

ПРЫЖКОВАЯ ТЕРМО-ЭДС В TlCrS_2

© 2020 г. С. Н. Мустафаева^{1, *}, С. М. Асадов², А. И. Джаббаров¹

¹Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

²Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: solmust@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 04.10.2019 г.

Принята к публикации 07.11.2019 г.

Установлено, что при низких температурах (80–190 К) коэффициент термо-ЭДС в TlCrS_2 подчиняется закономерности $\alpha(T) = (0.2T - 13)$ мкВ/К, характерной при переносе заряда по локализованным состояниям в запрещенной зоне. С повышением температуры от 338 до 370 К, когда в проводимости начинают доминировать носители заряда, возбужденные в разрешенную зону, коэффициент термо-ЭДС становится обратно пропорциональным температуре. В TlCrS_2 определен температурный коэффициент энергии активации проводимости $\gamma = 2.06 \times 10^{-4}$ эВ/К. Определены параметры локализованных состояний в TlCrS_2 .

Ключевые слова: TlCrS_2 , коэффициент термо-ЭДС, перенос заряда, проводимость, параметры локализованных состояний

DOI: 10.31857/S0002337X20040090

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с химической формулой TMX_2 ($M - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$; $X - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) принадлежат к классу низкоразмерных материалов, проявляющих термоэлектрические и магнитные свойства [1], поэтому они представляют научный и практический интерес не только с точки зрения физического материаловедения, но и для приложения тепловой энергии в электричество. Одним из представителей таких материалов является соединение TlCrS_2 . Результаты исследований свойств и структуры TlCrS_2 приведены в работах [2–6].

В [2] приведены данные рентгено-, нейтронографических и магнитных исследований соединения TlCrS_2 . Показано, что TlCrS_2 имеет ромбоэдрическую сингонию и является ферромагнетиком. В отличие от [2] в [3] указано, что TlCrS_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.538$, $c = 21.92$ Å.

В работе [4] в интервале температур 50–300 К экспериментально изучена температурная зависимость теплоемкости TlCrS_2 и вычислены изменения энтропии и энтальпии. Показано, что температурная зависимость магнитной теплоемкости TlCrS_2 характерна для квазидвумерных магнитных систем.

Результаты прогнозирования свойств TlCrS_2 и TlCrSe_2 на основе теории функционала плотности приведены в [5]. Для TlCrS_2 в качестве исходных структурных параметров использованы параметры решетки: $a = 3.522$, $c = 21.822$ Å. Указано, что TlCrS_2 и TlCrSSe являются полуметаллами с энергетической щелью $E_g \approx 0.12$ эВ для канала “спин-вниз”.

В [6] представлены результаты измерений магнитных свойств и электропроводности TlCrS_2 . При этом авторы ограничились лишь указанием того, что в TlCrS_2 ход температурной зависимости проводимости является полупроводниковым, а тип проводимости – дырочный.

В литературе отсутствуют сведения о механизме проводимости и коэффициенте термо-ЭДС, а также влияния температуры на указанные характеристики соединения TlCrS_2 . Однако установление физических закономерностей температурных зависимостей электропроводности, коэффициента термо-ЭДС в TlCrS_2 и оценка параметров локализованных состояний с применением моделей проводимости и экспериментальных методов являются актуальными.

В данной работе поставлена цель проанализировать экспериментально полученные температурные зависимости проводимости, коэффици-

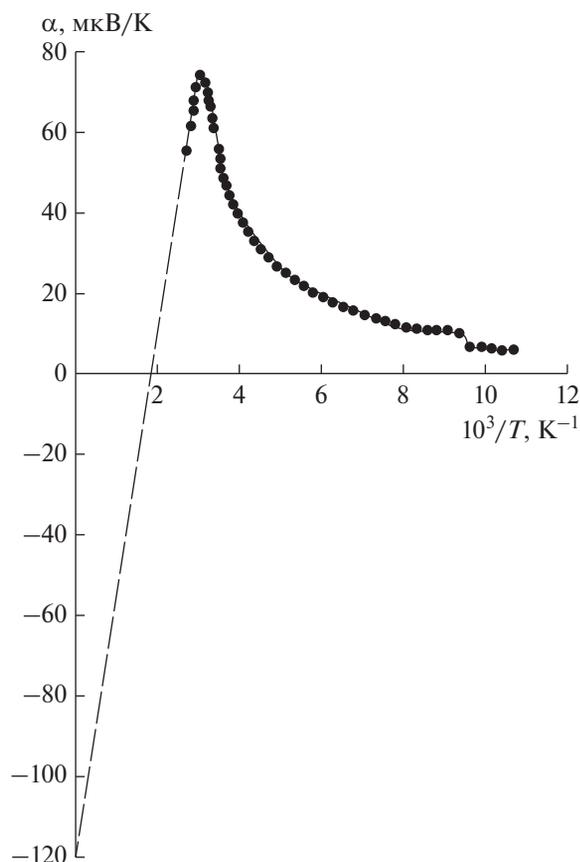


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС в TiCrS_2 в координатах Аррениуса.

ента термо-ЭДС и оценить параметры локализованных состояний в соединении TiCrS_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поликристаллический TiCrS_2 , синтезированный в откачанной до 10^{-3} Па кварцевой ампуле из стехиометрических количеств элементов высокой степени чистоты при 1050 К: 3 сут, отжиг при 600 К 20 сут [6]. По данным рентгенофазового анализа порошка TiCrS_2 он имеет гексагональную сингонию (параметры решетки $a = 3.538$, $c = 21.962$ Å, $\beta = 90.08^\circ$).

Образцы из TiCrS_2 для электрических измерений готовили в виде параллелепипеда размерами $7.15 \times 4.57 \times 2.53$ мм. Измерения удельного сопротивления TiCrS_2 осуществляли 4-зондовым методом. Погрешность определения электрической проводимости (σ) в интервале температур 77–373 К составляла ~3–7%. Коэффициент термо-ЭДС (α) в TiCrS_2 измеряли дифференциальным методом. Перепад температур между двумя точками на образце TiCrS_2 измеряли с помощью двух термопар, а сигнал термо-ЭДС — по одноименным

ветвям термопар. Для измерения коэффициента термо-ЭДС в TiCrS_2 использовали термопару медь-константан, а в качестве электрода сравнения применяли медь. Коэффициент термо-ЭДС в TiCrS_2 измеряли с точностью до 5% в температурном интервале 77–373 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена экспериментально полученная температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (α) в образце TiCrS_2 . По мере увеличения температуры коэффициент термо-ЭДС увеличивался вначале незначительно, а затем резко, и при $T = 338$ К значение α достигло максимума (73 мкВ/К). При дальнейшем повышении температуры вплоть до 370 К коэффициент термо-ЭДС резко уменьшался. Во всей изученной области температур коэффициент термо-ЭДС имел положительный знак, т.е. основными носителями заряда в TiCrS_2 являются дырки.

Коэффициент термо-ЭДС халькогенидных полупроводников в случае p -типа проводимости имеет вид [7]

$$\alpha(T) = -\frac{k}{e} \left[\frac{\Delta E}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right], \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, ΔE — энергия активации проводимости, γ — температурный коэффициент энергии активации проводимости.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что для TiCrS_2 формула (1) справедлива в температурном интервале 338–370 К. При этом наклон полученной зависимости $\alpha(1/T)$ составлял $\Delta E^\sigma = 0.06$ эВ. Экстраполяция высокотемпературной ветви кривой $\alpha(1/T)$ до пересечения с осью ординат ($1/T = 0$) отсекала ее в точке -120 мкВ/К. Используя значение коэффициента термо-ЭДС, по формуле (1) определили температурный коэффициент энергии активации проводимости, который оказался равным $\gamma = 2.06 \times 10^{-4}$ эВ/К. Это позволило нам оценить температурный коэффициент оптической щели (β) в образце TiCrS_2 по формуле $\beta = 2\gamma$ [7]. Значение β составило 4.12×10^{-4} эВ/К.

По наклону высокотемпературной ветви зависимости $\sigma(10^3/T)$ в TiCrS_2 (рис. 2) определили энергию активации проводимости (ΔE^σ), которая составляла 0.05 эВ. Значения энергии активации, полученные из температурных зависимостей коэффициента термо-ЭДС ($\Delta E^\alpha = 0.06$ эВ) и электропроводности ($\Delta E^\sigma = 0.05$ эВ) в TiCrS_2 согласуются друг с другом. При $T < 200$ К температурная зависимость проводимости TiCrS_2 не имела постоянного наклона, т.е. энергия активации проводимости TiCrS_2 монотонно уменьшалась с уменьшением

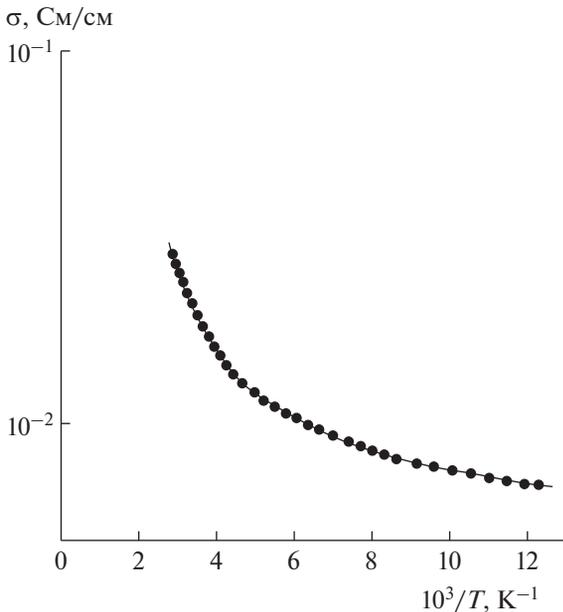


Рис. 2. Зависимость омической темновой проводимости TiCrS_2 от обратной температуры.

температуры вплоть до 80 К. Такой характер поведения проводимости в TiCrS_2 при низких температурах (80–190 К) присущ прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка. В указанном случае ток переносится носителями заряда, находящимися в локализованных состояниях вблизи уровня Ферми [7].

Проводимость материалов с монотонно уменьшающейся энергией активации по мере понижения температуры наблюдается, в частности, в аморфных, поликристаллических, сильно легированных и компенсированных полупроводниках. В запрещенной зоне таких материалов вблизи уровня Ферми имеется энергетическая полоса с высокой плотностью состояний. По этим состояниям осуществляются прыжки носителей заряда из одного локализованного состояния в другое. Это так называемая активационная прыжковая проводимость [8].

Прыжковая проводимость в полупроводниковых материалах проявляется обычно при низких температурах, когда для реализации примесной, а тем более собственной, проводимости еще не достигнута нужная температура. Температурная зависимость прыжковой проводимости подчиняется закономерности Мотта [7]

$$\sigma \sim \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right] \quad (2)$$

с наклоном

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}, \quad (3)$$

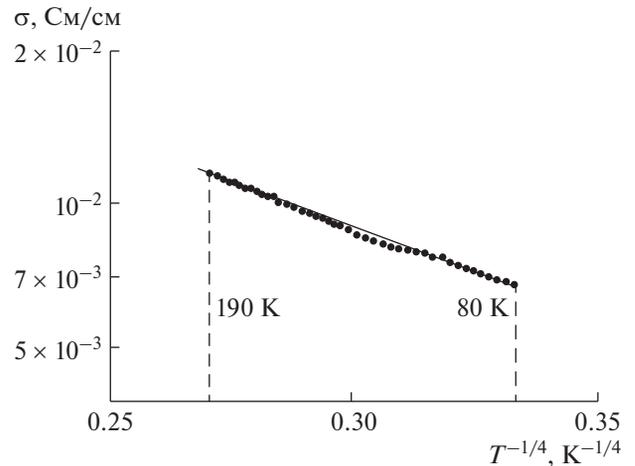


Рис. 3. Низкотемпературная проводимость TiCrS_2 в координатах Мотта.

где N_F — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, a — радиус локализации волновой функции. Таким образом, проводимость полупроводников на постоянном токе адекватно описывается при помощи следующих двух параметров: плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации волновой функции.

Построенный график зависимости $\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$ для образца TiCrS_2 в температурной области 80–190 К представлен на рис. 3. В указанных координатах температурная зависимость проводимости TiCrS_2 спрямлялась. Из наклона зависимости $\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$ определили значение $T_0 = 6.3 \times 10^4$ К. Из экспериментально найденного значения T_0 по формуле (3) определили плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в TiCrS_2 : $N_F = 8.2 \times 10^{19}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$. При этом для радиуса локализации взято значение $a = 33$ Å (по аналогии с соединением TiS [9, 10]).

По формуле [7]

$$R = \frac{3}{8} a (T_0/T)^{1/4} \quad (4)$$

в TiCrS_2 определено расстояние прыжков при различных температурах. Так, при $T = 80$ К значение R составляло 66 Å, а при $T = 190$ К $R = 53$ Å, т.е. среднее расстояние прыжков ($R_{\text{ав}}$) в TiCrS_2 составляло 60 Å. Значение $R_{\text{ав}}$ почти в два раза превышало среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в TiCrS_2 .

По формуле [7]

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (5)$$

оценили энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми: $\Delta E = 0.027$ эВ. Именно в энергетической полосе ΔE в запрещен-

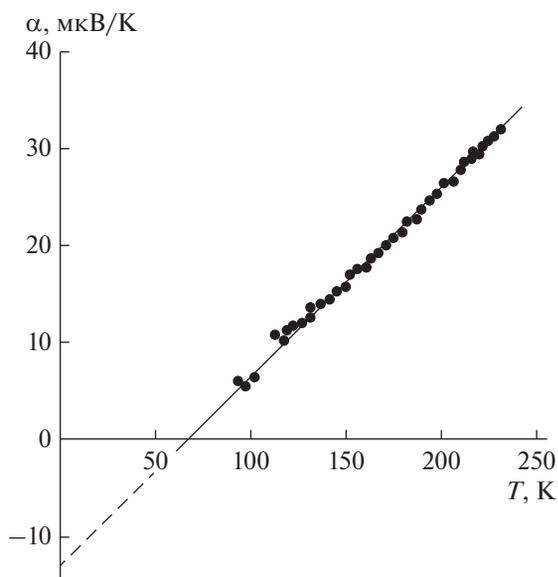


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС в TiCrS_2 в области прыжковой проводимости.

ной зоне TiCrS_2 происходит прыжковый перенос заряда. При этом среднее значение энергии активации прыжков в TiCrS_2 , определенное по формуле [11]

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_F a^3]^{1/4}} \quad (6)$$

в интервале $T = 80\text{--}190$ К, составляло $\Delta W = 0.026$ эВ.

Нами оценена также концентрация локализованных состояний (N_l), ответственных за перенос заряда в TiCrS_2 на постоянном токе:

$$N_l = N_F \Delta E, \quad (7)$$

которая составила $2.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Теперь проанализируем температурную зависимость термо-ЭДС в области прыжковой проводимости TiCrS_2 . В области действия прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка ($\lg \sigma \sim T^{-1/4}$) для коэффициента термо-ЭДС известна формула [12]:

$$\alpha(T) = \frac{0.1 k^2 \sqrt{T_0 T}}{e} \frac{\partial (\ln N_F)}{\partial E}. \quad (8)$$

В прыжковой области коэффициент термо-ЭДС материалов может быть characterized также линейной асимптотикой, которая связана с формулой Мотта [7]:

$$\alpha(T) = \frac{\pi^3 k^2 T}{3 e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F}. \quad (9)$$

Линейный рост коэффициента термо-ЭДС с температурой наблюдается в металлических материалах при переносе заряда в энергетическом зазоре порядка kT вблизи энергии Ферми (E_F). Формула (9) справедлива только при $kT \ll E_F$. Из формулы (9) следует, что при $T = 0$ коэффициент термо-ЭДС также равен нулю. В отличие от формулы (9) для коэффициента термо-ЭДС в металлических материалах, в области прыжковой проводимости полупроводников температурная зависимость α имеет вид [7]

$$\alpha(T) = A + BT, \quad (10)$$

где B – температурный коэффициент термо-ЭДС. То есть экстраполяция кривой $\alpha(T)$ к $T = 0$ не проходит через ноль.

В прыжковой области возможен также вариант, когда $\alpha(T) \approx \text{const}$ [13]. Таким образом, из анализа теоретических моделей термо-ЭДС и экспериментальных данных следует, что в области прыжковой проводимости возможны три вида закономерностей для описания термо-ЭДС: $\alpha(T) \sim T^{1/2}$, $\alpha(T) \sim T$ и $\alpha(T) \approx \text{const}$. Указанные формулы апробированы при изучении коэффициента термо-ЭДС в полупроводнике GaSb [13] в области прыжкового переноса носителей заряда. На температурной зависимости термо-ЭДС в GaSb в области $70 \leq T \leq 200$ К наблюдалась линейная асимптотика $\alpha(T) \sim T$, а при $T \leq 25$ К экспериментальные данные следовали закономерности $\alpha(T) \sim T^{1/2}$.

На рис. 4 показана экспериментальная зависимость $\alpha(T)$ в TiCrS_2 в области низких температур, при которых имеет место прыжковый перенос носителей заряда. Видно, что α линейно возрастает с ростом температуры. Экспериментальные результаты для TiCrS_2 находятся в согласии с формулой (10) (рис. 4). Коэффициент термо-ЭДС отсечки (A) при $T = 0$ составлял -13 мкВ/К. Температурный коэффициент термо-ЭДС составлял $B = 0.2$ мкВ/К². То есть низкотемпературный коэффициент термо-ЭДС в TiCrS_2 аппроксимируется следующей формулой:

$$\alpha(T) = (0.2T - 13) \text{ мкВ/К}. \quad (11)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для p - TiCrS_2 в области прыжковой проводимости ($T = 80\text{--}190$ К) коэффициент термо-ЭДС (α , мкВ/К) аппроксимируется формулой $\alpha(T) = (0.2T - 13)$. При высоких температурах ($T = 338\text{--}370$ К) коэффициент термо-ЭДС обратно пропорционален температуре. Температурный коэффициент энергии активации проводимости в TiCrS_2 составлял $\gamma = 2.06 \times 10^{-4}$ эВ/К. Температурный коэффициент оптической щели (β) в TiCrS_2 составлял $\beta = 4.12 \times 10^{-4}$ эВ/К.

При температурах 80–190 К проводимость TiCrS_2 соответствует прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка. Определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в TiCrS_2 : $N_F = 8.2 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Вычисленное среднее расстояние прыжков в TiCrS_2 составляло 60 Å, а энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми $\Delta E = 0.027 \text{ эВ}$. Значение ΔE согласуется с оцененным средним значением энергии активации прыжков в TiCrS_2 , которое составляло $\Delta W = 0.026 \text{ эВ}$. Оцененная концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне TiCrS_2 составляла $N_i = 2.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (гранты EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13, EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07) и SOCAR (проект № 12LR-AMEA).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustafaeva S.N., Kerimova E.M., Jabbarly A.I., Sultanov G.* New Magnetic Semiconductors on the Base of TIBVI – MeBVI Systems (Me – Fe, Co, Ni, Mn; B – S, Se, Te) // *Phys. Spin Solids: Mater., Methods Applications. NATO Sci. Ser.: II. Mathematics, Phys. Chem.* 2004. V. 156. P. 195–206.
2. *Rosenberg M., Knulle A., Sabrowsky H., Platte C.H.R.* Magnetic Properties and Structure of Some Ternary Chromium Chalcogenides with Thallium and Silver // *J. Phys. Chem. Solids.* 1982. V. 43. № 2. P. 87–95. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90124-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90124-X)
3. Неорганические соединения хрома: Справочник. Составители: Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А. Л.: Химия, 1981. 208 с.
4. *Алджанов М.А., Абдуллагимов А.А., Султанова С.Г., Наджафзаде М.Д.* Низкотемпературная теплоемкость TiCrS_2 // *ФТТ.* 2007. Т. 49. № 2. С. 309–311.
5. *Hashimzade F.M., Huseinova D.A., Jahangirli Z.A., Mehdiyev B.H.* Prediction of Half-Metallic Properties in TiCrS_2 and TiCrSe_2 Based on Density Functional Theory // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 435. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.054>
6. *Велиев Р.Г., Садыгов Р.З., Керимова Э.М., Асадов Ю.Г., Джабаров А.И.* Влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в слоистых полупроводниковых ферромагнетиках TiCrS_2 , TiCrSe_2 // *ФТП.* 2009. Т. 43. № 2. С. 1175–1178.
7. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
8. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А.* Влияние легирования таллием на параметры локализованных состояний в монокристаллах $p\text{-GaSe}$ // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47. № 9. С. 1040–1043.
9. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А.* Перенос заряда по локализованным состояниям в монокристалле TIS // *ФТТ.* 2008. Т. 50. № 11. С. 1958–1963.
10. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A.* Dielectric and Baric Characteristics of TIS Single Crystal // *Physica B.* 2014. V. 453. P. 158–160. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.095>
11. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
12. *Звягин И.П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984. 189 с.
13. *Демидов С.В., Кондрин М.В., Пронин А.А., Случанко Н.Е., Самарин Н.А., Ляпин А.Г., Бискупски Дж.* Термо-ЭДС в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина // *Письма в ЖЭТФ.* 1998. Т. 68. № 11. С. 801–806.