

УДК 621.315.5+004.4

КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕЛЕНИСТОГО СВИНЦЮ ТА ЇХ АНАЛІЗ В КОМП'ЮТЕРНОМУ СЕРЕДОВИЩІ MATHCAD

Я.С. Буджак

Доктор фізико-математичних наук, професор*

О.В. Зуб

Аспірант*

*Кафедра напівпровідникової електроніки

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: oliazub@gmail.com.ua

В даній роботі для домішкових кристалів селенистого свинцю в температурному інтервалі (100-400) К були проведені експериментальні вимірювання цілої низки кінетичних властивостей кристалу. Показано, що носії струму одночасно розсіюються на акустичних і оптичних фононах

Ключові слова: кінетичні властивості, механізм розсіювання, час релаксації

В данной работе для примесных кристаллов PbSe в температурном интервале (100-400) К были проведены экспериментальные измерения кинетических свойств кристалла. Показано, что носители тока в исследуемых кристаллах одновременно рассеиваются на акустических и оптических фононах

Ключевые слова: кинетические свойства, механизм рассеивания, час релаксации

The paper grounds of PbSe crystals in the temperature range (100-400) K were conducted experimental measurements of kinetic properties crystals. Showed that the current carriers in the crystals of scattering on acoustic and optical phonons

Key words: kinetic properties, the mechanism of scattering, time of relation

1. Вступ

В даній 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 досліджувались питома електропровідність $\sigma_e(T)$, коефіцієнти ефекту Холла $Re(T)$, коефіцієнти ефекту Зеебека $\alpha_e(T)$, робились також деякі пробні вимірювання коефіцієнту поперечного ефекту Нернста-Етгінсгаузена $N_n(T)$, які достовірно показали, що цей коефіцієнт в селенистому свинці позитивний, тобто $N_n(T) > 0$.

Всі експериментальні вимірювання виконувались за допомогою кріостата, детально описаного в роботах [3,4].

Результати цих досліджень для трьох типових зразків описуються графіками на рис. 1, 2, 3.

Ці дані для різних значень температури кристала $T_i(100+i \cdot 20) \text{ K}$, де $i=0..15$, в комп'ютерному середовищі MathCAD за допомогою регресивного аналізу були записані у векторній формі у вигляді упорядкованих матриць S, R і L , які мають такі властивості:

$$\begin{aligned} T &= S^{(0)} & \sigma e1 &= S^{(1)} & \sigma e2 &= S^{(2)} & \sigma e3 &= S^{(3)} \\ T &= R^{(0)} & Re1 &= R^{(1)} & Re2 &= R^{(2)} & Re3 &= R^{(3)} \\ T &= L^{(0)} & \alpha e1 &= L^{(1)} & \alpha e2 &= L^{(2)} & \alpha e3 &= L^{(3)} \end{aligned}$$

В цих позначеннях буква 'e' означає експериментальні дані відповідного кінетичного коефіцієнта кристала, а цифрами '1,2,3' позначені номери зразків, для яких даний коефіцієнт вимірюваний.

Експериментальні дані S, R і L дали можливість за відомою загальною формулою

$$U_e(T) = |Re(T)| \cdot \sigma_e(T) \tag{1}$$

визначити холлівську рухливість струму U_e в досліджуваних зразках. Результати цих розрахунків показані на рис. 4.

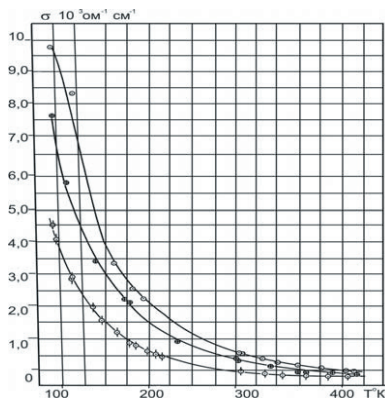


Рис. 1.

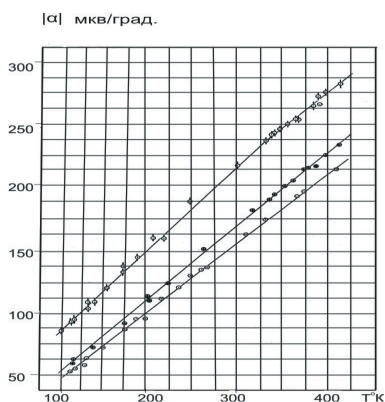


Рис. 2.

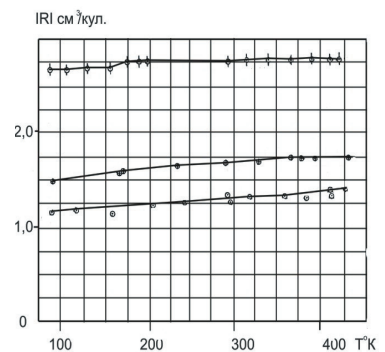


Рис. 3.

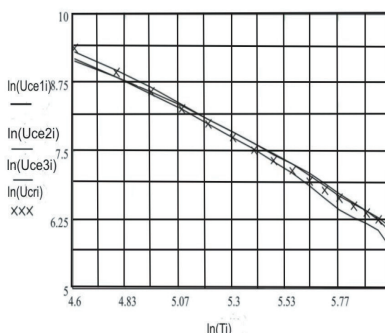


Рис. 4.

Як видно із рис. 4, холлівські рухливості в досліджуваних зразках майже збігаються між собою. Регре-

сивний аналіз цих рухливостей і статистичні усереднення показали, що вони в селенистому свинці досить добре описуються такою аналітичною формулою:

$$U_{ct}(T) = \exp(20,152)T^{-2,343} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с} \quad (2)$$

Значення логарифму рухливості (2) від логарифму температури позначені на рис. 4. хрестиками (x), а усереднені логарифми рухливості (1) описуються суцільними кривими. Із цього рисунка видно, що формула (2) добре описує експериментальні значення рухливості.

Статистичний аналіз збіжності експериментальних рухливостей U_e із рухливістю U_{ct} (за формулою 2), за допомогою коефіцієнтів кореляції Пірсона $\text{corr}(U_{e1}, U_{ct1})$, $\text{corr}(U_{e2}, U_{ct2})$, $\text{corr}(U_{e3}, U_{ct3})$, показав, що всі коефіцієнти майже рівні одиниці. Цей аналіз свідчить про велику достовірність формули (2).

2. Елементи теорії властивостей кристалів

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

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

Процеси розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки впливають на кінетичні властивості через посередництво часу релаксації τ , 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:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_i} + \dots \quad (3)$$

де τ_i - питомий час релаксації для і-того механізму розсіювання.

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

$$\frac{p^2}{2m_0m^*} = \epsilon(1 + \frac{\epsilon}{E_g}) \quad (4)$$

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

Час релаксації (3) і закон дисперсії (4) впливають на кінетичні властивості кристалів через посередництво такої функції:

$$u(\epsilon, T) = \frac{e\tau}{p} \cdot \left(\frac{d\epsilon}{dp} \right) \quad (5)$$

В ізотропних кристалах із законом дисперсії (4) і функцією (5) в області домішкової провідності концентрація носіїв струму n , які розсіюються на теплових коливаннях кристалічної ґратки, їх електропровідність σ , коефіцієнт ефекту Холла R , коефіцієнт ефекту Зеебека α , коефіцієнт ефекту Нернста-Еттінсгаузена N_n описуються відповідно такими загальними формулами:

$$n = N(T)I00(\mu^*, T) \tag{6}$$

$$\sigma = eN(T)U0(m^*)^{-5/2}I01(\mu^*, T) \tag{7}$$

$$R = \frac{1}{zeN} \cdot \frac{I00(\mu^*, T) \cdot I02(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)^2} \tag{8}$$

$$\alpha = \left(\frac{k}{ze} \right) \left[\frac{I11(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)} - \mu^* \right] \tag{9}$$

$$N_n = \left(\frac{k}{e} \right) \cdot |R| \cdot \sigma \cdot \left[\frac{I11(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)} - \frac{I12(\mu^*, T)}{I02(\mu^*, T)} \right] \tag{10}$$

де:

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

В цих формулах k - постійна Больцмана, e - заряд електрона, $(z \pm 1)$ - знак заряду, який визначає тип провідності кристала, T - температура кристала, $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$ - приведений хімічний потенціал, $N(T) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_0 m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$, h - постійна Планка, $\beta(T) = \frac{kT}{E_g}$, $U0$ - постійна, яка входить в склад формули (5) і залежить від природи кристала і механізму розсіювання, $u(x, \mu^*, T)$ - складова частина функції (5), яка для змішаного механізму розсіювання носіїв струму на акустичних і оптичних фононах має таке значення [8]:

$$u(x, \mu^*, T) = \frac{u1(x, \mu^*, T)}{u2(x, \mu^*, T)}$$

В цьому відношенні:

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

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

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

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

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

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

де $\Theta = 138$ К - температура Дебая для PbSe, C - константа, яка визначає окремо ролі акустичного і оптичного розсіювання в загальному процесі розсіювання. В практичних розрахунках константу C треба визначати експериментально. В даній роботі вона дорівнює 0.75.

Для аналізу експериментальних даних приведені на рис. 1-4, і для проведення певних розрахунків необхідно за допомогою формул (6-9) розрахувати приведений хімічний потенціал μ^* носіїв струму, їх ефективну масу m^* та холлівську рухливість U . Всі ці розрахунки легко реалізувати в комп'ютерному середовищі MathCAD.

З цієї метою для визначення приведеного хімічного потенціалу $\mu^*(T)$ при температурі кристала T складемо нелінійне рівняння, коренем якого є хімічний потенціал μ^* .

$$f(\mu^*, T, \alpha e(T)) = \alpha e(T) - \left(\frac{k}{e} \right) \left[\frac{I11(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)} - \mu^* \right] = 0 \tag{11}$$

Корінь рівняння (11) в середовищі MathCAD визначається за допомогою `root` - функції з трьома аргументами і описується такою загальною формулою:

$$\mu^*(T, \alpha e(T)) = \text{root}(f(\mu^*, T, \alpha e(T)), \mu_a^*, \mu_b^*) \tag{12}$$

де $\mu_a^* \div \mu_b^*$ - інтервал значень хімічного потенціалу в якому існує корінь рівняння (11).

За допомогою відношення

$$\mu_i^* = \mu^*(T_i, \alpha e_i) \tag{13}$$

в досліджуваному інтервалі температури були розраховані значення приведеного хімічного потенціалу для всіх зразків і записані у векторній формі упорядкованою матрицею M з такими властивостями:

$$M^{(0)} = T \quad M^{(1)} = \mu1 \quad M^{(2)} = \mu2 \quad M^{(3)} = \mu3$$

Ці дані дали можливість за формулою (10) розрахувати фактор розсіювання ефекту Нернста-Еттінсгаузена і показати, що він позитивний, а також розрахувати ефективну масу носіїв струму і холлівську рухливість за формулами:

$$m_i^* = \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k T_i} \right) \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{8} \cdot \frac{1}{e \text{Re}_i} \cdot \frac{I02(\mu_i^*, T_i)}{I01(\mu_i^*, T_i)} \right)^{2/3} \tag{14}$$

$$U_i = U0(m^*)^{-5/2} \cdot \frac{I02(\mu_i^*, T_i)}{I01(\mu_i^*, T_i)} \tag{15}$$

Невідомий параметр U_0 , який входить в склад формули (15) визначався за формулою

$$U_0 = U_{0i} = U_{e_i} \cdot (m_i^*)^{5/2} \cdot \frac{101(\mu_i^*, T_i)}{102(\mu_i^*, T_i)} \quad (16)$$

В цій формулі U_{e_i} - це значення холлівської рухливості, розрахованої за експериментальними матрицями S, R та формулою (17):

$$U_{e_i} = |Re_i| \cdot \sigma_{e_i} \quad (17)$$

Розрахунки $U_0 = \text{mean}(U_{0i})$ за формулою (16) показали, що для всіх досліджуваних зразків U_{0i} має одне і те саме значення, і не залежить від температури.

Після цього за формулою (15) була розрахована холлівська рухливість, а результати цих розрахунків були векторизовані і записані у вигляді упорядкованої матриці U_{ct} із такими характеристиками:

$$U_{ct}^{(0)} = T \quad U_{ct}^{(1)} = U_{ct1} \quad U_{ct}^{(2)} = U_{ct2} \quad U_{ct}^{(3)} = U_{ct3} \\ U_{ct}^{(4)} = \ln(T)$$

За цими даними в середовищі MathCAD була розрахована і статистично обґрунтована величина холлівської рухливості в селенистому свинці. Значення логарифму цієї рухливості нанесені на графіку рис.4. і позначені хрестиками (x).

Аналіз цього рисунка показує, що розрахована рухливість U_{ct} добре збігається із експериментально виміряною рухливістю, яка описується формулою (2). Коефіцієнт кореляції для рухливостей U_{e_i} і U_{ct} $\text{corr}(U_{e_i}, U_{ct}) \approx 1$. Ці значення статистичних характеристик свідчать про високу достовірність формули (2) та інших розрахунків виконаних в даній роботі.

3. Висновки

В даній роботі було показано, що в процесах розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки повинна проявлятися компонента спільного розсію-

вання на оптичних і акустичних фонах ґратки. При наявності в кристалах іонізованих домішків повинна також проявлятися компонента домішкового розсіювання. Проте, позитивне значення коефіцієнта Нернста-Етінсгаузена показало, що в селенистому свинці з концентрацією домішків 10^{18}cm^{-3} розсіювання на іонізованих домішках відсутнє. Тому в досліджуваних зразках кристала в досліджуваному інтервалі температури носії струму, в основному, розсіюються на акустичних і оптичних фонах, а їх рухливість описується формулою (2).

Література

- [1]. Буджак Я.С. Исследование явлений в полупроводниках со сложным зонным спектром. Автореферат диссертации доктора физико-математических наук. Ленинград, 1985.
- [2]. Шморгун В.М., Фрейк Д.М., Запукляк Р.І. Термoeлектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ, Плай.2000.
- [3]. 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.
- [4]. Буджак Я.С., Бурий О.А. Теплові та кінетичні властивості кристалів. Львів. Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2001.
- [5]. Буджак Я.С., Ваків М.М. Вступ до статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів. Львів, «Ліґа-Прес», 2008.
- [6]. Смит Р. Полупроводники. Изд. иностр. литературы. Москва, 1962.
- [7]. Товстюк К.Д., Буджак Я.С., Тарнавська М.В. Про структуру зон носіїв струму в селенистому свинці // УФЖ, 1963, №7. С. 795-797.
- [8]. Аскеров Б.М. Электронные явления переносу в полупроводниках. Москва «Наука». Главная редакция физ.-мат. литературы, 1985.