

УДК 621.315.5+004.4

Я.С. Буджак, О.В. Зуб

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки**ДО ПИТАННЯ ПРО ТРАНСПОРТ НОСІЇВ СТРУМУ
В КРИСТАЛАХ СЕЛЕНИСТОГО СВИНЦЮ**

© Буджак Я.С., Зуб О.В., 2010

**TRANSPORT OF CURRENT CARRIERS
IN LEAD SELENIDE CRYSTALS**

© Budzhak Ya.S., Zub O.V., 2010

Для домішкових кристалів селенистого свинцю в температурному інтервалі (100–400) К було виконано експериментальні вимірювання електропровідності кристалів se , коефіцієнти ефекту Холла Re , коефіцієнти ефекту Зеебека ae . На основі цих даних було виконано розрахунки, які з великою точністю показали, що носії струму в досліджуваних кристалах одночасно розсіюються на акустичних і оптичних фононах. Це дало можливість показати, що теоретичні розрахунки, виконані в роботі, збігаються з експериментальними даними.

Ключові слова: кінетичні властивості кристалів, акустичні і оптичні фонони.

The paper grounds of PbSe crystals in the temperature range (100–400) K were conducted experimental measurements of electrical conductivity of crystals, coefficients the effect of Hall, coefficients of Seebeck effect. Based on these data was performed several calculations with great accuracy which showed that the current carriers in the crystals of scattering on acoustic and optical phonons. This made it possible to show that the theoretical calculations performed in the work with great accuracy coincide with the experimental data.

Keywords: kinetic properties of crystals, acoustic and optical phonons.

Вступ

У цій роботі були синтезовані монокристали селенистого свинцю за технологією, описаною в роботах [1, 2].

Кристали були синтезовані із вихідних матеріалів Pb і Se без точних сертифікатів, які давали можливість одержувати зразки з неконтрольованими донорними або акцепторними домішками з концентраціями 10^{18} cm^{-3} . На таких зразках в інтервалі температури (100–400) К досліджували питому електропровідність $se(T)$, коефіцієнти ефекту Холла $Re(T)$, коефіцієнти ефекту Зеебека $ae(T)$, виконували також деякі пробні вимірювання коефіцієнта поперечного ефекту Нернста-Еттінсгаузена $N_n(T)$, які достовірно показали, що цей коефіцієнт в селенистому свинці позитивний, тобто $N_n(T) > 0$. У наших записах позначення «e» означає експериментально вимірний.

Всі експериментальні дані для трьох різних зразків селенистого свинцю, які позначені цифрами 1, 2, 3, записували у векторній формі у вигляді прямокутних матриць з такими властивостями:

$$TSe1 = Se1^{(0)}, se1 = Se1^{(1)}, TSe2 = Se2^{(0)}, se2 = Se2^{(1)}, TSe3 = Se3^{(0)}, se3 = Se3^{(1)}; \quad (1)$$

$$TRe1 = R1^{(0)}, Re1 = R1^{(1)}, TRe2 = R2^{(0)}, Re2 = R2^{(1)}, TRe3 = R3^{(0)}, Re3 = R3^{(1)}; \quad (2)$$

$$Tae1 = L1^{(0)}, ae1 = L1^{(1)}, Tae2 = L2^{(0)}, ae2 = L2^{(1)}, Tae3 = L3^{(0)}, ae3 = L3^{(1)}. \quad (3)$$

У цих алгоритмічних формулах Se, R, L – результати вимірювань електропровідності, коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеєбека записані у матричній(векторній) формі, TSe, TRe, Tae – векторні позначення температур, за яких вимірювали відповідні кінетичні коефіцієнти.

Формули (1)–(3) означають, що всі кінетичні властивості кристалів вимірювали в дослідницькій лабораторії, кожний зокрема і за різних температурах. Ці формули в середовищі MathCAD називаються невпорядкованими файлами.

Розмірності вимірюваних величин:

$$T - K; s1, s2, s3 - Ом^{-1} \cdot см^{-1}; R1, R2, R3 - см^3 / Кл.; a1, a2, a3 - B / K.$$

Для аналізу таких експериментальних даних і обґрунтування певних висновків, необхідно знати всі досліджувані коефіцієнти за однієї і тієї самої температури для всіх трьох зразків.

За допомогою регресивного аналізу в комп'ютерному середовищі MathCAD для всіх експериментально виміряних величин були обґрунтовані впорядковані файли. Ці файли описуються трьома матрицями, які мають такі властивості:

$$T = Sr^{(0)}, sr1 = Sr^{(1)}, sr2 = Sr^{(2)}, sr3 = Sr^{(3)}; \quad (4)$$

$$T = R^{(0)}, Rr1 = R^{(1)}, Rr2 = R^{(2)}, Rr3 = R^{(3)}; \quad (5)$$

$$T = L^{(0)}, ar1 = L^{(1)}, ar2 = L^{(2)}, ar3 = L^{(3)}. \quad (6)$$

Алгоритмічні формули (4)–(6) дають можливість визначати за заданої температури значення всіх вимірюваних кінетичних коефіцієнтів.

За допомогою впорядкованих файлів електропровідності й S та коефіцієнтів Холла R були визначені холлівські рухливості Uc для всіх досліджуваних кристалів селенистого свинцю за відомою формулою

$$Ucj = |Rj \cdot sj| cm^2 / B \cdot c. \quad (7)$$

Результати таких розрахунків описуються графіками на рис. 1.

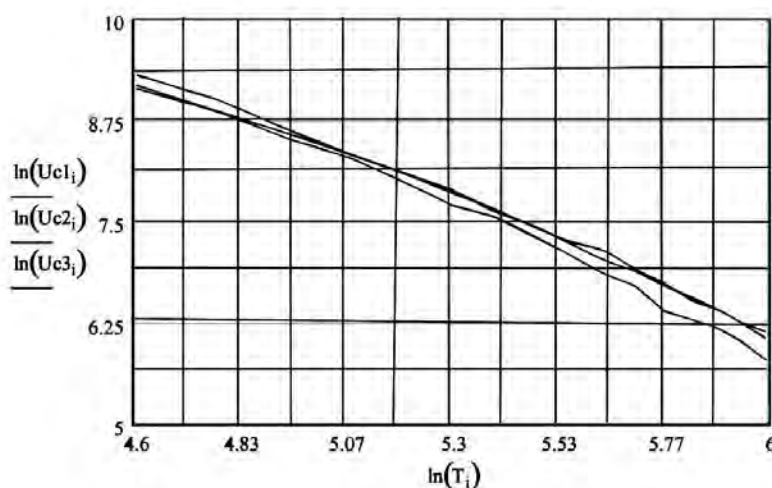


Рис. 1. Графік залежностей логарифмів холлівських рухливостей від логарифму температури

Із загальної теорії кінетичних властивостей кристалів [1, 5] відомо, що за умови, коли коефіцієнт ефекту Нернста-Етінсгаузена позитивний ($N_n(T) > 0$), а $\frac{dUc}{dT} < 0$, то носії зарядів у кристалах з такою рухливістю розсіюються на теплових коливаннях кристалічної ґратки.

Елементи теорії

Відомо, що в селенистому свинці хімічний зв'язок між атомами кристала має ковалентно-іонний характер [1, 6]. У зв'язку з цим розсіювання носіїв струму на теплових коливаннях кристалічної ґратки має складний характер і воно складається з розсіювання на акустичних і оптичних фононах.

Процеси розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки впливають на кінетичні властивості через посередництво часу релаксації t , який залежить від природи механізму розсіювання. Якщо розсіювання складне і відбувається на деяких різних механізмах розсіювання, то тоді загальний час релаксації такого складного розсіювання треба розраховувати за такою формулою:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} + \dots + \frac{1}{t_i} + \dots, \quad (8)$$

де t_i – питомий час релаксації для i -го механізму розсіювання.

Кристали селенистого свинцю належать до ізотропних напівпровідників з ізотропним непараболічним законом дисперсії Кейна для електронів і дірок [1, 7]:

$$\frac{p^2}{2m_0m^*} = e\left(1 + \frac{e}{E_g}\right), \quad (9)$$

де m_0 – маса вільного електрона, m^* – відносна ефективна маса електрона або дірки, E_g – ширина забороненої енергетичної зони кристала.

Час релаксації (8) і закон дисперсії (9) впливають на кінетичні властивості кристалів через посередництво такої функції:

$$u(e, T) = \frac{et}{p} \cdot \left(\frac{de}{dp} \right). \quad (10)$$

В ізотропних кристалах із законом дисперсії (9) і функцією (10) в області домішкової провідності концентрація носіїв струму n , які розсіюються на теплових коливаннях кристалічної ґратки, їх електропровідність S , коефіцієнт ефекту Холла R , коефіцієнт ефекту Зеебека a , коефіцієнт ефекту Нернста-Еттінсгаузена N_n описуються відповідно такими загальними формулами:

$$n = N(T)I00(m^*, T); \quad (11)$$

$$S = eN(T)U0(m^*)^{-5/2} I01(m^*, T); \quad (12)$$

$$R = \frac{1}{zen} \cdot \frac{I00(m^*, T) \cdot I02(m^*, T)}{I01(m^*, T)^2}; \quad (13)$$

$$a = \left(\frac{k}{ze} \right) \left[\frac{I11(m^*, T)}{I01(m^*, T)} - m^* \right]; \quad (14)$$

$$N_n = \left(\frac{k}{e} \right) \cdot |R| \cdot S \cdot \left[\frac{I11(m^*, T)}{I01(m^*, T)} - \frac{I12(m^*, T)}{I02(m^*, T)} \right]; \quad (15)$$

$$U_c = |R(T) \cdot S(T)| = \frac{I02(m^*, T)}{I01(m^*, T)}, \quad (16)$$

де

$$I_{ij}(m^*, T) = \int_0^\infty x^i u(x, m^*, T)^j (x + b(T)x^2)^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx =$$

$$\int_0^\infty x^i u(x, m^*, T)^j (x + b(T)x^2)^{3/2} \left(2 \cosh \left(\frac{x}{2} - \frac{m^*}{2} \right) \right)^{-2} dx$$

де k – постійна Больцмана; e – заряд електрона; $(z \pm 1)$ – знак заряду, який визначає тип провідності кристала; T – температура кристала; $m^* = \frac{m}{kT}$ – приведений хімічний потенціал,

$$N(T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left(\frac{2pm_0 m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}; \quad h - \text{ стала Планка, } b(T) = \frac{kT}{E_g}; \quad U_0 - \text{ стала, яка входить до складу}$$

формули (12) і залежить від природи кристала і механізму розсіювання; $u(x, m^*, T)$ – складова частина функції (10), яка для змішаного розсіювання носіїв струму на акустичних і оптичних фононах має таке значення [8]:

$$u(x, m^*, T) = \frac{u1(x, m^*, T)}{u2(x, m^*, T)}. \quad (17)$$

У цьому відношенні:

$$u1(x, m, T) = \frac{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1}{\sqrt{T} \cdot \left(f1(x, m, T) \cdot f11(x, T) \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \text{Re}(f2(x, m, T) \cdot f22(x, T)) \right) \cdot (1 + 2b(T) \cdot x)};$$

$$f1(x, m, T) = \frac{\exp(x - m) + 1}{\left(\exp\left(x + \frac{\Theta}{T} - m\right) + 1 \right)};$$

$$f2(x, m, T) = \frac{\exp(x - m) + 1}{\left(\exp\left(x - \frac{\Theta}{T} - m\right) + 1 \right)};$$

$$f11(x, T) = \left[x + \frac{\Theta}{T} + b(T) \cdot \left(x + \frac{\Theta}{T} \right)^2 \right]^{1/2} \cdot \left[1 + 2b(T) \cdot \left(x + \frac{\Theta}{T} \right) \right];$$

$$f22(x, T) = \left[x - \frac{\Theta}{T} + b(T) \cdot \left(x - \frac{\Theta}{T} \right)^2 \right]^{1/2} \cdot \left[1 + 2b(T) \cdot \left(x - \frac{\Theta}{T} \right) \right];$$

$$u2(x, m, T) = 1 + C \cdot T^{1.5} \cdot (1 + 2b(T)x)^2 \cdot (x + b(T)x^2)^{0.5} \cdot u1(x, m, T),$$

$q = 138$ К – температура Дебая для PbSe, C – константа, яка визначає окремо значення акустичного і оптичного розсіювання в загальному процесі розсіювання. В практичних розрахунках константу C треба визначати експериментально. У цій роботі вона дорівнює 0.75.

Як видно із вищенаведених алгоритмів для теоретичних розрахунків всіх величин, які експериментально вимірювали в цій роботі, згідно з теорією треба знати: механізм розсіювання, хімічний потенціал і числові значення ефективних мас носіїв струму.

Для визначення приведенного хімічного потенціалу в комп'ютерному середовищі MathCAD була обґрунтована формула для його визначення за допомогою вимірних коефіцієнтів Зеебека за наявності механізму розсіювання носіїв струму. Ця формула має такий вигляд:

$$m^*(T, ae(T)) = \text{root}(f(m^*, T, ae(T)), m^*, m_a^*, m_b^*), \quad (18)$$

де $m_a^* \div m_b^*$ – інтервал значень хімічного потенціалу, а root – функція з трьома аргументами.

$$f(m^*, T, ae(T)) = ae(T) - \left(\frac{k}{e} \right) \left[\frac{I11(m^*, T)}{I01(m^*, T)} - m^* \right] = 0. \quad (19)$$

Формула (19) – нелінійне рівняння для визначення хімічного потенціалу.

Висновки

У досліджуваному інтервалі температури були розраховані значення наведеного хімічного потенціалу для всіх зразків. Ці дані дали можливість за формулою (20) розрахувати ефективну масу носіїв струму :

$$m_i^* = \left(\frac{h^2}{2pm_e k T_i} \right) \left(\frac{3\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{1}{e \text{Re}_i} \cdot \frac{102(m_i^*, T_i)}{101(m_i^*, T_i)} \right)^{2/3} . \quad (20)$$

Знаючи механізм розсіювання, хімічний потенціал і ефективну масу носіїв струму можна розрахувати всі кінетичні коефіцієнти кристала, які експериментально вимірювали в цій роботі.

Зіставлення експериментальних даних і розрахункових для різних кінетичних коефіцієнтів та їхній аналіз за допомогою коефіцієнтів кореляції Пірсона показали, що теоретично розраховані дані адекватно пояснюють експериментальні дані, виконані в роботі.

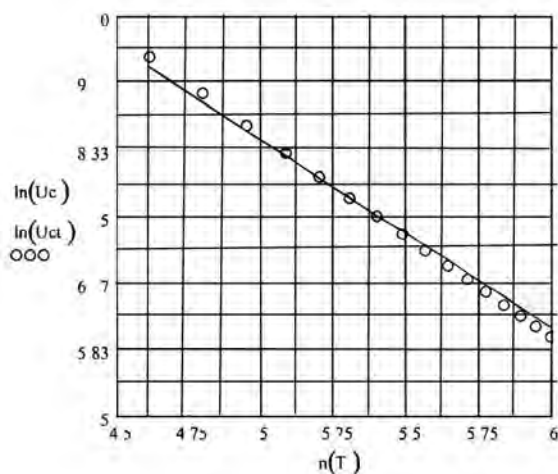


Рис. 2. Графік залежності логарифмів рухливостей U_c і U_{ct} від логарифму температури

На рис. 2 показані результати розрахунків холлівської рухливості U_{ct} та зіставлення її з експериментальними даними U_c . Аналіз цих даних показав, що рухливість U_{ct} описується такою формулою:

$$U_{ct}(T) = \exp(21.153) \cdot T^{-2.531} \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с} . \quad (21)$$

Із графіка видно, що ця рухливість доволі добре збігається з рухливістю, визначеною експериментально.

1. Буджак Я.С. Исследование явлений в полупроводниках со сложным зонным спектром: Автореф. дис. ...д-ра физ.-мат. наук. – Л., 1985. 2. Буджак Я.С., Мельник П.І., Новосядлий С.П. Лабораторно-розрахунковий практикум з фізики напівпровідників та теорії твердого тіла. – Івано-Франківськ: Прикарпатський Національний університет ім. Василя Стефаника, 2007. 3. Буджак Я.С., Бурій О.А. Теплові та кінетичні властивості кристалів. – Львів. Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2001. 4. Буджак Я.С., Ваків М.М. Вступ до статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів. – Львів: Ліга-Прес, 2008. 5. Смит Р. Полупроводники. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. 6. Товстюк К.Д., Буджак Я.С., Тарнавська М.В. Про структуру зон носіїв струму в селенистому свинці // УФЖ. – 1963. – № 7. – С. 795–797. 7. Аскеров Б.М. Электронные явления переносу в полупроводниках. – М.: Наука, 1985.