

# Проводимость и эффект Холла в $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Y}$

© И.И. Сайдашев, Е.Ю. Перлин\*, А.И. Рыскин\*, А.С. Щеулин\*

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

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

(Получена 7 июня 2004 г. Принята к печати 30 сентября 2004 г.)

Измерены температурные зависимости статической электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R_H$  в кристаллах  $\text{CdF}_2$ , легированных бистабильными примесями индия и донорными примесями иттрия. Показано, что в материале имеется несколько типов свободных носителей заряда — электронов и поляронов. Сравнение расчетных температурных зависимостей  $\sigma$  и  $R_H$  с экспериментальными данными указывает также на то, что существенный вклад в  $\sigma$  и  $R_H$  вносит проводимость по примесной зоне за счет прыжков связанных поляронов либо дырок.

## 1. Введение

Фторид кадмия — это широкозонный ( $\sim 7.8$  эВ) диэлектрик. Однако кристаллы  $\text{CdF}_2$ , легированные донорными примесями и прокаленные в восстановительной атмосфере водорода или паров кадмия, переходят в полупроводниковое состояние [1]. В ходе этой процедуры, именуемой аддитивным окрашиванием, межузельные ионы фтора,  $\text{F}^-$ , компенсирующие в этом ионном кристалле избыточный (+1) заряд остова примесей, диффундируют к поверхности и рекомбинируют с восстановительным агентом, при этом зарядовая нейтральность поддерживается встречным потоком электронов, поставляемых этим агентом. Локализуясь на донорных примесях или в зоне проводимости, эти электроны превращают кристалл  $\text{CdF}_2$  в полупроводник  $n$ -типа. Фторид кадмия — единственный кристалл с высокой степенью ионности, обладающий фундаментальным свойством примесного полупроводника — наличием водородоподобных уровней, параметры которых слабо зависят от химической природы конкретной примеси. Его исключительность в этом отношении обусловлена большим сродством к электрону ( $\sim 4$  эВ), благодаря которому  $s$ -состояния донорных примесей оказываются расположенными в сравнительной близости к зоне проводимости ( $s$ -зона кадмия) и коллективизируются с ней, образуя водородоподобные состояния.

Две из донорных примесей — Ga и In — образуют в  $\text{CdF}_2$  DX-центры, имеющие наряду с водородоподобным донорным состоянием, являющимся для них метастабильным („мелкое“ состояние), сильно релаксированное основное состояние с отрицательной корреляционной энергией („глубокое“ состояние); в нем на центре локализована пара электронов с противоположно направленными спинами [2–4].

Ионный полупроводник  $\text{CdF}_2$  характеризуется растянутой по сравнению с традиционными ковалентными и ионно-ковалентными полупроводниками энергетической шкалой (ширина запрещенной зоны, энергии связи локальных уровней и т.п.). Кроме того, электрические и оптические свойства материала в значительной степени определяются взаимодействием свободных и связанных

электронов с поляризационными фононами. В частности, следует ожидать существенного проявления поляронных эффектов в холловской проводимости кристаллов  $\text{CdF}_2$ , содержащих как донорные (Y), так и бистабильные примеси (In). Исследование этих эффектов проводится в настоящей работе. Электрические свойства  $\text{CdF}_2:\text{Y}$  были исследованы ранее в работе [5]. Интерпретация экспериментальных данных, предлагаемая в настоящей работе, существенно дополняет представления, развитые в [5].

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые кристаллы  $\text{CdF}_2$  были выращены модифицированным методом Стокбаргера–Бриджмена в графитовых тиглях. Легирующие примеси (In, Y) вводились в исходный материал для выращивания в виде фторидов при их содержании в нем 0.05 мол% для In и 0.02 мол% для Y, что соответствует средней концентрации доноров  $1.25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (In) и  $5.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (Y).

Выращенные кристаллы подвергались аддитивному окрашиванию в парах кадмия. Как показано в [6], при этой процедуре, как правило, не происходит полного замещения межузельных ионов  $\text{F}^-$  на электроны, т.е. число электронов, введенных в кристалл при окрашивании, оказывается меньше, чем число донорных примесей. Таким образом, ионы  $\text{F}^-$  выполняют в этом монополярном полупроводнике функцию акцепторов, и электронные свойства  $\text{CdF}_2$  характеризуются двумя параметрами — концентрацией доноров и степенью их компенсации. Концентрация электронов в исследуемых кристаллах определялась по интенсивности фотоионизационной полосы мелких центров [7,8], при этом для In и Y были получены значения  $5.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $2.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  соответственно, что дает для обеих исследованных примесей степень компенсации, равную примерно 60%. Это значение следует рассматривать как верхнюю оценку, поскольку наличие локально компенсированных фтором примесных ионов [9,10] и более сложных по составу примесно-фторных кластеров (см. [11]) уменьшает эффективную концентрацию

статистически распределенных („изолированных“) примесей, которые и определяют электрические свойства кристалла. Анализ холловских данных в исследованном образце  $\text{CdF}_2:\text{Y}$  свидетельствует о том, что степень компенсации в нем меньше 50% (см. далее). Далее мы для примеси Y используем величину степени компенсации 40%, а для примеси In — 50%. Эти величины являются параметрами моделей проводимости, используемых для аппроксимации экспериментальных данных, и точные значения данных параметров — с учетом сделанного выше замечания — практически не влияют на качественные выводы о механизмах проводимости в  $\text{CdF}_2$ .

Измерения холловского и удельного сопротивлений образцов фторида кадмия проводились на постоянном токе методом ван-дер-Пау. Образцы имели форму квадратных пластин размером  $8.0 \times 8.0 \times 1.1$  мм, на которые наносились омические индиевые контакты. Температура образца в интервале значений 95–350 К устанавливалась и поддерживалась с помощью электронного стабилизатора в криостате проточного типа, помещенном между полюсами электромагнита с индукцией  $B = 0.9$  Тл. Низкая подвижность носителей заряда в исследуемом материале обуславливает малую величину холловского сигнала, который наблюдается на фоне достаточно больших паразитных сигналов. Последние связаны как с несовершенством геометрии образца и расположения контактов, так и с неоднородностью кристалла. Для исключения перечисленных и других паразитных сигналов и получения достоверных значений холловского сопротивления измерения холловского напряжения производились на обеих диагоналях образцов с коммутацией направления как магнитного поля, так и тока через образец в каждой температурной точке. Таким образом, величина холловского сопротивления определялась путем усреднения по 12 измерениям. Результаты измерений будут представлены далее, в разд. 4.

### 3. Энергетические состояния и статистика электронов в полупроводниковом $\text{CdF}_2$

Энергетический спектр свободных и связанных состояний в ионных материалах, к которым относится  $\text{CdF}_2$ , существенным образом модифицируется благодаря взаимодействию электронов с продольными оптическими фононами и образованию поляронов. Энергия связи полярона определяется формулой [12,13]:

$$E_{pol-s} = -\frac{\alpha^2 \hbar \omega_0}{3\pi} - 3\hbar \omega_0 (\ln 2 + 1/4) \text{cth } \beta/2 + 3\hbar \omega_0 (\ln 2 - 1/4) \frac{\beta/2}{\text{sh}^2 \beta/2}. \quad (1)$$

В формуле (1) использованы следующие обозначения:

$$\beta = \lambda \hbar \omega_0, \quad \lambda = \frac{1}{k_B T},$$

$$\alpha = \frac{e^2 c_p}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m_c}{\hbar \omega_0}}, \quad c_p = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $\omega_0$  — предельная частота продольных оптических фононов,  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $n$  — показатель преломления в области прозрачности материала,  $m_c$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости. Формула (1), справедлива в случае сильной связи, дает для  $\text{CdF}_2$  примерно на 20% большие по абсолютной величине значения энергии связи полярона, чем применяемая в случае слабой связи и умеренных температур формула

$$E_{pol-w} = -\alpha \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{9}{32\beta^2}\right) - \frac{\alpha^2 \hbar \omega_0}{81} \left(1 - \frac{2.034}{\beta^2}\right). \quad (3)$$

Для эффективной массы полярона в случае сильной связи используется соотношение

$$m_{pol} = \frac{16}{81\pi^2} \alpha^4 m_c. \quad (4)$$

В случае слабой связи справедливо выражение

$$m_{pol} = \left(1 + \frac{1}{6} \alpha + \frac{1}{40} \alpha^2\right) m_c, \quad (5)$$

которое дает для  $\text{CdF}_2$  на 20–30% меньшие значения эффективной массы полярона, чем формула (4).

Энергия основного состояния мелкой водородоподобной примеси при учете взаимодействия электронов с продольными оптическими фононами (задача о связанном поляроне) была получена в [14] с помощью вариационного метода в рамках лагранжева формализма квантовой механики:

$$E_1 = -\hbar \omega_0 \frac{\alpha^2}{3\pi} \left[ \left(1 + \frac{2\sqrt{2}}{\epsilon_0 c_p}\right)^2 + 3 \ln 2 \left(1 + \frac{2\sqrt{2}}{\epsilon_0 c_p}\right)^{-1} \frac{\text{sh } \beta - \beta}{2 \text{sh}^2 \beta/2} \right]. \quad (6)$$

В [15] было показано, что в пределе низких температур задача сводится к минимизации выражения

$$E_1(\nu) = -\hbar \omega_0 \left[ \frac{2\sqrt{2}\alpha}{\sqrt{\pi}\epsilon_0 c} \nu^{1/2} + \alpha \nu^{-1/2} \frac{\Gamma(1/\nu)}{\Gamma(1/2 + 1/\nu)} + \frac{3\nu}{4} \right] \quad (7)$$

по параметру  $\nu$ . В результате, как показано в [15],  $\nu$  определяется как корень уравнения

$$\frac{3}{4\alpha} \left( \nu^{1/2} - \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha}{\epsilon_0 c} \right) = \frac{\Gamma(1/\nu)}{\Gamma(1/2 + 1/\nu)} \times \left\{ \frac{1}{\nu} [\psi(1/2 + 1/\nu) - \psi(1/\nu)] - \frac{1}{2} \right\}, \quad (8)$$

где  $\psi(z)$  — логарифмическая производная  $\Gamma$ -функции.

Энергия ионизации  $E_2$  мелких двухзарядных центров (связанных биполяронов) в ионных полупроводниках была вычислена в работе [16]. Для случая слабой поляронной и слабой локальной связи в низкотемпературном пределе в [16] было получено следующее выражение:

$$E_{2w} = -2\hbar\omega_0 \left[ \alpha + 2 \frac{(2\sqrt{2}-1)^2}{2\pi} \left( \frac{\alpha}{\varepsilon_0 c} \right)^2 \left( 1 - \frac{\alpha}{6} \right)^{-1} \right]. \quad (9)$$

Для случая сильной связи локализованных электронов с дефектами решетки и сильного электрон-фонного взаимодействия в [16] было получено выражение

$$E_{2s} = -\hbar\omega_0 \left[ \frac{2\alpha^2}{3\pi} \left( \frac{c'}{c_p} + \frac{2\sqrt{2}}{\varepsilon_0 c_p} \right)^2 \alpha + \frac{6 \ln 2}{c_p + \frac{2\sqrt{2}}{\varepsilon_0 c_p}} \frac{\text{sh} \beta - \beta/2}{\text{ch} \beta - 1} \right], \quad (10)$$

где

$$c' = \frac{1}{n^2} - \frac{2}{\varepsilon_0}. \quad (11)$$

В кристалле  $CdF_2$  связь носит промежуточный характер. При этом в случае низких температур обе формулы (9) и (10) приводят к практически одинаковым значениям энергии ионизации ( $\sim 0.47$  эВ). Следует, однако, иметь в виду, что рассчитанная по формуле (10) энергия заметно уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры (примерно на 9% в интервале 150–300 К).

Помимо „обычных“ поляронов в ионных полупроводниках при определенных условиях могут присутствовать и биполяроны. В работе [17] было впервые получено условие устойчивости биполярона:  $\eta_v \gtrsim 0.95$ , где  $\eta_v = n^2 c_p$ . Для  $CdF_2$   $\eta_v \approx 0.69$ , так что это условие не выполняется. Однако в последующих работах было показано, что устойчивость биполярона определяется более мягким условием, которое сводится к неравенству  $\alpha > \alpha_{cr}$ . Величины  $\alpha_{cr}$  при различных значениях параметра  $\eta = \varepsilon_\infty/\varepsilon_0$  приведены в обзоре [18]. При  $T = 100$  К в случае  $CdF_2$  имеем:  $\eta = 0.306$ ,  $\alpha_{cr}(\eta) \approx 2.85$ ,  $\alpha \approx 3.205$ . При  $T = 350$  К имеем:  $\eta = 0.283$ ,  $\alpha_{cr}(\eta) \approx 2.6$ ,  $\alpha \approx 3.13$ . Видно, что во всем температурном диапазоне, в котором проводились измерения, условие  $\alpha > \alpha_{cr}$  соблюдается, при этом в области высоких температур оно выполняется с большим запасом, чем в области низких температур.

Уровень Ферми системы  $\mu$  определяется из условия электрической нейтральности кристалла, которое имеет следующий вид:

$$n_c + n_{pol} + 2n_{bip} = N_{sh}^+ - N_d^- - N_F, \quad (12)$$

где  $n_c$ ,  $n_{pol}$  и  $n_{bip}$  — соответственно концентрации свободных электронов, поляронов и биполяронов,

$N_{sh}^+$  — концентрация ионизованных (мелких) примесей,  $N_d^-$  — концентрация глубоких центров, имеющих амфотерную, донорно-акцепторную природу (при термоионизации они поставляют электроны в зону проводимости, но, с другой стороны, они уменьшают заселенность мелких донорных центров, играя в некотором смысле роль акцепторов),  $N_F$  — концентрация компенсирующих акцепторов (ионов  $F^-$ ). Для фигурирующих в (12) величин имеем следующие выражения:

$$N_{sh}^+ = N_m f^{(0)}(\mu),$$

$$N_d^- = N_m f^{(0)}(\mu) \exp[\lambda(2\mu - E_1 - E_2)], \quad N_F = \gamma N_m. \quad (13)$$

В формуле (13)  $N_m$  — полное число примесных атомов,  $\gamma$  — степень компенсации,

$$f^{(0)}(\mu) = \{1 + 2 \exp[\lambda(\mu - E_1)] + \exp[\lambda(2\mu - E_1 - E_2)]\}^{-1}. \quad (14)$$

Введем, следуя [19,20], объем локализации электрона  $V_0$  и максимальную групповую скорость фононов  $u$ , а также импульсы  $p_0$  и  $p_1$ , определенные соотношениями

$$p_0 = \hbar(6\pi^2/V_0)^{1/3}, \quad p_1 = m_c u, \quad (15)$$

причем  $p_0 \gg p_1$ . Согласно представлениям, развитым в [19–23], средний импульс носителя в поляроне не может быть больше  $p_1$ , а максимальная суммарная концентрация поляронов и „холодных“ электронов с импульсами  $p \leq p_0$  не может превышать  $2/V_0$ . Не могут также существовать свободные электроны с импульсами, меньшими  $p_1$ . Обозначим

$$A = \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3} \left\{ \int_0^{p_1} p^2 \exp[-\lambda(E_{pol} + p^2/2m_{pol})] dp + \int_{p_1}^{p_0} p^2 \exp(-\lambda p^2/2m_c) dp \right\}. \quad (16)$$

Тогда, представляя концентрации свободных электронов в виде

$$n_c + n_{pol} = n_{cold} + n_{hot} = n_{pol} + n_{c-cold} + n_{c-hot}, \quad (17)$$

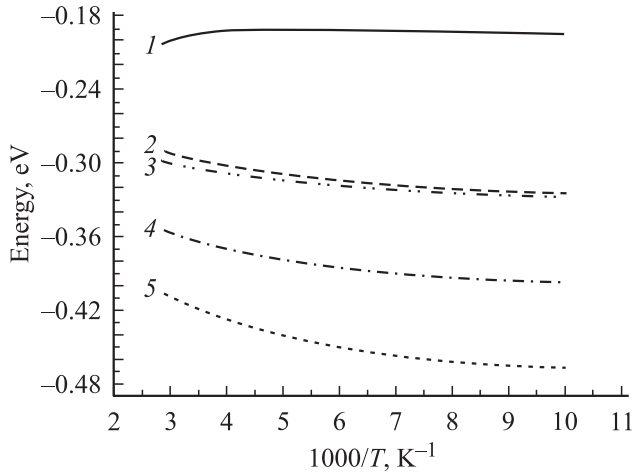
имеем (см. [19,20]) для суммарного числа „холодных“ носителей (поляронов и свободных электронов с импульсами  $p < p_0$ ):

$$n_{cold} = \frac{A \exp(\lambda\mu)}{V_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} A \exp(\lambda\mu) \right]}, \quad (18)$$

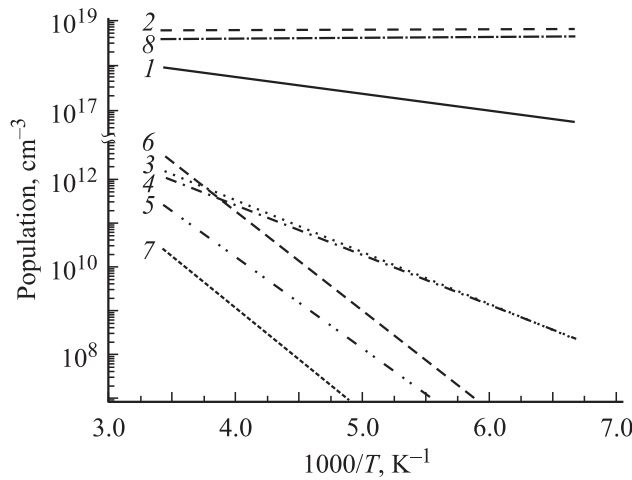
$$n_{hot} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_0}^{\infty} \frac{p^2}{\exp[\lambda(\frac{p^2}{2m_c} - \mu) + 1]} dp. \quad (19)$$

Для концентрации поляронов имеем

$$n_{pol} = n_{cold} \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3 A} \int_0^{p_1} \exp[-\lambda(E_{pol} + p^2/2m_{pol})] p^2 dp. \quad (20)$$



**Рис. 1.** Температурные зависимости энергии дна зоны свободных поляронов  $E_{pol-s}$  (1), энергии связанных поляронов  $E_1$  (2) и биполяронов  $E_{2s}$  (5), а также положения уровней Ферми  $\mu^{(In)}$  (4) и  $\mu^{(Y)}$  (3) для кристаллов  $CdF_2:In$  и  $CdF_2:Y$  соответственно.



**Рис. 2.** Температурные зависимости заселенностей состояний „холодных“ носителей  $n_{cold}$  (3), „холодных“  $n_{c-cold}$  (5) и „горячих“  $n_{hot}$  (6) электронов, свободных поляронов  $n_{pol}$  (4), свободных биполяронов  $n_{bip}$  (7), концентрация ионизованных (мелких) примесей  $N_{sh}^+$  (2), связанных поляронов  $N_{sh}^0$  (1) и связанных биполяронов  $N_d^-$  (8) в кристалле  $CdF_2:In$ .

Концентрация „холодных“ свободных электронов с импульсами  $p_1 < p < p_0$  равна

$$n_{c-cold} = n_{cold} \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3 A} \int_{p_1}^{p_0} \exp(-\lambda p^2 / 2m_c) p^2 dp. \quad (21)$$

Концентрация биполяронов дается выражением [19]

$$n_{bip} = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3 A} \times \int_0^{m_{bip} \mu} \frac{p^2 dp}{\exp[\lambda(E_{bip} - p^2 m_{bip} / 8m_c^2 - 2\mu)] - 1}, \quad (22)$$

где  $m_{bip}$  — эффективная масса биполярона,  $E_{bip}$  — положение дна зоны биполяронов:

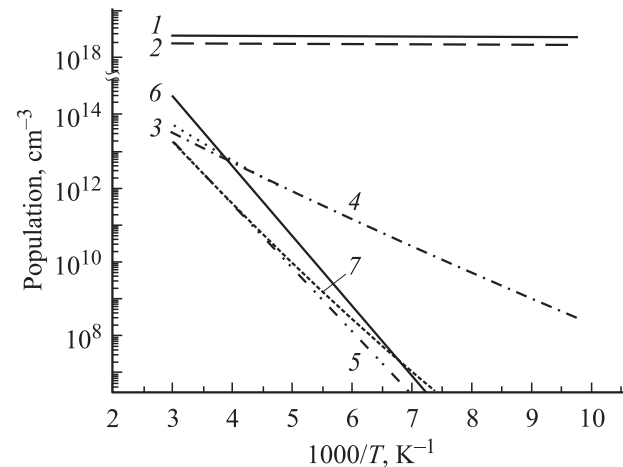
$$E_{bip} = 2E_{pol} + \delta E_{bip}. \quad (23)$$

Энергию связи биполярона  $\delta E_{bip}$  считаем отрицательной величиной, причем  $|\delta E_{bip}| \ll |E_{pol}|$ . Энергия связи полярона в выражениях (16), (20) и (23) дается формулами (1) или (3).

Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , константы электрон-фононной связи  $\alpha$  и эффективной массы полярона  $m_{pol}$

$T, K$	$\epsilon_0$	$\alpha$	$m_{pol}/m_0$
100	7.84	3.205	0.950
150	7.97	3.228	0.978
200	8.10	3.250	1.005
250	8.23	3.272	1.032
300	8.36	3.293	1.059
350	8.49	3.313	1.085

При расчете положения энергетических уровней и заселенности состояний в исследуемых системах используются следующие значения параметров материала:  $V_0 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ ,  $m_c = 0.45m_0$ ,  $u = 10^6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty = 2.4$ ,  $\hbar\omega_0 \approx 0.05 \text{ эВ}$ . Результаты вычислений приведены в таблице и на рис. 1. На рис. 2 даются заселенности состояний в  $CdF_2:In$  с концентрацией индия  $N_m = 1.25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , рассчитанные по формулам (12)–(21). Расчет заселенностей для кристаллов  $CdF_2:Y$  с  $N_m = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  отличается от расчета для  $CdF_2:In$  тем, что в кристалле с иттрием отсутствуют состояния  $D_X$ -центров и соответственно в уравнении (12) следует положить  $N_d^- = 0$ , а в правой части (14) отсутствует  $\exp[\lambda(2\mu - E_1 - E_2)]$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости заселенностей состояний „холодных“ носителей, „холодных“ и „горячих“ электронов, свободных поляронов, свободных биполяронов, концентрация ионизованных (мелких) примесей и связанных поляронов в кристаллах  $CdF_2:Y$ : 1 —  $N_{sh}^0$ , 2 —  $N_{sh}^+$ , 3 —  $n_{cold}$ , 4 —  $n_{pol}$ , 5 —  $n_{c-cold}$ , 6 —  $n_{c-hot}$ , 7 —  $n_{bip}$ .

Заселенности состояний в  $CdF_2:Y$  с концентрацией иттрия  $N_m = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  приведены на рис. 3. Как и следовало ожидать, в случае  $CdF_2:In$  уровень Ферми находится примерно посередине между энергиями связанных поляронов и связанных биполяронов, тогда как в случае  $CdF_2:Y$  уровень Ферми лежит чуть ниже уровня связанных поляронов  $E_1$ . Это отличие, как мы убедимся далее, оказывается весьма существенным при анализе экспериментальных данных по проводимости и эффекту Холла в  $CdF_2:In$  и  $CdF_2:Y$ .

Отметим, что энергетические зазоры между дном зоны свободных поляронов и уровнями энергии связанных поляронов и биполяронов в  $CdF_2:In$  близки к значениям соответствующих энергий активации, полученным для этого кристалла с использованием ряда экспериментальных методик (например, [24]), а также определенным в расчете глубокого центра In (связанный биполярон [25]), выполненном *ab initio*.

#### 4. Электропроводность и эффект Холла

При анализе данных экспериментов, описание которых приведено в разд. 2, следует иметь в виду, что в материале имеется несколько групп носителей, которые могут давать вклад в электропроводность  $\sigma$  и коэффициент Холла  $R_H$ . В этом случае выражения для проводимости и коэффициента Холла принимают вид

$$\sigma = e \sum_i n_i \mu_i, \quad (24)$$

$$R_H = \frac{\sum_i e_i n_i \mu_i^2}{c \left( e \sum_i n_i \mu_i \right)^2}, \quad (25)$$

где  $\mu_i$  — подвижности носителей  $i$ -го типа,  $e_i = -|e|$ , если носители данного типа являются электронами, и  $e_i = |e|$ , если они являются дырками. Для сравнения теории с экспериментом нам удобно пользоваться введенным коэффициентом Холла:

$$\tilde{R}_H \equiv c R_H \sigma^2 = \sum_i e_i n_i \mu_i^2. \quad (26)$$

Использовались следующие зависимости подвижностей от температуры.

1. Для свободных электронов  $\mu_{el} = \sqrt{\beta} \mu_{el0}$  [см. формулы (2)], что характерно для рассеяния на поляризационных фононах либо для пьезорассеяния на акустических фононах. Поскольку при выбранном значении  $V_0$  минимальная кинетическая энергия „горячих“ электронов составляет всего 8 мэВ, мы можем рассматривать „холодные“ и „горячие“ электроны как одну группу носителей. Отметим, что в случае механизмов, для которых характерна степенная зависимость подвижности от температуры, определение показателя степени при

сравнении теории с экспериментом в данной работе затруднительно.

2. Подвижность свободных поляронов  $\mu_{pol}$  определяется из соотношения  $\mu_{pol}^{-1} = \mu_{pol-1}^{-1} + \mu_{pol-2}^{-1}$ , где  $\mu_{pol-1}$  соответствует рассеянию на оптических фононах:  $\mu_{pol-1} = \mu_{pol-10} \sqrt{2} [\exp(\beta) - 1]$  (см., например, [13]), а  $\mu_{pol-2}$  — рассеянию на акустических фононах [26] или примесях [27]:  $\mu_{pol-2} = \sqrt{\beta} \mu_{pol-20}$ .

3. Подвижность, соответствующая проводимости по примесной зоне, характеризуется различными температурными зависимостями в случаях, когда она обусловлена прыжками связанных поляронов либо перемещением дырок. В первом случае подвижность носит активационный характер:  $\mu_{tp} = \mu_{0tp} \exp[-\lambda \varepsilon_{tp}]$ . При рассмотрении второго случая следует иметь в виду, что имеет место значительный разброс дырок по энергиям, в первую очередь, благодаря их взаимодействию с заряженными примесями. При низких температурах дырки оказываются связанными вблизи акцепторов (см., например, [28], § 26). В проводимости могут участвовать только те из них, которые удается оторвать от акцепторов. Число таких дырок  $n_{hc}$  при малых  $T$  определяется активационной экспонентой  $\exp(-\lambda \varepsilon_a)$ . Соответственно мы будем называть такие дырки активированными. При повышении температуры рост  $n_{hc}$  замедляется, а величина  $n_{hc}$  стремится к насыщению. Этому соответствует принятая нами аппроксимация:

$$n_{hc} \approx \chi_h N_{sh}^+ \frac{\exp(-\lambda \varepsilon_a)}{\exp(-\lambda \varepsilon_a) + a_{hc}}, \quad (27)$$

где  $\chi_h$  — константа порядка единицы. Температурной зависимостью подвижности  $\mu_h$  активированных дырок можно пренебречь. Предполагается, что движение дырки по примесной зоне не сопровождается поляризацией решетки. Дело в том, что состоянию электронной подсистемы, в котором донор ионизован, а электрон находится в зоне проводимости, как раз и соответствует такое расположение атомов решетки, при котором конфигурационная координата, характеризующая релаксацию решетки при образовании свободного полярона и при захвате электрона на донор (связанный полярон), принимает нулевое значение.

В случае  $CdF_2:In$ , как видно из рис. 2, концентрация свободных биполяронов (если они действительно присутствуют) ничтожна и их вклад в  $\sigma$  и  $R_H$  можно не учитывать. Концентрация связанных биполяронов (глубоких центров) велика во всем исследованном диапазоне температур, однако нет оснований считать, что их вклад в  $\sigma$  и  $R_H$  может быть существенным. В кристаллах  $CdF_2:Y$  связанные биполяроны отсутствуют, но благодаря тому, что уровень Ферми  $\mu$  расположен выше, чем в  $CdF_2:In$  (см. рис. 1), концентрация свободных биполяронов оказывается значительно более высокой и они могут в принципе влиять на  $\sigma$  и  $R_H$ . Проводимость по примесной зоне при слабой компенсации может носить дырочный характер.

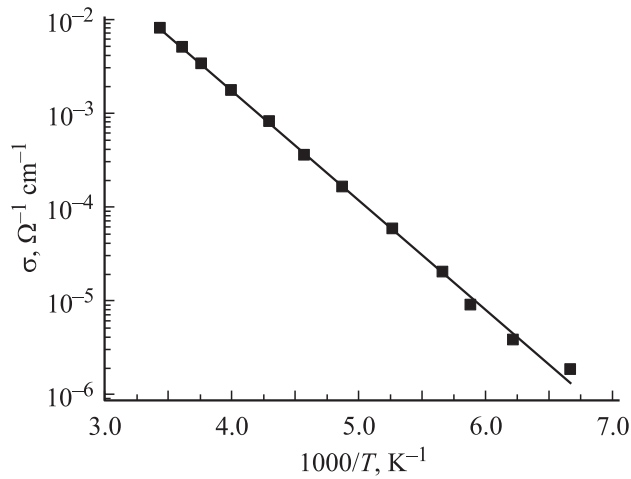


Рис. 4. Температурная зависимость статической проводимости  $\sigma$  в  $\text{CdF}_2:\text{In}$ .

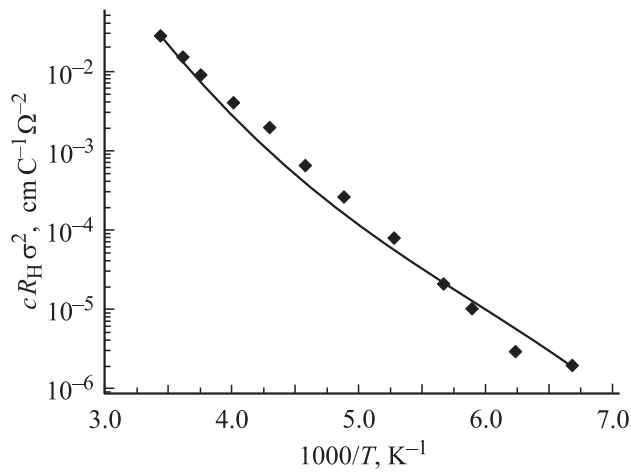


Рис. 5. Температурная зависимость приведенного коэффициента Холла  $\tilde{R}_H \equiv cR_H\sigma^2$  в  $\text{CdF}_2:\text{In}$ .

При расчете температурных зависимостей  $\sigma$  и  $\tilde{R}_H$  использованы полученные в работе теоретические значения энергий состояний свободных и связанных поляронов и биполяронов, а также концентраций различных типов носителей. Значения параметров  $\mu_{el-0}$ ,  $\mu_{pol-10}$ ,  $\mu_{pol-20}$ ,  $\mu_{0-tr}$ ,  $\varepsilon_{tp}$ ,  $\varepsilon_a$ ,  $\mu_h$ ,  $a_{hc}$ ,  $\chi_h$  подбирались таким образом, чтобы теоретические кривые  $\sigma(1000/T)$  и  $\tilde{R}_H(1000/T)$  наилучшим образом аппроксимировали экспериментальные зависимости. Необходимость с помощью одного набора параметров описать две различные экспериментальные кривые накладывает весьма жесткие ограничения на значения этих параметров.

На рис. 4 и 5 приведены экспериментальные данные и расчетные кривые  $\sigma(1000/T)$  и  $\tilde{R}_H(1000/T)$  для  $\text{CdF}_2:\text{In}$ . Используются следующие значения параметров:  $\mu_{0tr} = 24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{tp} = 0.15 \text{ эВ}$ ,  $\mu_{pol-10} = 0.64 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $\mu_{pol-20} = 1.26 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $\mu_{e10} = 1.6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . График Аррениуса для проводимости  $\text{CdF}_2:\text{In}$  в исследованном диапазоне тем-

ператур представляет собой прямую линию, которой соответствует эффективная энергия активации проводимости, равная 0.231 эВ.

Как известно (см., например, [29,30]), вероятность прыжка связанного полярона определяется величиной  $\exp(-\lambda W_H)$ , где энергия активации  $W_H = \frac{1}{2}U_p$ . В нашем случае энергии поляризации решетки  $U_p \approx -2E_{pol-s} \approx 0.4 \text{ эВ}$ . Полученное из сравнения расчетных кривых с экспериментальными данными значение  $\varepsilon_{tp} \approx \frac{3}{4}W_H$ , что соответствует обычной для прыжковой подвижности ситуации, когда энергия активации меньше  $W_H$ .

На рис. 6 и 7 приведены экспериментальные данные и теоретические кривые  $\sigma(1000/T)$  и  $\tilde{R}_H(1000/T)$  для  $\text{CdF}_2:\text{Y}$ . При построении теоретических кривых использованы следующие значения параметров:  $\varepsilon_a = 0.0775 \text{ эВ}$ ,  $a_{hc} = 0.011$ ,  $\chi_h = 0.666$ ,  $\mu_{pol-10} = 1.71 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $\mu_{pol-20} = 0.95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $\mu_{e10} = 1.9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Обратим внимание на то, что биполяроны не вносят существенного вклада в  $\sigma$  и  $\tilde{R}_H$  по крайней мере пока

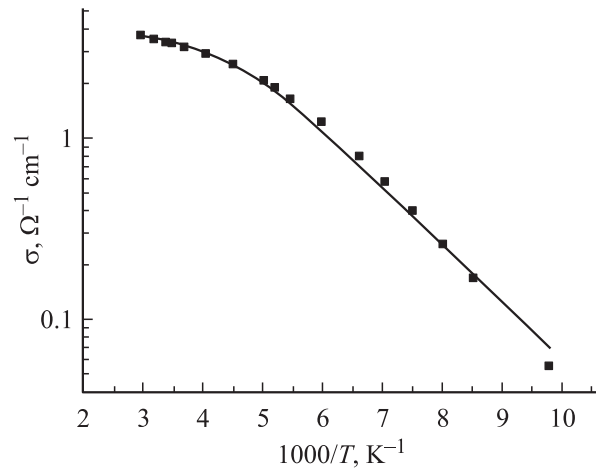


Рис. 6. Температурная зависимость статической проводимости  $\sigma$  в  $\text{CdF}_2:\text{Y}$ .

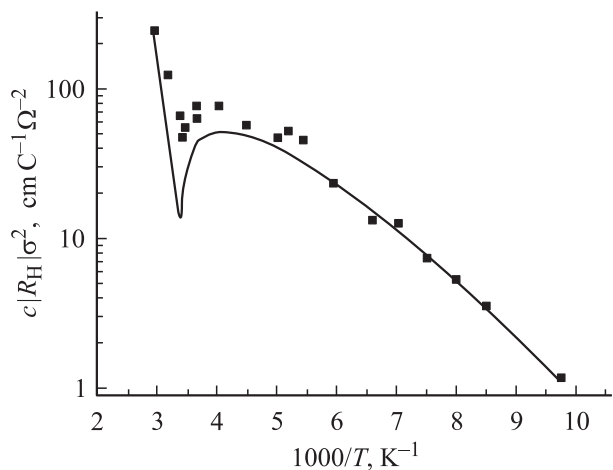


Рис. 7. Температурная зависимость приведенного коэффициента Холла в  $\text{CdF}_2:\text{Y}$ .

их подвижности  $\mu_{bip}$  не превосходят  $10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Значение энергии активации  $\varepsilon_a$  соответствует несколько меньшей, чем в исследуемом образце, степени компенсации  $\gamma = 0.25$ , если воспользоваться оценкой работ [31,32]:

$$\varepsilon_a \simeq 0.61\varepsilon_D(1 - 0.29\gamma^{1/4}),$$

$$\varepsilon_D = e^2/(\varepsilon_0 r_D), \quad r_D = \left(\frac{4\pi}{3}N_m\right)^{-1/3}. \quad (28)$$

Следует учесть, что, с одной стороны, формула (28) справедлива для очень малых значений  $\gamma$  и при экстраполяции (28) в область  $\gamma \approx 0.2-0.4$  может приводить к неточным результатам, а с другой — реальная степень компенсации в образце не вполне ясна. Поэтому можно заключить, что полученное значение  $\varepsilon_a$  не противоречит имеющимся представлениям о прыжковой подвижности связанных поляронов.

Обратим внимание на то, что знак коэффициента Холла в  $CdF_2:Y$  (рис. 7) изменяется в точке излома кривых при  $1000/T \approx 3.4$ . Основной вклад в  $R_H$  в области низких температур (правее излома) вносят активированные дырки (знак  $R_H$  положительный), а в области высоких температур — свободные носители, электроны и поляроны (знак  $R_H$  отрицательный). При  $\gamma \geq 0.5$  такое изменение знака коэффициента Холла не могло бы иметь место, и зависимость  $c|R_H|/\sigma$  от  $1000/T$  носила бы монотонный характер. Можно поэтому заключить, что на самом деле в исследуемых образцах  $CdH_2:Y$  степень компенсации  $\gamma < 0.5$  и имеет место проводимость не только за счет электронов и поляронов, но и дырочная проводимость по примесной зоне (см. обсуждение этого вопроса выше). Существенно, что для обоих материалов ( $CdF_2:In$  и  $CdF_2:Y$ ) оказывается невозможным одновременное совмещение теоретических и экспериментальных кривых  $\sigma(1000/T)$  и  $R_H(1000/T)$  без учета проводимости по примесной зоне. Кроме того, важную роль играет вклад свободных электронов в  $R_H$ , без учета которого не удастся получить удовлетворительное согласие теории с экспериментом в области температур порядка комнатной.

Изменение в разумных пределах параметров теории [19–23]  $u$  и  $V_0$  приводит к заметному перераспределению заселенностей свободных носителей, однако слабо влияет на теоретические кривые на рис. 4–7, построенные при тех же значениях остальных параметров.

## 5. Заключение

В работе измерены температурные зависимости статической электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R_H$  в полупроводниковых кристаллах  $CdF_2:In$  и  $CdF_2:Y$ .

Теоретический анализ полученных зависимостей дан в рамках модели, включающей свободные электроны, свободные поляроны и биполяроны и связанные поляроны и биполяроны (последние присутствуют в  $CdF_2:In$ ).

Вычислены энергии и заселенности указанных состояний. Из сравнения теоретических кривых с экспериментальными данными получены оценки подвижностей для различных групп носителей заряда.

Показано, что существенный вклад в  $\sigma$  и  $R_H$  вносит проводимость по примесной зоне за счет прыжков связанных поляронов ( $CdF_2:In$ ) либо за счет активированных дырок ( $CdF_2:Y$ ). Кроме того, вклад в  $\sigma$  и  $R_H$  вносят свободные поляроны и свободные электроны.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра, проект 2136.

## Список литературы

- [1] J.D. Kingsley, J.S. Prener. Phys. Rev. Lett., **8**, 315 (1962).
- [2] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. A, **222**, 107 (1996).
- [3] А.И. Рыскин, П.П. Федоров. ФТТ, **39**, 1050 (1997).
- [4] D.E. Onopko, A.I. Ryskin. Phys. Rev. B, **61**, 12 952 (1999).
- [5] R.P. Hosla. Phys. Rev., **183**, 695 (1969).
- [6] S.A. Kazanskii, D.S. Romyantsev, A.I. Ryskin. Phys. Rev. B, **65**, 165 214 (2002).
- [7] F. Moser, D. Matz, S. Luy. Phys. Rev., **182**, 808 (1969).
- [8] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Piekara. Phys. Status Solidi B, **66**, 537 (1974).
- [9] A. Kessler, J.E. Kaffin. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **5**, 1134 (1972).
- [10] A. Kessler. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **6**, 1594 (1973).
- [11] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ, **44**, 1356 (2002).
- [12] М.А. Кривоглаз, С.И. Пекар. Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 16 (1957).
- [13] С.И. Пекар. *Избранные труды* (Киев, Наук. думка, 1988) с. 204.
- [14] Ю.Е. Перлин, И.Я. Огурцов. ФТТ, **7**, 1468 (1965).
- [15] Ю.Е. Перлин, Ш.Н. Гифейсман. ФТТ, **9**, 2752 (1967).
- [16] Ю.Е. Перлин, Ш.Н. Гифейсман. ФТП, **18**, 459 (1978).
- [17] В.Л. Винецкий. ЖЭТФ, **40**, 1459 (1961).
- [18] В.Д. Лахно, Г.Н. Чуев. УФН, **165**, 285 (1995).
- [19] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова. ЖЭТФ, **116**, 1386 (1999).
- [20] А.Е. Myasnikova. Phys. Lett. A, **291**, 439 (2001).
- [21] А.Э. Мясникова, Э.Н. Мясников. ЖЭТФ, **112**, 278 (1997).
- [22] А.Э. Мясникова. ЖЭТФ, **115**, 180 (1999).
- [23] А.Е. Myasnikova, E.N. Myasnikov. Phys. Rev. B, **56**, 5316 (1997).
- [24] U. Piekara, J.M. Langer, B. Krukowska-Fulde. Sol. St. Commun., **23m**, 583 (1977).
- [25] C.H. Park, J.D. Chadi. Phys. Rev. Lett., **82**, 113 (1999).
- [26] Ю.Е. Перлин. ЖЭТФ, **21**, 547 (1951).
- [27] Ю.Е. Перлин, В.А. Коварский. Уч. зап. Кишинев. ун-та (физ.-мат.), **11**, 81 (1954).
- [28] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [29] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [30] В.Л. Бонч-Бруевич, В.Л. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).

- [31] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, И.Я. Янчев. Письма ЖЭТФ, **14**, 348 (1971).
- [32] A.L. Efros, B.I. Shklovskii, I.Y. Yanchev. Phys. Status Solidi B, **50**, 45 (1972).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Conductivity and Hall effect in CdF<sub>2</sub>:In and CdF<sub>2</sub>:Y**

*I.I. Saidashev, E.Yu. Perlin\*, A.I. Ryskin\*,  
A.S. Shcheulin\**

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* Vavilov State Optical Institute  
199034 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Temperature dependences of the static conductivity,  $\sigma$ , and Hall coefficient,  $R_H$ , in CdF<sub>2</sub> crystals doped with bistable In and donor Y impurities are measured. It is shown that, in the material, there are several types of free carriers, both of electrons and polarons. From the comparison between the calculated temperature dependences of  $\sigma$  and  $R_H$  and the experimental data, it follows that the conductivity in the impurity band due to hopping of bound polarons or holes makes an essential contribution in to  $\sigma$  and  $R_H$ .