

Р.О. Дзумедзей

## Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Визначено температурні та концентраційні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду на вакансіях, коливаннях кристалічної ґратки та на домішці для PbTe:Bi у температурному інтервалі 77-300 К. Встановлено характер поведінки рухливості носіїв зряду залежно від вмісту домішки ((0,25 ÷ 1) ат. % Bi).

**Ключові слова:** плюмбум телурид, легування, механізми розсіювання, рухливість носіїв заряду, варіаційний принцип.

Стаття постуила до редакції 11.10.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

### Вступ

Плюмбум телурид є базовим матеріалом для створення термоелектронних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1,2]. Він кристалізується у структуру типу NaCl з параметром ґратки  $a=6,452 \text{ \AA}$ , яка характеризується октаедричним оточенням атомів і тетраедричними порожнинами – незайняті місця в оточенні Pb чи Te. PbTe має двосторонню область гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на боці металу (n-тип), так і на боці халькогену (p-тип). Електронні властивості напівпровідників IV-VI детально вивчені та проаналізовані у різних роботах [3].

Властивості халькогенідів свинцю можна модифікувати шляхом легування. Із літературних джерел [4] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbX (X=S, Se, Te) [5], що пов'язують із амфотерними властивостями. Вісмут є донорною домішкою, яка має чи не

найважливіше значення для плюмбум телуриду. Введення даної домішки робить можливим контроль концентрації електронів як в кристалах так і у тонкоплівкових структурах PbTe для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії n-p переходів для лазерних діодів тощо [6].

Обмін електронами між зонними та домішковими рівнями призводить до розсіювання імпульсу носіїв заряду. Це спричинює зміну рухливості носіїв, яке особливо помітне, коли рівень Фермі знаходиться в межах піку густини станів домішкових рівнів. Для аналізу цих процесів доцільно використовувати варіаційну процедуру [7-9].

У роботі, на основі варіаційного принципу, визначено температурні та концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe, легованих вісмутом.

### I. Методика експерименту

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, вісмут ХЧ) у графітизованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску  $\sim 10^{-2}$  Па. Синтез

Таблиця

Електричні параметри PbTe, легованого вісмутом при різних концентраціях домішки

Т, К	0.25 ат.%		0.5 ат.%		1 ат.%	
	n, $10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/\text{Вс}$	n, $10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/\text{Вс}$	n $10^{19}$ , $\text{см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/\text{Вс}$
77	1,83	4227	3,79	1818	7,39	773
200	1,5	1292	2,7	667	4	333
300	1,62	583	3,36	409	6,16	181

зразків проводили протягом 6 годин при температурі ~827 К із застосуванням вібраційного перемішування [10].

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині  $\text{KOH} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  при температурі ~25<sup>0</sup>С. Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму 0,5 А/м<sup>2</sup>. Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу  $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  [10].

Концентрація легуючої домішки Вісмуту становила 0,25, 0,5 та 1 ат.% РbТе. На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях. Деякі із отриманих експериментальних результатів наведено у таблиці та рис. 1.

## II. Елементи теорії розрахунку рухливості носіїв

Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду нами використано варіаційний метод у якому зазвичай пробну функцію вибирають у вигляді ряду по степенях енергії, коефіцієнти якого є підгончними параметрами і визначаються умовою найкращого співпадання теоретичних та експериментальних результатів [11]. При цьому,

використовуючи стандартну варіаційну процедуру [7] отримують достатньо простий вираз для розрахунку рухливості у вигляді:

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

У випадку сильного ферміївського виродження, яке для сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  реалізується при достатньо низьких концентраціях носіїв і низьких температурах для рухливості носіїв зручно використовувати вираз:

$$m = A(e_F, n, T) \sum_i (B_i F_i)^{-1}, \quad (2)$$

де величина

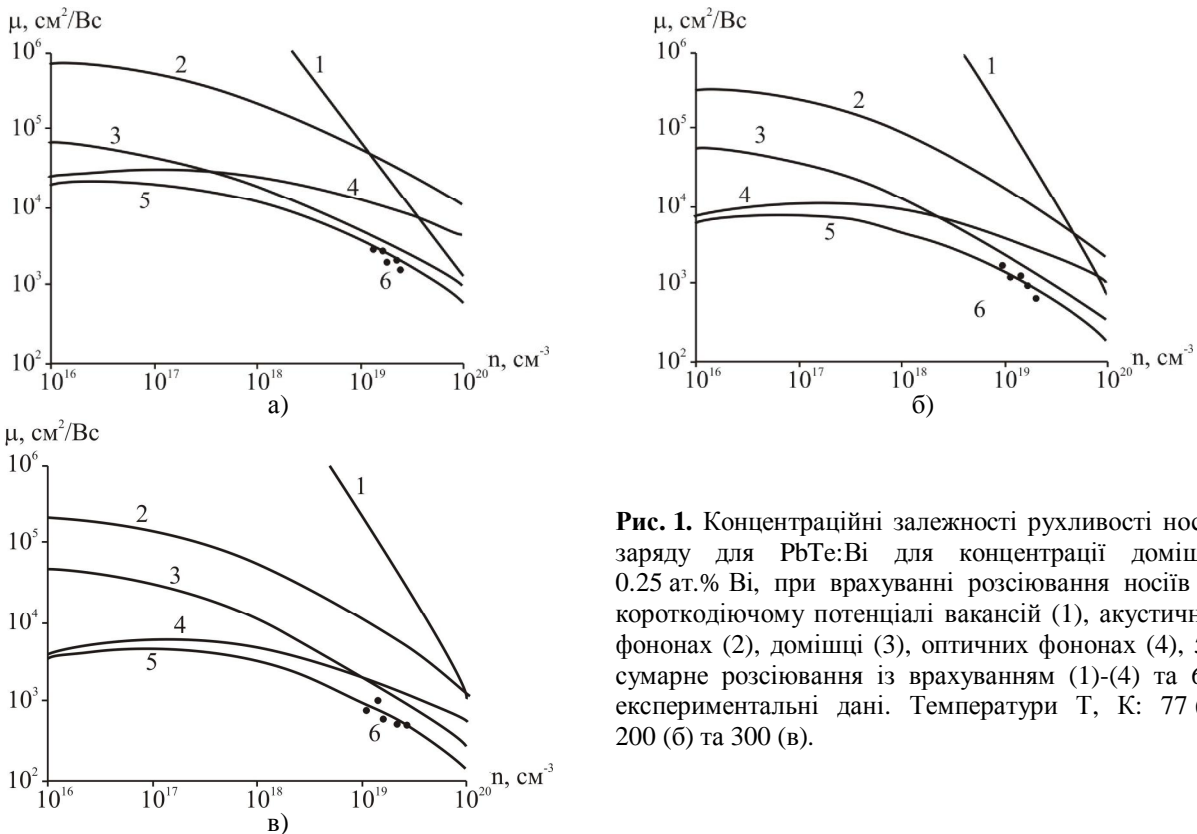
$$A(e_F, n, T) = \frac{c_0}{e} \frac{\hbar^3 k_F}{k_0 T} [m^*(e_F)]^{-2} \quad (3)$$

– має розмірність рухливості, а безрозмірні коефіцієнти  $B_i$  і  $F_i$  залежать від виду механізму розсіювання.

Для розсіювання на домішкових йонах, коливаннях ґратки, оптичних фононах, короткодючій частині потенціалу вакансій – величини  $B_i$  та  $F_i$  визначені у [10].

## III. Результати дослідження та їх аналіз

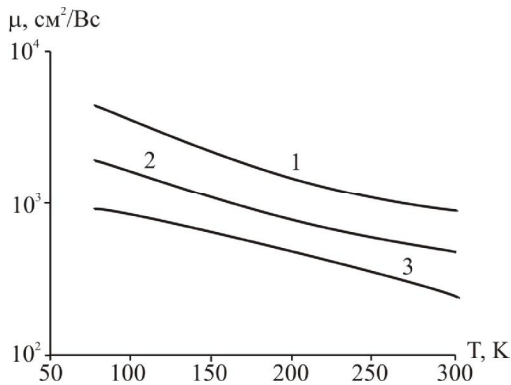
Як видно із таблиці, підвищення температури обумовлює зменшення величини рухливості носіїв



**Рис. 1.** Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для РbТе:Ві для концентрації домішки 0,25 ат.% Ві, при врахуванні розсіювання носіїв на короткодючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), домішці (3), оптичних фононах (4), 5 – сумарне розсіювання (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. Температури Т, К: 77 (а), 200 (б) та 300 (в).

заряду за рахунок зростання інтенсивності процесів розсіювання. До зменшення величини рухливості основних носіїв призводить також збільшення концентрації легуючої домішки, що теж пов'язано із впливом механізмів розсіювання.

Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 1) вказують на те, що із збільшенням температури розсіювання на атомах домішки перестає бути виключно домінуючим (що спостерігалось при нижчих температурах). При наближенні температури до кімнатної розсіювання на



**Рис. 2.** Температурна залежність рухливості носіїв заряду для PbTe:Bi. Вміст домішки Bi ат. %: 0.25 (1); 0,5 (2) та 1 (3).

оптичних фонах має співмірний вклад в загальну рухливість носіїв. Це пов'язано з тим, що більшість атомів домішки стають іонізованими і положення рівня Фермі стабілізується.

Добре узгодження експериментальних даних із кривою, яка відповідає за сумарне розсіювання носіїв заряду свідчить про правильність обраної теоретичної моделі та доцільність застосування варіаційного підходу.

Порівняльний аналіз сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe із різним вмістом домішки наведено на рис. 2. Як видно, із збільшенням вмісту домішки росте і відхилення між сумарними рухливостями для різного вмісту домішки. Цікавими є температурні ходи кривих 1-3 (рис. 2), зокрема, для кривих 1 і 2 вони практично однакові, а характер кривої 3 – відрізняється від них і близький до лінійного. Такі відмінності пов'язані, насамперед, із параметром розсіювання матеріалу  $\tau$  (вказаний

параметр входить у вираз температурної залежності рухливості  $\mu = \mu_0 T^{-\tau}$ ), а отже зумовлені внеском різних видів розсіювання у сумарне. Для детальнішого аналізу розглянуто також температурні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 3).

Із температурних залежностей рухливості носіїв (рис. 3) помітно, що домінування домішкового розсіювання зміщується на бік вищих температур (рис. 3,а,б – криві 4) з збільшенням вмісту домішки. Так, зокрема, для вмісту домішки 0.25 ат.% Bi зміна домінуючого механізму розсіювання на оптичних фонах відбувається при температурі близькій до кімнатної (рис. 3,а – крива 3). Натомість при вмісті домішки 1 ат.% Bi при цій температурі ще домінує розсіювання на йонізованій домішці (рис. 3,б – крива 4). Це підтверджує той факт, що всі атоми домішки йонізуються при температурах вищих за кімнатну.

## Висновки

1. Виконано розрахунок рухливості носіїв заряду кристалічного PbTe:Bi для різного вмісту домішки вісму (0.25, 0.5 та 1) ат. % Bi.

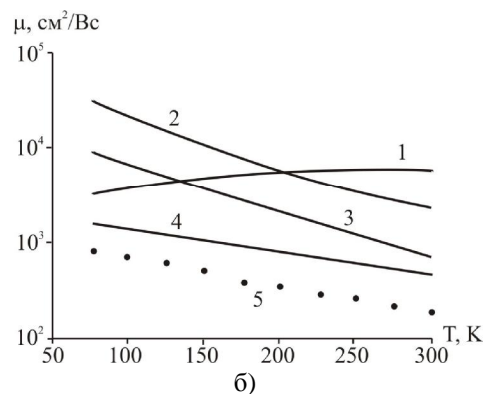
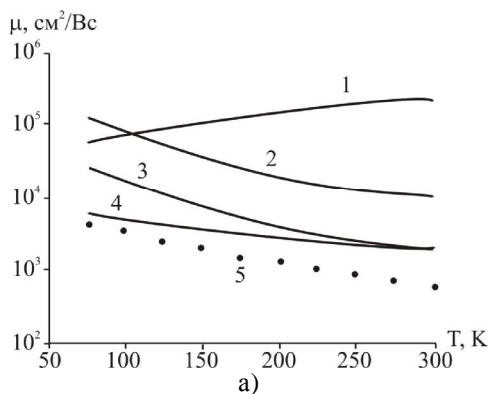
2. Визначено температурні та концентраційні діапазони домінування окремих механізмів розсіювання носіїв заряду: на акустичних та оптичних фонах, на короткодіючому потенціалі вакансій та потенціалі домішки.

3. Вказано на домінування в області низьких температур домішкового розсіювання та межі зміни домінуючого механізму розсіювання із збільшенням вмісту вісму.

*Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. та доц. Никирую Л.І. за постановку задач дослідження і обговорення їх результатів.*

*Робота виконується в рамках наукових проектів Держкомінформ науки України М/86-2010 (державний реєстраційний номер 0110U007675) та МОН України ("Термоелектричні матеріали на основі сполук IV-VI", наказ № 1177 від 30.11.2010).*

**Дзунедзей Р.О.** – аспірант кафедри ФХТТ.



**Рис. 3.** Температурна залежність рухливості носіїв заряду для PbTe:Bi із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фонах (2), оптичних фонах (3), домішці (4).

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI*. Наука, М.194с. (1975).
- [2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Наукова думка, К. 676 с. (1979).
- [3] Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик, Л.Й. Межиловська Кристалохімічний зміст домішки вісмуту у плюмбум телуриді // *Фізика і хімія твердого тіла* **7**(2) сс. 303-306 (2006).
- [4] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Фізика и техника полупроводников*. **18**(3), сс. 489-492 (1984).
- [5] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI // *Фізика и техника полупроводников*. **28**(3), сс. 369-392 (1994).
- [6] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms of galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films. *Functional materials*. **13**(4), pp. 571-576 (2006).
- [7] П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский *Вариационный метод в кинетической теории*. Наукова думка, Киев, 296 с (1992).
- [8] Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Явления переноса в узкощелевых полупроводниках PbTe, Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, PbSe: Препр. / АН УССР, Ин-т физики; 10. К. 39 с. (1979).
- [9] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.І. Ільків, О.М. Возняк. Метод часу релаксації та варіаційний підхід у аналізі явищ переносу у напівпровідниках A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
- [10] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Тl // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(1) сс. 582-586 (2010).
- [11] Д.М. Заячук К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217-220 (1997).

R.O. Dzumedzey

## Scattering Mechanisms in Bismut Doping Crystals of Lead Telluride PbTe:Bi

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Defined temperature and concentration limits of the scattering mechanisms dominance of charge carriers on the vacancy, crystal lattice vibrations and impurity for PbTe:Bi in temperature region 77-300 K. The character of carrier mobility charge carriers behavior depending on the content of impurities ((0,25 ÷ 1) at. % Bi) are defined.

**Key words:** lead telluride, doping, scattering mechanisms, carrier mobility, variational principle.