ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 307-310

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 307-310

PACS 61; 81.20-n

ISSN 1729-4428

В.М. Кланічка, Л.І.Никируй, А.В. Лисак, С.А. Галігузова

Енергія Фермі халькогенідів свинцю у моделях енергетичних зон Кейна і Діммока та виродження носіїв

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: liubomyr@pu.if.ua

Проведено розрахунки енергії Фермі у наближенні моделей енергетичних зон Кейна та Діммока для кристалів PbTe, PbSe та PbS. Показано можливість застосування кожної із цих моделей для пояснення властивостей нелегованих кристалів халькогенідів свинцю. На основі розрахунку енергії Фермі досліджено концентраційні та температурні області виродження носіїв.

Ключові слова: енергія Фермі, енергетичні зони, халькогеніди свинцю, виродження.

Стаття поступила до редакції 15.03.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

Халькогеніди свинцю відносяться до перспективних матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1-3]. Будь-які взаємодії у твердому тілі визначаються електронною структурою, зокрема, енергією Фермі. У зв'язку із цим у даній роботі проводиться дослідження положення рівня Фермі у кристалах халькогенідів свинцю PbS, PbSe та PbTe, розрахованої у наближеннях моделей енергетичних зон Кейна і Діммока.

Аналітичний вигляд закону дисперсії зручно дослідити за допомогою $\vec{k}\,\vec{p}$ -методу [4].

Застосування $\vec{k}\,\vec{p}$ -методу для випадку кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності призводить до наступного аналітичного вигляду закон дисперсії $\varepsilon(\vec{k})$ у двозонному наближенні [5]:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{1}{2}\varepsilon_G + \sqrt{\varepsilon_G^2 + \frac{4\hbar^2}{m^{*2}} k^2 P^2} \ . \qquad (1)$$

Отримане рівняння відрізняється від звичайного параболічного закону дисперсії

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \ . \qquad (2)$$

Тут $\hbar$ – постійна Планка, k – постійна Больцмана, P – матричний елемент оператора імпульсу, ε_G – ширина забороненої зони, m* – ефективна маса носіїв.

При розрахунку транспортних та зонних параметрів халькогенідів свинцю останнім часом поряд із двозонною моделлю Кейна часто використовують шестизонну модель. Далекі зони проявляють суттєвий вплив на рухливість електронів, обумовлену як кожним механізмом окремо, так і їх сумарним впливом. При цьому найбільш сильний вплив далекі зони проявляють при розсіюванні на флуктуаціях складу, що особливо характерно для потрійних сполук [6].

Модель Кейна призводить до наступного вигляду аналітичного виразу для розрахунку енергії Фермі

$$E_F = -\frac{\varepsilon_g}{2} \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_g^{\,2}}{4} + \frac{216}{512}\hbar^9 \pi^6 p^9} \ . \qquad (3)$$

Модель Діммока враховує вплив на параметри зонного спектра трьох зон провідності і трьох валентних зон [7,8]. При цьому взаємодія між найближчими екстремумами валентної зони L_6^+ і зони провідності L_6^- враховується точно, а взаємодія з більш вилученими зонами включається в другий порядок теорії збурення. Закон дисперсії для зони провідності зручно записати, у вигляді [6]

$$\frac{\hbar^2\kappa^2_\perp}{2\varepsilon}\left\{\frac{1}{m^-_\perp}+\frac{2P_\perp{}^2 m_0}{\varepsilon_g}\left[1+\frac{\varepsilon}{\varepsilon_g}+\frac{1}{\varepsilon_g}\left(\frac{\hbar^2\kappa^2_\parallel}{2m^+{}_\parallel}+\frac{\hbar^2\kappa^2_\perp}{2m^+{}_\perp}\right)\right]^{-1}\right\}+$$
$$+\frac{\hbar^2\kappa^2_\parallel}{2\varepsilon}\left\{\frac{1}{m^-_\parallel}+\frac{2P_\parallel{}^2 m_0}{\varepsilon_g}\left[1+\frac{\varepsilon}{\varepsilon_g}+\frac{1}{\varepsilon_g}\left(\frac{\hbar^2\kappa^2_\parallel}{2m^+{}_\parallel}+\frac{\hbar^2\kappa^2_\perp}{2m^+{}_\perp}\right)\right]^{-1}\right\}=1 \qquad (4)$$

де $m^+_\parallel, m^+_\perp, m^-_\parallel, m^-_\perp$ – добавки до поперечної і повздовжньої ефективних мас дірок (+) і електронів (-) виникаючі через $\kappa\cdot\hat{p}$ взаємодії L_6^+ і L_6^- зон з іншими зонами; $P_\perp$, $P_\parallel$-матричні елементи відповідних операторів імпульсів.

Розв‘язавши рівняння електронейтральності та врахувавши близькість параметрів зони провідності і валентної зони, у наближенні моделі Діммока одержується наступне рівняння для концентрації вільних носіїв n та енергії Фермі E_F

$$n=\frac{4\left(2\varepsilon_F m_0\right)^{3/2} m_\perp^- \sqrt{m^-_\parallel}\,Э^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3\left(Э+M^-_\perp\right)\left(Э+M^-_\parallel\right)^{1/2}}, \qquad (5)$$

$$E_F=\sqrt[3]{\frac{n\left(3\pi^2\hbar^3\left(Э+M^-_\perp\right)\left(Э+M^+_\perp\right)^{1/2}\right)}{8m_0^{3/2}m^-_\perp\sqrt{m^-_\parallel}\,Э^{3/2}}},$$

де $Э=1+\frac{6}{5}\frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_g}$, $M^-_\perp=\frac{2P^2_\perp m^-_\perp}{\varepsilon_g}$, $M=\frac{2P^2_\parallel m^-_\parallel}{\varepsilon_g}$.

Розраховані значення енергії Фермі та їх порівняння з експериментальними даними для кристалів PbS, PbSe та PbTe при температурі 77 К показано на рис. 1. Близькість розрахованих значень енергії Фермі, отриманих, як на основі моделі Кейна, так і на основі моделі Діммока та добре узгодження з експериментом показує, що для досліджуваних нелегованих сполук для розрахунку енергії Фермі, а відповідно, і інших характеристик цих матеріалів, можна використовувати обидві моделі енергетичних зон, не дивлячись на точність, яку дає кожна із них.

У таблиці наведено числові значення величин, що використовуються при розрахунку енергії Фермі.

До однієї із найбільш важливих характеристик, які пояснює енергія Фермі є встановлення ступеня виродження матеріалу. Для проведення такого аналізу, на рис. 2 показано температурні залежності енергії Фермі для різних концентрацій при температурі 77 К (показано концентрації 10^{16}, 10^{17}, 10^{18} та 10^{19} см$^{-3}$). Тому, на рис. 2 крім кривих, які вказують на положення рівня Фермі при різних температурах (суцільні лінії), наведено пунктирні лінії, що відповідають рівню енергії, зміщеному на величину 5kT від енергії вільних електронів

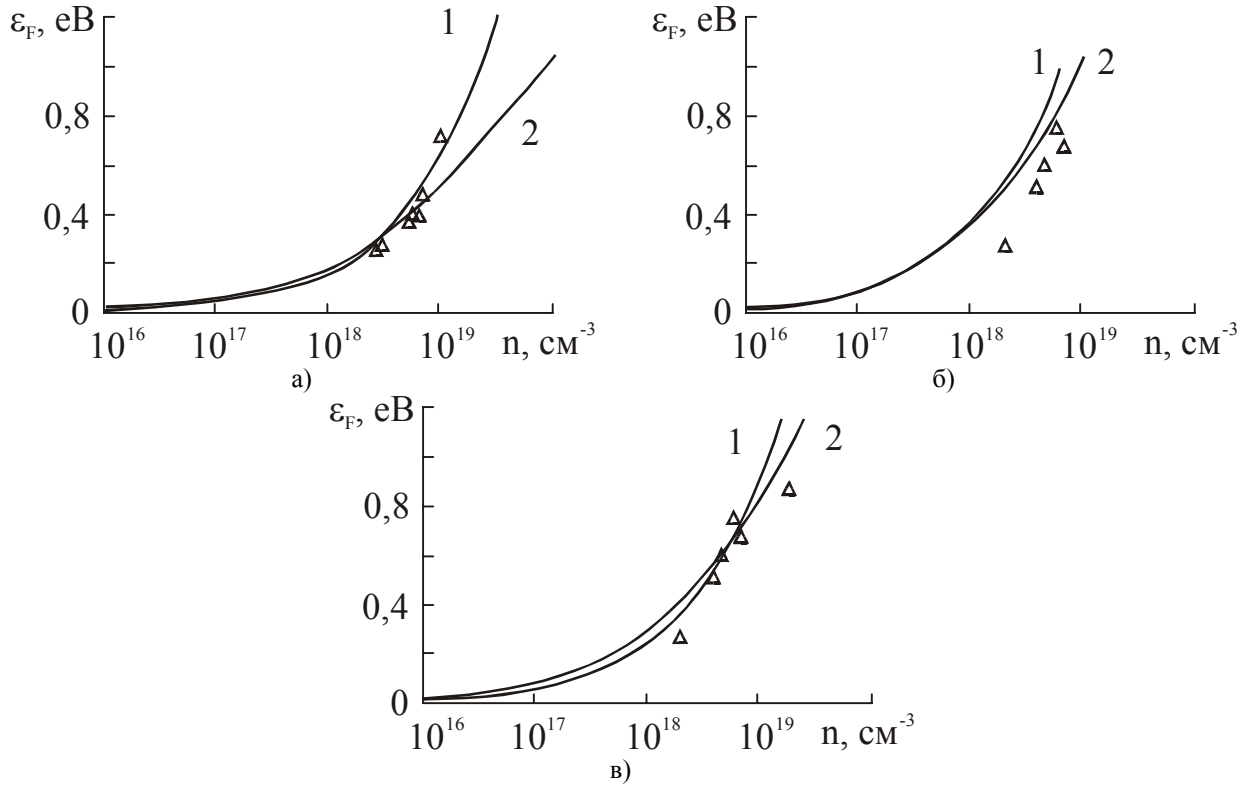

Рис. 1. Залежність енергії Фермі від температури у моделях енергетичних зон Кейна (крива 1) та Діммока (крива 2) при температурі 77 К для: а – PbS, б – PbSe, в – PbTe.

Таблиця

Деякі значення розрахункових параметрів для халькогенідів свинцю

Сполука	PbS			PbSe			PbTe		
T, K	4,2	77	300	4,2	77	300	4,2	77	300
ε_G, eB	0,286	0,307	0,41	0,165	0,176	0,29	0,19	0,217	0,315
a, Å	5,93	5,64	5,96	6,123	6,12	6,133	6,44	6,448	6,461
$m_\perp$	0,105 ± 0,015			0,07 ± 0,015			0,24 ± 0,05		
$m_\parallel$	0,08 ± 0,01			0,04 ± 0,008			0,24 ± 0,003		
$\frac{dE}{dT}\cdot 10^{-4}$, eB/K	4			4			4		

(розглядається матеріал n-типу провідності).

Отримані результати не суперечать відомим положенням фізики напівпровідників [9], згідно яких виродженими є матеріали при низьких температурах і з високими концентраціями носіїв струму, а вказують на температурні та концентраційні області, при яких кристали солей свинцю можна вважати виродженими. Області виродження для досліджуваних матеріалів знаходяться вище пунктирних ліній в координатах (E, T) на рис. 2.

Автори висловлюють подяку **проф. Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження та цінні зауваження.

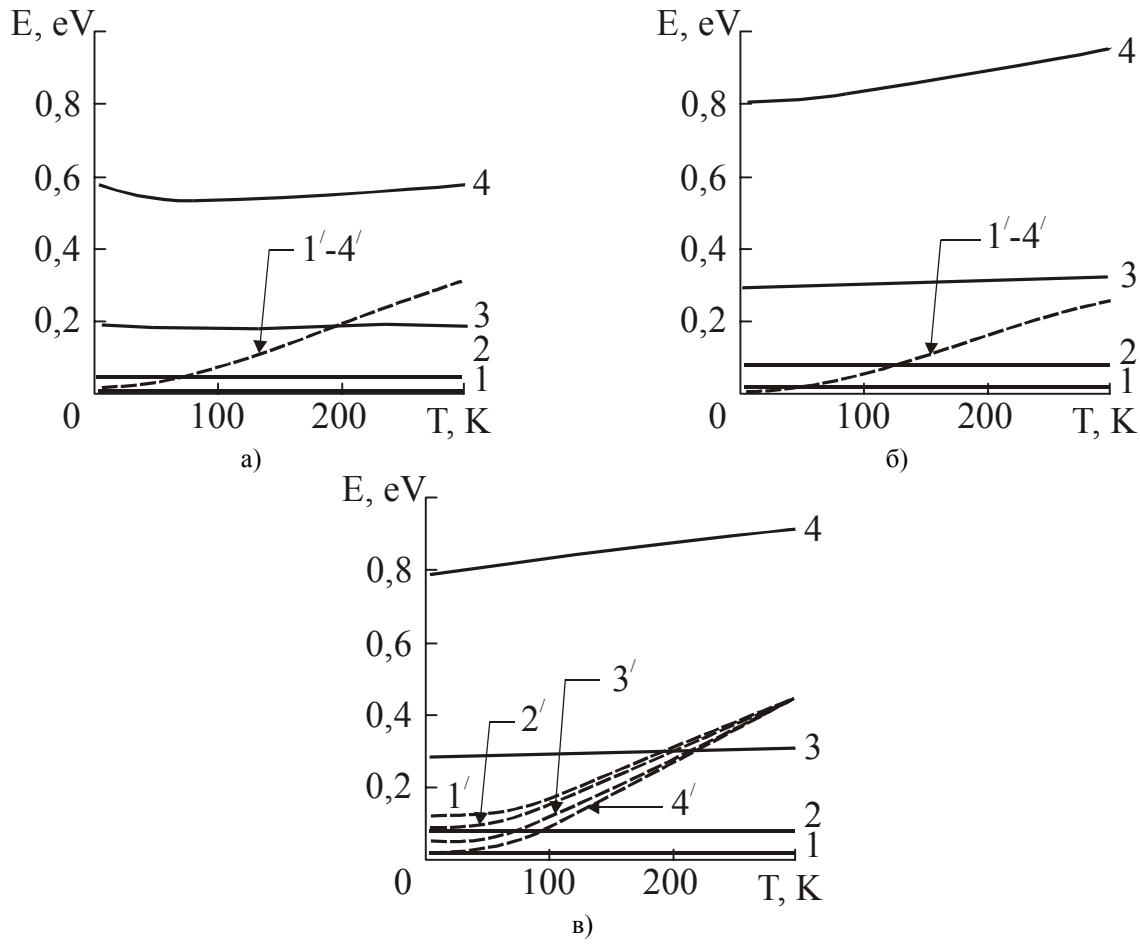

Рис. 2. Температурні залежності енергії Фермі для: а – PbS, б – PbSe, в – PbTe. Суцільні криві відповідають енергії Фермі, пунктирні – величині, рівній E-5 kT, де E – енергія електрона провідності.
Для кривих використано позначення: 1, 1′ – 10^{16} см$^{-3}$, 2, 2′ – 10^{17} см$^{-3}$, 3, 3′ – 10^{18} см$^{-3}$, 4, 4′ – 10^{19} см$^{-3}$.

Кланічка В.М. – кандидат фізико-математичних наук, професор, декан фізичного факультету, завідувач кафедри теоретичної і експериментальної фізики;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, вчений секретар Фізико-хімічного інституту;
Лисак А.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла;
Галігузова С.А. – магістрант кафедри фізики твердого тіла.

[1] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. *Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства*. Наук.думка, Киев. 256 с. (1984).
[2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К. 676 с. (1979).
[3] 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).
[4] E.O. Kane. Band structure of narrow gap semiconductors // *Lect Notes Phys*., **133**, pp. 13-31 (1980).
[5] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun. Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, **5**(4), pp. 362-367 (2002).
[6] Б.А. Єкимов, А.И. Дмитриев, Г.В. Лакашрев, В.Б. Орлецкий, К.Д. Товстюк, С.М. Чудинов. Эффект Шубникова-де-Гааза в узкощелевом твердом рас творе Pb0,82Sn0,18Te n-типа // *Фізика твердого тела*, **19**(2), сс. 402-408 (1977).
[7] J.O. Dimmock. K-p-theory for the conduction and valence bands of Pb1-xSnxTe and Pb1-xSnxSe alloys // *J. Phys. and Chem. Solids*, **32**(1), pp. 319-329 (1971).
[8] П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. *Вариационный метод в кинетической теории*. Наукова думка, Киев. 296 с. (1992).
[9] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Наука, Л. 112 с. (1970).

V.M. Klanichka, L.I. Nykyruy, A.V. Lysak, S.A. Galiguzova

Fermi Energy for Lead Chalkogenides on Kane and Dimmock Energy Band Models and Charge Carriers Degeneration

Physical-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: liubomyr@pu.if.ua

The calculation of Fermi energy by both Kane and Dimmock energy band models for PbTe, PbSe, and PbS crystals are providing. The possibility of application for both from researches band models to the non-doped lead chalkogenides crystals are shown. On the base of Fermi energy calculation the concentration and temperature fields of the degeneration are investigated.