

УДК 535.37

Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77К

Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, В.М. Кланічка, В.М.Шперун, Р.І.Собкович,
О.Я.Довгий

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

Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в кристалах n-PbSe при температурах 77К в концентраційному інтервалі 10^{16} - 10^{20} см⁻³ з використанням параболічного та непараболічного законів дисперсії.

Ключові слова: PbSe, рухливість Холла, час релаксації, механізми розсіювання.

Стаття постуила до редакції 17.05.2000; прийнята до друку 13.06.2000.

1. Селенід свинцю – перспективний матеріал для створення термоелектричних перетворювачів, джерел та приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектру [1-5]. 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 300К [4]. 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 [1,5-12], в яких вивчаються особливості енергетичного спектру 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 границі використання наближених моделей зонної

структури та переважаючих механізмів розсіювання носіїв заряду в електронному PbSe при 77К.

2. В селеніді свинцю для одержання чіткої зонної структури необхідно розглядати взаємодію шести зон [11]. Це вимагає розв'язання секулярного рівняння шостого степеня, що є складною задачею, тому використовують певні наближення та уточнення. Згідно моделі Кейна [9,10,13,14], для одержання закону дисперсії $\epsilon = \epsilon(k)$, розглядається не весь енергетичний спектр, а лише положення та симетрія екстремальних точок. Оскільки, ширина забороненої зони ϵ_G в PbSe значно менша різниці енергій між іншими точками зони Бріллюена, то обмежуються 2-зонним наближенням, яке враховує взаємодію нижньої зони провідності та верхньої валентної зони.

Розв'язавши рівняння Шредінгера з використанням теорії збурень та секулярне рівняння 2-ого степеня [11], одержимо закон дисперсії для вказаної моделі

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

При розрахунках приймали елемент міжзонної взаємодії рівним $p^2 = \frac{3\hbar^2 \epsilon_G}{4m^*}$, ширину забороненої зони $\epsilon_G = 0.217\text{eV}$ (для температури $T=77\text{K}$) [1], m^* – ефективна маса носіїв, яка залежить від концентрації. На відміну від стандартної енергетичної зони, в якій

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2)$$

у виразі (1) є лінійний по k доданок, який надає закону дисперсії непараболічний характер. В формулі (2) m_0 – маса носіїв

заряду.

Добре співпадання з експериментом у ряді випадків дає параболічний закон дисперсії Кейна

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (3)$$

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

– кулонівський потенціал вакансій

$$\tau_c(x) = \frac{\epsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2} (x + \beta x^2)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [Ln(1 + \xi) - \xi/(1 + \xi)](1 + 2\beta x)}, \quad (4)$$

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

де

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

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

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

– деформаційний потенціал акустичних фононів. Час релаксації при розсіюванні на

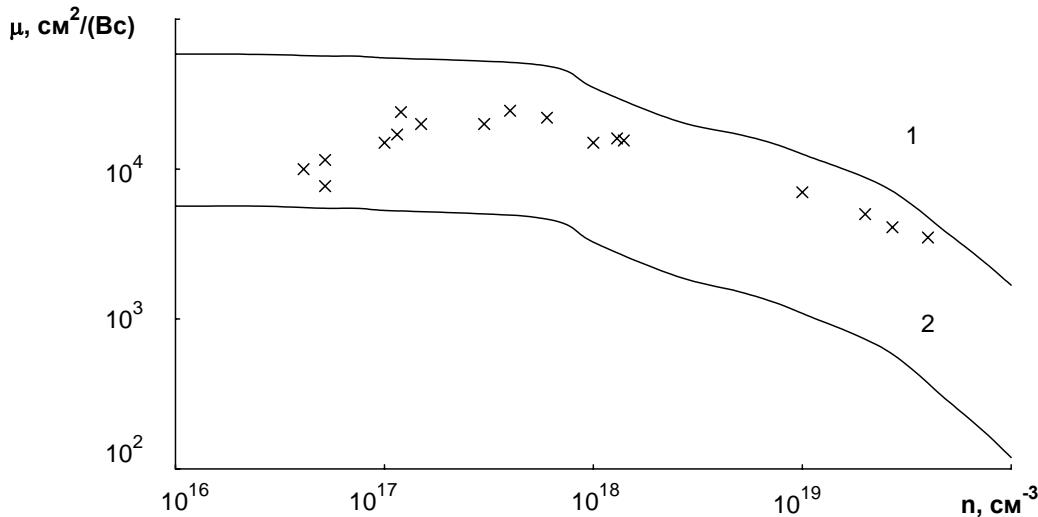


Рис.1. Залежність холлівської рухливості від концентрації носіїв заряду для n-PbSe при 77K з врахуванням 1 – параболічного та 2 – непараболічного законів дисперсії Кейна

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

цьому потенціалі обчислюється за формулою (5), в якій слід прийняти індекс

$v=a$ та переписати вираз для $\tau_{0,a}$ (6) слідує чиним

$$\tau_{0,a} = 2\pi\hbar^4 C_1 / E_{oc}^2 (2m^*k_0T)^{3/2}. \quad (7)$$

В селеніді свинцю, на відміну від інших халькогенідів свинцю, суттєвий внесок у загальний механізм розсіювання дає розсіювання носіїв заряду на оптичних фононах [1]. Детально розсіювання на оптичних фононах розглядається в роботах [8, 11-18].

Дисперсія частоти оптичних фононів дисить слабка, тому можна вважати, що $\omega_q = \omega_0$, де ω_0 – гранична частота оптичних фононів. Енергія фонона, який поглинається або випускається електроном дорівнює

$$\varepsilon_{k'} = \varepsilon_k \pm \hbar\omega_0,$$

тому розсіювання на оптичних фононах носить непружний характер, що не дозволяє використовувати звичайний формалізм часу релаксації. Лише при високих температурах, де $k_0T \gg \hbar\omega_0$ можна з певною точністю обмежитись пружним розсіюванням.

Для низьких температур електрон-фононна взаємодія є непружною. Однак, Давидов та Шмушкевич [16] запропонували ввести час релаксації і в цьому випадку, виходячи із наступних міркувань. Більшість електронів провідності при низьких температурах, коли $\hbar\omega_0 \gg k_0T$, можуть лише поглинати оптичні фонони, оскільки їхня енергія $\varepsilon < \hbar\omega_0$. Потім вони переходять в область $\hbar\omega_0 \leq \varepsilon < 2\hbar\omega_0$. В цій області імовірність взаємодії електронів з оптичними фононами, яка супроводжується випусканням фонона, значно більша, ніж з їх поглинанням [17]. Отже, поглинувши

фонон, електрон одержує велику дозу енергії і майже миттєво випромінює його, в результаті чого енергія електрона майже не змінюється. Це дозволяє наближено розглядати таку взаємодію, як пружну.

Деформаційний потенціал оптичних фононів обчислювали за формулою:

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

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) взято такі константи [1,7]:

статична діелектрична проникність $\varepsilon_0=1275$; короткодіючий потенціал вакансії $U_{vc} = 3 \cdot 10^{-35}$ Дж/м³; деформаційний потенціал вакансії $E_{ac}=15$ еВ; комбінація констант $C_1=7,1 \cdot 10^{10}$ Н/м²; $K=1,5$ – відношення короткодіючих потенціалів вакансій для зони провідності та валентної зони та деформаційних потенціалів для цих зон; $\rho = 8160$ кг/м³.

При одночасному врахуванні кількох механізмів розсіювання сумарний час релаксації обчислювався згідно [11]

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

Аналіз одержаних теоретичних результатів зручно проводити на прикладі величин, які можна виміряти експериментально. Холлівська рухливість μ_H згідно [11] розраховується за формулою

$$\mu_H = e \langle [\tau(\varepsilon) / m_0(\varepsilon)]^2 \rangle / \langle \tau(\varepsilon) m_0(\varepsilon) \rangle, \quad (11)$$

де усереднення слід розглядати, як

$$\langle A(\varepsilon) \rangle = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) A(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$f_0(\varepsilon)$ – функція розподілу Фермі-Дірака.

Проінтегрувавши, одержуємо вираз для холлівської рухливості

$$\mu_H = \frac{e}{m^*} \tau \frac{I_{3/2,1}^{1/2}(0;0,10)}{I_{3/2,0}^{1/2}(0;0,10)}, \quad (12)$$

де $I_{n,k}^m(z; \beta)$ – двопараметричні інтеграли

Фермі, які протабульовані в [11].

3. На рис. 1 показано залежність холлівської рухливості носіїв заряду від концентрації електронів в n-PbSe при 77К з використанням параболічного (1) та непараболічного (2) закону дисперсії Кейна при врахуванні сумарного механізму

розсіювання. На рис. 2 зображено залежність холлівської рухливості носіїв

взаємодії електронів з коливаннями атомів в елементарній комірці (оптичними

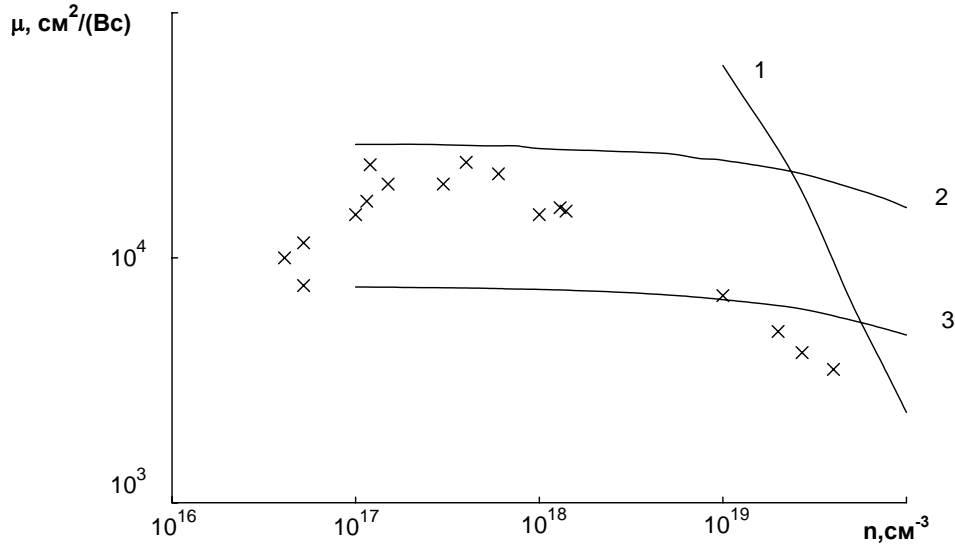


Рис.2. Залежність холлівської рухливості від концентрації для n-PbSe при 77К з використанням параболічного закону дисперсії Кейна при розсіюванні на 1 – короткодіючому потенціалі вакансій, 2 – деформаційному потенціалі акустичних фононів, 3 – деформаційному потенціалі оптичних фононів.

при 77К для параболічного закону дисперсії Кейна по окремим механізмам розсіювання заряду від концентрації електронів в n-PbSe. Згідно рис.1 при 77К у всьому розглядуваному концентраційному інтервалі ($1 \cdot 10^{16}$ - $1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$) добре узгоджується з експериментом параболічний закон дисперсії Кейна. Непараболічний закон дисперсії в певній мірі впливає при низьких (до 10^{17}cm^{-3}) концентраціях.

Дослідження механізмів розсіювання носіїв заряду показує, що при 77К в селеніді свинцю розсіювання на акустичних (2) та оптичних (3) фононах дають рівноцінний вклад в загальний механізм розсіювання, чого не було в кристалах PbTe, де явно переважало розсіювання на акустичних фононах.

Для концентрацій, починаючи з $2 \cdot 10^{-18} \text{cm}^{-3}$, переважає розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (1). Це можна пояснити тим, що із збільшенням концентрації ефективний переріз взаємодії електронів провідності зменшується. Роль

фононами) та коливаннями самої елементарної комірки (акустичними фононами) вимагає більшого радіусу взаємодії. Інший вакансійний механізм – розсіювання на кулонівському потенціалі вакансій – в досліджуваній температурній та концентраційній областях практично зовсім не впливає на отримані результати для рухливості.

Таким чином, проведений аналіз свідчить, що в розглядуваному концентраційному інтервалі слід користуватись параболічним законом дисперсії Кейна. Розсіювання на оптичних та акустичних коливаннях ґратки відіграє важливе значення для досліджуваної температури. Слід звернути особливу увагу на взаємодію електронів провідності з оптичними фононами, яка істотно проявила себе в кристалах PbSe при 77К. Роль вакансійного механізму розсіювання – розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій – переважає в області високих концентрацій.

- [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] 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, (1999).
- [5] Д.М. Заячук, В.А.Шендеровський // *УФЖ*, **36(11)**, сс.1692-1713 (1991)
- [6] М.Грин. *Поверхностные свойства твёрдых тел.* – М.:Мир, (1972).
- [7] Д.М.Заячук, К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31(2)**, сс.217–220(1997).
- [8] Н.П.Гавалешко, П.Н.Горлей, В.А.Шендеровский. *Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства.* – Киев: Наук.думка, (1984).
- [9] E.O.Kane, The k-p method // *Semiconductors and semimetals.*– New York: Acad.Press, **1** pp. 75–100(1970).
- [10] E.O.Kane, Band structure of narrow gap semiconductors // *Lect Notes Phys*, **133**, pp.13-31(1980).
- [11] Б.М.Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках.*–Л.: Наука, (1970).
- [12] 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 4,2К // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1(1)**, сс.95-100 (2000).
- [13] И.М.Цидилковский. *Электроны и дырки в полупроводниках.* – М.: Наука, (1972).
- [14] А.И.Ансельм. *Введение в теорию полупроводников.* – М.: Наука, (1978).
- [15] В.Г.Половинкин, Є.М.Скок, К теории кинетических коэффициентов при неупругом рассеянии на оптических фононах // *ФТП*, **8(6)**, сс.1134-1140 (1974)
- [16] Б.И.Давыдов, И.М.Шмушкевич // *ЖЭТФ*, **10**, сс.1043 (1940).
- [17] В.Л.Гуревич, Ю.А.Фирсов // *ЖЭТФ*, **40**, сс.199 (1961).
- [18] В.Л.Коломов, И.Н.Ясиевич, Функция распределения электронов,разогретых светом, при взаимодействии с оптическими фононами // *ФТП*, **8(6)**, сс.1125-1133 (1974).

Band structure and scattering mechanism in the crystals of n-PbSe at the 77K

D.M.Freik, L.I.Nykyruy, V.M. Klanichka, V.M.Shperun, R.I.Sobckovych,
O.Ya. Dovgij

*Physics and chemistry institute at the Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc,
Shevchenko str., 57*

Is investigated the main mechanisms of carrier scattering in the crystals of n-PbSe at the 77 in the concentration interval 10^{16} - 10^{20} cm^{-3} with parabolic and nonparabolic laws of the dispersions.