)$ - двухпараметрический интеграл Ферми.

Химпотенциал μ_n определяется из следующего выражения [2]

$$\alpha_\infty = -\frac{K_0}{e} \left[\frac{I_{3/2,0}^1(\mu_n^*, \beta)}{I_{3/2,0}^0(\mu_n^*, \beta)} - \mu_n^* \right],$$

где α_∞ - термоэдс электронов в сильных магнитных полях (где $\alpha_\infty = \alpha_0 + 10\% \alpha_0$ [2]).

Учитывая (7-10) в (6), можно определить N_d , а значения N_d , V_0 и m_n в (5) определяется $\tau_d(T)$. Подвижность $U_d(T)$ определяется как в [7]

$$U_d(T) = \frac{e}{m_n} \tau_d(T). \quad (11)$$

Из (4) и (11) получим

$$U_2(T) = \left(\frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_d} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Как видно из Рис.4, данный подход также не поможет согласовать теоретические и экспериментальные значения (кривая 2). Поэтому в расчете прибавляется учет рассеяния носителей заряда на оптических колебаниях решетки. При $K_0T \gg \hbar\omega$ и в случае нестандартной зоны подвижности при рассеянии на оптических фононах выражаются в [14]

$$U_{op} = \frac{3^{1/3} M \Omega \omega_0^2 \hbar^3 n^{1/3}}{16\pi^{4/3} e e^* K_0 T m_n^2 f_{op}}, \quad (13)$$

где $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ приведенная масса ионов в элементарной ячейке, Ω - объем элементарной ячейки и ω_0 - предельная частота продольного оптического фонона (в случае Ag₂Se частоты для продольных и поперечных оптических фононов примерно равны), e^* - эффективный заряд.

При существовании смешанных механизмов рассеяния

$$U(T) = \left(\frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_{op}} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Как видно из Рис.4(3), расчет по формулам (14) полностью соответствует экспериментальным данным. Можно ожидать, что в этой области температур ионный радиус селена меньше длины волны акустического фонона [15]. Из этого же рисунка следует, что при низких температурах для $n \leq 12,35 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ U уменьшается пропорционально $T^{-\alpha}$, что указывает на активную роль фононов и дефектов в рассеянии. По экспериментальным данным $U(T)$ количественно трудно отличить рассеяние на акустических и оптических фононах. Превалирующий механизм рассеяния легче выделить из концентрационной зависимости $U(n)$. Как отмечалось в [16], $U_{ak} \sim n^{-1}$, $U_{on} \sim n^{1/3}$, $U_i \sim n^{2/3}$. Отсюда следует, что температурная зависимость отношения $\frac{U_i}{U_{ak}}$, определяется температурной зависимостью

$\frac{U_i}{U_{ak}} (\frac{U_i}{U_{ak}} \sim T)$. И Рис.4 видно, что в зависимости $U \sim T^{-\alpha}$ показатель степени $\alpha \approx 0,6$

почти не зависит от концентрации электронов (за исключением $n \leq 7,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это означает, что в интервале температур 20÷100К механизм рассеяния электронов носит смешанный характер. В сравнении с другими узкозонными полупроводниками подвижность носителей заряда в Ag₂Se мала. Вероятной причиной этого является большая эффективная масса электронов [2] в этом полупроводнике.

Из Рис.2 видно, что в интервале 4÷150К эффект увлечения электронов фононами не проявляется. Исходя из $\alpha_0(T)$, также можно установить превалирующий механизм рассеяния. В случае однозонной модели при неквадратичном законе дисперсии и любой степени вырождения α_0 определяется, как

$$\alpha_0 = -\frac{K_0}{e} \left[\frac{I_{r+1.2}^1(\mu_n^*, \beta)}{I_{r+1.2}^0(\mu_n^*, \beta)} - \mu_n^* \right]. \quad (15)$$

Из формулы (15) можно определить μ при концентрации $N_d = 9,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре 20К. По данными N_d и m^* можно найти E_d согласно [8]. При

$$\exp\left(\frac{E_d}{K_0 T}\right) \gg \frac{(2m^* K_0 T)^{3/2}}{32\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}, \quad E_d = K_0 T \ln \left[\frac{2\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}{(2m^* K_0 T)^{3/2}} \right] - 2\mu, \quad (16)$$

используя значение N_d , m^* ($m^* = 0,08$ [2]), при 20К для E_d получено значение $\sim 2,3 \text{ meV}$ (отсчет от дна зоны проводимости). Если учесть температурную зависимость ширины запрещенной зоны $\varepsilon_g(T)$ [2] и

$$E_d(T) = (E_{d_0} - 1 \cdot 10^{-4} T \cdot K^{-1}) eV,$$

то при $T=0$ К значение E_{d_0} равно $\sim 2,4 \text{ meV}$.

Здесь, похоже, в n-Ag₂Te [21] наблюдались следующие факты: область вырождения смещается до температура фазового перехода ($T_0 \approx 400 \text{ K}$) (вырождения для Ag₂Se должно было быть $\sim 280 \text{ K}$) и в отличие от других полупроводников [23,24] в Ag₂Se резонансного рассеяния электронов на акцепторных примесях не наблюдается. Первый факт объясняется тем, что за счет $E_d(T)$ область вырождения электронного газа смещается в сторону зоны проводимости со скоростью $dE_d(T)/dT = 1 \cdot 10^{-4} eV \cdot K^{-1}$ и при $\sim 24 \text{ K}$ входит в зону проводимости и получается гибридизация донорных и зонных состояний.

Причина не выявления резонансного рассеяния в Ag₂Se в рамках теории [23,24] для одноэлектронных состояний свидетельствует о чрезвычайной узости полосы примесных состояний, и уширение Γ должно быть малым по сравнению с тепловой энергией $K_0 T$, т.е. $\Gamma \ll K_0 T$ во всем исследованном температурном интервале.

Расчеты показывают, что при разных концентрациях электронов преобладающие механизмы рассеяния разные. Это несоответствие вытекает из того, что при изменении концентрации электронов изменяется радиус экранирования. Здесь также играет роль характер межэлектронного взаимодействия при разных механизмах рассеяния. В работе [3] приведены температурные зависимости экспериментального и рассчитанного значений L/L_0 для ряда узкозонных полупроводников [15,21], в частности, для Ag₂Te [20] являющегося аналогом Ag₂Se, показано что с понижением температуры $L \rightarrow L_0$, т.е. при реализации чисто ионного рассеяния, межэлектронное взаимодействие становится упругим. Анализ температурной зависимости подвижности и других кинетических параметров (например, $\sigma(T)$) указывает на преобладающее ионное рассеяние электронов при $T < 30 \text{ K}$. Исходя из этого и по аналогии с перечисленными узкозонными полупроводниками, температурную зависимость L/L_0 можно экстраполировать и на низкие температуры (Рис.4(б)).

Таким образом, можно сделать вывод, что представленная модель с сильно вырожденным одним типом носителей тока и кейновским законом дисперсии полностью описывает электрические и термоэлектрические свойства Ag₂Se в интервале температур $4,2 \div 300 \text{ K}$.

1. С.А.Алиев, Н.А.Вердиева, М.И.Алиев, *ФТП*, **12** (1978) 2075.
2. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, *Изв. АН СССР. Неорганич. Матер.*, **21** (1985) 1869.

3. М.Г. Рамазанзаде, С.А.Алиев, Н.А.Вердиева, А.М.Агаев, *Изв. Вузов. Физика*, **27** №10 (1981) 36.
4. В.М.Глазов, Н.М.Махмудова, *Изв. АН СССР. Неорганич. Матер.*, **6** (1970) 1409.
5. С.А.Алиев, Д.Г.Араслы, З.Ф.Агаев, Ш.С.Исмаилов, Э.И.Зульфигаров, *Изв. АН Азерб. ССР, сер. физ-тех. и мат. наук*, **67** №6 (1982) 42.
6. N.Hieraki, I.Kaznaki, Y.Sataran, *Jap. I. Appl. Phys-pt*, **38** (1999) 5745.
7. Ф.Ф.Алиев, Э.М.Керимова, С.А.Алиев, *ФТП*, **36** (2002) 932.
8. Б.М.Аскеров, *Кинетические эффекты в полупроводниках*, Ленинград, Наука, (1970).
9. Andre and C.Simon, *J. Phys. Chem.*, **44** (1983) 95.
10. H.Ran, *J. Phys. Chem. Sol.*, **35** (1974) 1553.
11. K.Weiss, *Ber. Runsenges. J.Phys. Chem.*, **75** (1969) 338.
12. P.Yunod, *Helv. Phys. Acta*, **32** (1959) 567.
13. В.Н.Рай, *Solid. Stat. Comm.*, **16** (1975) 1041.
14. Ф.Ф.Алиев, *ФТП*, **37** (2003) 1082.
15. Г.Б.Абдуллаев, Т.Д.Джафаров, *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах*, М. Атомиздат, (1980) 280.
16. С.В.Буляровский, В.И.Фистул, *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*. М. Наука, (1997).
17. Г.Б.Абдуллаев, М.И.Алиев, С.А.Алиев, Д.Г.Араслы, Н.А.Вердиева, Р.Э.Гусейнов, *Препринт ИФАН Аз.ССР, Баку*, (1974) 16.
18. Л.И.Никируй, Л.И.Нежиловська, В.Кпапичка, М.О.Галушак, В.М.Шкерин, *Укр. Физ.*, **46** (2001) 1083.
19. С.А.Алиев, Л.Л.Коренблит, С.С.Шалыт, *ФТТ*, **8** (1966) 705.
20. С.С.Шалыт, В.М.Муждаба, А.Д.Галецкая, *ФТТ*, **10** (1968) 1277.
21. В.М.Муждаба, В.К.Огородников, С.А.Алиев, С.С.Шалыт, *ФТТ*, **11** (1969) 545.
22. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, С.Г.Абдинова, З.С.Гасанов, Д.М.Рагимова, *Изв. Вузов. Физика*, **6** (1990) 41.
23. Ф.Ф.Алиев, М.Б.Джафаров, *ФТП*, **42** (2000) 1297.
24. В.И.Кайданов, С.А.Немов, *ФТП*, **15** (1981) 542.
25. В.И.Кайданов, С.А.Немов, Ю.И.Равич, *ФТП*, **26** (1992) 201.

Ag₂Se KRİSTALINDA YÜKDAŞIYICILARIN SƏPİLMƏ MEKANİZMLƏRİNİN TƏYİNİ

M.B.CƏFƏROV

4,2÷300K temperatur intervalında Ag₂Se kristalında elektrikkeçirmənin σ , Holl əmsalının R və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin α_0 temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. σ , R və α_0 haqqında alınan nəticələr birzonalı model və elektronlar arası qarşılıqlı təsirin xarakterini və Keyn modeli əsasında dispersiya qanununu nəzərə almaqla izah olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının $n \leq 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ qiymətlərində $T \leq 30\text{K}$ temperaturalarda yükdaşıyıcılar ion aşkarlarından, $T \geq 30\text{K}$ temperaturalarda isə qəfəsin akustik, optik rəqslərindən və nöqtəvi defektlərdən səpilir. $T \leq 30\text{K}$ intervalı üçün elektronlar arası qarşılıqlı təsir qeyri-elastiki xarakter daşıyır.

DETERMINATION OF THE MECHANISM OF THE CHARGE CARRIERS SCATTERING IN Ag₂Se

M.B.JAFAROV

The temperature dependences of the conductivity - $\sigma(T)$, the Hall coefficient-R(T), thermoelectrically - $\alpha_0(T)$ of Ag₂Se at low temperatures have been analyses on the one type charge carries and Kane low dispersion theory basis. The charge carriers have scattered on the ion impurities and vibrations of lattice and the point defects at the electron concentration $n \leq 6,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The electron-electron interaction has had elastic character at $T < 30\text{K}$.

Редактор: Ф.Алиев.