

Р.О. Дзумедзей

Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In)

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Визначено температурні та концентраційні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду на вакансіях, коливаннях кристалічної ґратки та на домішці для PbTe:Sb у високотемпературному інтервалі 300-800 К. Встановлено характер поведінки рухливості носіїв заряду залежно від вмісту домішки ((1, 1.5 та 2) ат. % Sb). Проведено порівняльний аналіз впливу різних легуючих домішок (Sb, Bi, In) фіксованого вмісту (2 ат. %) на кінетичні явища кристалічного плюмбум телуриду.

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

Стаття постуила до редакції 11.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Халькогеніди свинцю (PbTe, PbSe, і PbS) – напівпровідникові сполуки IV-VI, які характеризуються вузькою забороненою зоною [1]. Активні дослідження цих матеріалів впродовж останніх десятиліть зумовлені їх важливістю для інфрачервоних датчиків (IR), лазерів, світло-випромінюючих пристроїв, фотоелектрики, високотемпературної термоелектрики [2-10].

Плюмбум телурид кристалізується у структуру типу NaCl з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$, яка характеризується октаедричним оточенням атомів і тетраедричними порожнинами – незайняті місця в оточенні Pb чи Te. PbTe має двосторонню область гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на боці металу (n-тип), так і на боці халькогену (p-тип). Електронні властивості напівпровідників IV-VI детально вивчені та проаналізовані у роботах [6,7,11].

Крім того, халькогеніди свинцю знайшли широкий спектр застосування як плівкові матеріали

[12,13], квантові точки [14], надґратки [15,16], нанодропи [17], колоїдні та вкраплені нанокристали [18-21].

Легування суттєвим чином впливає на електронні стани і властивості напівпровідникових матеріалів та наноструктур на їх основі. Із літературних джерел [22] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbTe [23], що пов'язують із амфотерними властивостями. Елементи III групи Періодичної таблиці елементів (Ga, In, Tl) у напівпровідниках IV-VI утворюють глибокі резонансні домішкові енергетичні рівні.

Зокрема, стибій як і вісмут є донорною домішкою, яка має чи не найважливіше значення для плюмбум телуриду. Введення даної домішки робить можливим контроль концентрації електронів як в кристалах так і у тонко-плівкових структурах PbTe для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії n-p переходів для лазерних діодів, тощо [24]. Крім того, стибій надає кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької (порівняно із іншими

Таблиця 1

Електричні параметри PbTe, легованого стибієм (Sb) при різних концентраціях домішки

Т, К	1 ат.%		1.5 ат.%		2 ат.%	
	n, 10^{19} см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{Вс}$	n, 10^{19} см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{Вс}$	n 10^{19} , см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{Вс}$
300	5,3	303	6,8	195	8,9	141
450	4,9	194	6,3	97	8,4	67
600	4,6	113	5,9	58	7,9	35
800	4,2	78	5,3	48	7,5	21

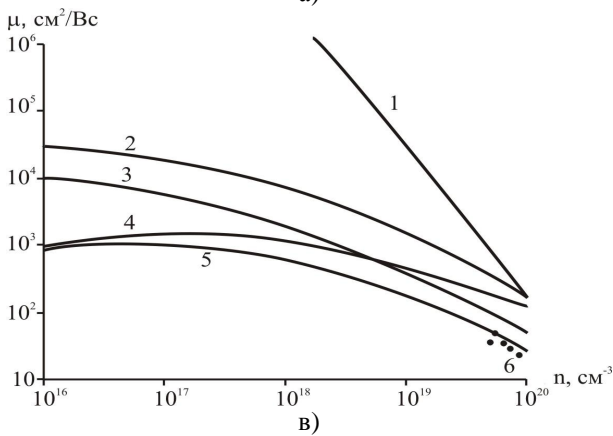
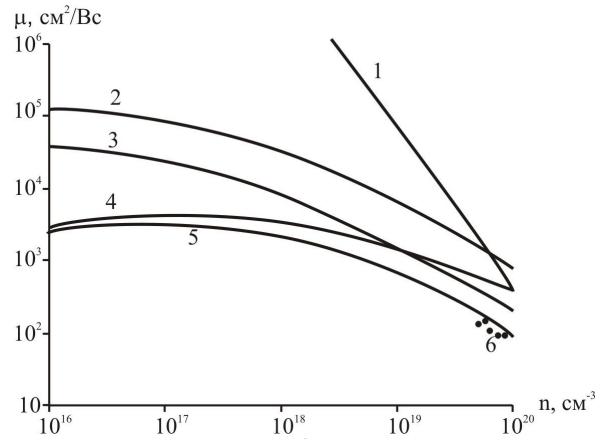
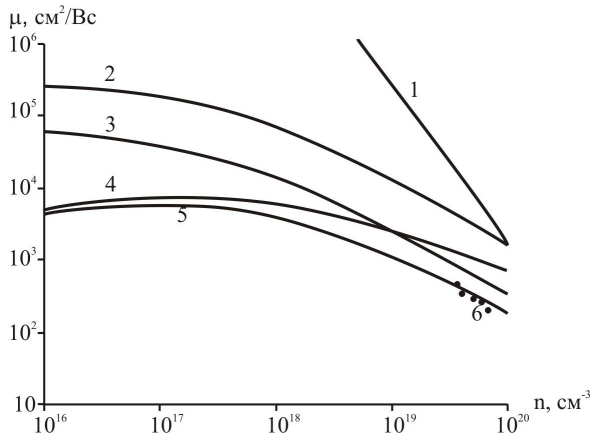


Рис. 1. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Sb при врахуванні розсіювання носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фонах (2), домішці (3), оптичних фонах (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. (а) – температура 300 К, концентрація домішки 1 ат.%; (б) – 450 К, 1.5 ат.%; (в) – 800 К, 2 ат.%.

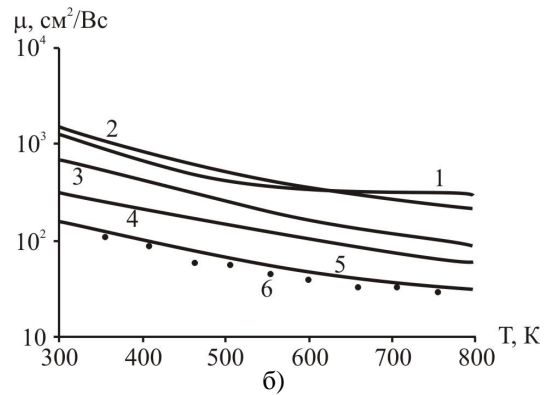
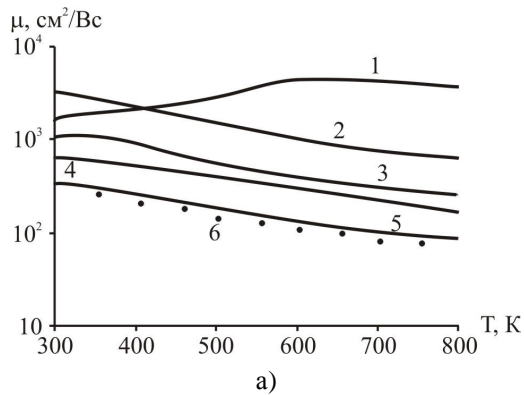


Рис. 2. Температурні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Sb із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фонах (2), оптичних фонах (3), домішці (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. (а) – концентрація домішки 1 ат.%; (б) – 2 ат.%.

розглядуваними легуючими домішками) ґраткової складової теплопровідності, що безперечно підвищує інтерес до вивчення його дії у першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [25].

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 [26-28].

У роботі, на основі варіаційного принципу, визначено температурні та концентраційні

залежності рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe, легованих стибієм, вісмутом та індієм.

I. Методика експерименту

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур марки ТВ-4) у графітованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску $\sim 10^{-2}$ Па.

Підготовлені компоненти для синтезу необхідно зважити у відповідних пропорціях, які для сполуки стехіометричного складу PbTe розраховуються за наступними формулами:

Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах пльомбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In) Таблиця 2
Електричні параметри PbTe, легованого Sb, Bi, In при фіксованій концентрації домішки 2 ат. %.

T, K	Sb			Bi			In		
	n, 10 ¹⁹ см ⁻³	μ, см ² /Вс	σ, Ом ⁻¹ м ⁻¹	n, 10 ¹⁹ см ⁻³	μ, см ² /Вс	σ, Ом ⁻¹ м ⁻¹	n, 10 ¹⁹ см ⁻³	μ, см ² /Вс	σ, Ом ⁻¹ м ⁻¹
300	8,9	141	2011	8,9	174	2482	8,8	98	1379
450	8,4	67	905	8,5	115	1573	8,2	47	616
600	7,9	35	438	8	73	938	7,7	22	271
800	7,5	21	250	7,6	38	464	7,4	13	154

$$m_{Te} = \frac{M}{\frac{x M_{Pb}}{y M_{Te}} + 1}, \quad (1)$$

$$m_{Pb} = \frac{x M_{Pb} m_{Te}}{y M_{Te}} \quad (2)$$

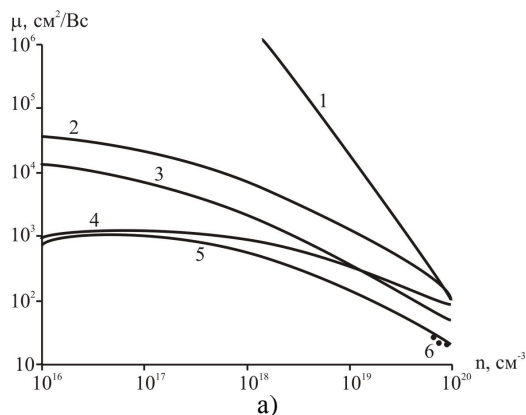
тут x , y – заданий склад Pb_xTe_y , M – загальна маса отриманої сполуки, M_{Pb} , M_{Te} – молекулярні маси свинцю та телуру.

Легування здійснювали під час синтезу сполук. Для цього в ампулу для синтезу з точно розрахованими наважками вносили потрібну кількість домішки. Синтез зразків проводили протягом 6 годин при температурі ~827 K із застосуванням вібраційного перемішування [29].

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині $KOH + C_6H_6O + H_2O$ при температурі ~25°C. Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму 0,5 А/м². Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу $ZnCl_2 + NH_4Cl + NiCl_2 + H_2O$ [10].

Концентрація легуючої домішки стибію становила 1, 1.5 та 2 ат.% PbTe (вісмуту та індію 2 ат.% PbTe). На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях. Деякі із отриманих експериментальних результатів наведено у таблицях.

II. Елементи теорії розрахунку рухливості носіїв



Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду нами використано варіаційний метод у якому зазвичай пробну функцію вибирають у вигляді ряду по степенях енергії, коефіцієнти якого є підгоночними параметрами і визначаються умовою найкращого співпадання теоретичних та експериментальних результатів [4]. При цьому, використовуючи стандартну варіаційну процедуру [26] отримують достатньо простий вираз для розрахунку рухливості у вигляді:

$$m = -\frac{enkT}{L_{00}}. \quad (3)$$

У випадку сильного виродження вираз (3) прийме вигляд:

$$m = A(e_F, n, T) \sum_i (B_i F_i)^{-1}, \quad (4)$$

де величина

$$A(e_F, n, T) = \frac{c_0}{e} \frac{\hbar^3 k_F}{k_0 T} [m^*(e_F)]^{-2} \quad (5)$$

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

Для розсіювання на домішкових йонах, коливаннях ґратки, оптичних фонах, короткодіючій частині потенціалу вакансій – величини B_i та F_i визначені у [29].

III. Результати дослідження та їх аналіз

Як видно із таблиці 1, підвищення температури обумовлює зменшення величини рухливості носіїв заряду за рахунок зростання інтенсивності процесів

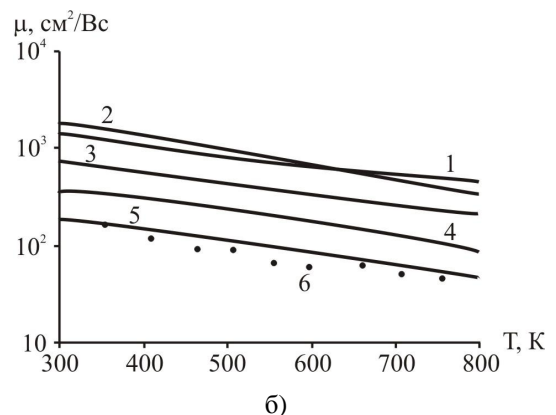


Рис. 3. Концентраційна залежність (а) для PbTe:In та температурна залежність (б) для PbTe:Bi рухливості носіїв заряду із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фонах (2), оптичних фонах (3), домішці (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. Концентрація домішки – 2 ат. %.

розсіювання. До зменшення величини рухливості основних носіїв призводить також збільшення концентрації легуючої домішки, що теж пов'язано із впливом механізмів розсіювання.

Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 1) вказують на те, що в досліджуваних діапазонах не відбувається зміни домінуючого механізму розсіювання із збільшенням температури (300-800 К). Не спостерігається зміни домінуючого механізму розсіювання і з збільшенням концентрації легуючої домішки (1-2 ат.%). Це в першу чергу пов'язано із тим, що в даному температурному інтервалі і при даному вмісті домішки значення рухливості та її зміна достатньо мала (20-300 см²/Вс).

Температурні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 2) також підтверджують відсутність зміни домінуючого механізму розсіювання. Із збільшенням концентрації легуючої домішки вивірнюється внесок всіх механізмів розсіювання (рис. 2,б).

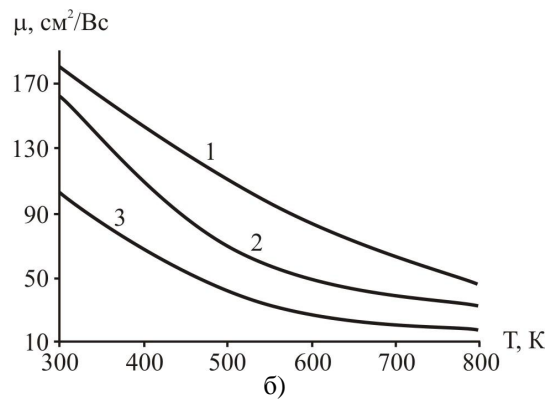
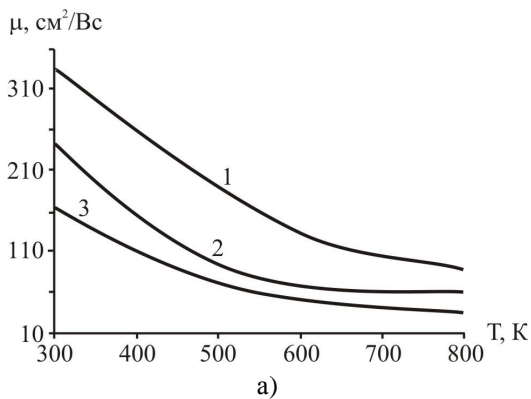


Рис. 4. Температурні залежності рухливості носіїв заряду:

(а) – для PbTe:Sb вміст домішки (ат.%) складає: 1 – 1, 2 – 1.5 та 3 – 2;

(б) – для PbTe:Sb(Bi, In) із фіксованим вмістом домішки 2 ат.%. 1 – Bi, 2 – Sb та 3 – In.

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

Порівняльний аналіз температурної залежності сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe із різним вмістом домішки стибію наведено на рис. 4,а. Як видно, із збільшенням вмісту домішки зменшується відхилення між сумарними рухливостями. Відмінності у температурних ходах кривих 1-3 (рис. 4,а) пов'язані, насамперед, із параметром розсіювання γ (вказаний параметр входить у вираз температурної залежності рухливості $\mu = \mu_0 T^{-\gamma}$), який визначається концентрацією домішки. Помітним також є те, що із збільшенням температури значення рухливості практично зрівнюється для всіх концентрацій домішки Sb (рис. 4,а).

Як видно із таблиці 2 при фіксованій концентрації домішки (2 ат.%) спостерігається зменшення величини рухливості носіїв заряду із підвищенням температури для всіх легуючих елементів. Зразки леговані домішкою вісмуту володіють найвищою рухливістю, а зразки з домішкою індію – найнижчою.

Із концентраційної PbTe:In (рис. 3,а) та температурної PbTe:Bi (рис. 3,б) залежностей рухливості носіїв помітно, що домінування домішкового розсіювання присутнє як в досліджуваних діапазонах концентрацій так і по всьому температурному інтервалі, незалежно від типу домішки. Дана поведінка механізмів розсіювання аналогічна до поведінки у зразках легованих стибієм, що ще раз підкреслює слабку зміну домінуючих механізмів розсіювання при низьких значеннях рухливості.

Порівняльний аналіз сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe легованих різними домішками фіксованого вмісту наведено на рис. 4,б. Як видно із температурних ходів кривих зразки леговані домішкою стибію мають найбільш нелінійний характер (крива 2) і в околі 500-550 К мають найбільший перегин. Саме в цьому температурному інтервалі стибій надає кристалічному п्लумбум телуриду надзвичайно

низької граткової складової теплопровідності [25]. Зразки леговані домішкою вісмуту володіють найбільш лінійним характером (крива 1) та найвищими значеннями рухливості, що в першу чергу пов'язано із яскраво вираженими амфотерними властивостями елементів V групи [30].

Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічного PbTe:Sb для різного вмісту домішки стибію (1, 1.5 та 2) ат. % Sb та легованого фіксованим вмістом домішки Bi, In (2 ат. %).

2. Виконано розрахунок рухливості носіїв заряду кристалічного PbTe:Sb для різного вмісту домішки стибію (1, 1.5 та 2) ат. % Sb, та PbTe:Bi(In) із фіксованим вмістом Bi, In (2 ат. %).

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

4. Проведено порівняльну характеристику кінетичних параметрів кристалічного PbTe,

легованого Sb, Bi, In.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. та доц. Никирью Л.І. за постановку задач дослідження і обговорення їх результатів.

Робота частково фінансується в межах наукового проекту М/86-2010 (державний реєстраційний номер 0110U007675).

Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри ФХТТ.

- [1] Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К., 676 с. (1979).
- [2] Дмитриев А.В., Звягин И.П. 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] Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик, Л.Й. Межиловська Кристалохімічний зміст домішки вісмуту у п्लомбум телуриді // *Фізика і хімія твердого тіла* **7**(2) сс. 303-306 (2006).
- [12] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов. 152 с. (1988).
- [13] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никирью. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **7**(3), сс. 405-417 (2006).
- [14] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Nanotechnology.*, **14**, p. 53 (2003).
- [15] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 063103 (2005).
- [16] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, and M.S. Dresselhaus, Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // *Thin Solid Films.*, **493**, p. 41 (2005).
- [17] X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, A. Devadoss, J.D. Burgess, S. Dayal, and C. Burda, PbTe Nanorods by Sonochemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, p. 5855 (2005).
- [18] C. Wang, G. Zhang, S. Fan, and Y Li, Hydrothermal synthesis of PbSe, PbTe semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. Solids.*, **62**, p. 1957 (2001).
- [19] B. Poudel, W.Z. Wang, D.Z. Wang, J.Y. Huang, and Z.F. Ren, Shape Evolution of Lead Telluride and Selenide Nanostructures Under Different Hydrothermal Synthesis Conditions // *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, p. 1050 (2006).
- [20] B. Zhang, J. He, and T.M. Tritt, Size-selective high-yield growth of lead telluride (PbTe) nanocrystals using a chemical vapor deposition technique // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 043119 (2006).
- [21] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Buberl, G. Springholz, F. Schoffler, K. Koike, H. Harada, and M. Yano, Centrosymmetric PbTe/CdTe quantum dots coherently embedded by epitaxial precipitation // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 192109 (2006).
- [22] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников.* **18**(3), сс. 489-492 (1984).
- [23] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI // *Физика и техника полупроводников.* **28**(3), сс. 369-392 (1994).
- [24] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films. *Functional materials.* **13**(4), pp. 571-576 (2006).
- [25] Jiaqing He, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials // *J. AM. CHEM. SOC.* **132** pp. 8669–8675 (2010).
- [26] П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский *Вариационный метод в кинетической теории*. Наукова думка, Киев, 296 с (1992).

- [27] 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.
- [28] 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} // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
- [29] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:TI // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(1) сс. 582-586 (2010).
- [30] Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(1) сс. 69-72 (2011).

R.O. Dzumedzey

High Temperature Scattering in Doped Crystals of Lead Telluride PbTe:Sb(Bi,In)

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcoss@pu.if.ua*

Defined temperature and concentration limits of the scattering mechanisms dominance of charge carriers on the vacancy, crystal lattice vibrations and impurity for PbTe:Sb in high-temperature range 300-800 K. The type of behavior charge carrier mobility depending on the content of impurities ((1, 1.5 and 2) at. % Sb). A comparative analysis of the effect of different alloying additives (Sb, Bi, In) fixed content (2 at.%) on the kinetic effects of crystal lead telluride.

Key words: Lead telluride, doping, scattering mechanisms, carrier mobility, variational principle.