

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ag_2S

Н.Н. АБДУЛЗАДЕ, Н.Н. МУРСАКУЛОВ, Р.Г. АХМЕДЗАДЕ

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ-1143, г. Баку, Г. Джавида, 33

В интервале 300-850К исследовалась температурная зависимость термо-эдс Ag_2S . Концентрация носителей заряда Ag_2S при 300К имела значения $(10^{14}-10^{17}) \text{ см}^{-3}$. Для образцов с $n=10^{14} \text{ см}^{-3}$ термо-эдс увеличилась с уменьшением концентрации носителей заряда, достигая значения 1,1-1,2 мВ/К. С увеличением температуры абсолютное значение термо-эдс уменьшается и в 448 К подвергается резкому изменению из-за полиморфного преобразования $\alpha - \beta$. Для образцов, с концентрацией носителей $n=10^{17} \text{ см}^{-3}$ термо-эдс изменяется плавно. Приведенный химический потенциал исследованного Ag_2S имел значение 11, 91. Эффективная плотность состояний равна $7.786 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Время релаксации электронов проводимости имели значение 10^{-14} с. Энергия активации донорных уровней, определенных от температурной зависимости коэффициента Холла была 0.327эВ. Концентрация собственных носителей заряда при 300К была $7.10^{12} \text{ см}^{-3}$. Эффективная масса носителей заряда при 500 К была $0,2m_0$. Степень перекрытия зоны проводимости и валентной зоны $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ увеличивается с ростом температуры. Подвижность электронов $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ была рассчитана из экспериментальных данных электропроводности. Значения подвижностей носителей заряда для $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ был $10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

The temperature dependences thermo-emf Ag_2S are explored in the range of temperatures 300-850 K. Concentration of charge carriers Ag_2S had values $(10^{14}-10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ at 300K. For samples with $n=10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a thermo-emf incremented at diminution of concentration of charge carriers, attaining value 1,1-1,2 mV/K. With magnification of temperature the absolute value of thermo-emf decreases and at 448 K undergoes a sudden change because of polymorphic phase transformation $\alpha - \beta$. Seebeck coefficient changes continuously in polymorphic phase trans-formation temperature for samples with $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$. At 300 K the reduced chemical potential of investigated Ag_2S mattered 11, 91. The effective density of states is equal $7.786 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A relaxation time of conduction electrons matter is 10^{-14} s. The activation energy of donor levels, determined from temperature dependence of Hall coefficient was 0.327 eV. Concentration of natural charge carriers at temperature 300K was $7.10^{12} \text{ cm}^{-3}$. The effective mass of charge carriers at 500 K was $0.2m_0$. Overlap degree of conduction band and valence band of $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ incremented with increasing of temperature. Electron mobility of $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ was calculated from experimental datas of electroconductance. The values of charge carrier mobility for $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ were $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A free path of electrons has the value of 100 angstrom units order.

Получение совершенных монокристаллов Ag_2S является технологически трудной задачей. А между данными относительно фундаментальных и характеристических параметров поликристаллического сульфида серебра, полученных различными авторами [1,2,4,5] имеются некоторые разногласия. Монокристаллы Ag_2S , полученные из газовой фазы, методом реакции переноса [3] были игольчатой формы и малых размеров. Тонкие пленки Ag_2S имели поликристаллическую структуру [4,5]. Первые большие Ag_2S монокристаллы были получены нами [1].

Монокристаллы сульфида серебра, выращивались методом изотермической рекристаллизации. Температурные зависимости термо-эдс Ag_2S исследовались нами в области температур 300-850 К. Как известно, дифференциальная термо-эдс, возникающая при перепаде температуры в один градус является одним из характеристических параметров полупроводника. Термо-эдс зависит от таких основных параметров полупроводника, как зонный спектр, знак проводимости; концентрация, эффективная масса и механизм рассеяния носителей тока.

Для измерения температурной зависимости термо-эдс образец монокристаллического Ag_2S прямоугольной формы помещали между двумя платиновыми пластинами. При общей температуре образца T разность температуры между платиновыми пластинами составляла $\Delta T = T_2 - T_1$. Этой разности температур соответствовала электродвижущая сила (эдс) V_α . Термо-эдс при температуре $T_{cp} = (T_2 + T_1)/2$ определялся формулой $\alpha_{T_{cp}} = V_\alpha / (T_2 - T_1)$.

Термо-эдс и коэффициент Томсона полупроводника по порядку величины значительно превосходят соответствующие величины для металлов. Поэтому добавкой со стороны металла в термо-эдс можно пренебречь. Перепад температуры ΔT составлял 5-15К. Температура на торцах образца измерялась хромель - алюмелевой термопарой. Зонды для измерения электропроводности изготавливались из молибденовой проволоки, диаметром 1мм. Перед измерением, для уменьшения переходного сопротивления контакта зонд-образец, зонды формовались подогревом системы до 370 - 390 К.

Концентрация носителей заряда исследованных образцов изменялась в пределах $(10^{14}-10^{17}) \text{ см}^{-3}$ ($T=300\text{K}$). В области примесной проводимости ($T=300\text{K}$) термо-эдс как монокристаллического, так и поликристаллического Ag_2S имеет значение больше 0.8 мВ/К. При этом абсолютное значение $|\alpha|$, как видно из рис.1, с уменьшением концентрации носителей заряда увеличивается, достигая значение 1,1-1,2 мВ/К для образцов с $n=10^{14} \text{ см}^{-3}$. Абсолютное значение $|\alpha|$ с ростом температуры уменьшается и претерпевает скачок из-за полиморфного превращения (рис.2) при 448 К. Скачок в зависимости $\alpha(T)$ значителен для образцов с меньшей концентрацией носителей. Для образцов с $n=10^{17} \text{ см}^{-3}$ термо-эдс в области температур полиморфного превращения изменяется так плавно, что по $\alpha(T)$ трудно бывает определять температуру $\alpha \rightarrow \beta$ превращения.

Термо-эдс, после фазового перехода, слабо изменяется с увеличением температуры, что указывает на вырождение. Характер температурных зависимостей термо-эдс, электропроводности и коэффициента Холла выше 450 К исключает возможность проявления собственной проводимости, а значит, заметного участия дырок в процессе переноса. Малая величина термо-эдс в таком случае описывается выражением, не зависящим от механизма рассеяния.

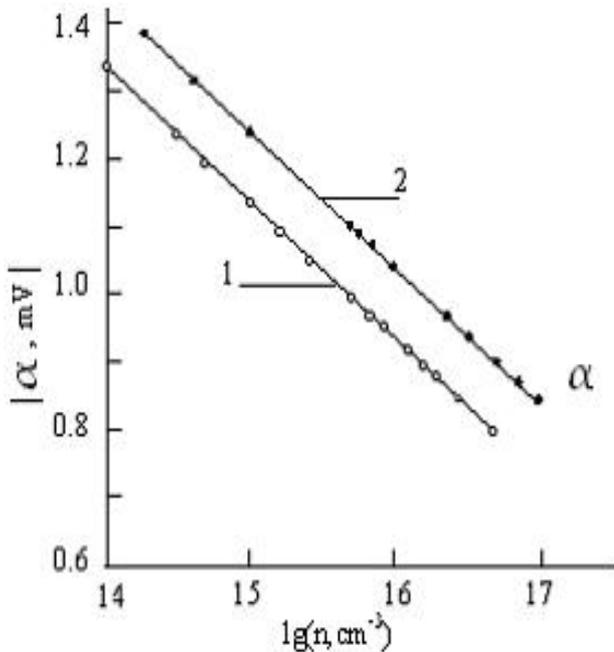


Рис.1. Зависимость термо-эдс Ag₂S от концентрации носителей заряда. 1-монокристалл; 2-поликристалл

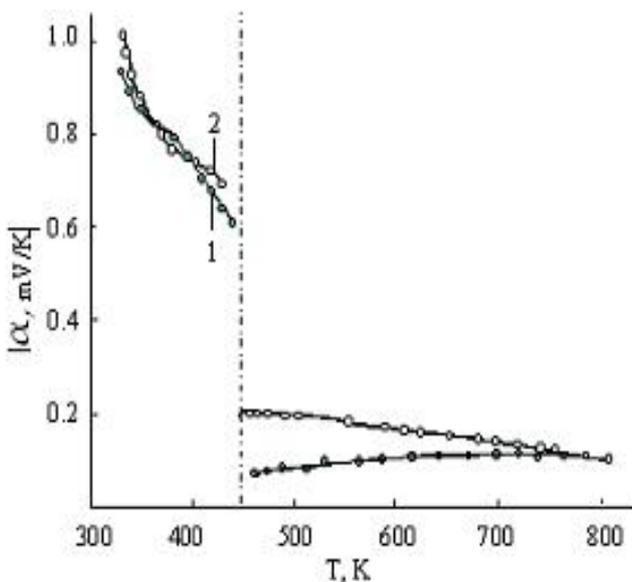


Рис. 2. Зависимость термо-эдс Ag₂S от температуры. 1-монокристалл; 2-поликристалл

В области комнатной температуры приведенный химический потенциал для исследованных Ag₂S имел отрицательное значение, поэтому в этой области температур нами была использована известная формула Писаренко [6]:

$$\alpha = -\kappa_0(r+2-\eta^*)/q = -86,25(2-\eta^*)\text{мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Метод определения эффективной массы зарядов был основан на измерении на одном и том же образце Ag₂S температурной зависимости термо-эдс, электропроводности и эффекта Холла [11, 12]. На основании совместных измерений электропроводности и эффекта Холла определяли параметр r , характеризующий механизм рассеяния и был определен приведенный химический потенциал $\eta^* = -11,91$.

Расчет эффективной массы электронов в образцах Ag₂S с различной концентрацией носителей заряда от $n=10^{15}\text{см}^{-3}$ до $n=10^{17}\text{см}^{-3}$ показал, что эффективная масса в данном интервале концентраций (при 300 К) от концентрации не зависит. Эффективная плотность состояний N_c постоянная величина и равна $7.786 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}/\text{эВ}^{-1}$. Так как эффективная масса электронов с концентрацией не изменяется, изменение подвижности электронов связано с изменением времени релаксации. Время релаксации электронов проводимости имеют порядок величины $\tau \sim 10^{-14}\text{с}$, что согласуется с данными работы [9].

Анализ температурной зависимости эффекта Холла показывает, что в температурном интервале 448-625 К выполняется соотношение $\lg RT^{3/2} = \text{const}$. Такая зависимость при наличии отрицательного хода электропроводности с температурой может быть получена в случае, если имеет место слабое перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, т.е. если реализуется структура полуметалла с отрицательной запрещенной зоной $E_C - E_V = -\Delta E$.

Эффективная масса носителей заряда при 500 К составила $m_n^*/m_0 = 0.2$. Показана температурная зависимость $\Delta \sim T$. Степень перекрытия α -Ag₂S с ростом температуры увеличивается. Подвижности электронов для α -Ag₂S имели значения $\mu_n \sim 10^3\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Время релаксации $\tau = 2m_n^*\mu_n^*/q$ и средняя длина свободного пробега

электронов $l = \tau\sqrt{3kT/m^*}$ имеют порядок величины 10^{-14}Å и 10^2Å соответственно. Время релаксации при постоянном значении температуры слабо меняется с концентрацией.

В заключение отметим, что при фазовых превращениях от моноклинного к кубической монокристаллическому сульфиде серебра характеристические параметры изменяются скачком. Энергетические зоны высокотемпературной -Ag₂S слабо перекрыты. Степень перекрытия зон увеличивается с ростом температуры. Характер изменения кинетических параметров в исследуемых областях температуры свидетельствует о рассеянии носителей заряда в основном на акустических фононах.

- [1]. *L. Motte, F. Billoudet, D. Thiaudi Are, A. Naudon and M.-P. Pileni* J. Phys. III France 7 (1997) 517-527
- [2]. *Н.Н. Абдул-Заде, Ш.М. Алекперова, Н.Н. Мурсакулов* «Явления переноса в монокристалле сульфида серебра», Препринт №83 Института Физики НАНА, Баку-1983, 14 страниц.
- [3]. *Ф.М. Мустафаев, Ф.И. Исмаилов, А.С. Аббасов* Неорг. мат.", т. II, № 9, 1975.
- [4]. *Р.Н. Искендеров, Р.М. Сулганов, Р.Б. Шафизаде* Изв. АН Азерб. ССР. Сер. ф.-тех. и мат. наук, 1975, №4, стр. 98.
- [5]. *Р.Н. Искендеров, И.Р. Нуриев, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде* Докл. АН Азерб. ССР, т. XXIX, 1973, N 5, стр. 16.
- [6]. *Б.М. Аскеров* Кинетические эффекты в полупроводниках. Ленинград. Из-во «Наука», 1970, 303 с.
- [7]. *П.С. Киреев* Физика полупроводников. М. «Высшая школа», 1974
- [8]. *Т. Мосс* Оптические свойства полупроводников. Москва. Издательство «ИЛ», 1961, 304 с.
- [9]. *Junod P. Helv. Phys. Acta*, 1959, v32, N6/7, p567-600.
- [10]. *О.П. Астахов, В.Д. Годышев, И.В. Сгибнев* Изв. АН СССР «Неорг. Матер.», 1973, т. 9, №5, с. 841-842
- [11]. *N.N. Abdulzadeh, N.N. Mursakulov, R.G. Ahmedsadeh.* Transport phenomena in the silver sulfide single crystal. TPE-06 3rd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering. May 29-31, 2006, Ankara, Turkey, pp819-822.
- [12]. *N.N. Abdulzadeh, N.N. Mursakulov, R.G. Ahmedsadeh.* Temperature dependence of thermo-emf of Ag₂S. TPE-06 3rd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering. May 29-31, 2006, Ankara, Turkey, pp763-766

Received: 10.02.2007