

Л.І. Никируй<sup>1</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>1</sup>, Р. Ахіска<sup>2</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>3</sup>

## Особливості високотемпературного розсіювання носіїв заряду у легованих індієм кристалах п्लомбум телуриду PbTe:In

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Кафедра електроніки та комп'ютерних технологій університету Газі, Анкара, Туреччина,

<sup>3</sup>Кафедра фізики і новітніх технологій Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу вул. Карпатська 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Визначено температурні та концентраційні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду на вакансіях, коливаннях кристалічної ґратки та на домішці для PbTe:In у високотемпературній області 400-800 К. Встановлено характер поведінки рухливості носіїв зряду залежно від вмісту домішки ((0,002 ÷ 0,02) ат. % In).

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, легування, механізми розсіювання, рухливість носіїв заряду, варіаційний принцип.

Стаття постуила до редакції 11.07.2010; прийнята до друку 15.09.2009.

### Вступ

Напівпровідники IV-VI зарекомендували себе, як надійні матеріали для створення на їх основі активних елементів пристроїв ІЧ-техніки та термоелектричних перетворювачів енергії [1-2]. Електронні властивості їх детально вивчені та проаналізовані у різних роботах [2-6]. Однак, ці роботи розглядають температурний діапазон до 300 К, хоча відомо, що PbTe є ефективним термоелектричним матеріалом для середньотемпературного діапазону (500-850) К [7-10]. Властивості халькогенідів свинцю можна модифікувати шляхом легування елементами III групи Періодичної таблиці, які утворюють глибокі резонансні домішкові стани [11]. Так, індієм створює домішкові стани у зоні провідності поблизу її краю з енергією (0,07 ± 0,01) еВ при T = 0 К [11,12].

Обмін електронами між зонними та домішковими рівнями призводить до розсіювання імпульсу носіїв заряду. Це спричинює зміну рухливості носіїв, яке

особливо помітне, коли рівень Фермі знаходиться в межах піку густини станів домішкових рівнів. Для аналізу цих процесів доцільно використовувати варіаційну процедуру [13-15].

У роботі, на основі варіаційного принципу, визначено температурні та концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe, легованих Індієм.

### I. Методика експерименту

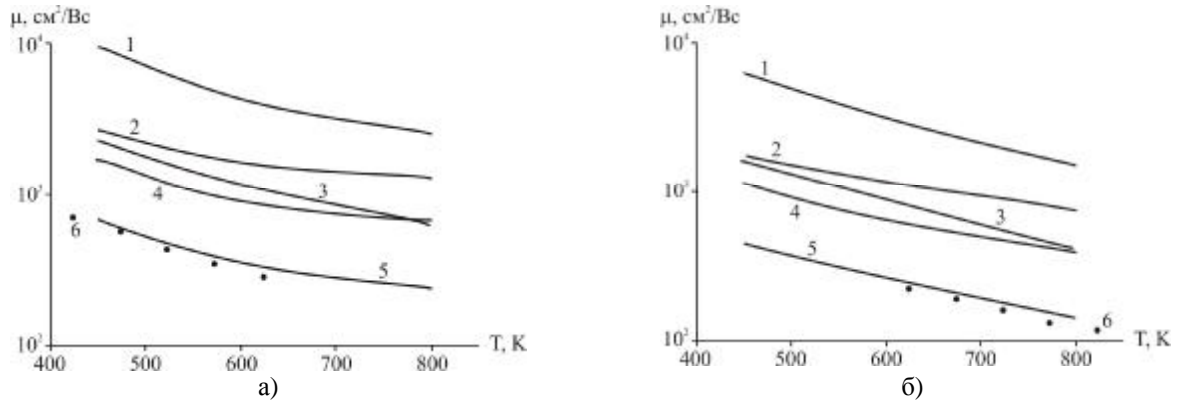
Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур ТВ-4) у графітованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску ~10<sup>-2</sup> Па. Синтез зразків проводили протягом 6 годин при температурі ~827 К із застосуванням вібраційного перемішування.

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової

Таблиця 1

Електричні параметри PbTe, легованого індієм при різних концентраціях домішки

| 0.002 ат.% In |                                      |                                      |                        | 0.02 ат.% In |                                      |                                       |                        |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| T, К          | σ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> | n, 10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup> | μ, см <sup>2</sup> /Вс | T, К         | σ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> | n 10 <sup>18</sup> , см <sup>-3</sup> | μ, см <sup>2</sup> /Вс |
| 423           | 342                                  | 2.6                                  | 822                    | 623          | 170                                  | 4.6                                   | 231                    |
| 473           | 263                                  | 2.8                                  | 587                    | 673          | 164                                  | 5.6                                   | 197                    |
| 523           | 207                                  | 3                                    | 431                    | 723          | 156                                  | 6.1                                   | 160                    |
| 573           | 197                                  | 3.6                                  | 342                    | 773          | 150                                  | 7.2                                   | 130                    |
| 623           | 179                                  | 4.3                                  | 253                    | 823          | 145                                  | 8.1                                   | 112                    |



**Рис. 1.** Температурна залежність рухливості носіїв заряду для PbTe:In із врахуванням розсіювання носіїв на: акустичних фонах (1), короткодіючому потенціалі вакансій (2), домішці (3), оптичних фонах (4). 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4); 6 – експеримент [16].  
Вміст домішки In, ат. %: 0,002 (а) та 0,02 (б).

установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині KOH+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O+H<sub>2</sub>O при температурі ~25<sup>0</sup>C. Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму 0,5 А/м<sup>2</sup>. Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу ZnCl<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>Cl+NiCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O [17].

Концентрація легуючої домішки Індію становила 0,002 та 0,02 ат.% PbTe. На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях. Деякі із отриманих експериментальних результатів наведено у табл. 1, 2 та рис. 1.

## II. Елементи теорії розрахунку рухливості носіїв

Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду нами використано стандартну варіаційну процедуру [13], згідно якої рухливість носіїв заряду можна представити у вигляді

$$m = A(e_F, n, T) \sum_i (B_i F_i)^{-1}, \quad (1)$$

де величина

$$A(e_F, n, T) = \frac{c_0}{e} \frac{h^3 k_F}{k_0 T} [m^*(e_F)]^{-2}. \quad (2)$$

– має розмірність рухливості, а безрозмірні коефіцієнти  $B_i$  і  $F_i$  залежать від виду механізму розсіювання.

Для розсіювання на домішкових іонах,

коливаннях ґратки, оптичних фонах, короткодіючій частині потенціалу вакансій – величини  $B_i$  та  $F_i$  визначені у [13]. Зауважимо, що у якості підгоночного параметра вибрано ефективну масу носіїв  $m^*$ .

## III. Результати дослідження та їх аналіз

Як видно із табл. 1, для досліджуваного вмісту домішки підвищення температури обумовлює зменшення величини питомої електропровідності ( $S$ ) навіть при зростанні концентрації носіїв заряду ( $n$ ). Така її поведінка пов'язана із зменшенням величини рухливості носіїв заряду за рахунок зростання інтенсивності процесів розсіювання. До зменшення величини рухливості основних носіїв призводить також збільшення концентрації легуючої домішки In (табл. 2), що теж пов'язано із впливом механізмів розсіювання.

Добре узгодження експериментальних даних із кривою, яка відповідає за сумарне розсіювання носіїв заряду (рис. 1) свідчить про правильність обраної теоретичної моделі та доцільність застосування варіаційного підходу.

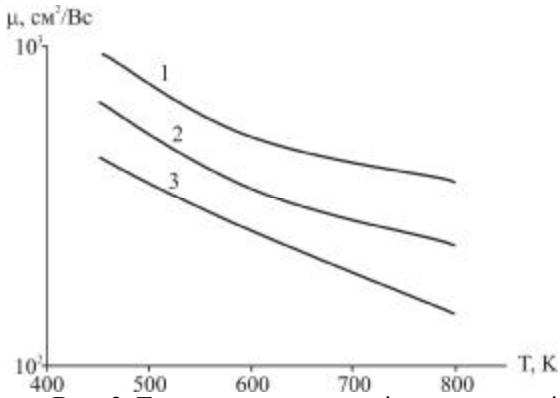
Зауважимо, що при високих температурах переважає розсіювання на оптичних фонах (рис. 1 – криві 3). Слід зазначити, що в області низьких температур (4,2-100 К), як було показано багатьма дослідниками, врахування внеску лише одних акустичних коливань ґратки давало достатньо добрий якісний результат [3,4].

Для області високих температур фонони

**Таблиця 2**

Концентраційна залежність рухливості від вмісту домішки при 450 К

| ат.% In | n, см <sup>-3</sup> |                  |                  |                  |                  |
|---------|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|         | 10 <sup>16</sup>    | 10 <sup>17</sup> | 10 <sup>18</sup> | 10 <sup>19</sup> | 10 <sup>20</sup> |
| 0       | 3292                | 4361             | 2897             | 366              | 6                |
| 0.02    | 3049                | 3658             | 2075             | 285              | 3                |



**Рис. 2.** Температурна залежність рухливості носіїв заряду для PbTe:In. Вміст домішки In (ат.%) складає: 0 (крива 1), 0,002 (крива 2) та 0,02 (крива 3).

володіють високими енергіями ( $\hbar\omega$ ) і їх число у кожній моді буде визначатися виразом:

$$n(q) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \approx \frac{k_0T}{\hbar\omega(q)} \quad (3)$$

Тобто, кількість фононів на поверхні дозволених векторів, які відповідають за розсіювання даного електрона пропорційне температурі. Повна ймовірність розсіювання фонона дорівнює:

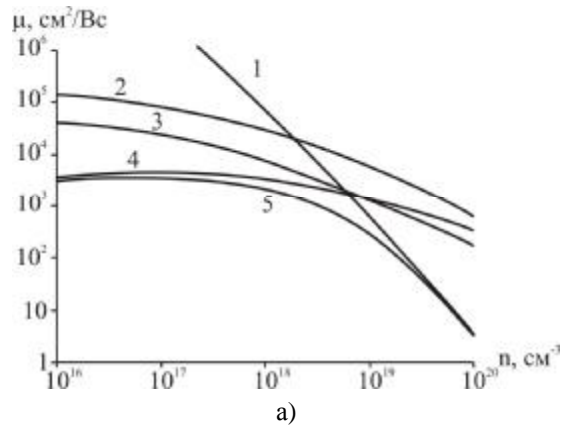
$$W = \frac{2p}{\hbar} \int \frac{dq}{(2p)^3} \langle k' - q | U | k \rangle \times \langle d(E(k) - E(k - q) - \hbar\omega(q)) \rangle \quad (4)$$

Аналогічний вираз можна отримати і для випадку поглинання фонона. Тобто із зростанням

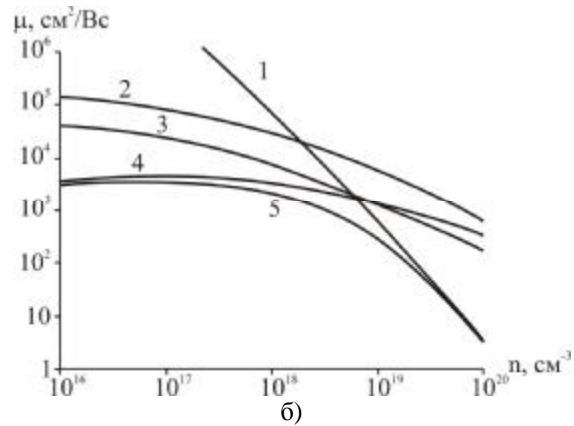
температури буде зменшуватися рухливість носіїв, що добре видно із рис. 1 – а, б. Причому, розсіювання на оптичних фононах при цьому повинно стати домінуючим.

Порівняльний аналіз сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe із різним вмістом домішки наведено на рис. 2. Видно, що при температурах, вищих за кімнатні, менш суттєвим стає домішкове розсіювання. При таких температурах практично всі атоми домішки стають іонізованими і положення рівня Фермі стабілізується. Тому і розсіювання на носіїв на домішці індію перестає бути виключно домінуючим, що спостерігалось при нижчих температурах [12]. Однак, врахування домішки впливає на числові значення параметрів, які входять у вирази для розрахунку рухливості при розсіюванні на інших неоднорідностях матеріалу (концентрація домішки, ефективна маса носіїв, тощо). Як видно із рис. 2, із збільшенням вмісту домішки збільшується і відхилення між сумарними рухливостями для легованого та чистого матеріалу. Цікавими є температурні ходи кривих 1-3 (рис. 2), зокрема, для кривих 1 і 2 вони практично однакові, а характер кривої 3 – відрізняється від них і близький до лінійного. Такі відмінності пов'язані, насамперед, із параметром розсіювання матеріалу  $\gamma$  (вказаний параметр входить у вираз температурної залежності рухливості  $\mu = \mu_0 T^{-\gamma}$ ), а отже, пов'язані із внеском різних видів розсіювання у сумарне. Для детальнішого аналізу розглянуто також концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 3).

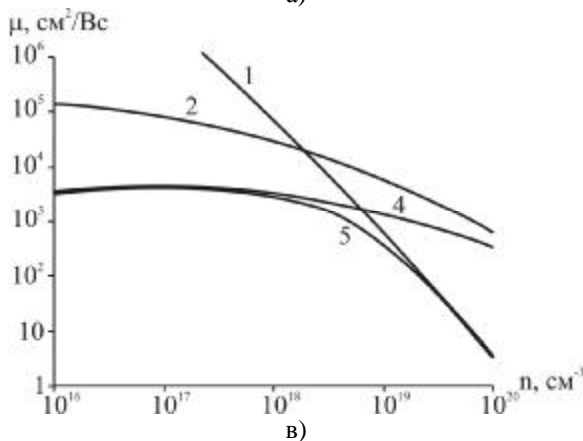
Порівняння характеру кривих для різних механізмів розсіювання носіїв заряду на рис. 1 і



а)



б)



в)

**Рис. 3.** Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:In при температурі 450 К. При врахуванні розсіювання носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), домішці (3), оптичних фононах (4). 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4). Вміст домішки In, ат. %: 0,002 (а), 0,02 (б) та 0 (в).

рис. 3 звертає увагу на особливість розсіювання вільних носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій. На концентраційних залежностях рухливості чітко вказано на переважаючу роль цього механізму в області високих концентрацій носіїв, причому, чим менший вміст домішки, тим цей внесок суттєвіший. Температурна залежність рухливості теж показує, що крива 2 на рис. 1 – а, б із збільшенням вмісту індію дещо змінює як свій характер температурного ходу, так і кількісні значення. Тому можна припустити, що із зростанням вмісту домішки індію зростає і внесок розсіювання на вакансіях, що є логічним, оскільки введення домішки суттєво впливатиме на число вакансій у кристалі.

## Висновки

1. Виконано розрахунок рухливості носіїв заряду кристалічного PbTe:In для різного вмісту домішки індію (0,002 – 0,02) ат. % In.

2. Визначено температурні та концентраційні діапазони домінування окремих механізмів розсіювання носіїв заряду: на акустичних та оптичних фонах, на короткодіючому потенціалі

вакансій та потенціалі домішки.

3. Вказано на домінування в області температур 400-800 К розсіювання на оптичних фонах та короткодіючому потенціалі вакансій, кількість яких зростає із збільшенням вмісту індію.

*Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задач дослідження і обговорення їх результатів.*

*Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0110U000144); та спільного українсько-турецького науково-технічного проекту на період 2010-2011 роки «Нові напівпровідникові матеріали на основі телуриду свинцю для термоелектричних перетворювачів енергії».*

**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук;  
**Дзумедзей Р.О.** – аспірант;  
**Ахїска Р.** – професор, доктор наук, завідувач кафедри;  
**Матейк Г.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.* Наукова думка, К., 676 с. (1979).
- [2] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*, **180**(8), сс. 821-838 (2010)
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS.* Наука, Москва, 384 с (1968).
- [4] Д.М. Заячук К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217–220 (1997).
- [5] Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices), ed. by D.Khokhlov. Taylor & Francis, New York, 720 p. (2002).
- [6] Shimanska W., Dietl T. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blend semiconductors // *J. Phys. and Chem. Solids*, **39**(10), pp. 1025-1040 (1978).
- [7] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun, Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.*, **5**(4), pp. 362-367 (2002).
- [8] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, *Semiconductor Lasers.* Van Nostrand Reinhold, New York, 547 p. (1993).
- [9] J.H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.*, **322**, p. 205 (2002).
- [10] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion // *Rep. Prog. Phys.*, **51**, p. 459 (1988).
- [11] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  // *Успехи физических наук*, **145**(1), сс. 51-86 (1985).
- [12] Равич Ю.И. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе. Обзор // *ФТП*, **36**(1), сс. 3-23 (2002).
- [13] П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский *Вариационный метод в кинетической теории.* Наукова думка, Киев, 296 с (1992).
- [14] Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Явления переноса в узкощелевых полупроводниках PbTe,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , PbSe: Препр. / АН УССР, Ин-т физики; 10. – К.: 1979. – 39 с.
- [15] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.І. Ільків, О.М. Возняк. Метод часу релаксації та варіаційний підхід у аналізі явищ переносу у напівпровідниках  $A^{IV}B^{VI}$  // *ФХТТ*, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
- [16] I. Edry, Z. Dashevskiy, L. Drabkin and M.P. Darielt Calculation of Temperature Profile and Power Performance of Thermoelectric Energy Materials. *Proceedings of 2nd European Conference on Thermoelectrics.* Poland, Krakow, 2000.
- [17] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, З.Ф. Агаев. Термоэлектрические свойства PbTe легированного таллием // *Fizika*, **XIII**(1-2), pp. 157-159 (2007).

L.I. Nukuruy<sup>1</sup>, R.O. Dzumedzey<sup>1</sup>, R. Ahiska<sup>2</sup>, G.D. Mateyk<sup>3</sup>

## **Features of High Temperature Charge Carriers Scattering in Indium Doping Crystals of Lead Telluride PbTe:In**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University*

*57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Gazy University, Department of Eelectronics and Information Technology, Ankara, Turkey,*

<sup>3</sup>*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,*

*15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine*

Defined temperature and concentration limits of the scattering mechanisms dominance of charge carriers on the vacancy, crystal lattice vibrations and impurity for PbTe:In in high temperature region 400-800 K. The character of carrier mobility charge carriers behavior depending on the content of impurities ((0,002 ÷ 0,02) at. % In) are defined.

*Paper support by Turkish-Ukraine project #109 T 642 «New semiconductor materials on the base of lead tellurides for thermoelectric energy transformers».*