

На правах рукописи

ВЮСАЛЯ ИРШАД КЫЗЫ ЭМИНОВА

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**

2220.01 – физика полупроводников

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по физике

Б А К У – 2013

Работа выполнена в Институте Физики им. академика
Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук

Ф.Ф. Алиев

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
профессор

Б.Ш.Бархалов

Доктор физико-математических наук,
профессор

К.Ш. Кахраманов

Ведущая организация : Институт Радиационных Проблем
НАН Азербайджана

Защита состоится « 25 » 12 2013г. в « » часов на
заседании Диссертационного Совета Д 01.011 при Институте
Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана

Адрес: Az-1143, г. Баку, пр.Г.Джавида 33,
факс: (99412) 439-59-61,
e-mail: director@physics.ab.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН
Азербайджана

Автореферат разослан « » _____ 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного
Совета, доктор физико-математических
наук, профессор

Д.Г. Араслы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Халькогениды серебра (Ag_2Te , Ag_2Se , Ag_2S) являются материалами, уникальными по физическим свойствам, по разнообразию наблюдаемых в них эффектов и по возможностям практического использования.

Эта группа соединений относится к числу немногочисленных материалов, обладающих структурным фазовым превращением (ФП). Низкотемпературные моноклинная (Ag_2S и Ag_2Te) и ромбическая (Ag_2Se) α -фазы соответственно при 435К, 410К и 400К переходят в высокотемпературную кубическую β -фазу. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается скачкообразным изменением электрических и тепловых свойств. Отметим что, скачкообразное изменение электрических свойств в этих соединениях не происходит односторонне: в частности, если в Ag_2Te при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе коэффициент Холла R и термо-э.д.с. α_0 скачкообразно возрастают, то в Ag_2Se и Ag_2S они, наоборот, скачкообразно уменьшаются.

Конечно, подобные изменения кинетических параметров могут быть обусловлены как соответствующими изменениями зонных параметров и зонной структуры в целом, так и изменением механизмов рассеяния носителей заряда и концентрации электроактивных и нейтральных дефектов.

Анализ механизма дефектообразования в Ag_2X ($X - S, Se, Te$) показывает, что при образовании кристаллов Ag_2X с учетом дефицита серебра (кроме Ag_2S) из-за возможности попадания атомов серебра в октоэдрические и тетраэдрические пустоты, благодаря близости ковалентных радиусов и электроотрицательности для атомов Ag и S, Se, Te , можно предположить наличие всех трех типов дефектов в фазах переменного состава: вакансии V_A и V_X , междоузельных атомов A_i и X_i и чужеродных атомов A_X и X_A . Кроме того, с увеличением отклонения от стехиометрии, число собственных дефектов увеличивается, изменяется расстояние между ними и они могут взаимодействовать друг с другом, образуя комплексы структурных дефектов.

Высокая дефектность кристаллической структуры халькогенидов серебра особенно проявляется в области фазовых

переходов. Перестройка зонной структуры при ФП приводит не только к изменениям зонных параметров, но и к образованию дополнительных искажений структуры кристалла. Это в первую очередь выдвигает проблему детализации влияния собственных дефектов структуры и дефектов перестройки структуры.

Эти вопросы могут быть решены с помощью различных методов. Изучение электронных процессов вблизи ФП позволяет произвести количественную оценку концентраций образовавшихся дефектов, выявить знак их заряда, а также влияние этих дефектов на электронные процессы. Для этого необходимо знать зонные параметры и параметры носителей заряда в α - и β - фазах, что позволяет проследить за изменением электрических свойств при ФП для образцов с собственной и примесной проводимостью. Метод определения гальвано-, термомагнитных и термоэлектрических коэффициентов полупроводниковых материалов зарекомендовал себя как один из достаточно надежных методов изучения зонной структуры и определения зонных параметров.

Для выявления роли собственных дефектов структуры также следует привлечь к анализу результаты исследований свойств халькогенидов серебра и при низких температурах.

Теллурид и селенид серебра в то же время являются перспективными материалами для создания термоэлектрических и термомагнитных преобразователей. Комплексное исследование кинетических явлений в Ag_2Te , Ag_2Se и Ag_2S в широкой области концентраций носителей заряда и температур, включающей область ФП, позволяет получить информацию о механизмах переноса носителей заряда и фононов, энергетическом спектре электронов, об изменении зонных параметров и энергетического спектра электронов при ФП, изучить природу явлений, обуславливающих скачкообразное изменение электронных свойств, а также предложить новые электронные преобразователи на основе кристаллов Ag_2S и Ag_2Se .

Исходя из вышесказанного, в данной работе была поставлена следующая цель.

Цель работы. Целью настоящей работы является выявление природы дефектов, образующихся в Ag_2Te , Ag_2Se , Ag_2S , при ФП, влияния этих дефектов на зонные параметры и энергетический спектр, механизмов рассеяния носителей заряда в

широком температурном интервале и возможностей их применения в различных электронных устройствах и преобразователях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решать следующие задачи:

- Изучить кинетические явления и выявить характер механизма рассеяния носителей заряда в Ag_2Te при низких температурах.
- Выявить влияние электроактивных дефектов на энергетический спектр носителей заряда Ag_2Te .
- Выявить механизм изменения кинетических явлений в Ag_2S при фазовом переходе.
- Исследовать кинетические явления в Ag_2X при отклонении от стехиометрии до $1at.\% S, Se, Te$ и Ag в области ФП. Изучить природу образующихся дефектов в Ag_2S при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе.

Научная новизна диссертации:

- Выявлено, что в Ag_2Te электроактивные точечные дефекты создают энергетические состояния, причем электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны ϵ_g , а электроположительные дефекты – к уменьшению ϵ_g .

- Выявлено, что в Ag_2S при фазовом переходе не все вакансии и междоузельные атомы серебра ионизированы, т. е. часть из них ведет себя как нейтральные примеси.

- Показано, что поведение кинетических коэффициентов в Ag_2S при фазовом переходе обусловлено как изменением зонных параметров, так и изменением концентрации носителей заряда за счет образования электроактивных дефектов.

- Установлено, что термоэлектрическая чувствительность в Ag_2Se достигает максимального значения при концентрации $n=9,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в образце, в которой электронная доля теплопроводности составляет 20% от общей теплопроводности.

Научная и практическая значимость. Предлагается использовать кристаллы Ag_2Se в качестве рабочих элементов при создании термоэлектрических преобразователей, а кристаллы Ag_2S – при создании усилителей слабых электрических сигналов, работающих в области ФП.

Основные защищаемые положения:

- Выявление роли резонансного рассеяния электронов на акцепторных центрах на поведение температурной зависимости электропроводности в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$.
- Степень влияния дефектов на электрические свойства Ag_2S при фазовом переходе.
- Влияние природы дефектов, образующихся при ФП, на электронные процессы в Ag_2S .
- Влияние добавки Se в Ag_2Se на термоэлектрическую добротность при комнатной температуре.

Апробация работы: Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на конференциях: IVth Int. Conference on Tech. and Phys. Probl., Pitesti, Romania, 2008 (4-6 September); Международной конференции по физическим, математическим и техническим наукам, Naхçivan -2008; Fizikanın müasir problemləri, BDU, 2009 (17-18 dekabr); Metallar fizikasının müasir problemləri, Bakı, 2009; Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə AMEA aspirantlarının elmi konfrans materialları, Bakı, 2009, (10-11 iyun), и на научных семинарах Института физики НАН Азербайджана .

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей, 5 тезиса.

Объем, структура и основное содержание диссертации:

Диссертационная работа состоит из: введения; обзора литературы (I глава); экспериментальной части, изложенной в главах 2, 3, 4 и 5; выводов и списка цитированной литературы. Она содержит 155 страницы машинописного текста, 3 таблицы, 25 рисунка и 135 наименований библиографии.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, новизна работы, научная и практическая значимость полученных результатов, а также изложены защищаемые положения. Кроме того, коротко излагаются содержания всех глав.

Первая глава диссертационной работы содержит обзор результатов по исследованию кристаллической структуры соединений Ag_2X . В обзоре анализируются многочисленные исследования электрофизических, термоэлектрических, тепловых свойств и фазовых переходов в кристаллах Ag_2X . Показано, что электрофизические свойства Ag_2X исследованы в основном, в

интервале температур 80–300К. Отмечается, что нет достаточно точных сведений о зонной структуре Ag_2X , а также практически отсутствует информация об исследованиях размытого фазового перехода в Ag_2X методами рентгеноструктурного анализа. Очень мало данных по исследованию природы дефектообразования в соединениях типа Ag_2X .

Расчетные значения зонных параметров в Ag_2X представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зонные параметры и подвижности электронов в халькогенидах серебра

Образцы Параметры	$T=100K$			$T=500 K$		
	$\alpha-Ag_2Te$	$\alpha-Ag_2Se$	$\alpha-Ag_2S$	$\beta-Ag_2Te$	$\beta-Ag_2Se$	$\beta-Ag_2S$
\mathcal{E}_g (эВ)	0,024	0,17	1,30	0,12	0,08	0,44
m_0^*	0,020	0,080	0,450	0,030	0,008	0,21
$P \cdot 10^8$ (эВ·см)	0,50	1,74	12,0	5,04	5,90	6,30
$U \cdot 10^3 \left(\frac{см^2}{В \cdot с} \right)$	20	1,8	0,02	4,0	0,7	2

Вторая глава посвящается методике синтеза исследуемых кристаллов. В этой главе так же описана экспериментальная установка и методика измерений явлений переноса. Измерение кинетических коэффициентов производились четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе. Медные провода термопар использовались в качестве измерительных зондов. Это позволило при одном монтаже образца производить измерение величин нескольких кинетических коэффициентов: удельной электропроводности σ , коэффициента Холла R , термо-э.д.с. α_0 . Электропроводность и коэффициент Холла измерялись в изотермических условиях, термо-э.д.с. в адиабатических.

В третьей главе представлены результаты исследований температурных зависимостей электропроводности σ , коэффициента

Холла R , термо-э.д.с. α_0 в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ с концентрациями акцепторов $N_a \leq 6,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $4,2 \div 200 \text{ К}$. Для образцов $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ в области температур $4,2 \div 200 \text{ К}$ с $p \leq 6,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ наблюдаются две особенности на температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$: плато при $T < 40 \text{ К}$ и минимум при $T \approx 65 \text{ К}$ (рис.1).

Коэффициент Холла R до $T \approx 40 \text{ К}$ не зависит от температуры, уменьшается после $T \approx 40 \text{ К}$, а при $T \approx 65 \text{ К}$ изменяет знак проводимости с p на n , далее при $T \approx 80 \text{ К}$ проходит через минимум. Термо-э.д.с. до $T \approx 40 \text{ К}$ линейно возрастает с температурой, при $T \approx 65 \text{ К}$ наблюдается инверсия знака α_0 и при $T \approx 80 \text{ К}$ α_0 проходит через минимум (рис.2), т.е. температурный ход термо-э.д.с. $\alpha_0(T)$ соответствует ходу $R(T)$.

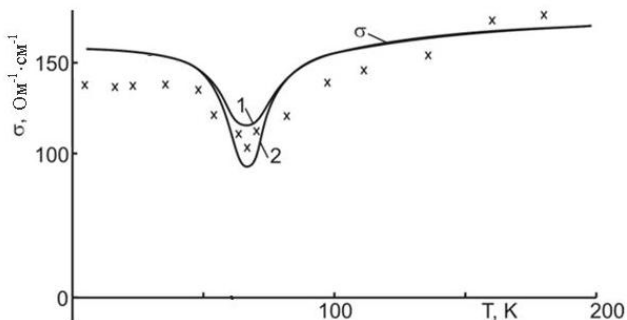


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности для $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. 1- расчет с учетом рассеяния электронов и дырок на акустических колебаниях решетки, 2 – расчет с учетом резонансного рассеяния электронов на акцепторных центрах и рассеяния носителей на акустических фоновых.

Как известно, общая электропроводность определяется согласно:

$$\sigma = e(pU_p + nU_n) \quad (1)$$

Для выяснения природы минимума на кривой $\sigma(T)$ были проведены расчеты температурных зависимостей подвижностей электронов и дырок с учетом рассеяния носителей на ионах примеси и акустических фононах (см. рис.1).

Установлено, что подвижность дырок U_p при $T \leq 40\text{K}$ почти не зависит от температуры, а подвижность электронов U_n возрастает с температурой по закону $U_n \sim T^{1.5}$. Это свидетельствует о том, что носители заряда рассеиваются на ионизированных примесях, а после $T > 40\text{K}$ рассеяние носителей происходит на акустических колебаниях решетки, благодаря чему уменьшается величина σ в целом. С другой стороны, экспериментальная кривая $\sigma(T)$ проходит через более глубокий минимум. Возможно, это связано с сильным уменьшением U_n в области температур $50 \div 65\text{K}$. Причина же сильного уменьшения $U_n(T)$, по-видимому, связана с тем, что $U_n(T)$ после $T \sim 50\text{K}$ уменьшается по закону $U_n \sim T^{-1.4}$. Следовательно, для электронов, помимо рассеяния на ионизирован-

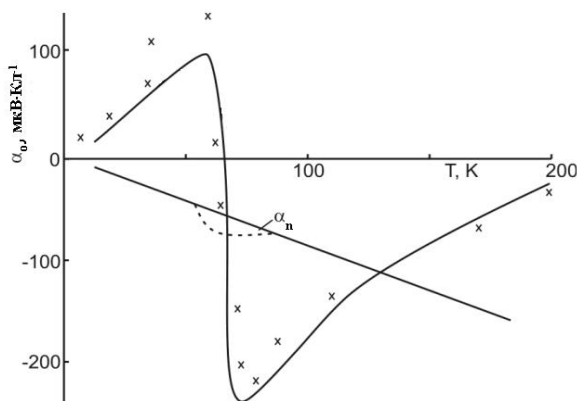


Рис. 2. Температурная зависимость термо-э.д.с. α_0 в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ с концентрацией $p=5,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Пунктирная линия – учет резонансного рассеяния электронов на акцепторных центрах.

ных примесях и акустических фононах (электронный газ в этой области не вырожден), можно ожидать дополнительный механизм рассеяния; тем более, что и количественный расчет обоих

механизмов не удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Это позволяет предположить возможность резонансного рассеяния электронов на акцепторных примесях при $T \approx 65\text{K}$.

При низких температурах средняя тепловая энергия электрона на много меньше энергии акцепторного уровня; с ростом температуры при приближении уровня Ферми к акцепторному уровню возникает возможность захвата электронов на акцепторных состояниях, что приводит к уменьшению концентрации электронов проводимости при $T \approx 65\text{K}$. Расчет резонансного вклада в проводимость производился согласно:

$$\sigma_{рез.} = \frac{(3\pi^2)^{1/3} e^2 p^{1/3}}{4\pi\hbar N_i} \cdot \frac{m_d^*}{m_n^*} \cdot \frac{\Gamma_\delta}{\gamma} \left\{ 1 + tg^2 \left[\pi \left(k - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

где m_d^* и m_n^* – эффективные массы плотности состояний в зоне проводимости, p – концентрация дырок в валентной зоне, Γ_δ – ширина полосы донорных примесей, γ – уширение резонансного уровня за счет гибридизации примесных и зонных состояний.

В этой главе так же рассмотрено влияние структурных дефектов на энергетический спектр носителей заряда в Ag_2Te . Анализировано изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации дефектов в теллуриде серебра. Установлено, что в Ag_2Te электрически активные точечные собственные дефекты создают энергетические состояния. Как видно из данных дифрактограммы, отклонения от стехиометрии Ag_2Te как в сторону Ag , так и в сторону Te , не меняют значительно кристаллическую структуру исходного Ag_2Te . Поэтому можно предположить, что изменение концентрации образованных дефектов при дополнительном введении атомов Ag и Te приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Показано, что электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны ε_g , а электроположительные дефекты – к уменьшению ε_g . В зависимости от концентрации электроактивных дефектов теллурид серебра по сравнению с другими халькогенидами серебра (Ag_2S и Ag_2Se) приобретает n - или p -тип проводимости.

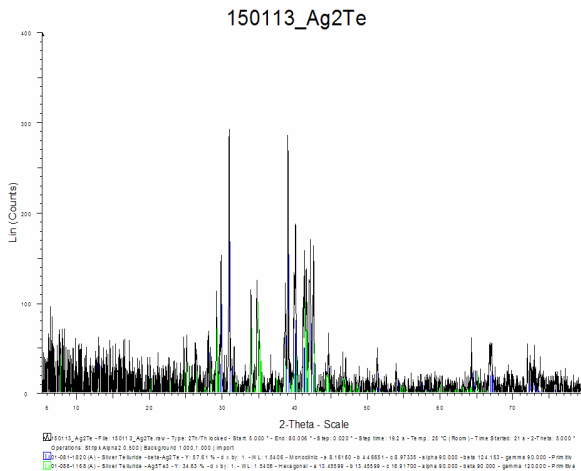


Рис. 3. Дифрактограмма $Ag_2Te+0,75at.\%Te$ при $T=300K$.

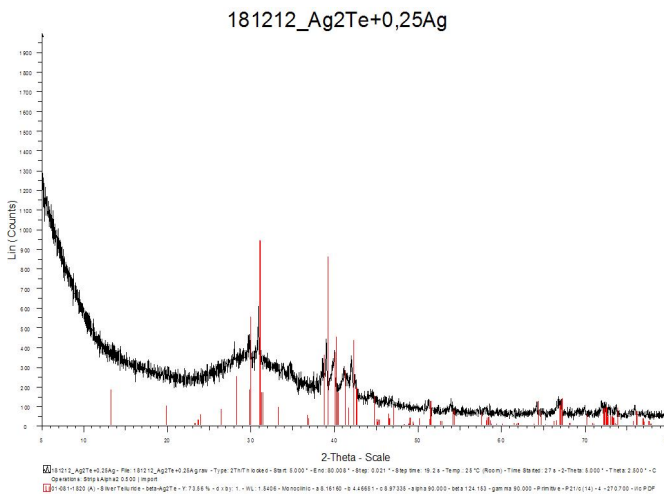


Рис. 4. Дифрактограмма $Ag_2Te+0,25at.\%Ag$ при $T=300K$.

В четвертой главе подробно рассматривается влияние фазового перехода на энергетический спектр носителей заряда в Ag_2S . Приводятся методы определения эффективной массы носителей заряда на основе кинетических параметров, а также проведен анализ механизма дефектообразования.

В кристаллах Ag_2S при ФП σ увеличивается на несколько порядков, а R уменьшается в $3\div 4$ раза (рис.5,6). Выявление подобного поведения R и σ требует проведения комплексных расчетов с учетом возможных механизмов процесса с выяснением зонных параметров носителей заряда и роли дефектов, образующихся при ФП.

Допускается, что изменения n и p обусловлены изменением зонных параметров при ФП.

Известно, что в Ag_2S до ФП зона проводимости является стандартной: при ФП $T \approx 435K$ $\varepsilon_g = (1.35 - 1.5 \cdot 10^{-3} T^{-1} K) \varepsilon_B$, $m_n =$

$$0.45m_0; m_p = 0.70m_0, \mu \approx -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4} k_0 T \ln \frac{m_n}{m_p},$$

где μ -химпотенциаль; а

после ФП $\varepsilon_g = (0.44 - 4 \cdot 10^{-5} T^{-1} K) \varepsilon_B$, $m_n = 0.21m_0$. На основе этих данных были рассчитаны n и p ; для подвижностей до ФП была принята зависимость $U_n, U_p \sim T^{-1}$. Таким образом, в итоге, были рассчитаны σ и R .

Расчетные значения для σ находятся ниже, а для $R(T)$ выше экспериментальных кривых $\sigma(T)$ и $R(T)$ (рис.5,6). Можно заключить, что анализ изменения зонных параметров без учета дополнительных механизмов не объясняет ход кривых $\sigma(T)$ и $R(T)$ при ФП.

Анализ природы дефектов в соединениях халькогенидов серебра показывает, что, в отличие от халькогенидов меди, в Ag_2S междоузельные атомы Ag обеспечивают n – тип проводимости. Поэтому полученные экспериментальные результаты дают основание считать, что в Ag_2S $\alpha \rightarrow \beta$ переход сопровождается смещением атомов Ag в междоузлия, играющие роль мелких донорных центров, что и приводит к соответствующим изменениям электронных явлений. Дефекты в халькогенидах серебра возникают по модели Френкеля, т.е. дефектами в Ag_2S будут полностью ионизированные атомы Ag_i^+ и их вакансии (V_{Ag}).

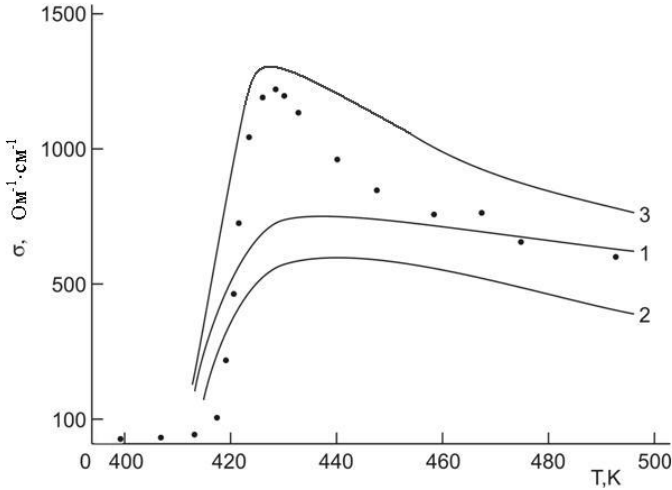
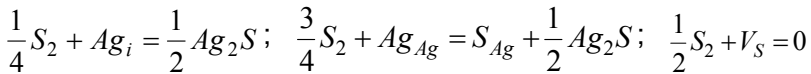


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности в Ag_2S . Сплошные линии-расчеты: 1 – с учетом изменения зонных параметров; 2 – с учетом изменения концентрации дефектов при ФП; 3 – суммарная зависимость с учетом первого и второго варианта.

Рай 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} . Данные дефекты возникают в результате следующих известных квазихимических реакций;



По этой модели полная концентрация дефектов выражается следующим образом:

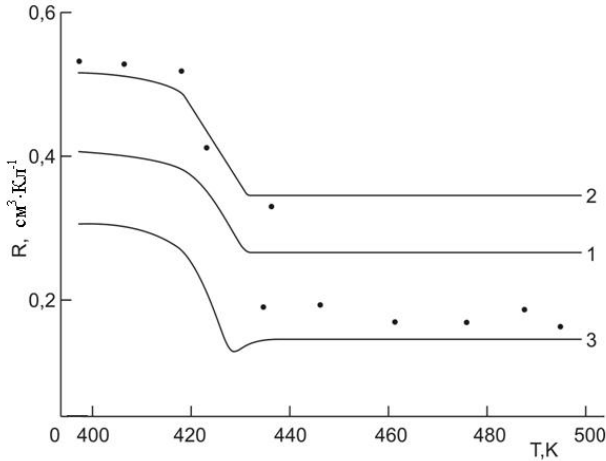


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Холла в Ag_2S (обозначения те же, что на рис. 5).

$$N = [Ag_i] + 2[V_S] - 3[S_{Ag}] = n + 2[V_S] - 3[S_{Ag}] \quad (5)$$

При ФП в подрешетке атомов Ag происходит термостимулированный элементарный скачок из узла в междоузлие, что приводит образованию дефектов по Френкелю с концентрацией

$$n' \approx BN_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_0 T}\right) \quad (6)$$

где N_0 – концентрация атомов Ag в кристалле, ε_0 – энергия дефектообразования, B – постоянный множитель.

Дефекты в Ag_2S 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.

Отсюда следует, что скачкообразные изменения $\sigma(T)$ и $R(T)$ в Ag_2S при ФП обусловлены не только изменениями их зонных параметров, но и концентрациями электроактивных и нейтральных дефектов. Сильное изменение $\sigma(T)$ при ФП также связано с параметром упорядочения η . Известно, что η зависит от концентрации электроактивных примесей и отклонения от стехиометрии, указывающих на дополнительное разупорядочение системы фаз в области ФП. В случае Ag_2S атомы Ag не жестко закреплены на своих местах, благодаря чему при резком охлаждении кристалла выше температуры ФП 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 ФП. Это может быть связано с тем, что при ФП основную роль играет изменение внутренней энергии кристалла, которая является суммой всех энергий, заключенных в структуре, в том числе также энергии различных связей между атомами, химические связи и др. Если пренебречь другими составляющими

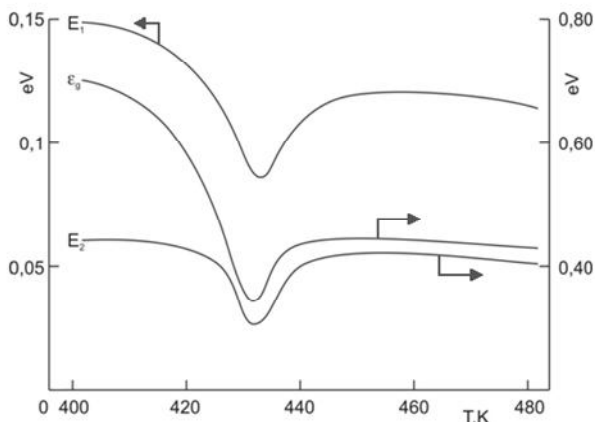


Рис. 7. Температурные зависимости энергии ϵ_g , E_1 , E_2 в Ag_2S .

внутренней энергии, то главной изменяющейся частью будет энергия химической связи между атомами. Как известно, когда две структуры очень сильно отличаются друг от друга, то нельзя перейти от одной к другой без разрыва первоначально имевшихся химических связей. В этом случае можно ожидать, что все энергии ε_g, E_1, E_2 должны проходить через минимум (рис. 7).

В пятой главе рассмотрены вопросы использования Ag_2S и Ag_2Se в качестве рабочих элементов термоэлектрических и термомагнитных преобразователей. При расчетах основных характеристик подобных преобразователей необходимо принять во внимание особенности энергетического спектра носителей, наличие двух сортов носителей, механизмы их рассеяния, влияние на них фазового перехода.

Показано, что избыток Ag приводит к увеличению концентрации электронов до $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а Se – к уменьшению до $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Известно, что эффективность термоэлемента δ и термоэлектрическая добротность Z определяется выражениями:

$$\delta = \frac{1}{\alpha_0} \frac{Z}{1 + ZT}, \text{ где } Z = \frac{\alpha_0^2 \sigma}{\chi_{\text{общ}}}.$$

В таблице 2 приведены экспериментальные данные для Ag_2Se с различной концентрацией электронов. Из таблицы 2 видно, что в Ag_2Se с ростом концентрации общая теплопроводность $\chi_{\text{общ}}$ увеличивается почти в 4 раза.

Для получения оптимальных параметров, достижения максимального термоэлектрической добротности Z необходимо использовать полупроводниковые соединения с большим значением эффективной массы и высокой подвижностью носителей заряда, но малой фоновой теплопроводностью.

Показано, что эти требования хорошо удовлетворяются в Ag_2Se . Из таблицы видно, что Z для всех образцов с ростом температуры увеличивается. Получено, что максимальным значением Z обладает образец с концентрацией электронов $n \approx 7,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T \approx 300 \text{ K}$.

В этой главе также проанализирована возможность создания термомагнитных преобразователей ИК-излучения на основе *p*- и *n*- Ag_2Te . Для создания термомагнитного преобразователя ИК-излучения со значительной чувствительностью δ_0 необходимо выбрать материал с низкой теплопроводностью, но с большим значением безразмерного коэффициента поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена ϵ_y . Для создания преобразователей с высоким фактором добротности также необходим материал, обладающий низкой теплопроводностью и высоким значением ϵ_y .

Анализ термомагнитных свойств Ag_2Te показал возможность для использования этих кристаллов в качестве датчиков термомагнитных преобразователей при комнатной температуре.

Таблица 2

Кинетические коэффициенты и термоэлектрические
параметры Ag_2Se

$n \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$	T, K	$\alpha_0,$ $мкВ \cdot K^{-1}$	$\sigma,$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$\chi_{общ} \cdot 10^3,$ $Вт \cdot см^{-1} \cdot K^{-1}$	$Z \cdot 10^3,$ K^{-1}	$\delta,$ $K(мкВ)^{-1}$
6,5	100	60	4000	11,0	1,44	0,016
	200	80	3100	9,0	2,20	0,12
	300	100	2200	10	2,21	0,010
7,1	100	50	6100	17	0,88	0,020
	200	68	5600	15	1,73	0,010
	300	86	5300	14	2,80	0,011
8,3	100	40	4700	12	0,63	0,025
	200	58	4100	10	1,37	0,017
	300	70	3300	9	1,80	0,014
9,1	100	27	5060	28	1,53	0,036
	200	35	4600	26	2,17	0,028
	300	40	3450	24	2,30	0,025

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ носители заряда при низких температурах рассеиваются преимущественно на ионизированных примесях, а при высоких температурах - на тепловых колебаниях решетки.

2. В $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ при концентрациях акцепторов $N_a \leq 4,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ на зависимостях $\sigma(T)$ в интервале $50 \div 80 \text{ K}$ обнаружены минимумы, которые обусловлены резонансным рассеянием электронов на акцепторных центрах.

3. Показано, что поведение кинетических коэффициентов в Ag_2Se и Ag_2Te при фазовом переходе зависит не только от изменения зонных параметров, но и от концентрации образовавшихся дефектов при фазовом переходе.

4. Показано, что при фазовом переходе в Ag_2S не все атомы серебра, попавшие в междоузлия, ионизируются. Часть из них создает мелкие донорные центры, на которых происходит дополнительное рассеяние носителей заряда.

5. Выявлено, что в Ag_2Te электроактивные точечные дефекты создают энергетические состояния, причем электроотрицательные дефекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны ε_g , а электроположительные дефекты - к уменьшению ε_g .

6. Установлено, что термоэлектрическая чувствительность в Ag_2Se достигает максимального значения при концентрации $n = 9,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в образце, где электронная доля теплопроводности составляет 20% от общей теплопроводности.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Aliyev F.F., Jafarov M.B., Eminova V.I., Manafov M.R. Changes of band parameters in Ag_2S at phase transitions / 4th Inter. Conf. on Tech. and Phys. Problems of Power Engineering, (Romania), Conference Proceedings, 2008, pp.65-66.

2. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И., Кулиев А.А. Энергетический спектр носителей заряда в α и $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ // Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə beynəlxalq konfrans, Naxçıvan-2008, s.9.

3. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Саддинова А.А., Эминова В.И. Изменения электрических, термодинамических параметров и параметра упорядочения в халькогенидах серебра при фазовом переходе // АМЕА Хəбərlər, fiz.-riyaziy. və texn. elmləri ser., Bakı-2009, с. XXIX, №2, s.61-69.
4. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И., Джабраилов Т.Г. Резонансное рассеяние электронов Ag_2Te при низких температурах // АМЕА Məruzələr, 2009, с. LXV, №4, s.69-77.
5. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И., Кулиев А.А., Джабраилов Т.Г. О механизме изменения электрических свойств Ag_2S при фазовом переходе // АМЕА Məruzələr, 2009, с. LXV, №3, s.46-54.
6. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И., Вердиева Н.А. Количественное несогласии электропроводности и коэффициента Холла в Ag_2S при фазовом переходе / Fizikanın müasir problemləri III Respublika Konfransı, BDU, Bakı, 2009, s.27-28.
7. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И., Джабраилов Т.Г. Резонансное рассеяние электронов Ag_2Te при низких температурах / Metallar fizikasının müasir problemləri, II Beynəlxalq elmi-praktik konfrans, Bakı, 2009, s.79-81.
8. Эминова В.И. Электрические свойства Ag_2S при фазовом переходе / АМЕА Aspirantlarının Elmi konfransı, Bakı, 2009, s.17-19.
9. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И. Термоэлектрическая добротность Ag_2Se с избытком Ag и Se // ФТП, 2009, т.43, в.8, с.1013-1015.
10. Алиев Ф.Ф., Джафаров М.Б., Эминова В.И. Влияние дефектов на электрические свойства Ag_2S при фазовом переходе // ФТП, 2010, т.44, в.6, с.749-752.
11. Эминова В.И., Саддинова А.А., Кулиев А.А. Усиление силы тока на основе Ag_2S при фазовом переходе // Альтернативная энергетика и экология, 2011, №3, с.80.
12. Aliyev F.F., Jafarov M.B., Eminova V.I., Asgerova G.Z. and Hasanova R.A. Resonance Scattering of Electrons in Ag_2Te // Acta Physica Polonica A, 2011, v. 120, №6, pp.1061-1064.
13. Алиев Ф.Ф., Эминова В.И. Изменение ширины запрещенной зоны в Ag_2Te в зависимости от концентрации дефектов // Проблемы энергетики, 2013, №2, с.44-50.

Gümüş halkogenidlərin elektrofiziki xassələrinə quruluş defektlərinin təsiri

X Ü L A S Ə

Ag_2X birləşmələrinin elektrik, termoelektrik və istilik xassələrinin tədqiqatları əsasında aşağıdakı nəticələr alınmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, Ag_2Te kristalında elektroaktiv nöqtəvi defektlər enerji halları yaradır. Belə ki, elektromənfi defektlər qadağan olunmuş zonanın enini artırır, elektromüsbət defektlər isə azaldır.

Akseptorların konsentrasiyası $N_a \leq 4,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ olan $p-Ag_2Te$ kristalının nümunələrində $4,2 \div 300\text{K}$ temperatur intervalında elektrikkeçirmə σ , Holl əmsalı R və termo e.h.q.-nin α_0 temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Bütün nümunələrdə $50 \div 80\text{K}$ temperatur intervalında minimum müşahidə edilmişdir. Akseptorların konsentrasiyası N_a azaldıqca isə $\sigma(T)$ minimumunun dərinliyi də artır. Bu da elektronların rezonans səpilməsini nəzərə almaqla izah olunmuşdur .

Ag_2S kristalında elektrikkeçirmə, Holl əmsalı və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, $T=435 \pm 5\text{K}$ temperaturunda bütün kinetik əmsallar sıçrayışla dəyişirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, Ag_2S kristalında elektrikkeçirmə bir neçə tərtib artdığı halda, Holl əmsalı $\sim 3 \div 4$ dəfə azalır. Bu fakt faza keçidində əmələ gələn defektlərin təbiətini nəzərə almaqla iki zonalı model əsasında izah olunmuşdur.

Ag_2S -də $\alpha \rightarrow \beta$ keçidi zamanı heç də düynlər arası bütün Ag atomları ionlaşmır, belə ki onların bir qismi özlərini kiçik səpilmə mərkəzləri kimi aparırlar və bu da uyğun olaraq elektrofiziki xassələrin keçiddə dəyişməsinə səbəb olur.

Təqribən $0,1 \text{ at.} \% Ag$ və $1,0 \text{ at.} \% Se$ qədər aşqarlanmış Ag_2Se kristallarının elektrikkeçirmə σ və termo e.h.q. əmsalları α_0 $100 \div 300\text{K}$ temperaturlarda tədqiq olunmuşlar. Müəyyən olunmuşdur ki, termoelektrik həssaslığı konsentrasiyanın $n=9,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ qiymətində, hansı ki elektron istilikkeçirməsi ümumi istilikkeçirmənin 20% -ni təşkil edir, maksimal qiymətə çatır.

Influence of structure defects to the electrophysical properties of Ag chalcogenides

ABSTRACT

The following results are obtained based on electrical, thermoelectrical and thermal properties of Ag_2X compounds.

It is established that, electroactive dot-like defects create energy states in the Ag_2Te crystals. So, electronegative defects increase, but electropositive defects decrease the bandgap.

The temperature dependence of the electrical conductivity σ , Hall coefficient R and thermo-emf α_0 coefficient are studied in the 4.2÷300K temperature range for the p- Ag_2Te crystal samples with acceptor concentration $N_a \leq 4.2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. The minimum was observed for all samples in the temperature range 50÷80K. Also, the depth of the $\sigma(T)$ minimum increases with decrease of the acceptor concentration N_a . This effect is explained taking into account resonance scattering of the electrons.

The electrical conductivity, Hall coefficient and the temperature dependencies of thermo-emf are studied for Ag_2S crystal. It is established that all kinetic coefficients change by the jump at $T=435 \pm 5\text{K}$ temperature. It is established that the Hall coefficient decreases ~3÷4 times while the electrical conductivity increases several orders in Ag_2S crystal. This fact is explained on base of two-band model taking into account the nature of defects appearing during the phase transition. Not all interstitial Ag atoms are ionized during the $\alpha \rightarrow \beta$ transition in Ag_2S , so some of them behave themselves as small scattering centers and respectively, this results the change of electrophysical properties at transition.

The electrical conductivity σ and thermo-emf coefficient are studied in the α_0 100÷300K temperature range for the Ag_2Se crystals doped approximately with 0.1 at.% Ag and 1.0 at.% Se. It is established that thermal sensitivity reaches its maximum at value of concentration $n=9.1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, when electron thermal conductivity forms 20% of general thermal conductivity.

AMEA-nın mətbəəsində çap olunub.
Tiraj: 100

Əlyazması hüququnda

VÜSALƏ İRŞAD QIZI EMİNOVA

**GÜMÜŞ HALKOGENİDLƏRİN ELEKTROFİZİKİ
XASSƏLƏRİNƏ QURULUŞ DEFEKTlərİNİN TƏSİRİ**

2220.01 – yarımkəçiricilər fizikası

fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI – 2013