

О применении новой поляронной теории к описанию невырожденного полупроводника $\text{CdF}_2:\text{Y}$

© С.А. Казанский

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kazanski@SK7936.spb.edu

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2005 г.)

Температурная зависимость концентрации электронов на донорных уровнях и в зоне проводимости невырожденного некомпенсированного полупроводника $\text{CdF}_2:\text{Y}$ рассчитана в рамках „простой“ теории полупроводников и „новой“ поляронной теории Мясникова и Мясниковой. На основании сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными сделан вывод о том, что „новая“ теория неприменима к описанию рассмотренного случая невырожденного полупроводника.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (грант № 2136).

PACS: 71.38.-k, 71.20.Nr

1. В работе [1] для анализа данных по эффекту Холла в полупроводниковых кристаллах CdF_2 в области температур $T = 150\text{--}300\text{ K}$ привлекалась „новая“ поляронная теория Мясникова и Мясниковой [2]. Проведенные расчеты привели к чрезвычайно низкой концентрации свободных носителей, что не согласуется с имеющимися экспериментальными данными [3–6] и требует подробного рассмотрения. В настоящей работе проверена справедливость новой теории для описания известных экспериментальных данных работы [5], где была измерена температурная зависимость концентраций нейтральных доноров и свободных носителей в зоне проводимости некомпенсированного полупроводника $\text{CdF}_2:\text{Y}$. К описанию тех же экспериментальных данных мы также привлекали „простое“ приближение невырожденной параболической зоны проводимости и сравнили полученные результаты.

2. CdF_2 — кристаллы флюорита Cd, легированные трехвалентными редкоземельными ионами, а также Y^{3+} , Sc^{3+} и некоторыми другими ионами, после аддитивного восстановления — прокали в парах щелочных металлов — приобретают свойства полупроводников *n*-типа [7]. До процессов окрашивания в выращенном кристалле трехвалентные примесные ионы замещают ионы Cd^{2+} катионной подрешетки, а их избыточный положительный заряд $+1$ компенсируется тем же числом дополнительных междоузельных ионов F^- , образующих статистически распределенные дефекты в анионной подрешетке. Аддитивное восстановление приводит к удалению из решетки части (или всех) ионов-компенсаторов F^- , вместо которых в кристалл через поверхность инжектируются „подвижные“ электроны (более точно поляроны, см. далее). Они могут захватываться примесными катионами Me^{3+} на водородоподобную орбиту с радиусом $\sim 7\text{ \AA}$ [8] с образованием нейтрального донора $\text{Me}^{3+} + e$. Энергия термической ионизации электрона (связанного полярона) с донорного уровня в зону проводимости равна 0.1 eV [3–5]. Ионизация доноров может быть вызвана также ИК светом в области

мощной фотоионизационной ИК полосы поглощения, простирающейся от ~ 700 до $\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ [5].

В преимущественно ионном по характеру связи кристалле CdF_2 константа взаимодействия электронов зоны проводимости с продольными оптическими фононами довольно велика и равна $\alpha \approx 3.3$ [3]. Отсюда следует, что подвижными (и связанными на донорных уровнях) носителями заряда в кристалле являются поляроны [8]. Из величины α и энергии продольного оптического фонона в CdF_2 $\hbar\omega_0 \approx 0.05\text{ eV}$ [5] можно оценить энергию связи (свободного) полярона. В приближении сильной связи $E_{\text{Pol}} = 0.19\text{ eV}$, в случае слабой связи эта величина примерно на 10% меньше [1]. В работе [3] на основании данных по измерению коэффициента Холла, холловской подвижности и термоэдс в области температур $T = 60\text{--}375\text{ K}$ была определена эффективная масса свободного полярона в зоне проводимости $m_p = 0.9m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Отсюда была вычислена эффективная масса „голового“ электрона в зоне проводимости, до „включения“ электрон-фононного взаимодействия $m_c = 0.45m_0$. В работе [3] эффективное число состояний в зоне проводимости вычислялось по необычной формуле теории полупроводников [9]

$$N_C = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_p}\right) dp = 2 \left(\frac{m_p k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (1)$$

где $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B — постоянная Больцмана, p — импульс носителя (полярона) с эффективной массой m_p в параболической зоне проводимости с энергией $E(p) = \frac{p^2}{2m_p}$.

3. Мы проверили справедливость этого приближения для описания известных экспериментальных данных работы [5], где была измерена температурная зависимость концентраций нейтральных доноров $n_{\text{Sh}}(T)$ и свободных носителей в зоне проводимости $n_C(T)$ некомпенсированного полупроводника $\text{CdF}_2:\text{Y}$. Величина n_{Sh} определялась по интенсивности фотоионизационной ИК полосы поглощения, а n_C — по измерению коэффициента

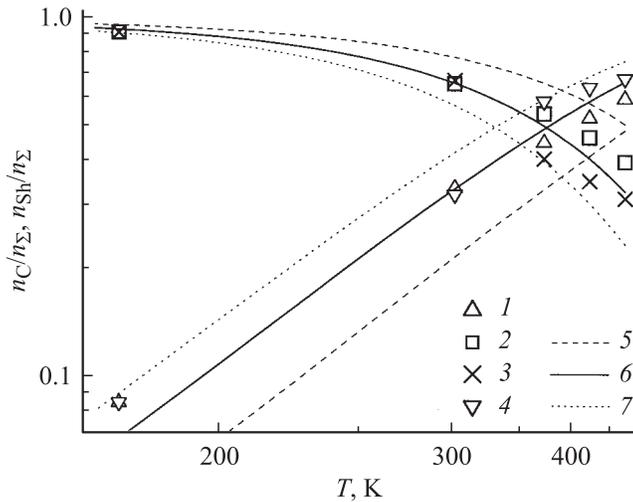


Рис. 1. Температурная зависимость относительной концентрации носителей в зоне проводимости n_c и на донорных уровнях n_{Sh} в некомпенсированном полупроводнике CdF_2 :Y. Точки — экспериментальные данные работы [5] по измерению эффекта Холла (Hall) и измерению интенсивности ИК поглощения (IR): $n_c(\text{Hall})/n_\Sigma$ (1), $1 - n_c(\text{Hall})/n_\Sigma$ (2), $n_{Sh}(\text{IR})/n_\Sigma$ (3), $1 - n_{Sh}(\text{IR})/n_\Sigma$ (4). Сплошные линии — расчет по формулам (1)–(4) в простом приближении зоны проводимости, заселяемой носителями с эффективной массой m_p , равной: $0.45m_0$ (5), $0.9m_0$ (6), $1.35m_0$ (7). Энергия уровня $E_{Sh} = -0.1$ eV, $E_C = 0$ eV. Для кривых 6 энергия уровня Ферми изменяется от $E_F = -0.07$ eV при $T = 170$ K до $E_F = -0.16$ eV при $T = 470$ K.

Холла. Эти данные представлены точками на рис. 1. Линиями изображены расчетные зависимости. Видно, что наиболее удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных зависимостей достигается при том же значении эффективной массы свободного носителя (полярона) $m_p = 0.9m_0$, что и в работе [3]. В проведенных расчетах предполагалось, что подвижные электроны кристалла в концентрации n_Σ распределены между донорными уровнями (N_{Sh} — полная концентрация доноров) и зоной проводимости. Для некомпенсированного полупроводника очевидно $n_\Sigma = N_{Sh}$. Для невырожденной зоны проводимости и при двукратном вырождении по спину для электронов на одноэлектронных уровнях доноров концентрация нейтральных доноров и электронов в зоне проводимости равны [9]

$$n_{Sh} = \frac{N_{Sh}}{1 + \frac{1}{2} \exp[\beta(E_{Sh} - \mu)]}, \quad (2)$$

$$n_c = \frac{N_C}{1 + \exp[\beta(E_C - \mu)]} \approx N_C \exp[\beta(\mu - E_C)], \quad (3)$$

где E_{Sh} и E_C — энергии донорного уровня и дна зоны проводимости соответственно, а эффективное число электронных состояний в зоне проводимости определяется уравнением (1).

С учетом приведенных соотношений при заданной температуре положение уровня Ферми μ определяется

на основе решения уравнения баланса

$$n_{Sh}(T) + n_c(T) = n_\Sigma, \quad (4)$$

где суммарная концентрация подвижных электронов в исследованном кристалле $n_\Sigma = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [5] не зависит от температуры.

4. В новой поляронной теории Мясникова и Мясниковой [2] в отличие от общепринятых представлений (см., например, [8]) постулируется, что средняя скорость полярона u не может превышать минимальной фазовой и одновременно максимальной групповой скорости продольных оптических фононов. (Как правило, $u \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Эта же оценка справедлива и для CdF_2 [1]). Это условие приводит к сильному ограничению предельно допустимого импульса полярона $p_1 = m_c u$ и чрезвычайно низкому эффективному числу состояний в поляронной зоне проводимости (см. далее). При этом предельная концентрация поляронов в кристалле (с учетом вырождения по спину) $n_0 = \frac{2}{V_0}$, где $V_0 \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ — это объем кристалла, занимаемый одним поляроном. С локализацией полярона в объеме V_0 связана неопределенность в величине его импульса, а именно

$$p_0 = \hbar \left(\frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Выше поляронной зоны по энергии на величину E_{Pol} располагается электронная зона проводимости, в которой размещаются „голые“ электроны с массой m_c . Все носители с импульсами $0 < p < p_1$ могут находиться только в поляронной зоне, а с большими значениями импульса $p > p_1$ — только в электронной зоне. Однако область импульсов $p_1 > p > p_0$ становится свободной для „холодных“ электронов только при наличии вакантных мест в поляронной зоне, например при термической активации поляронов в вышележащую электронную зону проводимости. „Горячие“ электроны с импульсами $p > p_0$ могут беспрепятственно располагаться в электронной зоне. Концентрация холодных носителей (суммарно поляронов и холодных электронов) n_{Cold} , поляронов n_{Pol} , холодных n_{C_Cold} и горячих n_{C_Hot} электронов описывается уравнениями¹

$$n_{C_Hot} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_0}^{\infty} \frac{p^2}{1 + \exp[\beta(E_C + \frac{p^2}{2m_c} - \mu)]} dp, \quad (6)$$

$$n_{Cold} = n_{Pol} + n_{C_Cold} = \frac{A \exp(\beta\mu)}{V_0 [1 + \frac{1}{2} A \exp(\beta\mu)]}, \quad (7)$$

$$n_{Pol} = n_{Cold} \frac{V_0}{\pi^2 \hbar^3 A} \int_0^{p_1} p^2 \exp \left[-\beta \left(E_{Pol} + \frac{p^2}{2m_p} \right) \right] dp, \quad (8)$$

$$n_{C_Cold} = n_{Cold} \frac{V_0}{\pi^2 \hbar^3 A} \int_{p_1}^{p_0} p^2 \exp \left[-\beta \left(E_C + \frac{p^2}{2m_c} \right) \right] dp, \quad (9)$$

¹ В оригинальных работах [2] численные коэффициенты в уравнениях вида (6)–(10) для концентрации носителей не учитывают двукратное вырождение носителей по спину.

Уровни энергии, эффективные числа состояний и концентрация носителей в полупроводнике CdF₂:Y при T = 300 K, рассчитанные в рамках обычной теории полупроводников [9] и новой поляронной теории [2]

Традиционная теория				Новая поляронная теория [2]			
Уровни	Энергия уровней, eV	Число состояний, cm ⁻³	Концентрация носителей, cm ⁻³	Уровни	Энергия уровней, eV	Число состояний, cm ⁻³	Концентрация носителей, cm ⁻³
—	—	—	—	Электронная зона проводимости	0.19	7.4 · 10 ¹⁸	6.8 · 10 ¹⁵
Зона проводимости (поляроны)	0	2.1 · 10 ¹⁹	4.3 · 10 ¹⁷	Поляронная зона проводимости	0	2.0 · 10 ¹⁵	2.8 · 10 ¹⁵
Мелкие доноры	-0.1	1.3 · 10 ¹⁸	8.7 · 10 ¹⁷	Мелкие доноры	-0.1	1.3 · 10 ¹⁸	1.29 · 10 ¹⁸

Примечание. За уровень отсчета принято дно зоны проводимости поляронов. При расчете использовались параметры: E_{Sh} = -0.1 eV, E_{Pol} = 0 eV, E_C = 0.19 eV, m_{Pol} = 0.9m₀, m_C = 0.45m₀, u = 10⁶ cm/s.

где

$$A = \frac{V_0}{\pi^2 \hbar^3} \left\{ \int_0^{p_1} p^2 \exp \left[-\beta \left(E_{Pol} + \frac{p^2}{2m_p} \right) \right] dp + \int_{p_1}^{p_0} p^2 \exp \left[-\beta \left(E_C + \frac{p^2}{2m_C} \right) \right] dp \right\}. \quad (10)$$

Если все параметры в уравнениях (2), (6)–(10) определены, положение уровня Ферми μ находится на основе решения уравнения баланса

$$n_{Sh}(T) + n_{Pol}(T) + n_{C_Cold}(T) + n_{C_Hot}(T) = n_{\Sigma}. \quad (11)$$

Решения уравнений новой поляронной теории для полупроводника CdF₂:Y при указанных значениях параметров вместе с экспериментальными данными работы [5] приведены на рис. 2. Видно, что расчеты в рамках новой поляронной теории не согласуются с экспериментом, причем даже искусственная вариация параметров теории в широких пределах не приводит к какому-либо удовлетворительному согласию с экспериментальными данными. Далее обсудим возможные причины такого очевидного несоответствия.

5. Легко видеть, что уравнения (6)–(10) существенно упрощаются в случае, когда концентрация свободных носителей много меньше предельной концентрации поляронов: n_{Cold} + n_{Hot} ≪ n₀. Прежде всего заметим, что для невырожденного полупроводника A exp(βμ) ≪ 1, и поэтому n_{Cold} = $\frac{A}{V_0} \exp(\beta\mu)$. Введем далее по аналогии с выражением (1) для N_C эффективные числа состояний в поляронной зоне и зоне свободных электронов, „холодных“ и „горячих“

$$N_{Pol} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_1} p^2 \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m_p} \right) dp \approx \frac{p_1^3}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (12)$$

$$N_{C_Cold} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_1}^{p_0} p^2 \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m_C} \right) dp, \quad (13)$$

$$N_{C_Hot} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_0}^{\infty} p^2 \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m_C} \right) dp. \quad (14)$$

При оценке этих чисел необходимо учитывать, что p₁ ≪ p₀. Кроме того, в рассматриваемой области температур, близких к комнатной, $\frac{p_1^2}{2m_p} \ll k_B T \ll \frac{p_0^2}{2m_C}$. Поэтому (N_{Pol}, N_{C_Hot}) ≪ N_{C_Cold} и суммарное число состояний „холодных“ и „горячих“ носителей в электронной зоне проводимости может быть вычислено по аналогии

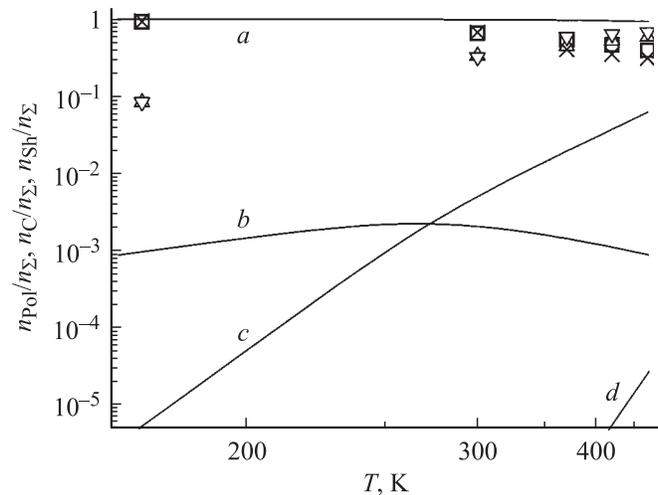


Рис. 2. Температурная зависимость относительной концентрации носителей в поляронной и электронной зонах проводимости n_{Pol}, n_{C_Cold}, n_{C_Hot} и на донорных уровнях n_{Sh} в CdF₂:Y. Точки — экспериментальные данные работы [5]. Их обозначения те же, что и на рис. 1. Сплошные линии — расчет по формулам (2), (6)–(11) в новой поляронной теории [2]: n_{Sh}(T)/n_Σ (a), n_{Pol}(T)/n_Σ (b), n_{C_Cold}(T)/n_Σ (c), n_{C_Hot}(T)/n_Σ (d). При расчете использовались параметры: E_{Sh} = -0.1 eV, E_{Pol} = 0 eV, E_C = 0.19 eV, m_{Pol} = 0.9m₀, m_C = 0.45m₀, u = 10⁶ cm/s. (Рассчитанное положение уровня Ферми изменяется от E_F = -0.008 eV при T = 170 K до E_F = -0.020 eV при T = 470 K).

с уравнением (1)

$$N_{C_All} = N_{C_Cold} + N_{C_Hot} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_1}^{\infty} p^2 \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_C}\right) dp$$

$$\approx 2 \left(\frac{m_C k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (15)$$

Концентрации носителей в полярной и электронной зонах проводимости описываются уравнениями

$$n_{Pol} = N_{Pol} \exp[\beta(\mu - E_{Pol})], \quad (16)$$

$$n_{C_Cold} = N_{C_Cold} \exp[\beta(\mu - E_C)], \quad (17)$$

$$n_{C_Hot} = N_{C_Hot} \exp[\beta(\mu - E_C)], \quad (18)$$

$$n_{C_All} = N_{C_All} \exp[\beta(\mu - E_C)]. \quad (19)$$

Отсюда следует, что при повышении температуры происходит перераспределение „холодных“ носителей между полярной и электронной зонами проводимости. При низких температурах, когда $N_{Pol} \exp[\beta(E_C - E_{Pol})] > N_{C_All}$, в основном заселена полярная зона. При повышении температуры, когда это неравенство обращается, носители преимущественно располагаются в электронной зоне. Интересно сравнить эффективные числа состояний и концентрации носителей, рассчитанные в традиционной и новой модели (см. таблицу). Видно, что в новой теории чрезвычайно низко эффективное число состояний в полярной зоне из-за малой величины предельного импульса поляронов $p_1 = m_C u$, что заложено в основание этой теории [2]. В электронной зоне число состояний нормально высокое, но эта зона приподнята по энергии относительно полярной зоны и соответственно донорных уровней на добавочную величину $E_C - E_{Pol}$. Поэтому в новой полярной теории концентрация свободных носителей оказывается существенно меньше, чем в простом приближении, которое согласуется с экспериментом (ср. рис. 1 и 2).

6. Таким образом, „новая“ полярная теория [2], по видимому, не согласуется с экспериментальными данными по исследованию статистики электронов в невырожденных полупроводниках. Возможно, она применима только для вырожденных полупроводников. Однако в настоящее время границы применимости не ясны.

Автор благодарит А.И. Рыскина и А.С. Щеулина за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] И.И. Сайдашев, Е.Ю. Перлин, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин. ФТП **39**, 5, 535 (2005).
 [2] А.Е. Мясникова. Phys. Lett. A **291**, 439 (2001); Е.Н. Мясников, А.Е. Мясникова. Phys. Lett. A **286**, 210 (2001); Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова. ЖЭТФ **116**, 4 (10), 1386 (1999); А.Е. Мясникова, Е.Н. Мясников. Phys. Rev. B **56**, 9, 5316 (1997).

- [3] R.P. Khosla, D. Matz. Solid State Commun. **6**, 12, 859 (1972).
 [4] R.P. Khosla. Phys. Rev. **183**, 3, 695 (1969).
 [5] F. Moser, D. Matz, S. Lyu. Phys. Rev. **182**, 3, 808 (1969).
 [6] A.S. Shcheulin, A.K. Kupchikov, A.E. Angervaks, D. E. Onopko, A.I. Ryskin, A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. B **63**, 205 207 (2001); A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin. Phys. Rev. B **65**, 165 209 (2002).
 [7] P.F. Weller. Inorg. Chem. **4**, 1545 (1965); **5**, 739 (1966).
 [8] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Solids. Clarendon Press, Oxford (1979).
 [9] W. Shockley. Electrons and holes in semiconductors. Toronto–New York–London (1950). [В. Шокли. Электронная теория полупроводников. ИЛ, М. (1953)].