

Электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства PbSe в подрешетке пустот опала

© Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 ноября 1997 г.)

В интервале температур 4–300 К проведено исследование кинетических эффектов: электросопротивления, термоэдс, коэффициента Холла и магнетосопротивления *p*-PbSe, синтезированного в порах опала. Определены параметры полупроводникового материала при разных степенях заполнения пор. Обнаружено anomalous поведение подвижности дырок, связанное с поверхностным рассеянием на стенках диэлектрической матрицы опала.

Создание регулярных трехмерных полупроводниковых и сверхпроводящих наноструктур с периодической модуляцией толщины проводящего материала представляет большой интерес как для конструирования приборов нового типа [1], так и для исследования свойств кластерных кристаллов пониженной размерности. Одним из перспективных направлений создания таких структур является заполнение проводящим материалом регулярных пустот диэлектрической матрицы опалов, которые можно рассматривать как плотноупакованную систему сферических частиц аморфного диоксида кремния SiO₂ [2]. При исследовании свойств полупроводников, введенных в матрицу опала, важно отделить изменения этих свойств, связанные с неконтролируемым легированием материала, от явлений, связанных с размерными эффектами. Удобным материалом для исследования последних являются халькогениды свинца, так как концентрация носителей заряда в них определяется в основном собственными дефектами [3] и гораздо слабее зависит от посторонних примесей, чем в соединениях A³B⁵ и других классических полупроводниках.

В настоящей работе исследовались электрические, термоэлектрические и гальваномагнитные свойства дырочного PbSe, синтезированного в порах матрицы опала. Для заполнения опалов использовалась следующая методика. Сначала образец пропитывали раствором нитрата свинца, который затем термически разлагали на воздухе до оксида. Процедура циклически повторялась для получения желаемой степени заполнения PbO в опале. После этого образец с PbO обрабатывали в селеноводороде. Полученный таким методом PbSe имел хорошо сформированную кристаллическую фазу, постоянная решетки которой практически совпадала с постоянной решетки монокристаллического массивного материала. Примесей в порах опаловой матрицы не обнаружено [4].

Исследовались два образца, параметры которых приведены в таблице. На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов опала с PbSe, а на рис. 2 — термоэдс α от температуры. Видно, что, несмотря на различие величин, характер зависимости $\rho(T)$ у обоих образцов одинаковый, а зависимости $\alpha(T)$ линейны и близки по величине. Коэффициенты Холла R у обоих образцов отличаются на порядок (см.

таблицу). В то же время в каждом образце коэффициент Холла одинаков при 77 К и 300 К, т. е. концентрация носителей $p \sim 1/R$ практически не зависит от температуры. Выражения для термоэдс и концентрации носителей тока в случае произвольного вырождения имеют вид [5]:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[\frac{r + 2 F_{r+1}(\mu^*)}{r + 1 F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (1)$$

$$p = \frac{4\pi(2m^*kT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\mu^*), \quad (2)$$

где

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^r dx}{e^{x-\mu^*}} + 1$$

— интеграл Ферми, $\mu^* = \mu/kT$ — приведенный химпотенциал. Отсюда, предполагая известным значе-

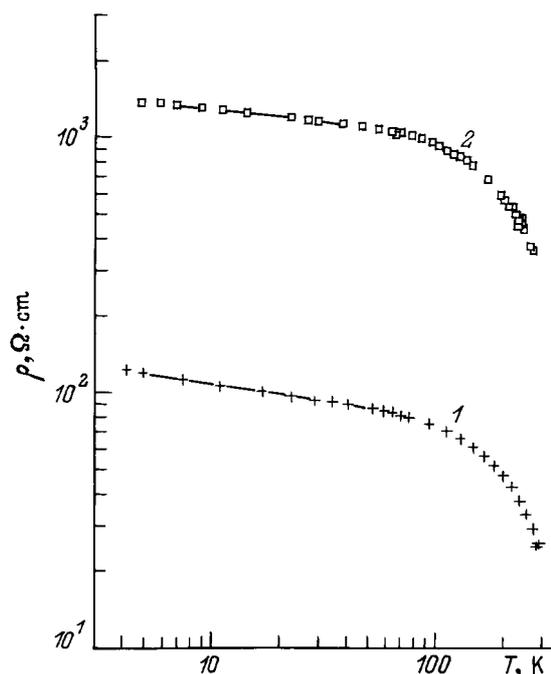


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов опала с PbSe. Заполнение пор опала селенидом свинца: 1 — 82%, 2 — 63%.

Расчетные и экспериментальные данные для образцов опала с различным заполнением селенидом свинца

Номер образца	Степень заполнения, %	Измеренные параметры образца		Расчетные параметры материала в порах			α (77 К), $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	p_α , 10^{18}cm^{-3}
		$R(77 \text{ К}, 300 \text{ К}), \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	$\rho(77 \text{ К}), \Omega \cdot \text{cm}$	$R_p(77 \text{ К}), \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	$\rho_p(77 \text{ К}), \Omega \cdot \text{cm}$	$p = e/R_p, 10^{18} \text{cm}^{-3}$		
1	82	40	79	3.9	7.8	1.6	57	1.6
2	63	500	1010	38	76.5	0.16	67	1.2

П р и м е ч а н и е. Степень заполнения пустот представляет собой отношение объема введенного вещества к общему объему пустот и определяется гравиметрическим методом.

ние параметра рассеяния r , из величины α можно рассчитать концентрацию дырок в PbSe. Эффективная масса плотности состояний для PbSe принималась $m^* = 0.043m_0$ [3]. Информацию о характере рассеяния можно получить из температурного хода подвижности $u = R/\rho$ (рис. 3). Видно, что подвижность в обоих образцах совпадает, и при $T < 80 \text{ К}$ $u(T) \sim T^{1.3}$. В невырожденных полупроводниках зависимость такого типа ($u \sim T^{1.5}$) характерна для механизма рассеяния на ионах примеси ($r = 2$). Полагая $r = 2$, из (1), (2) получаем величины концентраций p_α , близкие для обоих образцов (см. табл.). Разницу в величинах ρ и R для двух образцов можно было бы объяснить влиянием разной степени заполнения их пор. Попробуем оценить истинные параметры материала, заполняющего поры. В простейшем случае можно ожидать, что проводящий материал равномерно покрывает поверхности каналов и полостей. Объемную решетку пустот в опале можно представить в виде чередующихся сфер двух диаметров, соединенных цилиндрическими трубками [6]. Размеры полостей выражаются через один параметр — радиус $r_0 = 1000 \text{ \AA}$ сферы SiO_2 (радиусы сферических полостей, моделирующих октаэдрические и тетраэдрические пустоты, $r_1 = 0.414r_0$ и $r_2 = 0.23r_0$ соответственно; размеры цилиндрических полостей, соединяющие по-

очередно сферические — радиус $r_3 = 0.155r_0$, длина $L = 0.586r_0$). Мы представляли систему пор как кубическую решетку из сфер радиуса r_1 , соединенных трубками длиной $2L + 2r_2$, и радиусом $1.5r_3$. При таком увеличении радиуса трубок общий объем составляет 26%, т.е. соответствует объему пор при плотной упаковке силикатных сфер (что подтверждается экспериментально). Сопоставив известный объемный процент заполнения пор проводящим материалом с размерами самих пор, можно рассчитать толщину равномерного покрытия стенок пор и суммарное сечение S_j проводящего материала, определяющее плотность тока. При этом истинные величины для заполняющего поры материала — R_p и ρ_p будут выражаться через R и ρ образца: $R_p = R(S_j/S)$ и $\rho_p = \rho(S_j/S)$, где S — измеренная площадь сечения образца опала. Подвижность $u = R/\rho$ при этом не зависит от S_j/S . Рассчитанные таким образом величины R_p и ρ_p , а также величины концентраций дырок $p_p = e/R_p$, приведены в таблице. Видно, что для образца с заполнением 82% концентрация дырок, рассчитанная по такой модели, дает близкое значение с концентрацией, полученной из термоэдс. В то же время для образца с меньшим заполнением (63%), эти величины расходятся в 8 раз. Отсюда можно сделать вывод, что при малых степенях заполнения модель равномерного покрытия пор не применима из-за обрыва токовых путей в части проводящих трубок. При этом реальная площадь S_j становится меньше расчетной. Измеренные R и ρ образца возрастают, в то время как на α и u изменение числа проводящих звеньев не влияет.

На рис. 3 приведена также температурная зависимость подвижности объемного PbSe [7]. Видно, что подвижность PbSe заполняющего поры опала, на несколько порядков меньше, чем объемного, причем она растет с температурой во всем исследованном интервале температур. Низкое значение подвижности приводит также к очень малым величинам положительного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0) \sim (uH)^2$ (рис. 4). Понижение подвижности в 3–4 раза по сравнению с объемным материалом наблюдалось в пленках халькогенидов свинца и объяснялось вкладом рассеяния на точечных дефектах и на границах кристаллических блоков [8]. Зависимости типа $u(T) \sim T^{1.5}$, когда рост подвижности происходит вплоть до комнатной температуры, наблюдались в очень тонких ($< 500 \text{ \AA}$) полупроводниковых

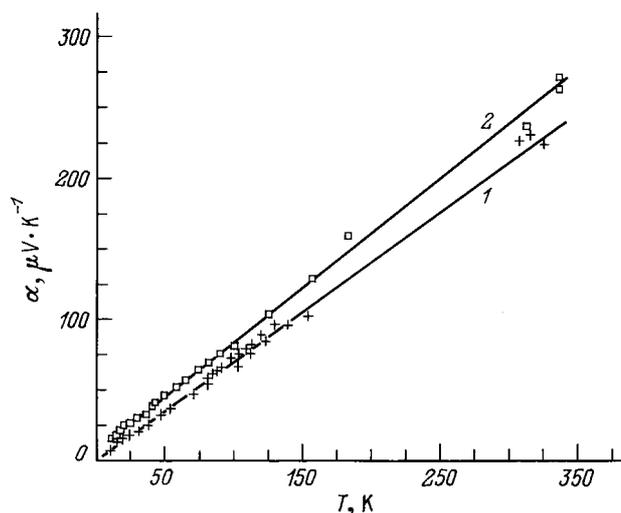


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс образцов опала с PbSe. Обозначения те же, что и на рис. 1.

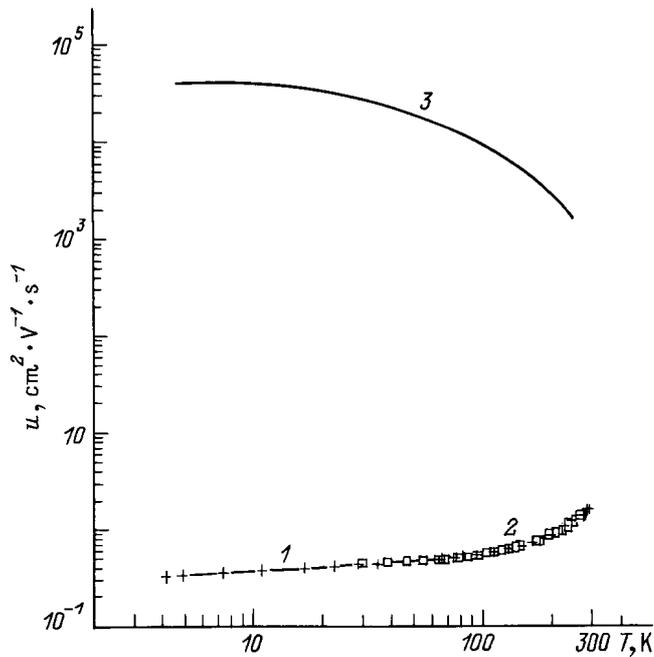


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности образцов опала с PbSe. Обозначения те же, что и на рис. 1. 3 — подвижность объемного PbSe [7].

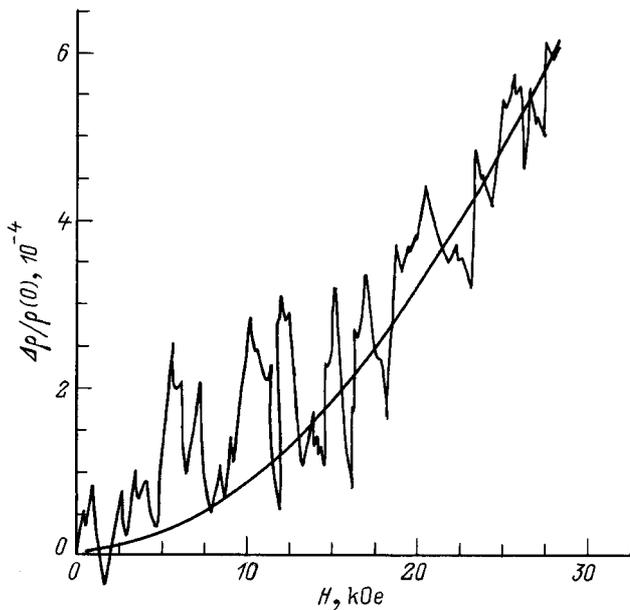


Рис. 4. Магнетосопротивление образца № 1 (см. таблицу) при 77 К.

пленках Te [9]. Для объяснения такой необычной зависимости, помимо рассеяния на ионизованных примесях, в наноразмерных объектах необходимо учитывать диффузное рассеяние на поверхности диэлектрической матрицы. Вклад в такое рассеяние может дать наличие неоднородной по толщине концентрации носителей, обусловленной изгибом зон у заряженной поверхности [10]. По-видимому, такой специфический механизм рассеяния

носителей в каналах опала, приводящий к сильному падению подвижности, доминирует над остальными механизмами (в том числе над фоновым, определяющим падение подвижности с ростом температуры в объемных образцах) во всем исследованном интервале температур.

Авторы благодарят Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренкову за проведение рентгеноструктурных измерений.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-16852а и 96-03-32458а).

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, С.Г. Романов. ФТТ **32**, 1, 365 (1990).
- [2] J.V. Sanders. Nature **204**, 35 (1964).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 384 с.
- [4] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова. ФТТ **39**, 3, 586 (1997).
- [5] Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Наука, Л. (1970). 303 с.
- [6] К.Х. Бабамуратов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, С.Г. Романов, С.А. Хачатуров. ФТТ **35**, 6, 1577 (1993).
- [7] R.S. Allgaier, W.W. Scanlon. Phys. Rev. **111**, 7, 1029 (1958).
- [8] Т.С. Гудкин, И.А. Драбкин, В.И. Кайданов, О.Г. Стерлякина. ФТП **8**, 11, 2233 (1974).
- [9] К.В. Шалимова, В.С. Солдатов, А.А. Смотраков, В.Б. Титов, О.В. Сапожникова. ФТП **7**, 8, 1457 (1973).
- [10] I.R. Schrieffer. Phys. Rev. **97**, 2, 641 (1955).