

Д.М. Фреїк¹, О.І. Ільків¹, Л.І. Никируй¹, М.М. Цибаньов², Г.Д. Матеїк³
Рухливість носіїв у домішковому сульфіді свинцю PbS <In>

¹Фізико-технічний факультет Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: intelect@pu.if.ua,

²Інститут менеджменту і економіки "Галицька академія",
вул. Вовчинецька, 227, Івано-Франківськ, 76006, Україна, E-mail: nikaz@ttk.if.ua

³Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Досліджено вплив на електрофізичні властивості легування кристалічного PbS домішками In. Визначено концентраційні та температурні межі домінування розсіювання носіїв на йонізованій донорній домішці індію. Аналіз здійснено на основі базових принципів варіаційного підходу у розв'язанні рівняння Больцмана та кейнівського закону дисперсії.

Ключові слова: PbS:In, домішки, рухливість носіїв заряду, варіаційний підхід.

Стаття постуила до редакції 18.04.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Халькогеніди свинцю відносяться до перспективних вузькощілинних напівпровідникових матеріалів, які широко використовуються для створення на їх основі термоелектричних перетворювачів енергії та джерел або приймачів інфрачервоного оптичного випромінювання. Кристали цих сполук отримують із значною кількістю електрично активних власних дефектів, які постачають носіями зону провідності чи валентну зону [1]. При легуванні елементами III групи Періодичної таблиці елементів (In, Tl) у них виникають глибокі домішкові стани, які обумовлені короткодіючим потенціалом. Загальним ефектом є стабілізація хімічного потенціалу на цих рівнях [2,3].

Особливістю легування індієм є створення станів у зоні провідності поблизу її краю, хімічний потенціал стабілізується в цій частині енергетичного спектру, і тому він є донором. Відстань квазілокального рівня In від дна зони провідності у PbTe складає $0,07 \pm 0,01$ eV при $T = 0$ K [2]. Із збільшенням температури він зміщується у сторону зони провідності зі швидкістю $-(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ eV/K. Домішкова зона володіє амфотерними донорно-акцепторними властивостями і дає по 2 електрони на кожен атом In. Однак, за відсутності додаткового легування можна вважати, що кожен донорний атом індію дає один вільний електрон. В інших солях свинцю рівень індію розміщений вище, ніж у PbTe. Так у селеніді свинцю він відповідає значенню 0,3 eV, а для сульфіді свинцю знаходиться ще вище.

Найбільш ефективним методом при вивченні впливу домішок на властивості матеріалу є аналіз транспортних явищ, який здійснено із використанням варіаційної процедури [4-7].

Результати промодельовано для випадку легування різними концентраціями домішки індію.

I. Елементи теорії

Легування напівпровідникового матеріалу суттєво змінює його електрофізичні властивості. Так, обмін електронами між зонними та домішковими станами призводить до розсіювання імпульсу носіїв заряду з енергіями, близькими до енергії домішкового рівня. Це, у свою чергу, спричинює зменшення рухливості носіїв, яке особливо помітне, коли рівень Фермі знаходиться в межах піку густини станів, створюваного домішковими центрами. У цьому випадку доцільним є використання варіаційної процедури, основні принципи якої автори навели у [7]. Для кейнівського закону дисперсії рухливість носіїв у такому випадку можна знайти із виразу:

$$\mu = -\frac{enkT}{L_{00}}, \quad (1)$$

де n – концентрація носіїв струму; L_{00} – матричні елементи оператора розсіювання носіїв, e – заряд носіїв, T – температура, k – постійна Больцмана.

При одночасній дії декількох механізмів розсіювання матричні елементи додаються, як і обернені часи релаксації згідно правилу Маттісена

$$L_{00} = \sum_i L_{00}^i, \quad (2)$$

де i – номерує механізм розсіювання. Для сильного виродження можна переписати

$$L_{00}^i = \frac{nkTm^*(\varepsilon_F)}{\tau_i}, \quad (3)$$

де $m^*(\varepsilon_F)$ – ефективна маса носіїв на рівні Фермі, τ_i – час релаксації i -го пружного механізму розсіювання.

Таку саму форму запису для матричних елементів можна зберегти і для випадку непружних механізмів розсіювання, проте час релаксації виявляється складною функцією температури і концентрації. Тоді вираз для рухливості набуває відомої форми [9-14]

$$\mu = \frac{e\tau(\varepsilon_F, n, T)}{m^*(\varepsilon_F, n, T)}, \quad (4)$$

$$\tau = \left(\sum_i \tau_i^{-1} \right)^{-1} \quad (5)$$

– сумарний час релаксації.

В роботах [4, 6] показано, що для випадку сильного ферміївського виродження, яке для сполук $A^{IV}B^{VI}$ реалізується при достатньо низьких концентраціях носіїв і низьких температурах для рухливості носіїв зручно використовувати вираз

$$\mu = A(\varepsilon_F, n, T) \sum_i (B_i F_i)^{-1}, \quad (6)$$

де

$$A(\varepsilon_F, n, T) = \frac{\chi_0}{e} \frac{\hbar^3 k_F}{k_0 T} [m^*(\varepsilon_F)]^{-2} \quad (7)$$

має розмірність рухливості, а безрозмірні величини B_i і F_i залежать від виду механізму розсіювання носіїв.

Для випадку розсіювання носіїв заряду на йонізованих домішках вирази для розрахунку B_i та F_i мають вигляд:

$$B_i = \frac{2\pi}{\chi_0} \frac{N_i}{k_0 T} \left(\frac{e}{k_F} \right), \quad (8)$$

$$F_i = \ln(\xi_0 + 1) - \xi_0 (\xi_0 + 1)^{-1} - 4L \left[1 + (1 + \xi_0)^{-1} - 2\xi_0^{-1} - 2\xi_0^{-1} \ln(\xi_0 + 1) \right]^+ + \frac{3}{2} L^2 \left[1 - 4\xi_0^{-1} + 6\xi_0^{-2} \ln(\xi_0 + 1) - 2\xi_0^{-1} (\xi_0 + 1)^{-1} \right], \quad (9)$$

$$\xi_0 = (2k_F \lambda_0)^2; \quad L = \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_F}; \quad (10)$$

Окрім розглянутого вище розсіювання носіїв заряду на домішках для правильного кількісного опису електрофізичних властивостей потрібно врахувати й інші механізми розсіювання, які мають

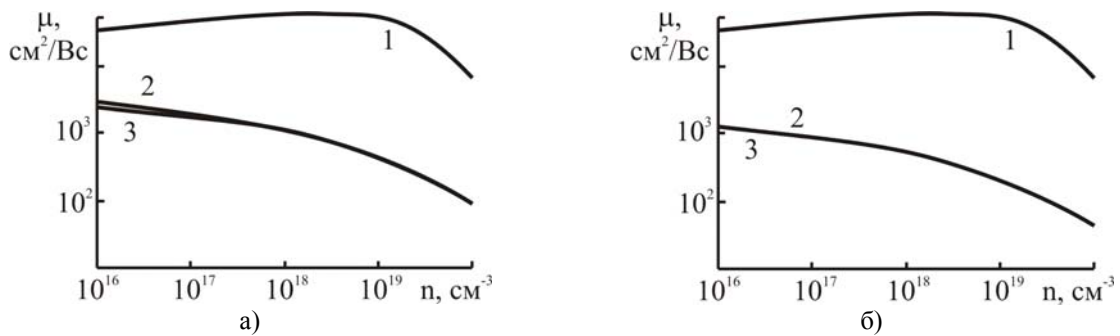


Рис. 1. Концентраційні розрахункові залежності рухливості носіїв заряду легованого PbS домішками In при температурі 4,2 К: 1 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій та коливаннях кристалічної ґратки, 2 – домішкове розсіювання, 3 – загальне розсіювання із врахуванням 1 і 2.

Концентрація домішки $N_i = 0, 01$ н (а) і $N_i = 0, 02$ н (б).

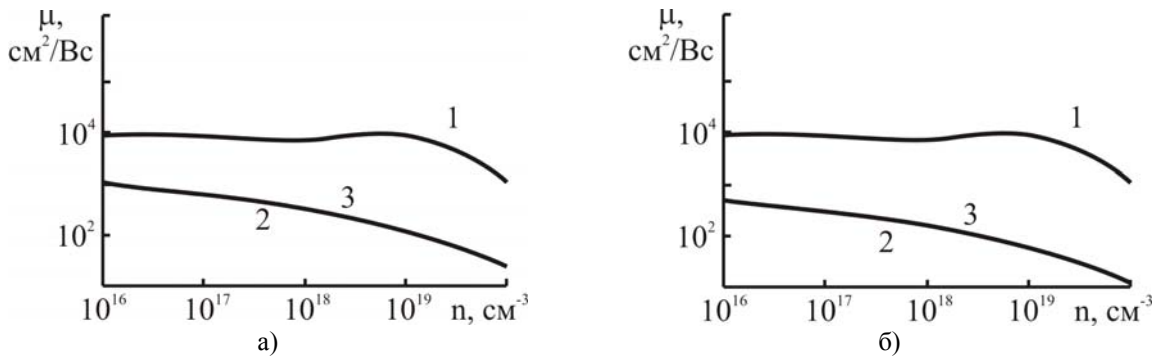


Рис. 2. Концентраційні розрахункові залежності рухливості носіїв заряду легованого PbS домішками In при температурі 77 К: 1 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій та коливаннях кристалічної ґратки, 2 – домішкове розсіювання, 3 – загальне розсіювання із врахуванням 1 і 2.

Концентрація домішки $N_i = 0, 01$ н (а) і $N_i = 0, 02$ н (б).

місце у кристалах PbS<In>: на акустичних і оптичних фонах, на короткодіючому потенціалі вакансій. При цьому коефіцієнти B_i та F_i у (5) матимуть вигляд [4, 5]:

а) розсіювання носіїв на акустичних коливаннях ґратки:

$$B_{ак} = \frac{\chi_0}{\pi\rho} (k_F D / e v_{II}^2)^2, \quad (11)$$

$$F_{ак} \approx 1 - 1,2L + \left[0,36 + \frac{1}{8} \left(\frac{v_{\parallel}}{v_{\perp}} \right)^2 \right] L^2, \quad (12)$$

де ρ – густина; D – константа деформаційного потенціалу; а v_{\parallel} і v_{\perp} – поздовжня і поперечна компоненти швидкості звуку у кристалі;

б) розсіювання носіїв на оптичних фонах:

$$B_{омм} = 2(\chi_0 / \chi_{\infty} - 1); \quad (13)$$

$$F_{омм} = S'_{12} - A(\varepsilon_F), \quad (14)$$

де

$$S'_{1k} = \left(\frac{Z}{2k_F \lambda_{\infty}} \right)^2 \lambda_{\infty}^{k-1} \int_0^{\lambda_{\infty}^{-1}} \frac{(2t)^k e^{Z(t)} dt}{4(1+t)^2 (e^{Z(t)} - 1)^2};$$

$$Z(t) = Z \left[1 - \left(1 - \frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} \right) (1+t^{-1}) \right]. \quad (15)$$

Тут $A(\varepsilon_F) = 2L(1 - \frac{3}{4}L)$; $\lambda_{\infty} = \left(\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} \right)^{1/2} \lambda_0$;

$t = (q\lambda_{\infty})^2$; Z – енергія поздовжнього оптичного фону при відсутності екранування ($T \rightarrow \infty$) в одиницях $k_0 T$. При високих температурах $k_0 T \sim \frac{\hbar\omega}{2}$ розсіювання носіїв на оптичних фонах можна вважати пружним і є можливість ввести час релаксації. Тоді

$$F_{омм} = A - 2L \left(1 - \frac{\lambda}{4} \right) B + L^2 C, \quad (16)$$

де

$$A = 1 - \frac{2}{\xi_{\infty}} \ln(\xi_{\infty} + 1) + (\xi_{\infty} + 1)^{-1}, \quad \xi_{\infty} = (2k_F \lambda_{\infty})^2,$$

$$B = 1 - 4\xi_{\infty}^{-1} + 6\xi_{\infty}^{-2} \ln(\xi_{\infty} + 1) - 2\xi_{\infty}^{-1} (\xi_{\infty} + 1)^{-1},$$

$$C = 1 - 3\xi_{\infty}^{-1} + 9\xi_{\infty}^{-2} - 12\xi_{\infty}^{-3} \ln(\xi_{\infty} + 1) + 3\xi_{\infty}^{-1} (\xi_{\infty} + 1)^{-1}$$

Якщо знехтувати екрануванням, то величини A , B і C у (28) дорівнюватимуть одиниці. Тоді

$$F_{омм} = 1 - 2L + \frac{3}{2}L^2; \quad (17)$$

в) розсіювання на короткодіючій частині потенціалу вакансій:

$$B_{коротк.} = \frac{\chi_0 N_D (3\pi^2 n)^{2/3} (U_c^{(i)})^2}{e^2 \pi k_0 T}, \quad (18)$$

де $N_D = N_v$ – концентрація вакансій; $U_c^{(i)}$ – розсіюючий потенціал. Вираз для $F_{коротк.}$ співпадає із аналогічним для випадку розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі акустичних фонів.

II. Результати розрахунків та їх аналіз

На рис. 1-3 наведено концентраційні розрахункові залежності рухливості носіїв заряду легованих кристалів сульфідів свинцю домішками In при температурах 4,2 К (рис. 1), 77 К (рис. 2) та 300 К (рис. 3). Врахування розсіювання на потенціалах вакансій та коливаннях кристалічної ґратки при цьому закладено у їхню сумарну криву 1, отриману із використанням правила Маттісена (2) або (5).

Проведені у роботі дослідження в цілому добре узгоджуються із загальновідомими результатами у фізиці напівпровідників.

Показано, що для кристалічного PbS<In> легування істотно впливає на рухливість, а отже і визначає всі електрофізичні параметри в області низьких температур. Із зростанням температури домішки йонізуються, зростає внесок власних носіїв заряду і вже в області кімнатних температур вплив домішок різко зменшується, особливо в області низьких концентрацій носіїв (крива 3 на рис. 1-3, а,

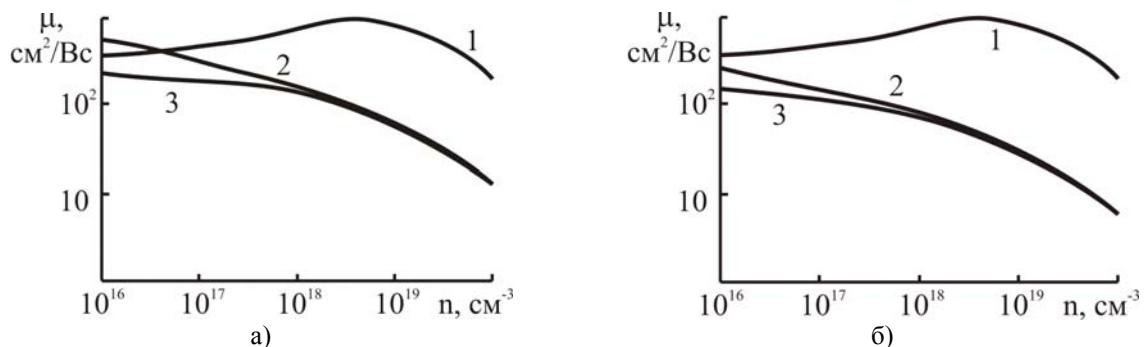


Рис. 3. Концентраційні розрахункові залежності рухливості носіїв заряду легованого PbS домішками In при температурі 300 К: 1 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій та коливаннях кристалічної ґратки, 2 – домішкове розсіювання, 3 – загальне розсіювання із врахуванням 1 і 2.

Концентрація домішки $N_i = 0, 01 n$ (а) і $N_i = 0, 02 n$ (б).

б).

Домішка In суттєво зменшує числові значення рухливості у порівнянні із нелегованими кристалами, що пояснюється глибиною залягання рівня відповідної домішки [1-4], а отже, й відповідного рівня Фермі легovanого матеріалу, значення якого є визначальним при розрахунку рухливості носіїв заряду варіаційним принципом.

При збільшенні концентрації домішки зростає і внесок домішкового розсіювання у сумарне.

Якщо при низьких температурах це слабо проявляється (домішка ще повністю не йонізована), то при 300 К такий ефект чітко проявляється (поведінка кривої 3 на рис. 3, а і б) навіть при концентраціях, нижчих за 10^{17} см^{-3} .

Висновки

Викладено базові елементи теоретичного розрахунку рухливості носіїв заряду варіаційним методом.

Для концентраційних $(10^{16}-10^{20}) \text{ см}^{-3}$ і

температурних (4,2-300) К інтервалів розраховано внесок розсіювання носіїв заряду на домішці індію.

Отримано, що із зростанням температури від 4,2 К до 300 К, особливо для області значних концентрацій носіїв заряду (від 10^{18} см^{-3} і вищих), розсіювання на іонізованих домішках є домінуючим.

Вказано на домінуючий внесок домішкового розсіювання для кристалічного $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$ при збільшенні концентрації домішки.

Робота частково фінансується МОН України (реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (проект № 14.1/028).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, акад. АНВШ України, д.х.н., професор;
Ільків О.І. – науковий співробітник;
Никируй Л.І. – к.ф.-м.н., доцент;
Цибаньов М.М. – к.ф.-м.н., начальник інформаційного центру;
Матеїк Г.Д. – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] Д.В. Шамшур, С.А. Немов, Р.В. Парфентев, М.С. Конончук, В.И. Нижанковский. Низкотемпературная проводимость и эффект Холла в полупроводниковых твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{z-1})_{0,84}\text{In}_{0,16}\text{Te}$ // *ФТТ*, **50**(11), сс. 1948-1952 (2008).
- [2] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Резонансное рассеяние носителей тока в полупроводниках типа AIVBVI (обзор) // *ФТП*, **26**(2), сс. 201-222 (1992).
- [3] Г.Т. Алексеева, А.Н. Вейс, Е.А. Гуриева, Т.Б. Жукова, Л.В. Прокофьева. Примесные состояния индия в PbS // *ФТП*, **24**(12), сс. 2155-2159 (1990).
- [4] П.Н. Горлей, П.Н. Шендеровский. *Вариационный метод в кинетической теории*. Наукова думка, К. 296 с. (1992).
- [5] П.М. Томчук, И.И. Пинчук. Вариационный метод в теории кинетических коэффициентов: *Препр. / АН УССР, Ин-т физики*; **19**, К., 40 с. (1974).
- [6] П.Н. Горлей, П.Н. Шендеровский. Явления переноса в узкощелевых полупроводниках PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, PbSe : *Препр. / АН УССР, Ин-т физики*; **10**, К., 39 с. (1979).
- [7] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.І. Ільків, О.М. Возняк. Метод часу релаксації та варіаційний підхід у аналізі явищ переносу у напівпровідниках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *ФХТТ*, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
- [8] Л.І. Никируй. Механізми розсіювання носіїв струму та оптимізація термоелектричних властивостей кристалів PbTe , PbSe , PbS n-типу провідності. Автореферат дис. канд.фіз.-мат.н. Луцьк, 18 с. (2004).
- [9] W. Zawadsky, W. Szymanska. Elastic Electron Scattering in InSb-type semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **45**, 415-432 (1971).
- [10] Д.М. Заячук. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217-220 (1997).
- [11] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe , PbTe , PbS* . Наука, М. 384 с. (1968).
- [12] П.Н. Шендеровский, П.Н. Горлей, И.И. Тарасюк, Ф.Ф. Сизов. Кинетические явления в узкощелевых полупроводниках: *Препр. / АН УССР, Ин-т физики*; **10**, К., 45 с. (1982).
- [13] W. Zawadsky. Electron transport phenomena in small-gap semiconductors // *Advances in Physics*, **23**(3), pp. 435-522 (1974).
- [14] W. Szymanska. Zjawiska transportu elektronowego w chalcogenidkach ołowiu // *Postery Fiziki*, **26**(1), pp. 5-16 (1975).

D.M. Freik¹, O.I. Ilkiv¹, L.I. Nykyruy¹, M.M. Tsybanjov², G.D. Mateik³

Carrier Mobility in Doped Lead Sulphide PbS<In>

¹*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,*

57, Shevcjenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: intelect@pu.if.ua

²*Institute of management and economy the "Galitsca academy"*

227, Vovchinetsca Str., Ivano-Frankivsk, 76006, Ukraine, E-mail: nikaz@ttk.if.ua

³*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,*

15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The influence of doping of the Indium on electrical-physical properties of the PbS crystals are investigated. There are definition of concentration and temperature ranges of the dominant of scattering mechanism of the ionizing Indium donor. The analyses will be provide on the base of variation position to the Boltsman equation and Cane's band structure.