

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

*Offered model of the quazichemistry reactions of natural nuclear defects formation on tin telluride crystals in the guess of existence two times of charge of Schottky's defects. On the basis of designed model it had find dependences of defects concentration both defects, and holes from temperature and fractional pressure a pair of a tellurium at realized two-temperature annealing.*

1. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Вільні дефекти та електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36. – №11. – С. 1692-1713.
2. Сидоров Ю.Г., Сабинина Н.В. Равновесные концентрации точечных дефектов в твердых растворах  $Pb_xSn_{1-x}Te$  // Ж. физ. химии. – 1985. – Т. 59. – №11. – С. 2723-2727.
3. Волков Б.А., Панкратов О.А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$  // Ж. эксперим. и теор. физики. – 1978. – Т. 75. – Вып. 4. – С.1362-1379.
4. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
5. Зломанов В.П., Гаськов А.М. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы  $A^{IV}B^{VI}$  // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. – Новосибирск, 1984. – С. 116-133.
6. Абрикосов П.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975. – 194 с.
7. Кузнецов Л.М. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1996 –Т. 32. – № 3. – С. 261-272.

**Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич**

## **МЕХАНІЗМИ РОЗСПОВАННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У КРИСТАЛАХ $PbTe$ , $PbSe$ , $PbS$ n-ТИПУ ПРИ 4,2-300K**

*Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в електронних монокристалах халькогенідів свинцю при температурах 4,2–300K в концентраційному інтервалі  $10^{16}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup> з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії зі змінною ефективною масою. Встановлено, що якщо для n-PbSe реалізується квадратичний закон дисперсії, то із збільшенням ширини забороненої зони ( $\epsilon_G(PbSe) < \epsilon_G(PbTe) < \epsilon_G(PbS)$ ) краєю відповідність із експериментальними даними дає неквадратичний закон дисперсії (для n-PbS і n-PbTe).*

1. Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для створення термоелектричних перетворювачів, джерел і приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектру [1-6]. Вони відносяться до нестехіометричних сполук і можуть мати провідність n-

тину при надлишку свинцю і р-типу при надлишку халькогену [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, 5-14], у яких вивчаються особливості енергетичного спектру електронів і кінетичні явища кристалів халькогенідів свинцю. Але існуючі уявлення про зонну структуру і механізми розсіювання носіїв заряду в зазначених напівпровідниках потребують істотного коригування.

В даній роботі на основі порівняння теоретичних розрахунків холлівської рухливості з експериментальними даними уточнюються концентраційні та температурні границі використання наближених моделей зонної структури та переважаючих механізмів розсіювання носіїв заряду в кристалах халькогенідів свинцю п-типу провідності.

2. Розрахунок закону дисперсії проводиться згідно формул [10]

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

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

Вирази (1) і (2) відповідають розрахованим згідно двозонної моделі Кейна неквадратичному та квадратичному законам дисперсії зі змінною ефективною масою відповідно. У цих виразах:  $p$  – матричний елемент оператора імпульсу,  $m^*$  – ефективна маса носіїв,  $\epsilon_G$  – ширина забороненої зони. У виразі (1) є лінійний за  $k$  доданок, який надає закону дисперсії непараболічний характер.

Вирази для часу релаксації, згідно яких проводились розрахунки в цій роботі, для різних механізмів розсіювання мають вигляд [1, 7]:

а) кулонівський потенціал вакансій:

$$\tau_C(x) = \frac{\epsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [\ln(1+\xi) - \xi/(1+\xi)]} \times \frac{(x + \beta x^2)^{1/2}}{(1 + 2\beta x)} \quad (3)$$

де  $\xi = (2kr_0)^2$ ,  $k$  – хвильовий вектор носія,  $r_0$  – радіус екранування потенціалу вакансії.

$N_v = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для  $n < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  та  $N_v = n/2$  для  $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;

б) короткодійний потенціал вакансій:

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0v} (x + \beta x^2)^{-1/2}}{(1 + 2\beta x) [(1-A)^2 - B]}, \quad (5)$$

$$\tau_{0v} = \pi \cdot \hbar^4 / m^* (2m^* k_0 T)^{1/2} U_{vc}^2 N_v, \quad (6)$$

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

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

в) деформаційний потенціал акустичних фононів: час релаксації при розсіюванні на цьому потенціалі обчислюється за формулою (5), в якій слід прийняти індекс  $\nu=a$  та переписати вираз для  $\tau_{0,a}$  (6) наступним чином:

$$\tau_{0,a} = 2\pi\hbar^4 C_1 / E_{oc}^2 (2m^* k_0 T)^3 \quad (7)$$

г) деформаційний потенціал оптичних фононів:

$$\tau_A = \frac{\tau_{0,A} (x + \beta x^2)^{-0.5}}{(1 + 2\beta x)[(1 - A)^2 - B]}, \quad (8)$$

де

$$\tau_{0,D} = 2\hbar^2 a^2 \rho (\hbar\omega_0)^2 / \pi(2m_n k_0 T)^{3/2} E_{oc}^2 \quad (9)$$

В формулах (4)-(9) [1,7]  $\epsilon^0$  – статична діелектрична проникність;  $U_0$  – короткодіючий потенціал вакансії;  $E_{ac}$  – деформаційний потенціал вакансії;  $C_1$  – комбінація констант;  $K=1,5$  – відношення короткодіючих

При одночасному врахуванні кількох механізмів розсіювання

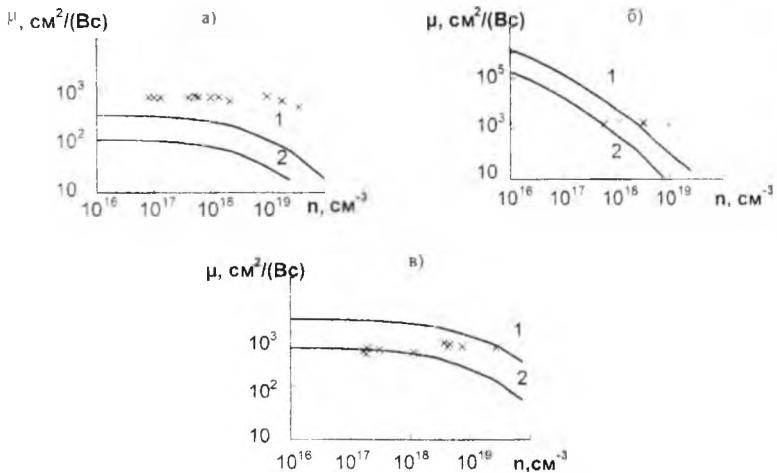


Рис. 1 Залежність рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розраховані з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі 300К; x, o, Δ – експеримент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

сумарний час релаксації обчислювався згідно [14]

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (10)$$

потенціалів вакансій для зони провідності і валентної зони та деформаційних потенціалів для цих зон;  $\rho$  – густина,  $a$  – постійна ґратки,  $\omega$  – частота оптичного фонону.

Аналіз одержаних результатів проводили на порівнянні теоретичних та експериментальних значень холлівської рухливості, яку обчислювали за формулою [10]:

$$\mu_H = \frac{e}{m^*} \tau \frac{I_{1/2,1}^{(0;0,10)}}{I_{1/2,0}^{(0;0,10)}} \quad (12)$$

де  $I_{\nu k}^{(z;\beta)}$  – двопараметричні інтеграли Фермі, які протабульовані в [14].

3. Результати теоретичних розрахунків залежності холлівської рухливості носіїв від концентрації електронів у халькогенідах свинцю п-

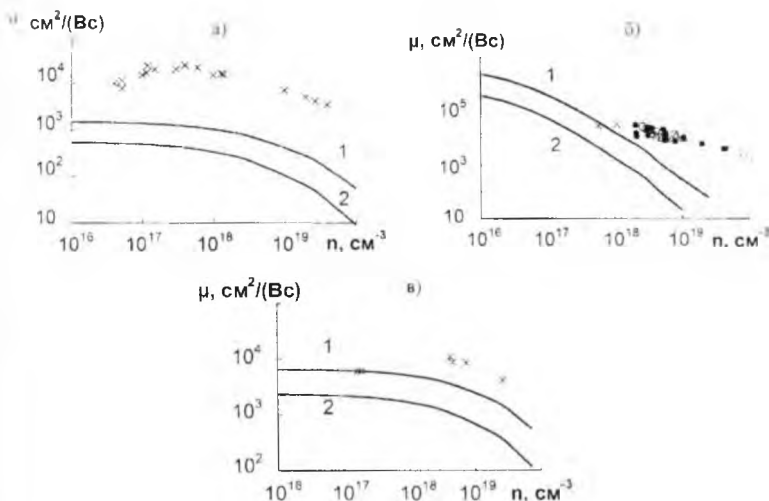


Рис. 2. Залежність рухливості електронів від їх концентрації для  $\text{PbSe}$  (а),  $\text{PbTe}$  (б) та  $\text{PbS}$  (в), розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для 1 квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі  $77\text{ K}$ :  $x$ ,  $\Delta$  – експеримент [4].

типу для сумарного механізму розсіювання при кімнатній температурі зображено на рис. 1 ( $T=300\text{ K}$ ), рис. 2 ( $T=77\text{ K}$ ) та рис. 3 ( $T=4,2\text{ K}$ ). Аналіз

одержаних результатів показує, що для монокристалів n-PbSe у цілому розглядуваному температурному інтервалі краще узгодження з експериментом дає квадратичний закон дисперсії зі змінною ефективною масою (рис. 1а, 2а, 3а - крива 1). Для PbTe цей закон добре виконується при 4,2К та 77К (рис. 1б, 2б - крива 1). При кімнатній температурі вплив квадратичного закону дисперсії все ще помітний і його врахування дає правильну якісну картину зонної структури, але для більш чіткого кількісного опису слід користуватись у розрахунках неквадратичним законом (рис.3б - крива 2). У кристалах PbS неквадратичний закон виконується уже від азотних температур і вище (рис. 2в, 3в - крива 2).

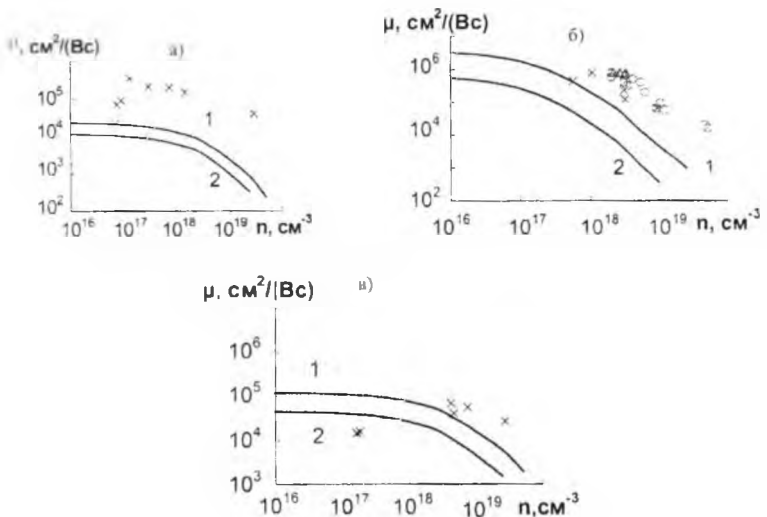
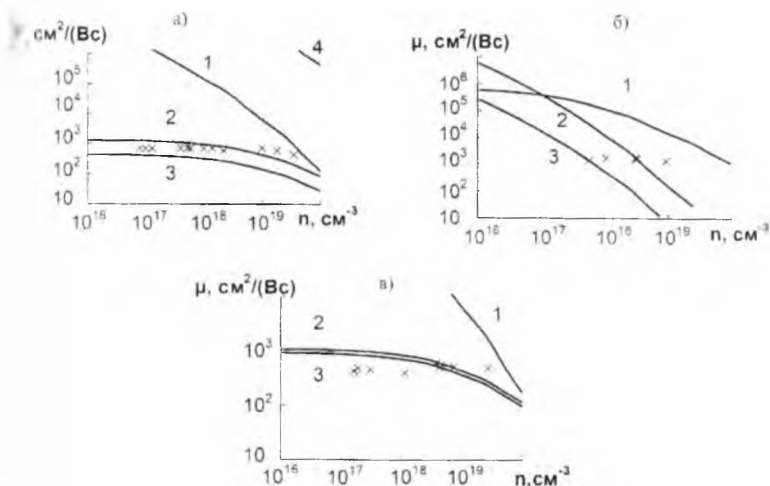


Рис. 3. Залежність рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі 4.2К: x, o,  $\Delta$  – експеримент [4]

Той факт, що значення рухливості, обчислені теоретично, дещо менші за експериментальні дані, можна пояснити використанням у розрахунках сумарного часу релаксації всіх механізмів розсіювання (10). У зв'язку з цим доцільніше розглянути розсіювання на кожному конкретному механізмі окремо (рис. 4-6).



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

Розглядаючи внесок окремих механізмів у загальне розсіювання, слід зазначити, що у всіх трьох сполуках при низьких температурах переважають вакансійні механізми, а при високих – граткові (рис. 4-6), що добре узгоджується з відомими даними багатьох літературних джерел [1, 2, 4-11, 18-22]. Детальний аналіз механізмів розсіювання з врахуванням концентраційних і температурних границь застосування квадратичного та неквадратичного законів дисперсії показує, що при 4,2К в PbSe переважає розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (рис. 6,а - крива 1). Починаючи від 77К у селеніді свинцю поступово проявляються уже два механізми: крім вказаного, важливу роль грає розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів (рис. 5,а - крива 2). При кімнатних температурах домінують розсіювання на коливаннях гратки: деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів (рис. 4,а - криві 1, 3); розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій переважає тут лише в області високих концентрацій ( $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) (рис. 2,а - крива 2). На відміну від селеніду свинцю, у PbTe розсіювання на акустичних фононах домінує при всіх досліджуваних

температурах, починаючи з гелієвих. Розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій, яке відіграє суттєву роль при низьких температурах, із зростанням температури також переходить у діапазон вищих концентрацій і при кімнатних температурах ним не можна нехтувати, починаючи для концентрацій  $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, б - крива 1). Для температури 77К у телуриді свинцю помітне суттєве розсіювання на оптичних фононах при  $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; при 300К воно, поряд з розсіюванням на акустичних фононах, дає переважаючий внесок у сумарне розсіювання. У кристалах PbS ситуація з механізмами розсіювання аналогічна до тієї, яка спостерігається у телуриді свинцю. Потрібно лише вказати, що розсіювання на оптичних фононах при азотних температурах є суттєвим при концентраціях  $10^{16} \text{ см}^{-3} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (рис. 5, в - крива 3), а розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій при  $T=300\text{K}$  домінує у вузкому концентраційному інтервалі ( $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , рис. 4, в - крива 1). Одержані результати дали змогу узагальнити ті

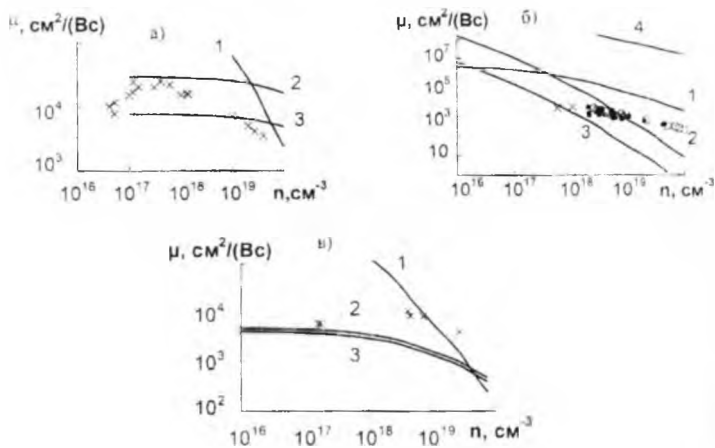


Рис. 5. Теоретичні залежності рухливості електронів від концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії зі змінною ефективною масою при температурі 77К для n-PbSe (а), PbTe (б) та n-PbS (в) для механізмів розсіювання 1 – короткодіючому потенціалі вакансій; 2 – на деформаційно-потенціалі акустичних фононів; 3 – на деформаційно-потенціалі оптичних фононів; 4 – на кулонівському потенціалі вакансій; x – експеримент [4].

провести уточнення концентраційних та температурних грани

домінування тих чи інших механізмів розсіювання носіїв заряду і не суперечать відомим сьогодні результатам [1, 2, 4, 5, 7-11].

4. На нашу думку, при інтерпретації одержаних результатів слід звернути увагу на такі особливості.

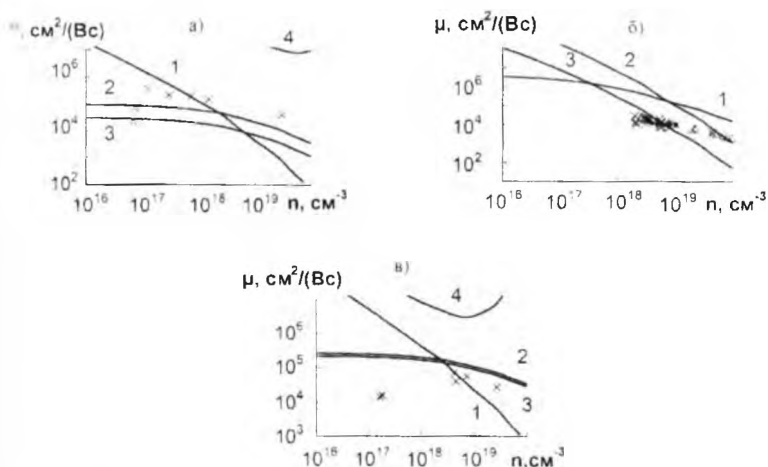


Рис. 6. Теоретичні залежності рухливості електронів від їх концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії зі змінною ефективною масою при температурі 4,2К для  $n\text{-PbSe}$  (а),  $n\text{-PbTe}$  (б) та  $n\text{-PbS}$  (в) для механізмів розсіювання 1 - на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 - на деформаційному потенціалі акустичних фононів; 3 - на деформаційному потенціалі оптичних фононів; 4 - на кулонівському потенціалі вакансій; x, o,  $\Delta$  - експеримент [4].

Те, що халькогеніди свинцю мають подібну зонну структуру, дає право, порівнюючи їхні характеристики, робити певні узагальнення. Із зростанням ширини забороненої зони  $E_G(\text{PbSe}) < E_G(\text{PbTe}) < E_G(\text{PbS})$  зростає вплив неквадратичного закону дисперсії. Причому, якщо для  $\text{PbSe}$  ним можна нехтувати у цілому розглядуваному температурному інтервалі, то для монокристалів телуриду свинцю при кімнатних температурах явно переважає неквадратичний закон. Для  $\text{PbS}$ , у якого ширина забороненої зони найбільша, неквадратичний закон виконується



уже при 77К. Реалізацію неквадратичного закону в області високих температур можна пояснити тим, що із зростанням температури зона легких дірок, яка визначає ширину забороненої зони при низьких температурах, віддаляється від валентної зони, і тим самим зростає вплив зони важких дірок.

Важливим є аналіз того концентраційного діапазону, у якому одержуються максимальні експериментальні значення рухливості ( $n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300К). В цій концентраційній області поруч із гратковими механізмами проявляється чітко виражене розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (внутрішній частині кулонівського потенціалу, що діє на відстанях порядку сталої гратки). Реалізацію останнього механізму можна пояснити тим, що із збільшенням концентрації ефективний переріз взаємодії електронів провідності зменшується, а взаємодія електронів провідності із оптичними та акустичними фононами вимагає більшого радіусу взаємодії.

Згідно чисельних досліджень важливу роль у халькогенідах свинцю відіграють непружні механізми розсіювання [17,20-22], 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-Еттинггаузена через нерозподіл енергії між потоками "гарячих" та "холодних" носіїв [1,21]. Тому в даній роботі розглядали розсіювання носіїв заряду на оптичних фононах. У вираз для поляризаційного потенціалу оптичних фононів входить високочастотна діелектрична проникність  $\epsilon_z$ , обумовлена поляризацією електронних оболонок, яка значно менша за статичну діелектричну проникність. Це збільшує ефективний переріз розсіювання для цього механізму 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 ( $n \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

*Is explored dominant mechanisms of a dispersion of charge carriers in chalcogenides of lead electronic monocrystals at the temperature range 4.2K - 300K in a concentration interval  $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  with usage both quadratic and nonquadratic laws of a variance with replaceable effective mass. Is received, as to n-PbSe is realized the quadratic laws of a variance, but from magnification of breadth of a forbidden region of energy band  $(E_v(\text{PbSe}) < E_G(\text{PbTe}) < E_G(\text{PbS}))$  the best correspondence with experimental datas yields nonquadratic law of a variance (for n-PbS, and n-PbTe crystals).*

Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов П.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS. - М.: Наука, 1968. - 384 с

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ . – М.: Наука, 1975. – 194 с.
2. Зюманов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х- диаграммы состояний системы метал-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
3. Allgaier R.S., Scanlon W.W. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2K. Phys. Rev. 1958 – **111**, – №4 – P. 1029-1037.
4. Dalven R. Energy-Gap Anomaly in the Semiconductor Sequence PbS, PbSe, and PbTe. Phys. Rev. 1970 – **3**, – №10. – P.3359-3367.
5. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пин М.В., Мареїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ . Івано-Франківськ: Пай 1999. – 164 с. – 472 с.
6. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Вільні дефекти та електронні процеси в  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ . УФЖ –1991 – **36**, – №11. – С.1692-1713.
7. Грин М. Поверхностные свойства твердых тел. – М.: Мир, 1972.
8. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца. ФТП. –1997. – **31**, – №2. – С.217-220.
9. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М., Собкович Р.І., Довгий О.Я. Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77К. Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – **1**, – №2. – С.245-249.
10. Галадешко Н.П., Орлей П.П., Шендеровський В.А. Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства. – Киев: Наук.думка, 1984. – 256 с.
11. Kane E.O. The k-p method. Semiconductors and semimetals. –1970. New York Acad.Press. **1**. – P. 75-100.
12. Kane E.O. Band structure of narrow-gap semiconducors. // Lect Notes Phys. – 1980. **133**. P.13-31.
13. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1976. – 112 с.
14. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Салій Я.П., Межиловська Л.І., Довгий О.Я. Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4,2К. Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – **1**, – №1. – С.95-100.
15. Остафійчук Б.К., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М. Про механізми розсіювання носіїв струму в кристалах n-PbS. Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – **2**, – №1. – С.121-124.
16. Нилли Е. Сульфид, селенид и теллурид свинца. В кн.: Материалы используемые в полупроводниковых приборах (под ред. К.Хогарда). М.: Мир, 1968. – С. 271-305.
17. Цидилковський І.М. Електрони і дірки в полупровідниках. – М.: Наука, 1972. – 585с.
18. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. – М.: Наука, 1978. – 525 с.
19. Давыдов Б.Н., Шмушкевич И.М. ЖЭТФ. – 1940. – **10** – С.1043.
20. Куревич В.Л., Фирсов Ю.А. Зонная структура n-PbTe. ЖЭТФ. – 1961. – **40** – С.199.
21. Мойжес Б.Я., Равич Ю.И. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в n-PbTe и некоторых других полуметаллах. ФТП. – 1967. – **1**, – №2. – С. 188-195.