

Поглощение и фотоионизация донорного уровня в полупроводниковых кристаллах CdF₂

© С.А. Казанский[†], А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс[†], А.И. Рыскин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 ноября 2012 г. Принята к печати 21 ноября 2012 г.)

Для объяснения особенностей инфракрасного поглощения и фотоионизации в полупроводниковых кристаллах CdF₂ предложена модель сильного вибронного взаимодействия, учитывающая поляронный характер проводимости в этих кристаллах и сильный конфигурационный сдвиг свободного и связанного состояний полярона. Показано, что интенсивная инфракрасная полоса поглощения в этих кристаллах не связана с переходом носителя с водородоподобного донорного уровня в зону проводимости, а обусловлена фоннными репликами внутрицентровых переходов. Низкотемпературная, в диапазоне 0–70 К, фотопроводимость обусловлена туннельными переходами между фоннными состояниями связанного и свободного поляронов, поскольку эти состояния разделены достаточно большим потенциальным барьером. Преодоление барьера в двух направлениях ответственно за установление равновесия в поляронной подсистеме при фотовозбуждении носителей; туннельный характер этого процесса объясняет слабое изменение времени его установления в указанном интервале температур.

1. Введение

Фторид кадмия — единственный кристалл с преимущественно ионным характером химической связи, обладающий фундаментальным свойством примесного полупроводника, а именно наличием водородоподобных донорных орбиталей, характеристики которых слабо зависят от природы легирующей примеси. Перевод кристалла в полупроводниковое состояние осуществляется путем легирования при выращивании примесью III группы Периодической системы элементов и последующего прогрева кристалла в восстановительной атмосфере паров металла-катиона [1,2]. Боровский радиус этих орбиталей по различным оценкам составляет 4–16 Å, их энергия связи равна ~ 0.1 эВ [3,4]. Значение константы поляронной связи $\alpha_p \approx 3$ [3,5] показывает, что свободными и локализованными на донорных примесях носителями в этом полупроводнике являются соответственно свободные и связанные поляроны.

Полупроводниковые кристаллы CdF₂ имеют широкую полосу поглощения в инфракрасной области спектра, длинноволновая граница этой полосы (~ 100 мэВ) перекрывается с полосой многофоннного поглощения (см., например, [6]). При значительной концентрации донорной примеси полоса бесструктурна, в кристаллах с низкой концентрацией на бесструктурном фоне проявляется линейчатая структура (рис. 1) [7,8]. Низкотемпературный спектр фотопроводимости этих кристаллов также структурирован. Исходя из того факта, что первый минимум фотопроводимости совпадает с наиболее интенсивной линией в спектре поглощения, а последующие минимумы сдвинуты относительно первого и отстоят друг от друга на частоту продольного оптического (LO) фона, авторы этих работ предположили, что

частота указанной линии соответствует внутрицентровому переходу $1s \rightarrow 2p$ в донорном центре. Очевидно, фотопроводимость при этом переходе отсутствует, а при превышении частоты возбуждающего света на частоту LO-фона происходит возбуждение последнего, при этом электрон (полярон) оказывается в непроводящем состоянии. В том случае, когда происходит возбуждение трех и более фононов, возможно термовозбуждение донорного электрона в зону проводимости, поэтому в исследованном интервале частот (1000–3000 см⁻¹) интенсивность максимумов фотопроводимости в общем

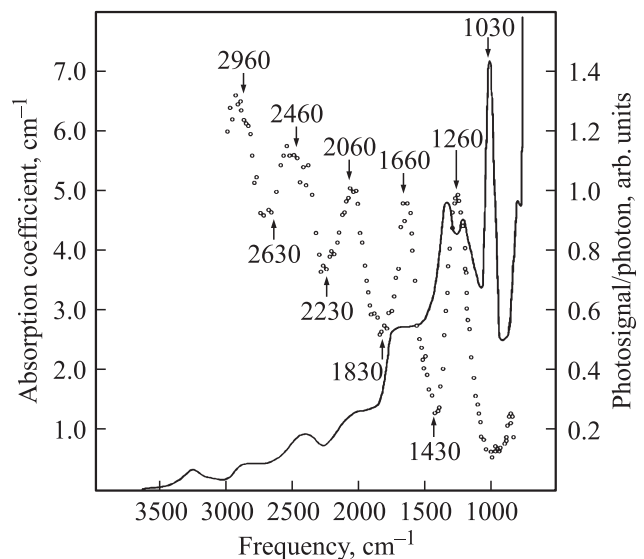


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения (сплошная линия) и фотопроводимости (точки) кристалла CdF₂:Gd (концентрация гадолиния $N_{Gd} = 0.0005\%$) при 4.2 К [8]. Указаны частоты фоннных реплик (в см⁻¹) в спектре фотопроводимости.

[†] E-mail: angervax@mail.ru

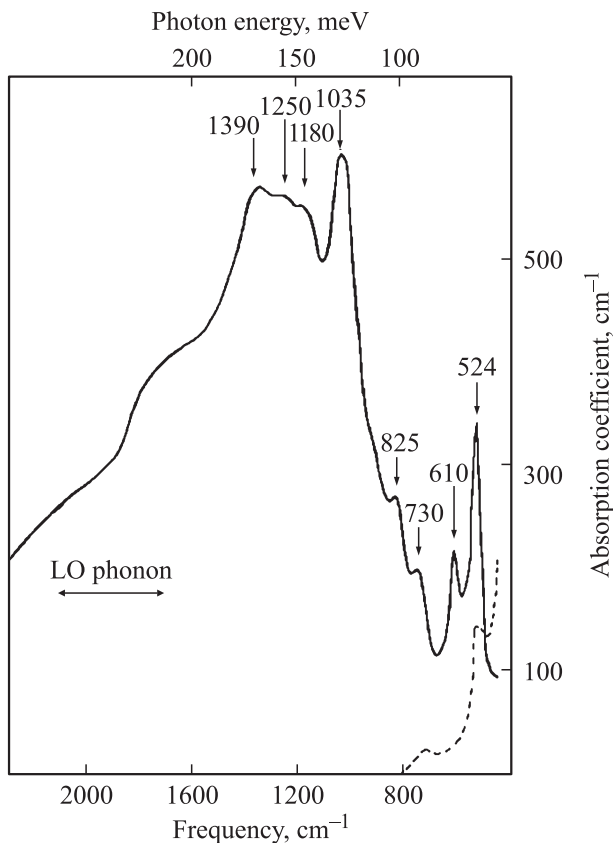


Рис. 2. Спектр инфракрасного поглощения кристалла CdF₂:Y (концентрация иттрия $N_Y = 0.004\%$) при 4.2 К [9] (сплошная линия) и спектр поглощения кристалла без центров окраски (штриховая линия). Указаны частоты максимумов (в cm^{-1}).

возрастает, хотя интенсивности первых трех максимумов почти одинаковы.

Более тщательное исследование низкочастотной области спектра поглощения привело авторов работ [6,9] к заключению, что линии 524 и 730 cm^{-1} , наблюдаемые в спектре поглощения нелегированных или легированных, но не восстановленных кристаллов, обусловлены двухфононными переходами (в спектре комбинационного рассеяния света CdF₂ проявляется характерная частота 262 cm^{-1} (см. [10]); в полупроводниковых кристаллах по какой-то причине наблюдается заметное возрастание их интенсивности (рис. 2; возможно, линия 825 cm^{-1} является усиленным трехфононным переходом фонона 262 cm^{-1}). Внутрицентровому переходу $1s \rightarrow 2p$ в [9] приписывается линия 610 cm^{-1} , а интенсивная линия 1035 cm^{-1} рассматривается как ее однофононное повторение с частотой LO-фонона. Соотношение интенсивностей линий 610 и 1035 cm^{-1} позволяет оценить фактор Хуанга–Рис, который оказывается примерно равным 2.

В [6] предложена формула для описания формы бесструктурной полосы поглощения фотоионизационного перехода из основного $1s$ -состояния донорной примеси в зону проводимости. Предполагается, что в образцах с низкой концентрацией в области низких температур на эту полосу накладывается линейчатая структура,

представляющая фононные повторения внутрицентрового перехода (или переходов).

Таким образом, инфракрасная полоса поглощения связана с переносом носителя в зону проводимости, т.е. имеет фотоионизационную природу. В настоящей работе предлагается иная интерпретация этой полосы. Эта интерпретация основана на изучении внутривибрационных микроволновыми методами процессов установления равновесия между зоной проводимости кристалла CdF₂ и его донорными уровнями [11]. Бесконтактные внутривибрационные методы обладают высокой чувствительностью и позволяют исследовать влияние инициируемого светом переходных процессов на комплексную диэлектрическую проницаемость, $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ [12–14]. Путем анализа диэлектрической проницаемости было установлено, что изменение концентрации фотовозбужденных электронов в зоне проводимости CdF₂, обусловленное их релаксацией на донорный уровень в диапазоне температур $T = 8\text{--}77 \text{ K}$, происходит за время $45\text{--}70 \text{ ns}$, значительно превышающее время установления электронного равновесия в зоне проводимости, которое происходит практически мгновенно по отношению к временному разрешению используемой установки ($\sim 20 \text{ ns}$). Сравнительно большое время рассматриваемой релаксации и его слабая зависимость от температуры указывают на наличие потенциального барьера между зоной проводимости и донорным уровнем и на туннельный механизм его преодоления, доминирующий в этом температурном диапазоне.

2. Описание свободных и связанных носителей во фториде кадмия в поляронной модели конфигурационных координат

Образование энергетического барьера может быть объяснено в поляронной модели одномерных конфигурационных кривых, описывающих взаимодействие свободного и связанного электрона с продольным оптическим фононом [15–20]. Для образования барьера необходимо, чтобы потенциальная яма, соответствующая минимуму потенциальной энергии свободного носителя, была сдвинута по конфигурационной колебательной координате относительно минимума, соответствующего состоянию носителя, связанному на примеси. Для описания подобного сдвига необходимо, во-первых, учесть заметную ионную составляющую химической связи в кристаллах CdF₂, приводящую к тому, что свободными и связанными на донорном уровне носителями являются поляроны, а во-вторых, учесть электрон-фононное взаимодействие полярона с электрическим полем, создаваемым продольным оптическим фононом.

Качественное описание этого взаимодействия может быть проведено в модели конфигурационных координат, в которой потенциальная энергия системы „носитель + решетка“, V , рассматривается как функция

обобщенной (конфигурационной) координаты, Q . Эта координата характеризует смещение ионов решетки относительно носителя, свободного или связанного на примесном центре.

Без учета электрон-фононного взаимодействия потенциальная энергия квадратично зависит от координаты:

$$V = aQ^2, \tag{1}$$

где a — силовая постоянная. С учетом линейного электрон-фононного взаимодействия эта зависимость имеет вид

$$V = aQ^2 + bEQ, \tag{2}$$

где b — постоянная электрон-фононного взаимодействия, E — электрическое поле, создаваемое продольным оптическим фононом. Правая часть (2) может быть приведена к квадратичной форме, аналогичной (1), путем преобразования

$$V + \left(\frac{b^2E^2}{4a^2}\right) = a\left(Q + \frac{bE}{2a}\right)^2. \tag{3}$$

Из сравнения уравнений (2) и (3) следует, что при учете электрон-фононного взаимодействия потенциальная энергия понижается на величину $b^2E^2/4a^2$, а минимум параболической потенциальной кривой смещается на величину $-(bE/2a)$; при этом знак смещения определяется знаком постоянной b .

Конфигурационные кривые соответствуют адиабатическому приближению в описании электрон-фононного взаимодействия. В этом приближении волновые функции свободного, $\Psi_p = |p\rangle|n_p\rangle$, и связанного, $\Psi_b = |b\rangle|n_b\rangle$, поляронов записываются в виде произведения электронных ($|p\rangle$ и $|b\rangle$) и фононных ($|n_p\rangle$ и $|n_b\rangle$) составляющих.

На рис. 3 изображена гипотетическая зависимость энергии свободного и связанного электронных состояний от конфигурационной координаты Q . Диаграмма учитывает термическую энергию ионизации примесного центра $E_i = 0.1$ эВ [3,4], приблизительно равную энергии двух продольных оптических фононов (энергия фонона $\hbar\omega_0 \approx 0.05$ эВ), и понижение энергии электрона за счет электрон-фононного взаимодействия при образовании полярона в модели сильной связи, $E_{pol} = 0.19$ эВ [21]. В модели слабой связи эта величина на $\sim 30\%$ меньше.

В отсутствие электрон-фононного взаимодействия равновесному состоянию электрона на дне зоны проводимости при значении конфигурационной координаты $Q = 0$ соответствует точка f , а связанному состоянию — точка t . Пунктиром показано изменение по квадратичному закону энергии фононной подсистемы в обоих этих состояниях при изменении координаты Q . Имея в виду лишь качественное описание, можно предположить, что различие в энергии свободного и связанного состояний в „жесткой“ решетке составляет ту же величину $E_i = 0.1$ эВ.

При „включении“ электрон-фононного взаимодействия координата Q изменяется таким образом, чтобы энергия взаимодействующих подсистем (свободный

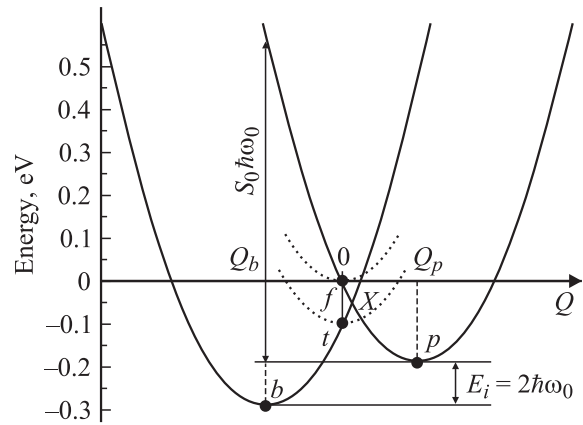


Рис. 3. Энергия вибронных состояний свободного (p) и захваченного на примеси (b) полярона в полупроводнике CdF_2 как функция конфигурационной координаты Q . X — точка пересечения парабол. Возбужденные состояния примесного центра не показаны.

электрон + фонон) и (связанный электрон + фонон) достигла минимума. На рис. 3 координаты Q_p и Q_b соответствуют новым положениям равновесия, на дне соответствующих парабол p и b . Возбужденные состояния примесного центра на рисунке не показаны. Фотоионизация примесных состояний происходит под действием оптических переходов из дна левой параболы в вибронные состояния правой параболы. В обсуждаемой модели наблюдавшийся в работе [8] низкоэнергетический пик спектра фотопроводимости 1260 см^{-1} (см. рис. 1) естественно приписать процессу фотоионизации примеси с рождением одного оптического фонона, т.е. переходу ($n_b = 0$) \rightarrow ($n_p = 1$). Предполагается, что переход $0 \rightarrow 0$ на фоне мощной полосы фононного поглощения не наблюдается.

То обстоятельство, что при оптическом возбуждении переходов из основного $1s$ -состояния примесного центра в зону проводимости (зона свободных поляронов) фотопроводимость увеличивается с ростом энергии фотона, показывает, что для таких переходов фактор Хуанга–Рис $S_0 \gg 1$. Такие значения S_0 при малой величине параметра $n_1 = E_i/\hbar\omega_0 = 2$ могут быть объяснены противоположными относительными смещениями соответствующих парабол. Возможное объяснение различных знаков Q_p и Q_b заключается в том, что поляризация кристаллической решетки для свободных и связанных состояний происходит под действием противоположных зарядов (отрицательного для свободного электрона и преимущественно положительного для примесного центра с покоящимся ионом трехвалентной примеси в центре электронного облака боровской орбитали).

Рис. 3 позволяет определить величину фактора Хуанга–Рис: $S_0 \approx 15.2$. Это значение следует рассматривать как оценочное, поскольку область энергий, в которой регистрировались спектры фотопроводимости, $\sim (0.1-0.4)$ эВ, слишком мала для экспериментального определения S_0 . Кроме того, рассмотрение фотоионизации

ционных оптических переходов необходимо проводить с учетом континуума зонных состояний [20]. Вместе с тем очевидно, что для рассматриваемой системы величина фактора Хуанга–Рис для фотоионизации примесного центра велика. На это указывает, в частности, тот факт, что эффективность фотоионизации полупроводникового фторида кадмия слабо зависит от энергии фотона во всем оптическом диапазоне от инфракрасной до ультрафиолетовой области спектра (при использовании первой, второй или третьей гармоник Nd-лазера). Этот факт был установлен ранее при исследовании фотопроводимости CdF₂ традиционными методами [22].

3. Установление равновесия между фотовозбужденными свободными и связанными носителями

В рассматриваемой простой модели скорость безызлучательной релаксации (захвата) свободного носителя на примесный уровень можно записать в виде [17,18]

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle p|\Delta V|b\rangle|^2 \frac{W_{n\downarrow}(S_0, T)}{\hbar\omega_0} N_{Sh}^+ \quad (4)$$

где ΔV — изменение потенциальной энергии полярона при прохождении точки пересечения конфигурационных кривых — X на рис. 3, N_{Sh}^+ — концентрация ионизованных доноров. По порядку величины

$$\Omega |\langle p|\Delta V|b\rangle|^2 \sim 2\pi (\hbar^2/2m^*)^{3/2} (\Delta E)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Omega = 1 \text{ см}^3$ — единичный объем, $m^* \approx 0.9m_0$ — эффективная масса свободного носителя, а $\Delta E \sim 0.1 \text{ эВ}$ — интервал энергий в области точки пересечения, где нарушается адиабатическое приближение и возможен переход полярона между пересекающимися ветвями парабол, соответствующих свободному и связанному состояниям.

Интересно отметить, что в рассматриваемом случае сильно компенсированного полупроводника, при концентрации трехвалентной примеси $N_{Sh} \sim N_{Sh}^+ \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, сделанные оценки приводят к стандартному соотношению [23]

$$w = A_X W_{n\downarrow}(S_0, T), \quad (6)$$

где константа скорости $A_X \sim \omega_0/2\pi \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Зависящая от температуры нормированная вероятность релаксации полярона из свободного в связанное состояние определяется суммированием интегралов перекрытия колебательных волновых функций соответствующих парабол и равна [23]

$$W_{n\downarrow}(S_0, T) = \exp[-S_0(2\bar{n} + 1)] \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(S_0\bar{n})^j [S_0(\bar{n}+1)]^{n\downarrow+j}}{j!(n\downarrow+j)!}. \quad (7)$$

Здесь $\bar{n} = [\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1]^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана. Индекс $n\downarrow = 2$ определяет количество оптических фононов, участвующих в релаксации между минимумами парабол свободного и связанного состояний.

Для сделанной выше оценки фактора Хуанга–Рис $S_0 \approx 15.2$ были рассчитаны вероятность $W_{n\downarrow}(S_0, T) \approx 2.9 \cdot 10^{-5}$ и соответствующее ей время захвата свободных носителей $\tau = w^{-1} = 3.5 \text{ нс}$. Это время слабо зависит от температуры в интервале $T = 0 - 70 \text{ К}$, так как основной вклад в релаксацию вносят процессы туннелирования свободного полярона на дне зоны через потенциальный барьер в связанные вибронные состояния. Это обстоятельство согласуется с экспериментальными результатами, однако оцениваемое время релаксации оказывается на порядок величины меньше, чем экспериментальные значения $\tau \approx 45 - 70 \text{ нс}$. Этим значениям времени релаксации соответствовали бы величины $S_0 \approx 18 - 19$. Приближенный характер сделанной выше оценки этой величины на основе модели конфигурационных координат ($S_0 \approx 15.2$) позволяет считать, что она удовлетворительно согласуется с приведенной выше оценкой, полученной при рассмотрении процессов установления равновесия между зоной проводимости и донорным уровнем.

Отметим, что, как показано в [24], при комнатной температуре указанная релаксация происходит за время порядка наносекунды, т.е. повышение температуры более чем на 200 К уменьшает τ всего на 1–2 порядка величины. Этот факт сам по себе свидетельствует о наличии достаточно большого барьера, разделяющего свободное и связанное состояния носителя.

Предложенная модель позволяет объяснить непонятные ранее особенности спектра возбуждения фотопроводимости в этих кристаллах.

Как видно из рис. 1, вид спектра возбуждения фотопроводимости полупроводниковых кристаллов CdF₂ радикально отличается от спектра поглощения тех же кристаллов. Спектр поглощения имеет максимум в области 0.15–0.20 эВ и далее падает по интенсивности. Напротив, интенсивность спектра фотопроводимости в изученном диапазоне 0.1–0.4 эВ возрастает с увеличением энергии кванта света. Этот спектр представляет собой фон, на который наложены интенсивные фоновые реплики ($n_b = 0$) → ($n_p > 0$) от электронного перехода между основным состоянием полярона, связанного на примеси, и дном зоны проводимости. Разность частот соседних реплик равна частоте LO-фонона. Основной 0 → 0-переход ($n_b = 0$) → ($n_p = 0$) попадает в область мощного поглощения фононов кристаллической решетки и поэтому не может наблюдаться. Оптические переходы, регистрируемые в спектре фотопроводимости, обладают чрезвычайно малым коэффициентом поглощения и не проявляются в спектрах поглощения. Это может служить дополнительным доводом в пользу большой величины фактора Хуанга–Рис для фотоионизационных переходов. Необходимо отметить, что интенсивные фоновые реплики не могут принадлежать фотоионизационным переходам из основного состояния примесного центра в зону проводимости. Известно, что без учета поляронного эффекта такие фотоионизационные переходы представляют собой широкую бесструктурную полосу

(ее ширина $\sim 2E_i \approx 0.2$ эВ), см. [6,20]. В случае сдвига конфигурационных кривых для свободного и связанного состояний эта полоса должна претерпеть дополнительное уширение на величину $\sim S_0 \hbar \omega_0$.

4. Заключение

Модель сильного вибронного взаимодействия ставит под сомнение предположение о фотоионизационном характере инфракрасной полосы поглощения донорных центров в полупроводниковом CdF_2 . В этой модели полоса инфракрасного поглощения не связана с фотоионизацией донорного центра, она обусловлена внутрицентровым переходом из его основного в возбужденные состояния. Сдвиг конфигурационной координаты при изменении состояния центра сравнительно невелик, и ему соответствует относительно небольшое значение фактора Хуанга-Рис, порядка 2.

Вместе с тем интенсивные фононные реплики, по видимому, указывают на возможность туннельной релаксации электрона из возбужденных вибронных состояний примесного центра в резонансные им вибронные состояния свободного полярона (т.е. полярона на дне поляронной зоны + один или несколько оптических фононов). Оценки показывают, что при большой величине сдвига конфигурационных кривых для свободного и связанного состояния, $S_0 \approx (10-20)$, интенсивность фононных реплик может значительно превышать интенсивность прямых фотоионизационных переходов из основного состояния мелкого донорного центра в зону проводимости.

В процессе релаксации возбуждения мелких донорных уровней под действием инфракрасного излучения энергетический барьер между свободными и связанными на примеси состояниями преодолевается при туннелировании поляронов в обоих направлениях.

Работа частично поддержана в рамках выполнения НИР, проводимых высшими учебными заведениями по государственному заданию в 2012 году (номер государственной регистрации темы 01201259762).

Список литературы

- [1] J.D. Kingsley, J.S. Prener. Phys. Rev. Lett., **8** (8), 315 (1962).
- [2] P.F. Weller. Inorg. Chem., **4** (11), 1545 (1965).
- [3] R.P. Khosla, D. Matz. Solid State Commun., **6** (12), 859 (1968).
- [4] R.P. Khosla. Phys. Rev., **183** (3), 695 (1969).
- [5] J.M. Langer, G.L. Pearson, T. Langer, B. Krukowska-Fulde. Solid State Commun., **13** (7), 767 (1973).
- [6] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Pickara. Phys. Status Solidi B, **66** (2), 537 (1974).
- [7] T.H. Lee, F. Moser. Phys. Rev. B, **3** (2), 347 (1971).
- [8] B.J. Feldman, P.S. Pershan. Solid State Commun., **11** (9), 1131 (1972).
- [9] J.E. Dmochowski, I. Kosaki, J.M. Langer. Rad. Eff. Def. Solids, **72** (1-4), 139 (1983).
- [10] J.M. Langer. In: *Reviews of Solid State Science* (World Scientific, Singapore, 1990) v. 4, p. 297.
- [11] С.А. Казанский, Y. Guyot, J.-C. Gacon, M.-F. Joubert, C. Pedrini. Опт. и спектр., **104** (3), 385 (2007).
- [12] S. Grabtchak, M. Cocivera. Phys. Rev. B, **58** (8), 4701 (1998).
- [13] M. Ichimura, N. Yamada, H. Tajiri, E. Arai. J. Appl. Phys., **84** (5), 2727 (1998).
- [14] S.V. Garnov, A.I. Ritus, S.M. Klimentov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, S. Gloor, W. Lüthy, H.P. Weber. Appl. Phys. Lett., **74** (12), 1731 (1999).
- [15] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Solids* (Oxford, UK, Clarendon Press, 1979).
- [16] D.V. Lang, R.A. Logan, M. Jaros. Phys. Rev. B, **19** (2), 1015 (1979).
- [17] A.M. Stoneham. Rep. Prog. Phys., **44** (12), 1251 (1981).
- [18] C.H. Henry, D.V. Lang. Phys. Rev. B, **15** (2), 989 (1977).
- [19] R. Pässler. J. Appl. Phys., **97** (11), 113 533 (2005).
- [20] H. Kukimoto, S. Shionoya, T. Koda, R. Hioki. J. Phys. Chem. Solids, **29** (6), 935 (1968).
- [21] И.И. Сайдашев, Е.Ю. Перлин, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин. ФТП, **39** (5), 535 (2005).
- [22] P. Eisenberger, P.S. Pershan. Phys. Rev., **167** (2), 292 (1968).
- [23] C.W. Struck, W.H. Fonger. J. Luminesc., **10** (1), 1 (1975).
- [24] Д.И. Стаселько, С.А. Тихомиров, О.В. Буганов, А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. Опт. и спектр., **110** (1), 37 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Donor level absorption and photoionization in semiconductor CdF_2 crystals

С.А. Kazanskii, A.S. Shcheulin, A.E. Angervaks, A.I. Ryskin

St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Features of the infrared absorption and photoionization of CdF_2 semiconductor crystals are explained in framework of the strong-vibronic-interaction model. The model takes into account a polaron nature of the crystal conductivity and large configuration displacement of free and bound polaron states. It is shown that the intensive infrared absorption band in the spectra of these crystals does not arise due to a carrier transition from the hydrogenic donor level into the conduction band. It is formed by phonon replicas of intra-center transitions. The photoconductivity in the temperature range of 0–70 K is caused by tunnel transitions between phonon states of the free and bound polarons separated by a sufficiently high potential barrier. The establishing equilibrium in a polaron sub-system under the photo-excitation takes place at overcoming the barrier in both directions. The tunnel nature of this process explains the weak dependence of establishing-equilibrium time in the above-mentioned temperature range.