

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-хімічному інституті при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук, професор
Кланічка Володимир Михайлович,
завідувач кафедри теоретичної та експериментальної фізики,
декан фізичного факультету Прикарпатського університету
імені Василя Стефаника МОН України,
м. Івано-Франківськ

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Шендеровський Василь Андрійович,
провідний науковий співробітник відділу теоретичної фізики
Інституту фізики НАН України,
м. Київ

заслужений діяч науки і техніки України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Раренко Іларій Михайлович,
завідувач кафедри напівпровідникової мікроелектроніки Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича МОН України,
м. Чернівці.

Провідна установа:

Інститут фізики напівпровідників НАН України
ім. В.Є. Лашкарьова,
м. Київ.

Захист відбудеться 20.02.2004 року о 14⁰⁰ год, на засіданні спеціалізованої вченої ради К.32.051.01 при Волинському державному університеті імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України за адресою: 43025, *м. Луцьк, вул. Потапова, 9, ауд.101.*

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Волинського державного університету імені Лесі Українки (43025, *м. Луцьк, вул. Винниченка, 30*).

Автореферат розісланий 16.01. 2004 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Божко В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Халькогеніди свинцю відносяться до перспективних матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1, 2]. Вивчення явищ переносу у халькогенідах свинцю, детальне дослідження зонної структури і нові підходи у поясненні існуючих механізмів розсіювання носіїв струму є необхідними умовами для створення більш ефективних матеріалів та оптимізації характеристик активних елементів на їх основі.

Кінетичні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв струму. Відомо, що при низьких температурах, порядку гелієвих, в явищах переносу домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Детальний теоретичний розрахунок внеску кожного із видів розсіювання носіїв струму суттєво залежить від вибору закону дисперсії [1, 3].

Серед різних моделей зонної структури халькогенідів свинцю (моделі Кейна, Коуена, Діммока, Мартінеза) найпоширенішими є дві з них: двозонна модель Кейна і шестизонна модель Діммока [4]. Шестизонна модель дає більш точні числові результати, ніж двозонна, але її використання для розрахунку зонної структури халькогенідів свинцю є незручним через велике число параметрів, які слід отримати для кожної сполуки незалежно. Тому, як показано в [5], у випадку монохалькогенідів свинцю можна обмежитись кейнівським законом дисперсії [6]. Двозонна модель Кейна характеризується як квадратичним (КЗД) так і неквадратичним (НЗД) законами дисперсії ($\varepsilon = \varepsilon(k)$) зі змінною ефективною масою. У зв'язку із цим постає питання про визначення умов, за яких реалізується кожен із зазначених законів дисперсії.

Проблеми переносу носіїв струму у напівпровідниках зі складною зонною структурою, подібною до халькогенідів свинцю, може бути розв'язана лише у випадку детального порівняння теорії та експерименту. Не дивлячись на достатньо велику кількість публікацій, до цього часу ще недостатньо вивчені і тим більше, не систематизовані результати досліджень, які враховують як особливості зонної структури, так і специфіку механізмів розсіювання носіїв струму в електронних кристалах халькогенідів свинцю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках державної програми “Фундаментальні та прикладні дослідження, розробка та впровадження термоелектричних ресурсозберігаючих та відновлювальних джерел тепла та електричної енергії” (№ 1- 14/259 від 25.04.1997 р.) та тематичних планів Міністерства освіти і науки України „Власні атомні дефекти у кристалах та тонких плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ та їх роль у формуванні матеріалів для приладів

ІЧ-техніки” (наказ № 08-01-109 від 20.03.2001 р., реєстраційний номер № 0101V002448) „Механізми розсіювання носіїв струму та оптимізація електричних властивостей кристалів і плівок халькогенідів свинцю для пристроїв оптоелектроніки” (наказ № 633 від 05.11.2002 р., реєстраційний номер № 0103V005787).

У рамках наукових проектах дисертантом виконано теоретичні і експериментальні дослідження кінетичних явищ і механізмів розсіювання у кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є вивчення впливу механізмів розсіювання носіїв струму в кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності, розрахованих в рамках моделі Кейна, на концентраційні та температурні залежності основних кінетичних параметрів, оптимізація термоелектричних характеристик матеріалу для прогнозованого використання у приладах електроніки.

У роботі були поставлені такі задачі:

- освоїти технології синтезу та вирощування кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності методами „завислої краплі” та Бріджмена, методів контролю відхилення від стехіометрії, дослідження структурної досконалості та вимірювання електричних параметрів;
- дослідити концентраційні та температурні межі реалізації квадратичного і неквадратичного законів дисперсії;
- провести розрахунок часу релаксації, що відповідає розсіюванню носіїв струму на кулонівському потенціалі вакансій (КЛПВ), короткодіючому потенціалі вакансій (КРПВ) (внутрішній частині кулонівського потенціалу, що діє на відстанях, порядку сталою ґратки), деформаційних потенціалах акустичних (ДПАФ) та оптичних (ДПОФ) фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів (ППОФ);
- дослідити процеси міжелектронного розсіювання (МЕР);
- встановити концентраційні та температурні межі домінування і реалізації окремих механізмів розсіювання;
- провести оптимізацію термоелектричних властивостей електронних кристалів халькогенідів свинцю із врахуванням аналітичного вигляду законів дисперсії та домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму.

Об’єкт дослідження – кристали халькогенідів свинцю PbTe, PbSe, PbS n-типу провідності.

Предмет дослідження – процеси розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

Методи дослідження. Методами комп’ютерного моделювання в наближенні часу релаксації встановлено концентраційні та температурні межі домінування різних законів дисперсії електронів та механізмів розсіювання носіїв струму, оптимізовано термоелектричні параметри в кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше для кристалів халькогенідів свинцю PbTe, PbSe, PbS n-типу провідності у температурному 4,2-300 K та концентраційному 10^{16} - 10^{20} см⁻³ діапазонах визначено межі реалізації квадратичного (КЗД) та неквадратичного (НЗД) законів дисперсії носіїв струму.
2. Встановлено концентраційні і температурні межі домінування механізмів розсіювання електронів у кристалах халькогенідів свинцю на: кулонівському потенціалі вакансій (КЛПВ), короткодіючому потенціалі вакансій (КРПВ), деформаційному потенціалі акустичних (ДПАФ) та оптичних фононів (ДПОФ), поляризаційному потенціалі оптичних фононів (ППОФ). Проаналізовано міжелектронне розсіювання (МЕР).
3. Показано, що при заданих значеннях температур і концентрації носіїв струму у кристалах n-PbTe (PbSe, PbS) різні механізми розсіювання можуть описуватися як квадратичним, так і неквадратичним законами дисперсії.
4. Виконано теоретичний розрахунок та здійснено порівняння з експериментом коефіцієнтів явищ переносу (рухливість, термо-е.р.с., електро- і теплопровідність, термоелектрична потужність, добротність) кристалів халькогенідів свинцю з врахуванням особливостей аналітичного вигляду закону дисперсії та домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму.

Практичне значення роботи.

1. На основі врахування домінуючих механізмів розсіювання оптимізовано термоелектричні параметри кристалів халькогенідів свинцю у температурному діапазоні 4,2 - 300 K і концентраціях 10^{16} - 10^{20} см⁻³ для прогнозованого використання у приладових структурах оптоелектроніки та перетворювачах теплової енергії.
2. Розроблено технології отримання матеріалів на основі халькогенідів свинцю із заданим типом провідності, мінімальною концентрацією носіїв струму, максимальними рухливостями та високими значеннями термоелектричних параметрів, новизна яких підтверджена патентами України.
3. Складено комп'ютерні програми, які дозволяють отримати значення кінетичних коефіцієнтів кристалів халькогенідів свинцю при заданих значеннях температури і концентрації носіїв струму.
4. Результати дослідження можуть бути використані при читанні спецкурсів із напівпровідникового матеріалознавства для студентів фізичних спеціальностей навчальних закладів III-IV рівнів акредитації.

Особистий внесок здобувача. Дисертант безпосередньо брав участь у виконанні всіх експериментальних та здійснював теоретичні дослідження. Здобувачем здійснено аналітичні дослідження квадратичного та неквадратичного законів дисперсії [1*, 2*, 4*-6*, 8*, 13*], проведено теоретичне дослідження домінуючих механізмів розсіювання через розрахунок часів релаксації та рухливості носіїв струму [3*, 5*-7*, 9*, 10*, 13*, 14*], вико-

нано розрахунок термоелектричних параметрів халькогенідів свинцю з врахуванням областей реалізації законів дисперсії та домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму [4*, 8*, 11*, 12*, 15*, 21*-25*]; автор розробив комп'ютерні програми для розрахунку кінетичних коефіцієнтів, приймав участь в обговоренні результатів усіх оформлених статей. У патентах [16*-19*] автор виконав частину експерименту та приймав участь в оформленні матеріалів заявки. Вибір об'єкту дослідження та формулювання завдань дисертаційної роботи було здійснено спільно із науковим керівником проф. Кланічкою В.М. при участі проф. Фреїка Д.М.

При проведенні експериментальних досліджень, а також на певних етапах оформлення наукових статей та заявок на видачу патенту України брали участь професори Прикарпатського університету Рувінський М.А., Галушак М.О., Остафійчук Б.К., доценти кафедри фізики твердого тіла Межиловська Л.Й., Прокопів В.В., Чобанюк В.М., Салій Я.П., співробітники Фізико-хімічного інституту Запужляк Р.І., Шперун В.М., Собкович Р.І., Белей М.І., аспіранти та студенти Довгий О.Я., Фреїк А.Д., Нижникевич В.В., Калитчук І.В., Петрович І., Галігузова С.А., Павлюк Л.Р., Бойчук В.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювалися на таких профільних наукових конференціях, школах та семінарах:

- VII-IX Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (1999-2003 р.р., Івано-Франківськ, Україна);
- 19th International Conference on Thermoelectrics (2000, Cardiff, UK);
- IX та X Міжнародних форумах по термоелектриці (2000, 2002, Чернівці, Україна);
- III та IV Міжнародній школі-конференції "Сучасні проблеми фізики напівпровідників" (2001 р., 2003 р., Дрогобич, Україна);
- International Conference on Materials of fundamentals of radiation technologies (2001, Kaunas, Lithuania);
- Міжнародних конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної фізики „ЕВРИКА-2002”, „ЕВРИКА-2003” (2002 р., 2003 р., Львів, Україна);
- Международной конференции по физике электронных материалов (2002, Калуга, Россия);
- International Conference on Inorganic Materials (2002, Konstanz, Germany);
- I Всеукраїнській конференції з фізики напівпровідників (2002 р., Одеса, Україна);
- III International Symposium New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation NEET-2003 (2003, Zakopane, Poland);
- II Міжнародній конференції з фізики неупорядкованих систем (2003, Львів, Україна);

- Річних звітних наукових конференціях Прикарпатського університету імені Василя Стефаника (2000-2002 р.р., Івано-Франківськ, Україна);
- Наукових семінарах з проблем фізичного матеріалознавства Фізико-хімічного інституту при Прикарпатському університеті (1999-2002 р.р., Івано-Франківськ, Україна);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 24 наукових праць, у тому числі – 2 одноосібні, 14 – у фахових журналах, отримано 3 патенти України, подано 1 заявку на отримання патенту України, 5 матеріалів наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Список використаних джерел містить 227 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 164 сторінки, містить 65 рисунків і 2 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок із науковими програмами, планами і темами досліджень, сформульовані мета та задачі роботи, відзначена наукова новизна та практична значимість отриманих результатів, наведена структура роботи, представлені відомості про апробацію роботи та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі „Фізико-хімічні властивості, закони дисперсії і механізми розсіювання носіїв струму у халькогенідах свинцю”** проведено огляд літературних джерел, у яких відображено основні фізико-хімічні властивості кристалів PbTe, PbSe та PbS n-типу провідності. Знання області гомогенності створює можливості цілеспрямованої зміни найважливіших фізичних параметрів з метою створення зразків з наперед заданими властивостями для напівпровідникових приладів. Особлива увага приділена методам дослідження зонної структури та існуючих механізмів розсіювання носіїв струму. Саме вибір моделі зонної структури дає можливість отримати і пояснити значення кінетичних параметрів. Зазначено, що віддалені зони проявляють суттєвий вплив на рухливість електронів, яка зумовлена як кожним механізмом розсіювання зокрема, так і їх сумарною дією. При цьому найбільш суттєвий їхній вплив виявляється при розсіюванні на флуктуаціях складу, що є характерним для потрійних сполук. Для чистих сполук можна обмежитись взаємодією між двома найближчими енергетичними зонами, що значно спрощує теоретичні розрахунки. Встановлено, що для кристалів PbTe, PbSe та PbS n-типу провідності основними механізмами розсіювання носіїв струму є розсіювання на кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій (внутрішній частині кулонівського потенціалу, що діє на відстанях, порядку сталою ґратки), деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів, а також враховано процеси міжелектронного

розсіювання. Однак в літературі відсутні систематизовані дані про чіткі температурні та концентраційні межі у яких домінує кожен із вказаних механізмів, не встановлено внесок кожного із них у сумарне розсіювання.

Огляд літературних джерел обґрунтовує актуальність поставленої задачі і визначає завдання, які необхідно виконати для досягнення мети дисертаційної роботи.

У другому розділі „Методи синтезу і вирощування кристалів та дослідження гальваномагнітних властивостей” здійснено опис і аналіз проведеної експериментальної частини роботи. Дано обґрунтування вибору використовуваних методів синтезу та вирощування монокристалів халькогенідів свинцю, а також описано методіку підготовки зразків для досліджень. Кристали халькогенідів свинцю n-типу провідності отримано дво-температурним відпалом при низьких тисках пари халькогену. Вимірювання електричних параметрів здійснювалися компенсаційним методом на еталонному струмі. Теплопровідність у досліджуваному температурному інтервалі 4,2-300 К виміряна порівняльним методом.

У третьому розділі „Закони дисперсії носіїв струму у кристалах халькогенідів n-типу провідності” здійснено розрахунок законів дисперсії носіїв струму у кристалах n-Pb(Te, Se, S), отриманих на основі двозонної моделі Кейна [1*, 2*, 4, 4*-6*, 8*, 13*]:

– квадратичний закон (КЗД) –
$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (1)$$

– неквадратичний закон (НЗД) –
$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{1}{2} \varepsilon_G + \sqrt{\varepsilon_G^2 + \frac{4\hbar^2}{m^{*2}} k^2 p^2}. \quad (2)$$

Тут $\hbar$ – постійна Планка, k – хвильовий вектор носіїв, $m^* = m^*(n)$ – ефективна маса носіїв, ε_G – ширина забороненої зони, p – матричний елемент оператора імпульсу. У виразі (2) є лінійний по k доданок, який надає закону дисперсії непараболічний характер.

Встановлення концентраційних та температурних інтервалів реалізації вказаних законів дисперсії проводилось на основі порівняння теоретичних та експериментальних значень рухливості носіїв μ [3]:

$$\mu_H = e \langle [\tau(\varepsilon) / m_0(\varepsilon)]^2 \rangle / \langle \tau(\varepsilon) / m_0(\varepsilon) \rangle, \quad (3)$$

де кутові дужки визначають усереднення:

$$\langle A(\varepsilon) \rangle = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) A(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$f_0(\varepsilon)$ – функція розподілу Фермі-Дірака, τ – сумарний час релаксації, який враховує дію всіх механізмів розсіювання носіїв струму у халькогенідах свинцю n-типу провідності і обчислюється згідно правила Маттісена:

$$\tau = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (4)$$

де τ_i – час релаксації i -ого механізму розсіювання.

Із проведених досліджень слідує, що при низьких температурах у кристалах халькогенідів свинцю домінує параболічний закон дисперсії. При підвищенні температури кривизна країв енергетичних зон змінюється, закон дисперсії набуває непараболічного вигляду. При 300 К НЗД є визначальним у розрахунку явищ переносу для даних кристалів.

Для проміжних температур твердити про однозначність у виборі закону дисперсії досить складно. Дослідження енергетичного спектра при 77 К показали, що залежно від виду розсіювання носіїв в одних і тих же концентраційних та температурних діапазонах одночасно можуть реалізуватися різні закони дисперсії – квадратичний та неквадратичний. Такий характер спектру електронів пов'язаний із величиною хвильового вектора $\vec{k}$, і відповідно, їхньої енергії $\varepsilon(\vec{k})$.

У четвертому розділі „Механізми розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю” проведено систематизацію даних по механізмах розсіювання носіїв струму у кристалах n -(PbS, PbSe, PbTe). Здійснено теоретичні розрахунки рухливості вільних носіїв і на основі порівняння з експериментальними результатами встановлено межі домінування основних механізмів розсіювання, які мають місце у досліджуваних кристалах: кулонівського потенціалу вакансій (КЛПВ), короткодіючого потенціалу вакансій (КРПВ), деформаційних потенціалів акустичних (ДПАФ) та оптичних (ДПОФ) фононів, поляризаційного потенціалу оптичних фононів (ППОФ), міжелектронного розсіювання (МЕР).

Вирази для часу релаксації, згідно яких проводились розрахунки в даній роботі, для різних механізмів розсіювання мають вигляд [2, 3, 3*, 5*-7*, 9*, 10*, 13*, 14*]:

а) КЛПВ:

$$\tau_c(x) = \frac{\varepsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [\ln(1 + \xi) - \xi/(1 + \xi)]} \times \frac{(x + \beta x^2)^{3/2}}{(1 + 2\beta x)}, \quad (5)$$

де $\xi = (2kr_v)^2$, k – хвильовий вектор носія, r_v – радіус екранування потенціалу вакансії,

$N_v = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $n < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $N_v = n/2$ для $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$;

б) КРПВ:

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0,v} (x + \beta x^2)^{-1/2}}{(1 + 2\beta x) [(1 - A)^2 - B]}, \quad (6)$$

де

$$\tau_{0,v} = \pi \cdot \hbar^4 / m^* (2m^* k_0 T)^{1/2} U_{VC}^2 N_v, \quad (7)$$

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

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

в) ДПАФ: час релаксації при розсіюванні на цьому потенціалі обчислюється за формулою (5), в якій слід прийняти індекс $v=a$ та переписати вираз для $\tau_{0,a}$

(б) наступним чином:

$$\tau_{0,a} = 2\pi\hbar^4 C_1 / E_{oc}^2 (2m^* k_0 T)^{3/2}; \quad (8)$$

г) ДПОФ:

$$\tau_D = \frac{\tau_{0,D} (x + \beta x^2)^{-0.5}}{(1 + 2\beta x) [(1 - A)^2 - B]}, \quad (9)$$

де

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

д) ППОФ:

$$\begin{aligned} \tau_{opt}^{-1} = & \frac{2^{1/2} e^2 k_0 T m_{dl}^{*1/2}}{\hbar^2 \epsilon^{1/2}} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1}) \frac{1 + (2\epsilon / \epsilon_G)}{[1 + (\epsilon / \epsilon_G)]^{1/2}} \times \\ & \times \left\{ \left[1 - \delta_\infty \ln(1 + \delta_\infty^{-1}) \right] - \frac{2\epsilon(\epsilon_G + \epsilon)}{(\epsilon_G + \epsilon)^2} \left[1 - 2\delta_\infty + 2\delta_\infty^2 \ln(1 + \delta_\infty^2) \right] \right\}; \end{aligned} \quad (11)$$

е) полярне розсіювання при температурі Дебая:

$$\mu_{opt} = \frac{\hbar^3 k_F}{2ek_0 T m_F^* (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})} \frac{(e^{Z_1} - 1)^2}{e^{Z_1} Z_1^2} \frac{1}{S_{12} - AS_{13}}. \quad (12)$$

В формулах (5)-(12) ϵ_0 – статична діелектрична проникність; U_{vc} – короткодійний потенціал вакансії; E_{ac} – деформаційний потенціал вакансії; C_1 – комбінація констант; $K=1,5$ – відношення короткодійних потенціалів вакансій для зони провідності і валентної зони та деформаційних потенціалів для цих зон; x – приведена енергія носіїв, β – параметр енергетичної зони, ϵ_0 та ϵ_∞ – статична і високочастотна діелектричні постійні, T – температура, $\hbar$ – постійна Планка, k_0 – постійна Больцмана, e – заряд вільного електрона, ρ – густина, a – постійна ґратки, ω_0 – частота оптичного фонону, $\delta_\infty = (2k r_\infty)^{-2}$, r_∞ – радіус екранування оптичних фононів носіями, Z_1 – енергія повздовжніх оптичних фононів у відсутності ефектів екранування в одиницях $k_0 T$, Z_F – значення Z , яке відповідає $q = 2k_F$, m_F^* та k_F – ефективна маса та хвильовий вектор на рівні Фермі, S_{ik} – інтеграли Фермі.

Електрон-електронна взаємодія розраховувалась через аналіз параметра розсіювання r_α , який входить у вираз для термо-е.р.с. α . Параметр r_α знаходили із відношення параметрів розсіювання, які визначаються з рухливості та термо-е.р.с.:

$$\frac{r_\alpha}{r_\mu} = \frac{L}{L_0} = \frac{\tau}{\tau_p}. \quad (13)$$

Отримано $r_{ee} = 0,8$.

У п'ятому розділі „Вплив домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму на кінетичні властивості кристалів халькогенідів свин-

цю” розраховано та проаналізовано концентраційні та температурні залежності коефіцієнта електропровідності σ , термо-е.р.с. α та теплопровідності χ [5]:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 (2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 m_n} \tau_{0r}(T) \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n dx}{(1 + 2\beta x)^k}, \quad (14)$$

де $\beta = k_0 T / \varepsilon_G$ – параметр енергетичної зони, $x = \varepsilon / k_0 T$ – приведена енергія, $f_0 = [1 + e^{x-\eta}]^{-1}$ – функція розподілу Фермі, $\eta = \varepsilon_F / k_0 T$, ε_F – енергія Фермі;

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{2k_0 T m_0}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} (r+1),$$

$$\alpha = -\frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{2k_0 T m(\zeta)}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \left[(r+1) - \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} m_0}{m^2(\zeta) \varepsilon_G} \right], \quad (16)$$

де r – показник степеня в загальному виразі для часу релаксації, який визначається механізмом розсіювання; k_0 – постійна Больцмана, e – заряд електрона, $\hbar$ – постійна Планка, m_0 – маса вільного електрона, $m(\zeta)$ – маса електронів на рівні Фермі, T – температура, n – концентрація вільних носіїв, ε_G – ширина забороненої зони, ζ – енергія Фермі;

$$\chi = \chi_e + \chi_{гр} \quad (17)$$

де $\chi_e = L \sigma T$ – електронна складова теплопровідності, яку можна знайти із закону Відемана-Франца, граткову складову $\chi_{гр}$ обраховано із виразу для

$$\text{термо-е.р.с. } \alpha = 2 \frac{k_0}{e} \left(1 + \frac{\chi_e}{\chi_{гр}} \right).$$

Показано, що для правильного опису експериментальних даних по коефіцієнтах переносу (електропровідність, термо-е.р.с., теплопровідність) слід враховувати одночасну дію всіх існуючих механізмів розсіювання носіїв струму. Здійснено оцінку внеску кожного із існуючих видів розсіювання носіїв струму на значення розглянутих термоелектричних коефіцієнтів.

З аналізу отриманих залежностей пояснено деякі експериментальні дані із розглядуваних кінетичних коефіцієнтів. Так, максимум для електропровідності пояснено зростаючим впливом розсіювання на вакансіях в області дуже високих концентрацій (вище 10^{19} см^{-3}). Значно вищі значення коефіцієнта електропровідності телуриду свинцю відносно інших солей свинцю пояснено сильною непараболічністю енергетичних зон.

У шостому розділі „Термоелектричні властивості халькогенідів свинцю” з акцентуванням уваги на механізмах розсіювання та законах дисперсії визначено основні термоелектричні параметри напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідів свинцю: термоелектричну потужність $\alpha^2 \sigma$, добротність Z та безрозмірну добротність ZT .

Термоелектрична добротність матеріалу визначається величиною [2]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}. \quad (18)$$

З виразу (18) та проведених нами розрахунків видно, що навіть незначна зміна кожної із компонент через врахування того чи іншого виду розсіювання може призвести до значної зміни Z . На основі цього зроблено висновок, що впливом на переважаючі механізми розсіювання (подавленням чи підсиленням того чи іншого виду розсіювання, через, наприклад, керування концентрацією вакансій, легування або створення твердих розчинів) можна оптимізувати основні термоелектричні параметри.

Згідно (18), для отримання високих значень добротності Z слід підбирати матеріал із малими значеннями теплопровідності χ та високими значеннями термо-е.р.с. α і електропровідності σ . Максимальні значення термо-е.р.с. отримуються при сумарному врахуванні всіх існуючих механізмів розсіювання, аналогічно, мінімальне значення χ теж відповідає сумарному розсіюванню. Із аналізу термо-е.р.с. та теплопровідності слідує, що максимальні значення термоелектричних параметрів отримуються в області низьких концентрацій. У зв'язку із цим, здійснивши вибір коефіцієнта електропровідності (із розрахунку значення σ для різних механізмів розсіювання) можна отримати оптимальні значення термоелектричних параметрів Z , ZT , $\alpha^2 \sigma$. Максимальне значення σ відноситься до розсіювання вільних електронів на короткодіючому потенціалі вакансій (КПВ). Звісно, що отримані при цьому дуже високі значення добротності не відображають реально існуючої картини у напівпровідниках, оскільки не можна нехтувати розсіюванням носіїв струму на коливаннях кристалічної ґратки.

Сучасні технології дають можливість плавно керувати властивостями напівпровідникових матеріалів. Тому детальний аналіз залежностей електричних параметрів дозволяє впливом на переважаючі механізми розсіювання здійснити оптимізацію основних термоелектричних параметрів халькогенідів свинцю (керуванням концентрацією вакансій, легуванням, створення твердих розчинів, тощо).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Здійснене у роботі теоретичне і експериментальне дослідження впливу домінуючих видів розсіювання з врахуванням квадратичного (КЗД) і неквадратичного (НЗД) законів дисперсії носіїв струму на коефіцієнти явищ переносу кристалів PbTe, PbSe та PbS n-типу провідності у широкому температурному та концентраційному діапазонах дозволило встановити такі нові факти, виявити закономірності та пояснити процеси:

1. Визначено температурні та концентраційні межі реалізації КЗД та НЗД вільних носіїв зі змінною ефективною масою. Встановлено, що:

- КЗД описує явища переносу при температурах рідкого гелію для всієї досліджуваної області концентрацій ($n = 10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$);
- в області кімнатних температур для концентрацій $n = 10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ поведінка вільних електронів задовольняє НЗД;
- у проміжній області температур явища переносу підпорядковуються як КЗД, так і НЗД: неквадратичний закон дисперсії переважає при $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а квадратичний – при $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

2. Встановлені концентраційні та температурні межі домінування основних видів розсіювання носіїв струму, які мають місце у халькогенідах свинцю n-типу провідності. Показано, що:

- якщо при гелієвих температурах розсіювання на кулонівському потенціалі вакансій (КЛПВ) характерне для всіх халькогенідів свинцю, то при азотних – лише для PbS;
- розсіювання на деформаційному потенціалі оптичних фононів (ДПОФ) переважає тільки при кімнатних температурах: $5 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (PbS), $1 \cdot 10^{19} - 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (PbSe), $8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (PbTe);
- деформаційний потенціал акустичних фононів (ДПАФ) у досліджуваних температурному (4,2-300 K) та концентраційному ($1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) інтервалах є визначальним у розрахунку електричних властивостей кристалів;
- г) поляризаційний потенціал оптичних фононів (ППОФ) домінує в області низьких концентрацій носіїв струму від 77 K і вище;
- розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (КРПВ) має місце при високих значеннях концентрацій ($\sim 1 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) у всіх кристалах при температурах 4,2-300 K;
- міжелектронне розсіювання є переважаючим у кристалах телуриду свинцю при азотних температурах та концентраціях $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

3. Встановлено, що для одних і тих же значень температур і концентрацій носіїв можуть одночасно реалізуватися різні закони дисперсії (КЗД та НЗД) для окремих механізмів розсіювання. Так, при 77 K розсіювання на поляризаційному потенціалі оптичних фононів визначається НЗД, тоді як всі інші механізми розсіювання описуються КЗД. Такий характер спектру електронів пов'язаний із різними значеннями хвильового вектора електронів $\vec{k}$, а, відповідно, їхньої енергії $\varepsilon(\vec{k})$.

4. Виконано експериментальні дослідження коефіцієнтів явищ переносу (рухливість μ , коефіцієнти термо-е.р.с. α , електропровідності σ , теплопровідності χ , термоелектрична потужність $\alpha^2 \sigma$, добротність Z , безрозмірна добротність ZT) та здійснено їх теоретичний розрахунок з врахуванням особливостей аналітичного вигляду закону дисперсії та домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму в кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

5. Показано, що вибором переважаючого, або кількох механізмів, розсіювання (подавленням чи підсиленням того чи іншого виду розсіювання, через, наприклад, легування або створення твердих розчинів) можна оптимізувати основні термоелектричні параметри матеріалу.
6. Розроблено технології для отримання матеріалів із заданим типом провідності та високими термоелектричними параметрами для їх прогнозованого використання у приладових структурах оптоелектроніки та термоелектричних перетворювачах енергії, новизна яких захищена патентами України.

Використана література

1. Гавалешко Н.П., Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства. – Киев: Наук.думка, 1984. – 256 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 676 с.
3. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1970. – 112 с.
4. Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Вариационный метод в кинетической теории. – Киев: Наукова думка, 1992. – 296 с.
5. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 217–220.
6. Kane E.O. Band structure of narrow gap semiconductors // Lect Notes Phys. – 1980. – V. 133. – P. 13-31.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

Статті:

- 1*.Фреїк Д.М., Галушак М.О., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М.. Зонна структура, механізми розсіювання та кінетичні явища у кристалах n-PbTe // Український фізичний журнал. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 499-502.
- 2*.Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Межиловська Л.Й., Кланічка В.М., Галушак М.О., Шперун В.М. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe // Український фізичний журнал. – 2001. – Т. 46, № 10 – С. 1083-1086.
- 3*.Freik D.M., Nykyruy L.I., Shperun V.M. Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2002. – V. 5, № 4. – P. 362-367.
- 4*.Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М., Петкович І. // Влияние механизмов рассеяния и зонной структуры на термоэлектрические свойства монокристалов халькогенидов свинца // Термоэлектричество. – 2001. – № 4. – С. 45-52.

- 5*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Салій Я.П., Межиловська Л.Й., Довгий О.Я. Зонна структура і механізми розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4,2 К // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 95-100.
- 6*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М., Собкович Р.І., Довгий О.Я. Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77К // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 245-249.
- 7*. Остафійчук Б.К., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М. Про механізми розсіювання носіїв струму в кристалах n-PbS // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 121-124.
- 8*. Никируй Л.І. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 2. – С. 277-282.
- 9*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Рувінський М.А., Шперун В.М., Нижникевич В.В. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 99-102.
- 10*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Нижникевич В.В. Розсіювання електронів на коливаннях ґратки у кристалах халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 215-220.
- 11*. Никируй Л.І. Теплопровідність електронних кристалів халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 466-469.
- 12*. Кланічка В.М., Никируй Л.І., Шперун В.М., Нижникевич В.В. Вплив механізмів розсіювання носіїв струму на термоелектричні властивості селеніду свинцю n-типу провідності // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 633-637.
- 13*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., І.В. Калитчук, В.В. Нижникевич. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка. – 2001. – Т. 102. – С. 78-81.
- 14*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Нижникевич В.В. Електрон-електронне розсіювання носіїв у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // Вісник Прикарпатського університету. Фізика. Математика. – 2001. – Т. 2. – С. 71-78.
- 15*. Остафійчук Б.К., Чобанюк В.М., Запхляк Р.І., Никируй Л.І., Белей М.І. Термоелектричні властивості кристалів PbTe в інтервалі температур 10-700 К // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення Українського фізичного товариства та Прикарпатського університету. – 1999. – № 7. – С. 54-64.

Патенти:

- 16*. Пат. № 43997А Україна, С 30В11/02. Спосіб отримання кристалічного PbS: Пат. № 43997А Україна, С 30В11/02 / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, Р.І. Запухляк, Л.І. Никируй, І.В. Калитчук (Україна); Прикарпатський університет. – № 2001010018; Заявл. 03.01.01; Опубл. 15.01.02; Бюл. № 1. 1 с.
- 17*. Пат. № 43949А Україна, С 30В1/00. Спосіб отримання термоелектричних сплавів на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$: Пат. № 43949А Україна, С 30В1/00 / Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк, Л.Й. Межиловська, Л.І. Никируй, О.Я. Довгий (Україна); Прикарпатський університет. – № 2000010419; Заявл. 25.01.00; Опубл. 15.01.02; Бюл. № 1. – 1 с.
- 18*. Пат. № 57565А Україна, 7 С 30В11/02. Спосіб отримання кристалічного PbSe n- і р-типу провідності: Пат. № 57565А Україна, 7 С 30В11/02 / А.Д. Фреїк, Л.Р. Павлюк, Л.І. Никируй (Україна); Прикарпатський університет. – № 2002053912; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 16.06.03; Бюл. № 6.
- 19*. Заявка на патент. Спосіб отримання легованих кристалів PbTe n- і р-типу провідності: Заявка на патент України, 7 С 30В11/02. / Д.М. Фреїк, Л.Р. Павлюк, В.М. Бойчук, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич (Україна); Прикарпатський університет. – № 2002021222; Заявл. 14.02.2002.

Матеріали наукових конференцій:

- 20*. Никируй Л.І. Зонна структура і механізми розсіювання у халькогенідах свинцю // Матеріали VIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП-VIII). – Івано-Франківськ (Україна). – 2001. – С. 78-79.
- 21*. Никируй Л.І. Зонна структура і механізми розсіювання у халькогенідах свинцю // Матеріали VIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП-IX). – Івано-Франківськ (Україна). – 2003. – С. 64-65.
- 22*. Никируй Л., Нижникевич В., Галігузова Г. Механізми розсіювання носіїв струму і явища переносу в електронних кристалах халькогенідів свинцю // Збірник тез Всеукраїнської наукової конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРІКА-2002). – Львів (Україна). – 2002. – С. 29-30.
- 23*. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Нижникевич В.В. Механизмы рассеяния и кинетические свойства электронных кристаллов халькогенидов свинца // Международная конференция по физике электронных материалов ФИЭМ'02 Калуга (Россия). – 2002. – С. 78.
- 24*. Никируй Л.І. Процеси розсіювання носіїв струму у кристалах n-Pb(Te, Se, S) // II Міжнародна конференція з фізики неупорядкованих систем. – Львів (Україна). – 2003. – С. 35-36.

АНОТАЦІЇ

Никируй Л.І. Механізми розсіювання носіїв струму та оптимізація термоелектричних властивостей кристалів PbTe, PbSe, PbS n-типу провідності. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю **01.04.10** – фізика напівпровідників і діелектриків. – Волинський державний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2004.

З використанням кр-методу та двозонної моделі Кейна на основі порівнянь теоретично отриманих значень рухливості вільних носіїв з експериментальними даними отримано температурні та концентраційні межі реалізації квадратичного та неквадратичного законів дисперсії вільних носіїв зі змінною ефективною масою для кристалів PbS, PbSe та PbTe n-типу провідності. У концентраційному діапазоні 10^{16} - 10^{20} см⁻³ та в інтервалі температур 4,2-300 К встановлено межі домінування основних видів розсіювання носіїв струму. Проаналізовано вплив механізмів розсіювання носіїв струму, які реалізуються у халькогенідах свинцю на кінетичні коефіцієнти (електропровідність, термо-е.р.с., теплопровідність). Показано, що впливом на переважаючі механізми розсіювання можна оптимізувати основні термоелектричні параметри.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, механізми розсіювання, закон дисперсії.

Никируй Л.И. Механизмы рассеивания носителей тока и оптимизация термоэлектрических свойств кристаллов PbTe, PbSe, PbS n-типа проводимости. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Волынский государственный университет имени Леси Украинки, Луцк, 2004.

С использованием кр-метода и двозонной модели Кейна на основе сравнений теоретически полученных значений подвижности свободных носителей тока с экспериментальными данными получены температурные и концентрационные границы реализации квадратичного и неквадратичного законов дисперсии носителей с переменной эффективной массой для кристаллов PbS, PbSe и PbTe n-типа проводимости. Исследовано энергию Ферми на основе двозонной модели Кейна. Хорошее согласие теоретически рассчитанной энергии Ферми с экспериментальными данными обосновало достаточность использования двозонной кейновской модели с учетом взаимодействия верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости. Доказано преобладание квадратичного закона дисперсии в области низких температур (вблизи 4,2 К) и неквадратичного закона в области комнатных температур. Для промежуточных температур показано, что при одних и тех

же условиях могут реализоваться оба закона, причем каждый из законов дисперсии определяется типом рассеяния (упругий для квадратичного закона и неупругий для неквадратичного). В концентрационном диапазоне 10^{16} - 10^{20} см⁻³ и в интервале температур 4,2-300 К установлены границы доминирования основных видов рассеяния носителей тока. Проанализировано влияние механизмов рассеяния носителей тока, которые реализуются в халькогенидах свинца на кинетические коэффициенты (электропроводность, термо-е.р.с., теплопроводность). Так, экспериментально наблюдаемый пик для электропроводимости объясняется возрастающим влиянием рассеивания на вакансиях в области очень высоких концентраций (выше 10^{19} см⁻³).

Впервые получены зависимости для кинетических и термоэлектрических коэффициентов при учете как отдельных механизмов рассеяния носителей тока, которые доминируют в халькогенидах свинца, так и их суммарного значения, а также согласно особенностям учета закона дисперсии. Посредством исследования термо-э.д.с. получено, что электрон-электронное взаимодействие реализуется в кристаллах теллурида свинца и почти не влияет на термо-э.д.с. в других кристаллах халькогенидов свинца n-типа проводимости. Показано, что влиянием на доминирующие механизмы рассеяния можно оптимизировать основные термоэлектрические параметры.

Ключевые слова: халькогениды свинца, механизмы рассеяния, закон дисперсии.

Nykyruy L.I. Scattering mechanisms of charge carriers and optimization of thermal-electrical properties of PbTe, PbSe, PbS crystals of n-type of conductivity. - Manuscript.

Thesis on obtaining to scientific degree of candidate of the physics-mathematical sciences behind specialty 01.04.10 – Semiconductors and Dielectrics Physics. – Lesya Ukrainka Volynj State University, Lutsk, 2004.

With usage of a kp-method and two-bands Kane's models on the basis of compare the theoretically obtained values of mobility of free carriers with experimental data are obtained precise temperature and concentration fields of implementation of the quadratic and no quadratic laws of dispersion of free carriers with changeable effective weight for PbS, PbSe and PbTe n-type conductivity crystals. In concentration range 10^{16} - 10^{20} см⁻³ and in temperature range 4,2-300 K are established concentration and temperature borders of dominance the main kinds scattering mechanisms of current carriers. Influencing scattering mechanisms of current carriers is parsed, which one will be realized in lead chalcogenides on kinetic factors (electrical-conductivity, thermal-e.m.f., thermal-conductivity). Is shown, that by influencing on superior scattering mechanisms it is possible optimize the main thermoelectric parameters.

Keywords: lead chalcogenides, scattering mechanisms, law of dispersion.

Підписано до друку 12.01.2004 р. Формат 60×90/16. Папір офсетний.
Друк на ізографі. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарбо-відб. № 38
Тираж 100 прим. Зам. № 302

Друкарня видавництва „Плай” Прикарпатського університету
імені Василя Стефаника, 76000, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57