

УДК 621.315.592

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, М.А. Рувінський, В.М. Шперун, В.В. Нижникевич
**Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів
свинцю n-типу**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57
E-mail: freik@pu.if.ua*

Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в електронних монокристалах халькогенідів свинцю при температурах 4,2 - 300 К у концентраційному інтервалі 10^{16} - 10^{20} см⁻³ з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії. Показано, що для n-PbSe реалізується квадратичний закон дисперсії; із збільшенням ширини забороненої зони ($\epsilon_G(\text{PbSe}) < \epsilon_G(\text{PbTe}) < \epsilon_G(\text{PbS})$) краща відповідність з експериментальними даними дає вже неквадратичний закон дисперсії (для n-PbS і n-PbTe).

Ключові слова: телуриди свинцю, монокристали, рухливість Холла, час релаксації, механізми розсіювання, закон дисперсії.

Стаття постуила до редакції 18.05.2001; прийнята до друку 17.10.2001

1. Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для створення термоелектричних перетворювачів, джерел і приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектра [1-5]. Вони відносяться до нестехіометричних сполук і можуть мати провідність n-типу при надлишку свинцю і р-типу при надлишку халькогена [3,6]. Дослідження зонної структури кристалів PbTe, PbSe і PbS дають можливість пояснити їхні електричні властивості, оптимізувати як параметри базового матеріалу, так і характеристики приладових структур, створених на їхній основі.

Зараз відомі численні дослідження [1-14], у яких вивчаються особливості енергетичного спектра електронів і кінетичні явища в кристалах халькогенідів свинцю. Але існуючі уявлення про зонну структуру і механізми розсіювання носіїв заряду в зазначених сполуках вимагають детального аналізу та співставлення з

експериментом.

У роботі на основі порівняння теоретичних розрахунків холлівської рухливості з експериментальними даними уточнюються концентраційні та температурні границі використання наближених моделей зонної структури і домінуючих механізмів розсіювання носіїв заряду в електронних кристалах халькогенідів свинцю.

2. У розрахунку використовувалися формули для дисперсії електронів [10,11]

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

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

Вирази (1) і (2) відповідають розрахованим згідно двозонної моделі Кейна [10,11,14] неквадратичному та квадратичному законам дисперсії, відповідно. Тут p – матричний елемент оператора імпульсу, m^* – ефективна маса

носіїв, ε_G – ширина забороненої зони.

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

різних механізмів розсіювання мають вигляд [1,7]:

для кулонівського потенціалу вакансій

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

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

для короткодіючого потенціалу 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

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

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

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

для деформаційного потенціалу акустичних фононів час релаксації обчислюється по формулі (4), у якій слід прийняти індекс $v = a$ і переписати вираз для $\tau_{0,a}$ (5) наступним чином

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

для деформаційного потенціалу оптичних фононів

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

де

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

У формулах (3)-(8) [1,8] ε_0 – статична діелектрична проникність; U_{vc} – короткодіючий потенціал вакансії; E_{ac} – деформаційний потенціал вакансії; C_1 – комбінація пружних констант; $K = 1,5$ – відношення короткодіючих потенціалів вакансій для зони провідності і валентної зони і деформаційних потенціалів для цих зон; ρ – густина, a – постійна ґратки, ω_0 – частота оптичного фонона.

При одночасному обліку декількох альтернативних механізмів розсіювання сумарний час релаксації обчислювалося згідно [15]

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

Аналіз отриманих результатів проводився при порівнянні теоретичних і експериментальних значень холлівської рухливості, розрахованої за формулою [10,11]:

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

де $I_{n,k}^m(z;\beta)$ – двопараметричні інтеграли Фермі, які протабульовані у [15].

3. Результати теоретичних розрахунків залежності холлівської рухливості носіїв від концентрації електронів для сумарного механізму розсіювання і для кожного з механізмів окремо при кімнатній температурі приведено на рис. 1, 2. Подібні розрахунки проводилися авторами також при температурах 4,2 К та 77 К. Аналіз отриманих результатів показав, що для монокристалів n-PbSe у розглянутому температурному інтервалі кращу узгодженість з експериментом дає квадратичний закон дисперсії. Для PbTe цей закон добре виконується при 4,2 К и 77 К. При кімнатній температурі вплив квадратичного закону дисперсії усе ще помітний і його врахування дає правильну якісну картину зонної структури, але для більш точного кількісного опису слід використовувати у розрахунках неквадратичний закон. У кристалах PbS неквадратичний закон виконується уже при азотних температурах і вище (рис. 1, б, в).

Той факт, що значення рухливості, обчислені теоретично, дещо менші, ніж експериментальні (рис. 1) можна пов'язати з використанням у розрахунках сумарного часу релаксації (9), який не враховує можливості взаємного впливу різних альтернативних механізмів розсіювання. У зв'язку із цим доцільно також розглянути результати розсіювання для кожного конкретного механізму окремо (рис. 2).

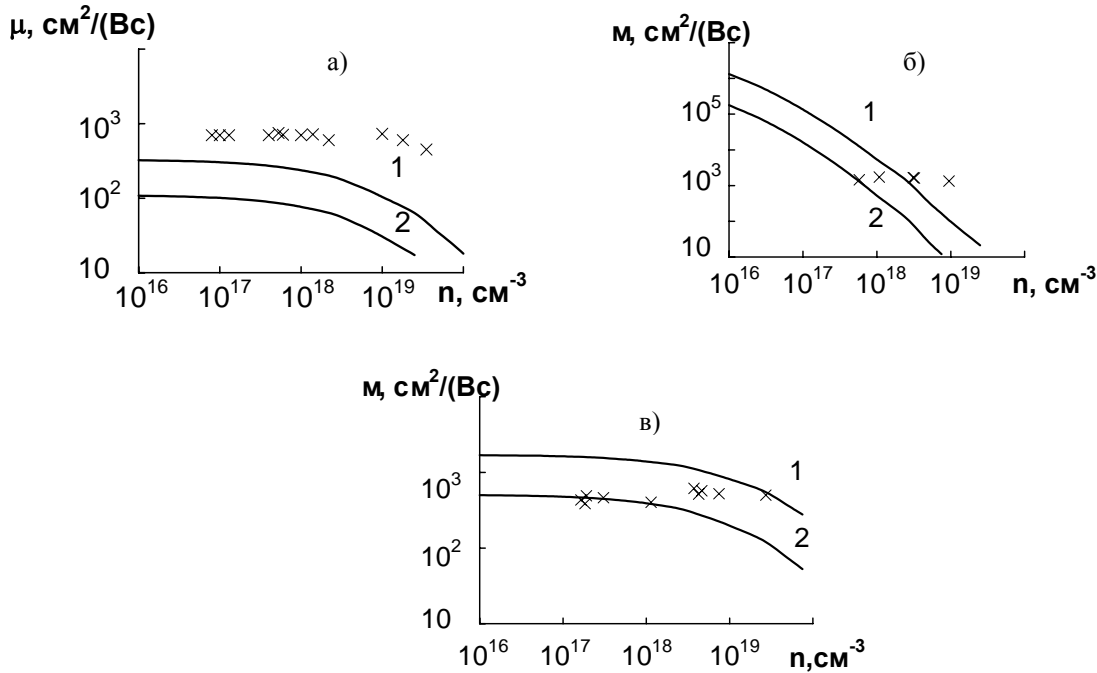


Рис. 1 Залежності рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розраховані з врахуванням сумарного механізму розсіювання носіїв заряду згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв із змінною ефективною масою при температурі 300К; x – експеримент [4].

Аналізуючи внесок окремих механізмів у сумарне розсіювання, слід зазначити, що для всіх трьох сполук при низьких температурах переважають вакансійні механізми, а при високих – граткові (рис. 2), що добре узгоджується з відомими даними багатьох літературних джерел [1,7,12,13].

Детальний аналіз механізмів розсіювання з врахуванням концентраційних і температурних границь застосування квадратичного і неквадратичного законів дисперсії показує, що при 4,2 К у PbSe переважає розсіювання на короткодючому потенціалі вакансій. Починаючи від 77 К в селеніді свинцю у рівній мірі виявляються уже два механізми: крім зазначеного, важливу роль грає розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів. При кімнатних температурах домінують розсіювання на коливаннях ґратки: деформаційних потенціалах акустичних і оптичних фононів (рис. 2,а – криві 2, 3); розсіювання ж на короткодючому потенціалі вакансій у цьому випадку варто враховувати лише в області високих концентрацій ($n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (мал. 2,а – крива 1). На відміну від селеніду

свинцю, у PbTe розсіювання на акустичних фононах домінує при всіх досліджуваних температурах, починаючи від гелієвих. Переважаюча роль розсіювання на короткодючому потенціалі вакансій, який відіграє істотну роль при низьких температурах, із збільшенням температури також переходить у діапазон більш високих концентрацій і при кімнатних температурах цим механізмом не можна нехтувати, починаючи від концентрацій $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 2, б – крива 1). При температурі 77 К в телуриді свинцю помітно істотне розсіювання на оптичних фононах при $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; при 300 К вказаний механізм разом із розсіюванням на акустичних фононах дає домінуючий внесок у сумарне розсіювання. У кристалах PbS ситуація по механізмах розсіювання аналогічна тій, яка спостерігається в телуриді свинцю. Слід лише відмітити, що розсіювання на оптичних фононах при азотних температурах істотне при концентраціях 10^{16} cm^{-3} - 10^{20} cm^{-3} , а розсіювання на короткодючому потенціалі вакансій при $T = 300 \text{ K}$ домінує в більш вузькому концентраційному інтервалі ($n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)

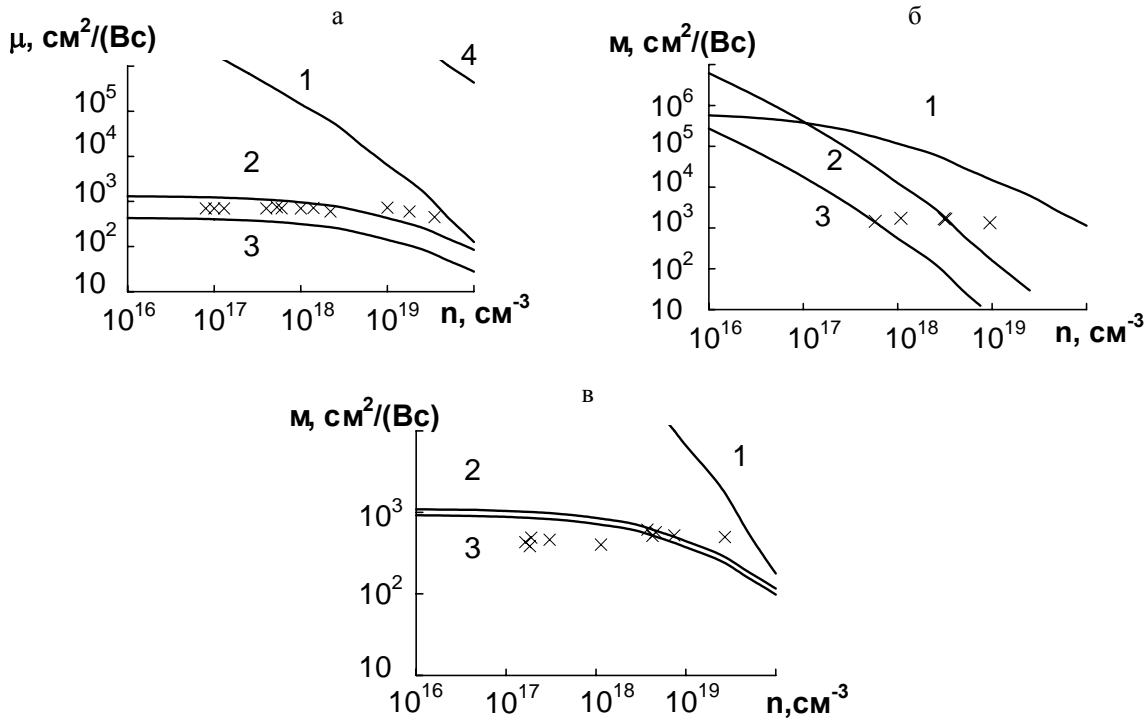


Рис. 2. Теоретичні залежності рухливості електронів від їх концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії із змінною ефективною масою при температурі 300 для n-PbSe (а), n-PbTe (б) и n-PbS (в) для механізмів розсіювання: 1 – на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 – на деформаційному потенціалі акустичних фонових; 3 – на деформаційному потенціалі оптичних фонових; 4 – на кулонівському потенціалі вакансій; х – експеримент [4].

(рис. 2, в – крива 1).

Отримані результати дали можливість узагальнити і провести уточнення концентраційних і температурних границь домінування тих чи інших механізмів розсіювання носіїв заряду і не суперечать відомим на сьогоднішній день результатам [1,4,5,7,12,13].

4. На нашу думку, при інтерпретації отриманих результатів варто звернути увагу на такі особливості.

Той факт, що всі розглянуті халькогеніди свинцю мають між собою подібну картину зонної структури, дозволяє, порівнюючи їхні характеристики, зробити певні висновки. Із зростанням ширини забороненої зони

$$\epsilon_G(\text{PbSe}) < \epsilon_G(\text{PbTe}) < \epsilon_G(\text{PbS})$$

зростає вплив неквадратичного закону дисперсії. Причому, якщо для PbSe ним

можна нехтувати у розглянутому температурному інтервалі, то для монокристалів телуриду свинцю при кімнатних температурах явно переважає неквадратичний закон. Для кристалів PbS, які характеризуються самою великою шириною забороненої зони, вказаний закон виконується уже при 77 К.

Важливим є визначення того концентраційного діапазону, у якому спостерігаються максимальні експериментальні значення рухливості ($n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К). У цій концентраційній області поряд з гратковими механізмами проявляється чітко виражене розсіювання носіїв заряду на короткодіючому потенціалі вакансій (внутрішній частині кулонівського потенціалу, який діє на відстанях порядку сталої ґратки).

[1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS.* Наука, М. (1968).

- [2] Н.Х. Абрикосов Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^V$* . Наука, М. (1975).
- [3] В.П. Зломанов, А.В. Новосёлова. *P-T-x- диаграммы состояний системы металл-халькоген*. Наука, М. (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), pp1029-1036 (1958).
- [5] R. Dalven. Energy-Gap Anomaly in the Semiconductor Sequence PbS, PbSe, and PbTe // *Phys. Rev. B.*, **3**(10), pp. 3359-3365 (1970).
- [6] Б.Я. Мойжес, Ю.И. Равич. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в n-PbTe и некоторых других полуметаллах // *ФТП*, **1**(2), сс. 188-196 (1967).
- [7] Д.М. Заячук. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217-221 (1997).
- [8] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровский. *УФЖ*, **36**(11) сс. 1692-1699 (1991).
- [9] М. Грин. Поверхностные свойства твёрдых тел. Мир, М. (1972).
- [10] Д.М. Фрейк, М.О. Галушак, Л.И. Никируй, В.М. Кланичка, В.М. Шперун. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // *УФЖ*, **46**(4), 499-502 (2001).
- [11] Д.М. Фрейк, Л.И. Никируй, Л.Й. Межиловська, В.М. Кланичка, М.О. Галушак, В.М. Шперун. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe // *УФЖ*, **46**(10), сс. 1083-1086 (2001).
- [12] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. *Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства*. Наук.думка, Киев, (1984).
- [13] Е. Патли. *Сульфид, селенид и теллурид свинца* В кн.: *Материалы используемые в полупроводниковых приборах* (под ред. К. Хогарда). Мир, М. (1968).
- [14] E.O. Kane. Band structure of narrow gap semiconductors // *Lect Notes Phys.*, **133**, сс. 13-21 (1980).
- [15] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Наука, Л. (1970).

D.M. Freik, L.I. Nykyruy, M.A. Ruvinskii, V.M. Shperun, V.V. Nyzhnykevych

About Carriers Dispersion at the n-type Lead Chalkogenides Crystals

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Precarpathian University,
57, Shevchenko St., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine
E-mail: freik@pu.if.ua*

Is explored dominant mechanisms of a dispersion of charge carriers in electronic monocrystals lead chalkogenides at temperature range 4,2-300 K in a concentration interval 10^{16} - 10^{20} cm^{-3} with use of the quadratic and nonquadratic laws of a variance. Is shown, that for n-PbSe the quadratic law of a variance is realised; from magnification of breadth of a forbidden region ($\varepsilon_G(\text{PbSe}) < \varepsilon_G(\text{PbTe}) < \varepsilon_G(\text{PbS})$) the best correspondence with experimental datas yields already nonquadratic law of a variance (for n-PbS and n-PbTe).