

М. ИЦКОВИЧ, П. КОНСИН, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКОЩЕЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В схеме вибронной теории рассмотрено влияние дополнительных носителей примесного происхождения на сегнетоэлектрические свойства узкощельных полупроводников. Выполнены иллюстрирующие расчеты на ЭВМ. Примесные носители могут вызвать существенный сдвиг температуры Кюри и изменить форму температурных зависимостей низкосимметричного искажения решетки и частоты мягкой моды в сегнетофазе.

На основании вибронной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения (см., напр., [1, 2]) получает естественное объяснение зависимость сегнетоэлектрических характеристик кристалла от концентрации носителей в нем. Для широкощельных диэлектрических систем в [3] было показано, что при малой концентрации примесей их действие на точку Кюри (T_c) сводимо главным образом к эффективно ослаблению межзонного электрон-фононного взаимодействия носителями примесного происхождения. Аналогичный механизм, в связи с возникновением неравновесного числа носителей, приводит к понижению точки Кюри под действием поглощаемого света [4]. Все же абсолютные величины подобного типа эффектов остаются в широкощельных системах небольшими.

Существенно более заметного влияния примесных носителей на сегнетоэлектрические свойства кристалла следует ожидать для узкощельных полупроводников. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа (см. также [5]). В данном случае температурные зависимости входят в теорию непосредственно через изменения заселенности двух активных электронных зон (см. по этому поводу [1]), и вклад примесных носителей может быть большим.

Вибронная теория еще не сравнивалась всесторонне с экспериментом для конкретного полупроводника. Однако в [6] найдено, что зависимость частоты мягкой моды в парафазе от температуры, согласно этой теории, описывает удовлетворительно экспериментальные данные по SnTe. В [7, 8] статическая диэлектрическая постоянная и частота мягкой моды определены для смешанной системы $n - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ из экспериментов по магнитоплазменному отражению. Оказалось, что вибронная теория передает хорошо наблюдаемые зависимости от x (через величину затравочной щели Δ) и концентрации носителей. Эти работы, а также [9], выявили, в частности, существенную зависимость T_c сегнетоэлектрика-полупроводника от концентрации носителей в экспериментальном плане. Резкая зависимость T_c кристалла SnTe от концентрации носителей была объяснена на основании вибронной теории в [10].

Будем считать, что концентрация примесей (доноров или акцепторов) в сегнетоэлектрике-полупроводнике с узкой запретной щелью не слишком велика. Тогда затравочную частоту (ω) активной колебательной ветви ($\vec{q} \rightarrow 0$) и константу межзонного вибронного взаимодействия (V) можно принять неизменными. Для двух электронных зон, из которых нижняя при $T = 0$ заполнена N электронами*, вводится эффективная щель Δ (см. [11, 12]) и считается, что N_0 примесей образуют локальный уровень, отстоящий от потолка валентной зоны на δ . Случаи акцепторов и доноров симметричны. Аналогично [1, 11] свободная энергия для кристалла с примесями может быть теперь записана в виде

$$F(T, y) = \mu \sum_{\sigma=1,2,3} n_{\sigma} - k_B T N \sum_{\sigma=1,2} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \bar{\epsilon}_{\sigma}(y)}{k_B T}} \right) - k_B T N_0 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \delta}{k_B T}} \right) + \frac{M\omega^2}{2} y^2. \quad (1)$$

Здесь y — нормальная координата активной предельной моды колебаний, индексы $\sigma = 1, 2$ относятся к двум зонам с перенормированными электрон-фононным взаимодействием энергиями

$$\bar{\epsilon}_{\sigma} = \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + \frac{4V^2}{N} y^2}; \quad (2)$$

n_{σ} ($\sigma = 3$ отвечает примесному уровню) — соответствующие числа электронов. Химический потенциал системы μ определяется условиями

$$\sum_{\sigma} n_{\sigma} = \begin{cases} N & \text{для акцепторов,} \\ N + N_0 & \text{для доноров,} \end{cases} \quad (3)$$

причем $\sum_{\sigma} n_{\sigma}$ выражается с помощью условия $\frac{\partial F}{\partial \mu} = 0$.

Как и в беспримесном случае [1, 2, 11], равновесное низкосимметричное искажение решетки y_0 , минимизирующее F , определяется системой уравнений

$$\frac{y_0^2(T)}{N} = \frac{V^2}{(M\omega^2)^2} [f_1(y_0) - f_2(y_0)]^2 - \frac{\Delta^2}{4V^2}, \quad (4)$$

$$f_{\sigma}(y_0) = \left[1 + \exp \frac{\bar{\epsilon}_{\sigma}(y_0) - \mu(y_0)}{k_B T} \right]^{-1}. \quad (5)$$

В парафазе $y_0 = 0$, а частота активной мягкой ветви колебаний (ее можно найти из коэффициента разложения $F(T, y)$ по y^2 около точки $y = 0$) определяется формулой**

$$\Omega_{\text{вс.}}^2(T) = \omega^2 [1 + \tau (f_2(0) - f_1(0))], \quad (6)$$

где

$$\tau = \frac{2V^2}{M\omega^2 \Delta}. \quad (7)$$

* N -порядка числа элементарных ячеек кристалла. Для простоты электронные зоны и активное колебание считаются невырожденными.

** Формула для частоты мягкой моды в низкосимметричной фазе в связи с ее сложностью здесь не приводится.

Точка Кюри T_c определяется обращением в нуль частоты мягкой моды либо низкосимметричного искажения решетке. В чистом кристалле

$$\mu = \frac{\Delta}{2} \text{ и условие } \Omega_{\text{вс.}}^2(T_c) = 0 \text{ дает}$$

$$k_B T_c = \frac{\Delta}{4} [\text{Arcth } \tau]^{-1}. \text{ Введение же}$$

примесей приводит к изменению химического потенциала системы. Согласно формулам (6) и (5), это вызовет сдвиг температуры фазового перехода, изменит ход температурных зависимостей $y_0(T)$ и $\Omega_{\text{вс.}}(T)$ и т. д. Поскольку дальше задача аналитическому решению не поддается, она была изучена с помощью ЭВМ. Система уравнений (3)–(6) решалась

численно при заданных значениях τ , Δ , δ , $c = \frac{N_0}{N}$. Некоторые из полученных типичных результатов рассматриваются ниже.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость температуры Кюри от концентрации акцепторов при различных значениях τ . T_c уменьшается с концентрацией c , поскольку приток электронов в зону проводимости и отток их из валентной зоны действуют в сторону стабилизации высокосимметричной фазы. Особенно резкие изменения в T_c при относительно малых изменениях c возможны для значений τ , незначительно превышающих 1. В [10] найдено, что резкий спад на кривой зависимости T_c от c (типа показанного на рис. 1 для $\tau = 1,02$) происходит при относительно больших Δ , акцепторных уровнях, близких к валентной зоне, и τ , близком к 1, при концентрации, определяемой уравнением $1 - \tau^{-1} - c = 0$. При больших значениях τ зависимость T_c от c существенно сглаживается.

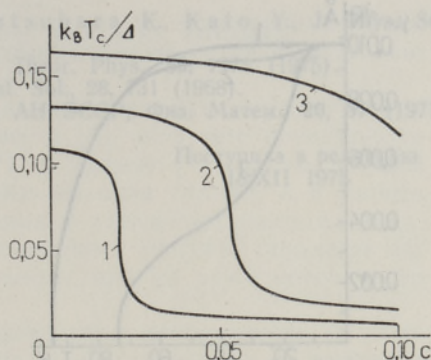


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри от концентрации акцепторов ($\Delta = 0,1$; $\delta = 0,005$ эВ) при различных значениях τ : 1,02 — (1); 1,05 — (2); 1,1 — (3).

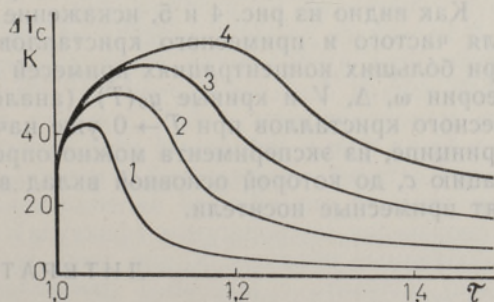
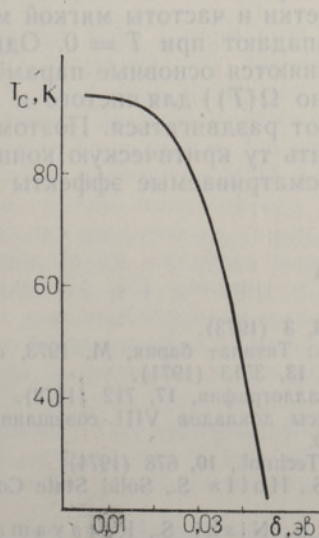


Рис. 3. Зависимость сдвига точки Кюри от характеристического параметра теории τ ($\Delta = 0,05$; $\delta = 0,04$ эВ) при различных концентрациях доноров: 0,1 — (1); 0,2 — (2); 0,3 — (3); 0,4 — (4).

Рис. 2. Зависимость температуры Кюри от расстояния примесного уровня до потолка валентной зоны при концентрации доноров $c = 0,2$; $\Delta = 0,05$ эВ, $\tau = 1,1$.

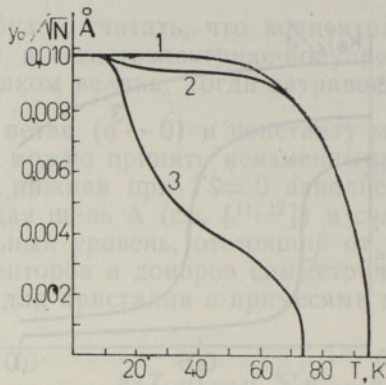


Рис. 4. Зависимость низкосимметричного искажения решетки от температуры ($\tau=1,1$, $\Delta=0,05$, $\delta=0,045$ эв). Кривые 1 — беспримесный кристалл; 2 — $c=0,01$; 3 — $c=0,1$.

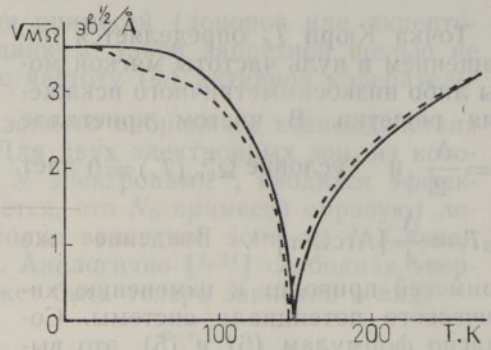


Рис. 5. Зависимость частоты мягкой моды от температуры в пара- и сегнетофазе при $\tau=1,33$, $\Delta=0,05$, $\delta=0,04$ эв. Сплошная кривая — беспримесный кристалл, пунктирная — $c=0,1$.

Сдвиг T_c по сравнению с идеальным кристаллом сильно зависит от δ — чем ближе донорные уровни к зоне проводимости или чем ближе акцепторные уровни к валентной зоне, тем большее понижение T_c они вызывают. Рис. 2 показывает зависимость T_c от δ . Величина сдвига T_c зависит также сильно от τ , что иллюстрируется кривыми рис. 3. При определенном значении τ , которое тем меньше, чем меньше концентрация примесей, сдвиг T_c максимален.

Довольно значительно наличие примесей может сказаться на форме температурных зависимостей низкосимметричного искажения решетки и на частоте мягкой моды, что показывают соответственно рис. 4 и 5. При достаточно больших концентрациях примесей искажение решетки спадает по мере приближения к T_c медленнее. При этом низкотемпературный участок, на котором y_0 практически постоянно, сильно сужается. Аналогичные изменения появляются и в зависимости частоты мягкой моды от температуры в низкосимметричной фазе.

Как видно из рис. 4 и 5, искажение решетки и частоты мягкой моды для чистого и примесного кристаллов совпадают при $T=0$. Однако при больших концентрациях примесей изменяются основные параметры теории ω , Δ , V и кривые $y_0(T)$ (аналогично $\Omega(T)$) для чистого и примесного кристаллов при $T \rightarrow 0$ уже начинают раздвигаться. Поэтому, в принципе, из эксперимента можно определить ту критическую концентрацию c , до которой основной вклад в рассматриваемые эффекты вносят примесные носители.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kristoffel N., Konsin P., *Ferroelectrics*, **6**, 3 (1973).
2. Кристофель Н. Н., Консин П. И., В сб.: Титанат бария, М, 1973, с. 11.
3. Кристофель Н. Н., Консин П. И., *ФТТ*, **13**, 3513 (1971).
4. Консин П. И., Кристофель Н. Н., *Кристаллография*, **17**, 712 (1972).
5. Консин П. И., Кристофель Н. Н., Тезисы докладов VIII совещания по теории полупроводников, Киев, 1975, с. 100.
6. Benyon A., Grassie A. P. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 678 (1974).
7. Kawamura H., Katayama S., Takano S., Hotta S., *Solid State Comm.*, **14**, 259 (1974).
8. Kawamura H., Murase K., Nishikawa S., Nishi S., Katayama S., *Solid State Comm.*, **17**, 341 (1975).

9. Iizumi M., Hamaguchi Y., Komatsubara K., Kato Y., J. Phys. Soc. Japan, **38**, 443 (1975).
10. Watarai S., Matsubara T., Progr. Theor. Phys., **53**, 1274 (1975).
11. Kristoffel N., Konsin P., Phys. Stat. Sol., **28**, 731 (1968).
12. Консин П., Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **20**, 37 (1971).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
18/XII 1975

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

M. ITSKOVITS, P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

LISANDLAENGUKANDJATE MÕJU KITSA PILUGA POOLJUHTIDE SENJETTELEKTRILISTELE OMADUSTELE

Vibroonteooria raames on uuritud lisanditelt pärinevate laengukandjate mõju kitsa piluga pooljuhtide senjettelektrilistele omadustele. On tehtud näitlikud arvutused elektron-arvutil. Lisandlaengukandjad võivad põhjustada olulisi Curie temperatuuri nihkeid ning muuta madalasümmeetrilise võre moonutuse ja pehme võnkumise sageduse (senjett-faasis) temperatuurisõltuvuse kuju.

M. ITSKOVICH, P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

INFLUENCE OF IMPURITY CARRIERS ON FERROELECTRIC PROPERTIES OF SMALL GAP SEMICONDUCTORS

In the framework of the vibronic theory, the influence of the carriers introduced by the impurities on the ferroelectric properties of small-gap semiconductors is investigated. Illustrative computer calculations are made. Impurity-induced carriers may cause significant Curie temperature shifts and alter the form of the dependences of the low-symmetry lattice distortion and of the soft mode frequency (in the ferroelectric phase) on the temperature.