ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 215-220

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 215-220

УДК 621.315.592

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич[1]

Розсіювання електронів на коливаннях гратки у кристалах халькогенідів свинцю

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника.
76025 м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, E-mail: freik@pu.if.ua
[1]Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проведено теоретичний аналіз механізмів розсіювання носіїв струму на теплових коливаннях кристалічної гратки. Виконано розрахунок рухливості носіїв струму у широкому температурному (4,2-300 К) та концентраційному (10^{16} - 10^{20} см$^{-3}$) діапазонах з врахуванням взаємодії електронів провідності з деформаційними потенціалами акустичних і оптичних фононів та з поляризаційним потенціалом оптичних фононів. Показано, що узгодження теоретичних та експериментальних результатів має місце при комплексному врахуванні розсіювання носіїв як на фононах, так і на іонізованих вакансіях. Для кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності в області низьких концентрацій переважає розсіювання на оптичних полярних фононах (при 77 та 300 К), в області високих концентрацій при температурі 300 К – на деформаційному потенціалі оптичних фононів.

Ключові слова: оптичні та акустичні фонони, халькогеніди свинцю, розсіювання.

Стаття поступила до редакції 19.03.2002; прийнята до друку 3.06.2002

I. Вступ

Переважаючі механізми розсіювання у напівпровідниках, як правило, визначають із залежностей часу релаксації від енергії, концентрації носіїв струму чи температури [1,2]. При одночасній реалізації різних механізмів розсіювання сумарний час релаксації визначається правилом Маттісена [3]

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}, \qquad (1)$$

де τ_i час релаксації для i-ого механізму розсіювання.

Механізми розсіювання носіїв струму у халькогенідах свинцю неодноразово вивчалися різними авторами [1,2,4-19]. Але не дивлячись на це, на даний час немає єдиної думки щодо концентраційних і температурних границь домінування окремих видів розсіювання.

У роботі проведено теоретичний аналіз механізмів електрон-фононної взаємодії носіїв струму у кристалах PbTe, PbSe та PbS n-типу провідності на основі отриманих значень рухливості носіїв, яка виражається через час релаксації [3]

$$\mu_H = \frac{e}{m^*}\tau. \qquad (2)$$

II. Теоретичні представлення електрон-фононного розсіювання

2.1. Час релаксації при розсіюванні на акустичних фононах. Час релаксації для електронів, що розсіюються на деформаційному потенціалі акустичних фононів з використання кейнівського закону дисперсії, визначається співвідношенням [4]

$$\tau_a(x) = \frac{\tau_{0,v}(x+\beta x^2)^{-1/2}}{(1+2\beta x)\left[(1-A)^2 - B\right]}, \qquad (3)$$

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

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

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

Тут E_{ac} – деформаційний потенціал зони провідності, C_l – комбінація пружних констант, $K=1,5$ – відношення деформаційних потенціалів акустичних фононів для зони провідності і валентної зони, m^* – ефективна маса носіїв, T – температура, k_0 – постійна Больцмана, $x = \varepsilon_0 / k_0 T$ – приведена енергія, $\beta = \varepsilon / \varepsilon_G$ – параметр непараболічності, ε_G – ширина забороненої зони, ε – енергія носіїв (згідно закону дисперсії).

2.2. Розсіювання носіїв на полярних оптичних фононах. У випадку простої ізотропної параболічної моделі час релаксації для полярних повздовжніх оптичних фононів має вигляд [5]

$$\tau_{opt}^{-1} \sim \frac{1}{vk^2}\int_0^{2k} q\,dq, \qquad (4)$$

де v – швидкість носіїв. Якщо інтеграл враховує всі фонони з хвильовим вектором q, то

$$\tau_{opt}^{-1} = \frac{2k_0 T e^2(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})}{\hbar^2 v}, \qquad (5)$$

де ε_∞ та ε_0 – високочастотна та статична діелектричні постійні, відповідно. Різниця $\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}$ зумовлена полярністю кристалу і визначає довгохвильову частину потенціалу полярної вітки коливань гратки.

Значна відмінність між значеннями ε_0 та ε_∞ спричинює необхідність врахування екрануючих ефектів.

Врахування екрануючих ефектів здійснюється за допомогою фактора [5]

$$1 - \delta_\infty \ln(1 + \delta_\infty^{-1}) \tag{6}$$

з $\delta_\infty = (2kr_\infty)^{-2}$.

Врахування непараболічності у двозонній моделі дає наступний вираз для радіуса екранування r_∞

$$r_\infty^{-2} = \frac{2^{5/2} e^2 m_d^{*3/2}}{\pi \hbar^3 \varepsilon_\infty} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)\left(\varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_G}\right)^{1/2}\left(1 + 2\frac{\varepsilon}{\varepsilon_G}\right) d\varepsilon . \tag{7}$$

У випадках, які стосуються значень $kr_\infty \approx 1$, екрануючі ефекти ведуть до зменшення відповідних значень часу релаксації вказаним фактором вдвічі. Крім того, енергетична залежність часу релаксації також змінюється через енергетичну залежність δ_∞.

Комбінуючи екрануючі ефекти та непараболічність, автори [2,5] отримали залежність часу релаксації для випадку полярного розсіювання

$$\tau_{opt}^{-1} = \frac{2^{1/2} e^2 k_0 T m_{d1}^{*1/2}}{\hbar^2 \varepsilon^{1/2}} \left(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}\right) \frac{1 + (2\varepsilon/\varepsilon_G)}{\left[1 + (\varepsilon/\varepsilon_G)\right]^{1/2}} \times$$
$$\times \left\{ \left[1 - \delta_\infty \ln(1 + \delta_\infty^{-1})\right] - \frac{2\varepsilon(\varepsilon_G + \varepsilon)}{(\varepsilon_G + \varepsilon)^2} \left[1 - 2\delta_\infty + 2\delta_\infty^2 \ln(1 + \delta_\infty^2)\right] \right\}. \tag{8}$$

2.3. Розсіювання на оптичних полярних фононах при температурі Дебая. При температурах, порядку дебаївських, звичайним часом релаксації користуватися не можна. Однак, врахування непараболічності та використання квазі-пружнього наближення дає наступний вираз для рухливості [2]

$$\mu = \frac{k_F \hbar^3 \left(e^z - 1\right)^2}{2ek_0 T m_0^{*2} \left(1 + \frac{2\varepsilon_F}{\varepsilon_G}\right)\left(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}\right) e^z z^2 d_{00}} . \tag{9}$$

Тут використано такі позначення:

$$d_{00} = S_1 - \frac{2\varepsilon_F\left(\varepsilon_G + \varepsilon_F\right)}{\left(\varepsilon_G + 2\varepsilon_F\right)^2} S_2 ,$$

$$S_1 = \frac{\left(e^z - 1\right)^2}{e^z \left(2k_F r_e\right)^2} \int_0^{(2k_F r_e)^2} \frac{\exp\left[z\left(\frac{t}{t+1}\right)^{1/2}\right]\left(\frac{t}{t+1}\right)^2 dt}{\left\{\exp\left[z\left(\frac{t}{t+1}\right)^{1/2}\right] - 1\right\}^2} .$$

S_2 утворюється з S_1 множенням підінтегрального виразу на $\frac{2t}{\left(2k_F r_e\right)^2}$, ε_F – енергія носіїв на рівні Фермі. Змінна інтегрування t виникає через заміну підінтегрального виразу для q на $t = \left(qr_e\right)^2$.

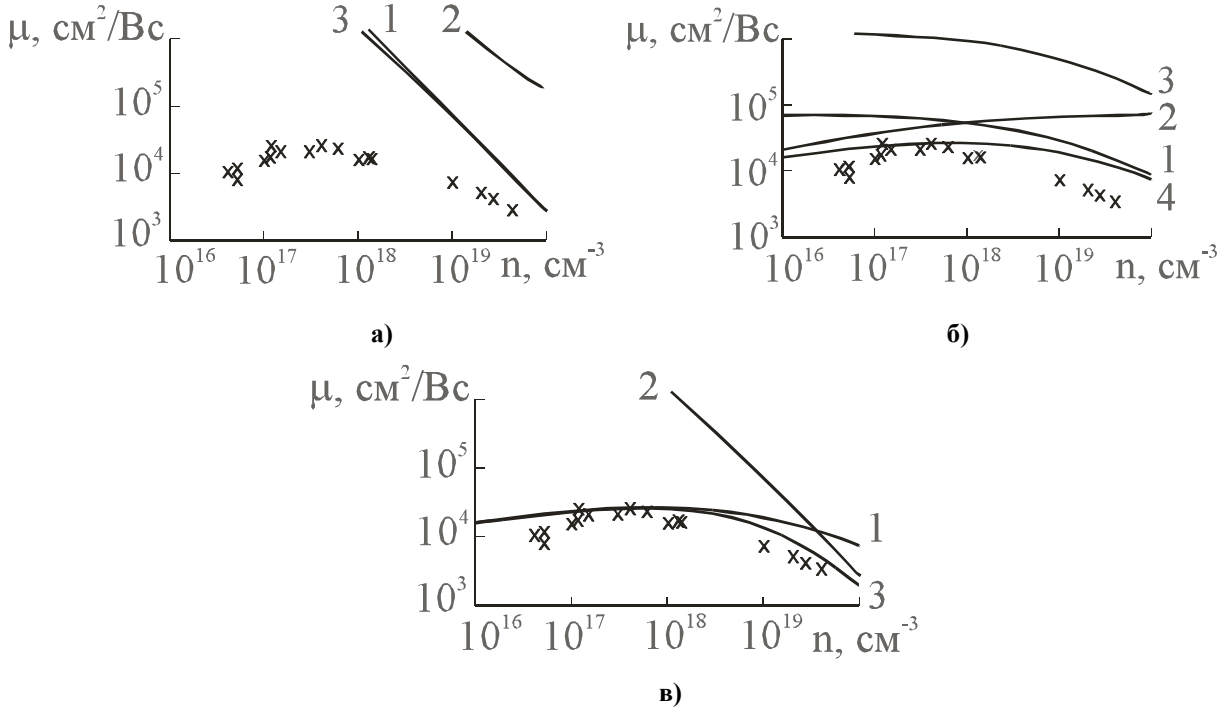

Рис. 1. Залежність рухливості носіїв струму від концентрації для кристалу PbSe n-типу провідності при температурі 77 К:
а – з врахуванням розсіювання носіїв на: 1 – короткодіючому потенціалі вакансій, 2 – кулонівському потенціалі вакансій, 3 – сумарне розсіювання по 1-2;
б – з врахуванням розсіювання вільних носіїв на фононах: крива 1 – на деформаційному потенціалі акустичних фононів, крива 2 – на поляризаційному потенціалі оптичних фононів, крива 3 – на деформаційному потенціалі оптичних фононів, крива 4 – сумарне розсіювання по 1-3;
в – для сумарних механізмів розсіювання: крива 1 – врахування сумарного розсіювання через електрон-фононну взаємодію, крива 2 – врахування сумарного розсіювання носіїв на потенціалах вакансій, крива 3 – одночасне врахування всіх видів розсіювання (по кривих 1-2).
Експериментальні значення згідно [20,21].

$k_F = \left(\frac{3\pi^2 n}{N}\right)^{1/3}$ – хвильовий вектор на рівні Фермі, $r_e = \left(\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi e^2 \rho(\varepsilon_F)}\right)^{1/2}$ – радіус екранування, $\rho(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі (у всіх еліпсоїдах).

2.4. Розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі оптичних фононів. Можливий внесок деформаційного потенціалу оптичних фононів знаходили згідно (3), використовуючи співвідношення для τ_0 [4]

$$\tau_{0,o} = 2\hbar^2\alpha^2\rho(\hbar\omega_0)^2 / \pi(2m_n k_0 T)^{3/2} E_{oc}^2, \quad (10)$$

де $K_0 = E_{ov} / E_{oc}$, α – постійна гратки, ρ – густина кристалу, ω_0 – частота оптичного фонону, E_{ov} та E_{oc} – постійні деформаційного потенціалу для валентної зони та зони провідності, відповідно.

III. Результати дослідження

З рис. 1,2 і таблиці видно, що розсіюванням електронів на теплових коливаннях кристалічної гратки можна якісно описати явища переносу у електронних кристалах халькогенідів свинцю.

Повну картину про механізми розсіювання можна отримати, враховуючи крім механізмів електрон-фононної взаємодії розсіювання на потенціалах вакансій [1,4-15], електрон-електронні зіткнення [16,17].

Розсіювання носіїв струму на вакансіях (кулонівському та короткодіючій його частині, яка діє на відстанях, порядку постійної гратки) як видно з рис. 1,2 дає внесок тільки в області високих концентрацій ($\sim 10^{19}$ см$^{-3}$ і вищих), особливо при гелієвих температурах. Такий висновок співпадає із результатами попередніх досліджень, зокрема із результатами робіт Равича Ю.І. [5,6], Заячука Д.М. [4].

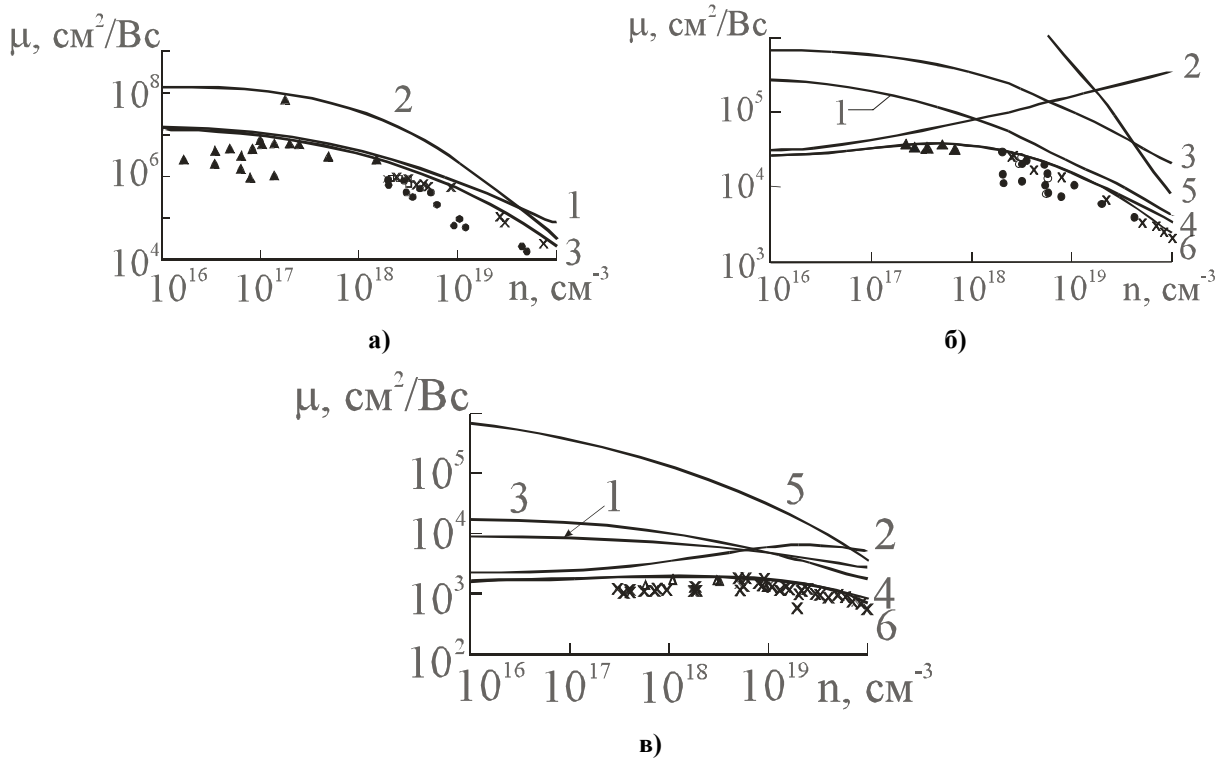

Рис. 2. Залежність рухливості носіїв струму від концентрації для кристалів PbTe n-типу провідності при температурах:
а – 4,2 К, з врахуванням розсіювання вільних носіїв на: 1 – деформаційному потенціалі акустичних фононів, 2 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій, 3 – одночасне врахування всіх видів розсіювання;
б – 77 К, з врахуванням розсіювання носіїв на: 1 – деформаційному потенціалі акустичних фононів, 2 – поляризаційному потенціалі оптичних фононів, 3 – деформаційному потенціалі оптичних фононів, 4 – сумарне розсіювання носіїв на фононах, 5 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій, 6 – одночасне врахування всіх видів розсіювання;
в – 300 К, з врахуванням розсіювання носіїв на: 1 – деформаційному потенціалі акустичних фононів, 2 – поляризаційному потенціалі оптичних фононів, 3 – деформаційному потенціалі оптичних фононів, 4 – сумарне розсіювання носіїв на фононах, 5 – сумарне розсіювання на потенціалах вакансій, 6 – одночасне врахування всіх видів розсіювання.
Експериментальні значення згідно [1,2,4,6,20].

Розсіювання носіїв на полярних оптичних фононах є домінуючим в області низьких та середніх концентрацій при температурах 77 та 300 К (рис. 1,б та рис. 2,б,в – крива 2, таблиця). При вищих концентраціях носіїв струму їхній вплив на явища переносу зменшується і переважають механізми розсіювання на деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів. Відносна доля розсіювання на оптичних полярних фононах також зменшується із пониженням температури нижче азотної. При T < 10 К, полярне розсіювання несуттєве через те, що полярні оптичні фонони не можуть бути збуджені. Врахування цього механізму дає реальне узгодження між теорією та експериментом у температурному інтервалі 20-300 К. Суттєва роль оптичних полярних фононів в області цих температур підтверджується експериментально спостережуваним зменшенням рухливості носіїв струму в області низьких концентрацій (рис. 1,2).

Розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі оптичних фононів до недавнього часу майже не враховувалось, хоча, як було показано у [4], при 300 К воно досить суттєве. Проведені нами дослідження підтверджують важливу роль цього механізму розсіювання при кімнатних температурах для халькогенідів свинцю. Використання виразу (10) для розглядуваного часу релаксації у комбінації із полярними оптичними та акустичними фононами дозволяє досягти доброго узгодження між теорією та експериментом (рис. 2,б,в – крива 4). Для цього при використанні для τ_0 виразу (10) величину E_{oc} слід взяти рівною 26 еВ. Внесок оптичного деформаційного потенціалу, як видно із рис. 2,в – крива 3, при кімнатній температурі досить суттєвий, а в області високих концентрацій є навіть визначальним для рухливості носіїв струму. При температурах рідкого гелію розсіювання на оптичних деформаційних фононах є менш суттєвим (рис. 1,а, рис. 2,б – крива 3).

Таблиця

Концентраційні та температурні межі домінування окремих механізмів розсіювання носіїв струму у електронних кристалах халькогенідів свинцю

Механізм розсіювання	**4,2 К**	**77 К**	**300 К**
Кристал	Концентраційні інтервали		
I	**Оптичні полярні фонони**		
PbS	–	$1\cdot10^{16}$-$8\cdot10^{18}$	$1\cdot10^{16}$-$1\cdot10^{18}$
PbSe	–	$1\cdot10^{16}$-$8\cdot10^{17}$	$1\cdot10^{16}$-$6\cdot10^{17}$
PbTe	–	$1\cdot10^{16}$-$8{,}5\cdot10^{17}$	$1\cdot10^{16}$-$7\cdot10^{18}$
II	**Оптичні деформаційні фонони**		
PbS	–	–	$5\cdot10^{18}$-$1\cdot10^{20}$
PbSe	–	–	$1\cdot10^{19}$-$2{,}5\cdot10^{19}$
PbTe	–	–	$8\cdot10^{18}$-$1\cdot10^{20}$
III	**Акустичні деформаційні фонони**		
PbS	$5\cdot10^{18}$-$5\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{16}$-$1\cdot10^{20}$	$5\cdot10^{18}$-$1\cdot10^{20}$
PbSe	$1\cdot10^{16}$-$8\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{17}$-$7\cdot10^{19}$	$6\cdot10^{17}$-$1\cdot10^{20}$
PbTe	$1\cdot10^{16}$-$1\cdot10^{20}$	$8\cdot10^{17}$-$1\cdot10^{20}$	$1\cdot10^{16}$-$1\cdot10^{20}$

Акустичні фонони впливають на кінетичні параметри кристалів халькогенідів свинцю у цілому розглядуваному температурному (4,2-300 К) та концентраційному (10^{16} - 10^{20} см$^{-3}$) діапазонах. Зауважимо, що в області низьких концентрацій має місце деяке відхилення експериментальних результатів із даними розрахунку (рис. 1,2). Тому можна припустити необхідність врахування непружних ефектів при оцінці механізмів розсіювання.

IV. Висновки

1. Домінуючими механізмами розсіювання носіїв струму в електронних кристалах халькогенідів свинцю є розсіювання на вакансіях та на теплових коливаннях гратки. Врахування розсіювання на фононах дає правильну якісну картину, необхідну для характеристики явищ переносу.

2. Роль оптичних полярних фононів значна при температурах 77 та 300 К для концентрацій 10^{16} - 10^{18} см$^{-3}$. При збільшенні концентрації розсіювання на оптичних фононах гаситься через екранування.

3. При високих концентраціях (вищих 10^{19} см$^{-3}$) розсіювання на оптичних фононах проявляється через їхній деформаційний потенціал, роль якого у сумарне розсіювання при певних концентраціях стає найбільш суттєвим в області кімнатних температур.

4. Розсіювання носіїв на акустичних фононах суттєве для всіх розглядуваних температур у цілому досліджуваному концентраційному діапазоні.

Д.М. Фреїк *– заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою фізики твердого тіла;*
Л.І. Никируй *– аспірант кафедри фізики твердого тіла;*
В.В. Нижникевич *– аспірант кафедри фізики.*

[1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbSe, PbS.* Наука, М. 384 с. (1968).
[2] Ю.И. Равич, Л.Я. Морговский. К теории рассеяния носителей на оптических и акустических фононах в полупроводниках типа PbTe // *ФТП*, **3(**10),. сс. 1528-1539 (1969).
[3] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Наука, Л. 112 с. (1970).

[4] Д.М. Заячук. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31(**2), сс. 217–220 (1997).
[5] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchnko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalkogenides. I. Theory // *Phys. Stat. Sol. (b),* **43(**1), pp. 11-33 (1971).
[6] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchnko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalkogenides. II. Experiment // *Phys. Stat. Sol. (b),* **43(**2), pp. 453-469 (1971).
[7] W. Szymanska. Zjawiska transportu elektronowego w chalkogenidkach ołowiu // *Postery Fiziki*, **26(1),** pp. 5-16 (1975).
[8] W. Zawadsky. Electron transport phenomena in small-gap semiconductors // *Advances in physics*, **23(**3), pp. 435-522 (1974).
[9] Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.М. Шперун. Зонна структура, механізми розсіювання та кінетичні явища у кристалах n-PbTe // *УФЖ,* **46(**4), сс. 499-502 (2001).
[10] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Л.Й. Межиловська, В.М. Кланічка, М.О. Галущак, В.М. Шперун. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe // *УФЖ*, **46**(10), сс. 1344-1347 (2001).
[11] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, І.В. Калитчук, В.В. Нижникевич. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // *Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка*, **102**, сс. 78-81 (2001).
[12] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.І. Собкович, О.Я. Довгий. Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77К // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс.245-249 (2000).
[13] Л.І. Никируй. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селеніду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 277-282 (2001).
[14] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, М.А. Рувінський, В.М. Шперун, В.В. Нижникевич. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 681-685 (2001).
[15] Д.М. Фреик, Л.И. Никируй, В.М. Кланичка, В.М. Шперун, И. Петкович. Влияние механизмов рассеяния и зонной структуры на термоэлектрические свойства монокристалов халькогенидов свинца // *IX Международная конференция по термоэлектричеству*, Черновцы, (2000).
[16] Ю.И. Равич, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. О числе Лоренца в n-PbTe и твердых растворах PbTe-PbSe // *ФТП*, **1**(2), сс. 206-210 (1967).
[17] Б.Я. Мойжес, Ю.И. Равич. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в n-PbTe и некоторых других полуметалах // ФТП, 1(2), сс. 8-195 (1967).
[18] В.Л. Волков. Электрон-фононное взаимодействие в узкощелевых полупроводниках // *ФТП*, **12**(2), сс. 396-398 (1978).
[19] В.Л. Волков, И.В. Кучеренко, В.Н. Моисеенко, А.П. Шотов. Электрон-фононное взаимодействие в кристаллах $Pb_{1-X}Sn_XSe$ (x=0,06) p-типа // *ФТП*, **9**(9), сс. 1824-1826 (1975).
[20] 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), pp. 1029-1037 (1958).
[21] U. Schlighting, K.N. Gobrecht. The mobility of free carriers in PbSe crystals // *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, pp. 753-758 (1973).

D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.V. Nyzhnykevych[1]

Electron-Phonon Scattering on n-Types of Lead Chalkogenides Crystals

Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Precarpathian University,
57, Shevchenko St., 76000, Ivano-Frankivsk
[1]Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Karpatska St., Ivano-Frankivsk, 76000

The theoretical analysis of scattering carriers of current on thermal oscillations of crystalline lattice is conducted. The account of mobility of carriers in wide temperature (4,2-300 K) and concentration (10^{16} -10^{20} см$^{-3}$) ranges from the account of interaction of electrons conductivity with deformation's potentials both of acoustic and optical phonons and with a polarizing potential of optical phonons is executed. Is shown, that the precise coordination of theoretical and experimental results has a place for want of complex account of current scattering both on phonons, and on ionized vacancies. For crystals of lead chalkogenides such as conductivity in the field of low concentration the scattering on optical polar phonons (for want of 77 and 300 K) predominates, in the field of high concentration – on deformation potential of optical phonons (at the temperature of 300 K).