

УДК 621.315.592

Л.І. Никируй
**Закони дисперсії та явища переносу в електронних
кристалах селеніду свинцю**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника
76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57*

Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe при температурах 4,2 – 300K в концентраційному інтервалі 10^{16} - 10^{20} см⁻³ з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії зі змінною ефективною масою. Встановлено кращу відповідність з експериментальними даними квадратичного закону дисперсії. Показано, що переважає розсіювання на акустичних фонах і короткодіючому потенціалі вакансій. Проаналізовано можливий внесок непружних механізмів у розсіюванні носіїв заряду.

Ключові слова: PbSe, закон дисперсії, модель Кейна, механізми розсіювання.

Стаття поступила до редакції 17.01.2001; прийнята до друку 3.02.2001

1. Селенід свинцю – перспективний матеріал для створення термоелектричних перетворювачів, джерел та приймачів когерентного випромінювання інфра-червоної області оптичного спектра [1-6]. Він відноситься до нестехіометричних сполук і може мати провідність n-типу при надлишку свинцю і р-типу при надлишку халькогену [2,4,6]. Власна концентрація носіїв складає $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при 300K [5]. Дослідження зонної структури кристалів PbSe дозволяють пояснити їх електричні властивості, оптимізувати як параметри базового матеріалу, так і характеристики приладових структур, створених на їх основі.

Зараз відомі багаточисельні дослідження [1,6-16], в яких вивчаються особливості енергетичного спектра електронів та кінетичні явища кристалів селеніду свинцю. Але існуючі уявлення про зонну структуру і механізми розсіювання носіїв заряду у n-PbSe вимагають суттєвого уточнення.

В даній роботі на основі порівняння теоретичних розрахунків з експериментом

визначені концентраційні та температурні границі використання наближених моделей зонної структури і переважаючих механізмів розсіювання носіїв заряду в електронному PbSe.

2. Для одержання закону дисперсії розглядали взаємодію між собою двох найближчих зон – верхньої валентної зони та нижньої зони провідності (двобонна модель Кейна). Закон дисперсії обчислювали згідно формул [9]

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{1}{2} \varepsilon_G + \sqrt{\varepsilon_G^2 + \frac{4\hbar^2}{m^{*2}} k^2 p^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2)$$

Вираз (1) відповідає неквадратичному, а вираз (2) – квадратичному законам дисперсії зі змінною ефективною масою. У цих

виразах: $p^2 = \frac{3\hbar^2 \varepsilon_G}{4m^*}$ – матричний елемент

оператора імпульсу, m^* – ефективна маса носіїв, ε_G – ширина забороненої зони. У

виразі (1) є доданок, який надає закону дисперсії непараболічний характер.

Вирази для часу релаксації, згідно яких проводились розрахунки в даній роботі, для

різних механізмів розсіювання мають вигляд [1,8]:

– кулонівський потенціал вакансій

$$\tau_C(x) = \frac{\varepsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2} (x + \beta x^2)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [\ln(1 + \xi) - \xi / (1 + \xi)] (1 + 2\beta x)}, \quad (3)$$

де $\xi = (2kr_v)^2$, k – хвильовий вектор носія, r_v – радіус екранування потенціалу вакансії, ε_0 – статична діелектрична проникність, $N_v = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для $n < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $N_v = n/2$ для $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$;

$$x = \varepsilon / k_0 T, \quad \beta = k_0 T / \varepsilon_G;$$

– короткодіючий потенціал вакансій

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0,v} (x + \beta x^2)^{-1/2}}{(1 + 2\beta x) [(1 - A)^2 - B]}, \quad (4)$$

де

$$\tau_{0,v} = \pi \cdot \hbar^4 / m^* (2m^* k_0 T)^{1/2} U_{VC}^2 N_v, \quad (5)$$

$$A = \beta x (1 - K) / (1 + 2\beta x),$$

$$B = 8\beta x (1 + \beta x) K / 3(1 + 2\beta x)^2;$$

– деформаційний потенціал акустичних фононів; час релаксації при розсіюванні на цьому потенціалі обчислюється за формулою (4), в якій слід прийняти індекс $v=a$ та переписати вираз для $\tau_{0,a}$ (5) наступним чином

$$\tau_{0,a} = 2\pi \hbar^4 C_1 / E_{oc}^2 (2m^* k_0 T)^{3/2}; \quad (6)$$

– деформаційний потенціал оптичних фононів

$$\tau_D = \frac{\tau_{0,D} (x + \beta x^2)^{-0.5}}{(1 + 2\beta x) [(1 - A)^2 - B]}, \quad (7)$$

де

$$\tau_{0,D} = 2\hbar^2 a^2 \rho (\hbar \omega_0)^2 / \pi (2m_n k_0 T)^{3/2} E_{0C}^2. \quad (8)$$

В формулах (4)-(8) [1,7] U_{vc} – короткодіючий потенціал вакансії; $E_{ac} = 15 \text{ eV}$ – деформаційний потенціал акустичних фононів; $E_{ac} = 26 \text{ eV}$ – деформаційний

потенціал оптичних фононів; $C_1 = 7,1 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ – комбінація пружних констант; $K = 1,5$ – відношення короткодіючих потенціалів вакансій для зони провідності та валентної зони і деформаційних потенціалів для цих зон; $\rho = 8160 \text{ кг/м}^3$ – густина, a – постійна ґратки, ω_0 – частота оптичного фонона.

При одночасному врахуванні кількох механізмів розсіювання сумарний час релаксації обчислювався згідно [13]

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}. \quad (9)$$

Аналіз одержаних результатів проводили на порівнянні теоретичних та експериментальних значень холлівської рухливості, яку обчислювали за формулою [9]:

$$\mu_H = \frac{e}{m^*} \tau \frac{I_{3/2,1}^{1/2}(0;0,10)}{I_{3/2,0}^{1/2}(0;0,10)}, \quad (10)$$

де $I_{n,k}^m(z;\beta)$ – двопараметричні інтеграли Фермі, які протабульовані в [13].

3. На рис. 1 показано залежність холлівської рухливості носіїв заряду від концентрації електронів в n-PbSe при температурах 300K (а), 77K (б) та 4,2K (в) з використанням квадратичного (1) та неквадратичного (2) законів дисперсії, одержаних з використанням двозонної моделі Кейна при врахуванні сумарного механізму розсіювання. На рис. 2 зображено залежність холлівської рухливості носіїв при 300K (а), 77K (б) та 4,2K (в) для квадратичного закону дисперсії Кейна по окремим механізмам розсіювання заряду, від концентрації електронів в n-PbSe. Згідно рис.1 у всьому розглядуваному

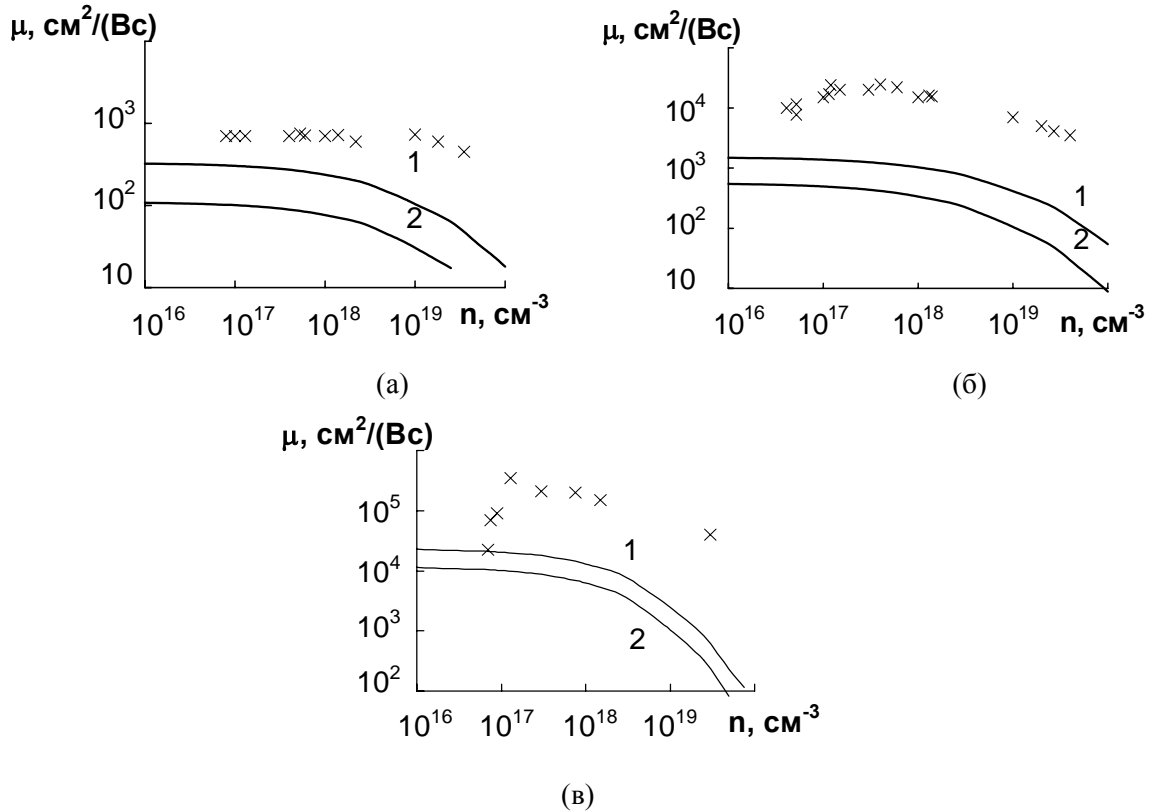


Рис. 1. Залежність рухливості від концентрації в n-PbSe, розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання носіїв заряду згідно (10) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурах 300К (а), 77К (б), 4,2К (в); x – експеримент [4].

концентраційному інтервалі ($1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) краще узгоджується з експериментом квадратичний закон дисперсії зі змінною ефективною масою, розрахований згідно двозонної моделі Кейна, яка справедлива для вироджених напівпровідників [16].

Той факт, що експериментальні дослідження дають по абсолютній величині вищі значення рухливості, ніж ті, що обчислені теоретично, можна пояснити використанням у розрахунках формули (10) для часу релаксації при одночасному врахуванні кількох механізмів розсіювання. Тому доцільніше розглядати розсіювання на кожному конкретному механізмі окремо.

Аналіз внеску окремих механізмів розсіювання в загальне розсіювання носіїв заряду проводився на основі квадратичного закону дисперсії зі змінною ефективною масою (рис. 2).

Як видно з одержаних результатів, при температурах, порядку 4,2 К (рис. 2, в) переважаючим механізмом розсіювання є

розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (внутрішній частині кулонівського потенціалу, що діє на відстанях порядку сталої ґратки). Із зростанням температури до 77К (рис. 2б) характер розсіювання носіїв заряду в рівній мірі визначається розсіюванням на деформаційному потенціалі акустичних фононів та на короткодіючому потенціалі вакансій. При кімнатних температурах домінуючими уже є розсіювання на коливаннях ґратки, зокрема, на деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів; лише в області високих концентрацій ($n \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) проявляється розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (рис. 2, а). Одержані результати добре узгоджуються з відомими дослідженнями характеру розсіювання носіїв заряду у халькогенідах свинцю [1, 16], згідно яких вакансійні механізми переважають при низьких температурах, ґраткові – при високих, причому домінуючими є розсіювання на деформаційному потенціалі

акустичних фононів та на короткодіючому потенціалі вакансій.

4. Для селеніду свинцю максимально одержане значення рухливості сягало $\mu = 1200 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при 300К. Як видно з рис. 2а, вищі значення рухливості реалізуються в області високих концентрацій ($n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$), де поряд із розсіюванням на деформаційному потенціалі акустичних фононів суттєвим є розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій. Реалізацію останнього механізму можна пояснити тим, що із збільшенням концентрації ефективний переріз взаємодії електронів провідності зменшується, а взаємодія електронів з коливаннями ґратки в елементарній комірці (оптичними фонами) та коливаннями самої елементарної комірки (акустичними фонами) вимагає більшого радіусу взаємодії.

Екранований кулонівський потенціал вакансій в досліджуваних температурній та концентраційній областях практично не

впливає на отримані результати для рухливості (крива 4 на рис. 2), що теж можна пояснити меншим ефективним перерізом взаємодії в порівнянні з короткодіючим потенціалом вакансій.

Згідно чисельних досліджень важливу роль у халькогенідах свинцю відіграють непружні механізми розсіювання [19-23], зокрема, електрон-електронне розсіювання. Але у вироджених зразках воно не впливає на рухливість, а суттєво проявляється в електронній теплопровідності, термо-е.р.с., ефекті Нернста-Еттінгсгаузена через перерозподіл енергії між потоками "гарячих" та "холодних" носіїв [1, 23]. Тому в даній роботі розглядали розсіювання носіїв заряду на оптичних фонах. У вираз для поляризаційного потенціалу оптичних фонів входить високочастотна діелектрична проникність ϵ_{∞} , обумовлена поляризацією електронних оболонок, яка значно менша за статичну діелектричну проникність. Це збільшує ефективний переріз розсіювання для цього механізму

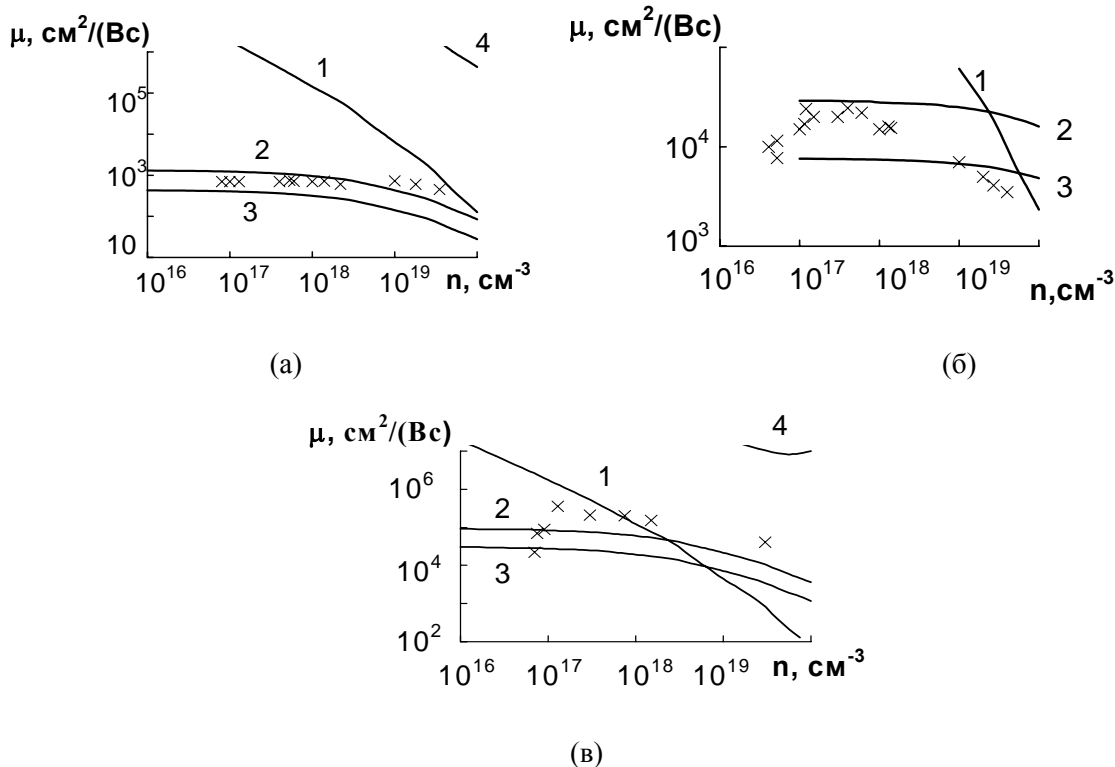


Рис. 2. Теоретичні залежності рухливості від концентрації у n-PbSe, розраховані на основі квадратичного закону дисперсії зі змінною ефективною масою при температурах 300К (а), 77К (б), 4,2К (в): 1 – розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 – деформаційному потенціалі акустичних фононів; 3 – деформаційному потенціалі оптичних фононів; 4 – кулонівському потенціалі вакансій; x – експеримент [4].

приблизно на два порядки. Тому в розрахунках враховували розсіювання електронів на деформаційному потенціалі оптичних фононів, яке відіграє важливу роль при кімнатних температурах, особливо в області низьких та середніх концентрацій досліджуваного інтервалу ($n \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

- [1] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, Н.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS*. М.: Наука (1968).
- [2] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . М.:Наука, 1975.
- [3] В.П.Зломанов, А.В.Новосёлова. – Р-Т-х- диаграммы состояний системы металл-халькогены. – М.:Наука, (1987).
- [4] R.S.Allgaier, W.W.Scanlon. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2K // *Phys. Rev.* **111**(4), pp. 1029-1037 (1958).
- [5] Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.О.Галушак, М.В.Пиц, Г.Д.Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Івано-Франківськ: Плаї, (2000).
- [6] Д.М. Заячук, В.А.Шендеровський // *УФЖ*, **36**(11), сс.1 692-1713 (1991)
- [7] М.Грин. *Поверхностные свойства твёрдых тел*. М.:Мир, (1972).
- [8] Д.М.Заячук, К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217–220 (1997).
- [9] Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, В.М. Кланічка, В.М.Шперун, Р.І.Собкович, О.Я.Довгий Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77K // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 245-249 (2000).
- [10] Н.П.Гавалешко, П.Н.Горлей, В.А.Шендеровский. *Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства*. Киев: Наук.думка, (1984).
- [11] E.O.Kane, The k-p method // *Semiconductors and semimetals*. New York: Acad.Press, **1** pp. 75-100(1970).
- [12] E.O.Kane, Band structure of narrow gap semiconductors // *Lect Notes Phys*, **133**, pp. 13-31(1980).
- [13] Б.М.Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Л.: Наука, (1970).
- [14] Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, Я.П.Салій, Л.Й.Межиловська, О.Я.Довгий, Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4,2K // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 95-100 (2000).
- [15] Б.К.Остафійчук, Л.І.Никируй, В.М.Кланічка, В.М.Шперун. Про механізми розсіювання носіїв струму в кристалах n-PbS // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 121-124 (2000).
- [16] Патли Е. *Сульфид, селенид и теллурид свинца* // В кн.: *Материалы используемые в полупроводниковых приборах* (под ред. К.Хогарда), М.: Мир, сс. 97-147 (1968).
- [17] И.М.Цидилковский. *Электроны и дырки в полупроводниках*. – М.: Наука, (1972).
- [18] А.И.Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. – М.: Наука, (1978).
- [19] В.Г.Половинкин, С.М.Скок, К теории кинетических коэффициентов при неупругом рассеянии на оптических фононах // *ФТП*, **8**(6), сс. 1134-1140 (1974)
- [20] Б.И.Давыдов, И.М.Шмушкевич // *ЖЭТФ*, **10**, сс.1 043 (1940).
- [21] В.Л.Гуревич, Ю.А.Фирсов // *ЖЭТФ*, **40**, сс. 199 (1961).
- [22] В.Л.Коломов, И.Н.Ясиевич, Функция распределения электронов, разогретых светом, при взаимодействии с оптическими фононами // *ФТП*, **8**(6), сс. 1125-1133 (1974).
- [23] Б.Я. Мойжес, Ю.И.Равич. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в n-PbTe и некоторых других полуметаллах // *ФТП*, **1**(2), сс. 188-195 (1967).

Л.І.Никируй

L.I. Nykyruy

The Laws of a Dispersion and Transport Phenomena in Electronic Crystals of the Lead Selenide

*Physics-Chemical Institute at the V.Stefanyk Precarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000*

The main mechanisms of carrier scattering in the crystals of n-PbSe at the temperature range 4,2-300K in the concentration interval 10^{16} - 10^{20} cm⁻³ with usage of the quadratic and nonquadratic laws of the dispersion from variable effective mass are investigated. The best correspondence with experimental data of the quadratic law of a dispersion is received. The probable contribution of inelastic mechanisms in a scattering of charge carriers is analysed.