

# Экспериментальное определение констант абсолютных объемных деформационных потенциалов экстремумов зон полупроводников

© М.И. Даунов, И.К. Камилов, С.Ф. Габиров

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

E-mail: kamilov@datacom.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2003 г.

В окончательной редакции 24 февраля 2004 г.)

Для определения констант абсолютных объемных деформационных потенциалов (КАОДП) краев зон проводимости и валентной зоны в полупроводниках предлагается использовать объемно-концентрационный эффект, концепцию независимости энергии глубоких примесных центров от давления и данные об удельном сопротивлении и коэффициенте Холла. По нашим и опубликованным другими авторами данным определены КАОДП зон проводимости и валентной зоны в Ge, GaAs, InAs и InSb.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17888).

## 1. Введение

Определение констант абсолютных объемных деформационных потенциалов (КАОДП) в полупроводниках, т.е. по отдельности констант деформационных потенциалов краев зон проводимости  $a_{Ci} = (dE_{Ci}/dP)B$  ( $i = \Gamma, L, X$ ) и валентной зоны  $a_V = (dE_V/dP)B$  ( $B$  — модуль всесторонней объемной упругости), является сложной теоретической задачей [1,2]. Отметим, что константы объемного деформационного потенциала, характеризующие изменение энергии носителей заряда при гидростатическом давлении, вообще говоря, не совпадают с константами деформационного потенциала, описывающими взаимодействие носителей заряда с акустическими фононами, так как деформация, создаваемая акустической волной, всегда неоднородна. Для определения этих параметров можно использовать результаты исследования электронных явлений переноса и оптических свойств в образцах, подвергнутых воздействию всестороннего давления.

В настоящей работе предлагается экспериментальный способ оценки КАОДП в полупроводниках, подвергнутых воздействию гидростатического давления, по данным об удельном сопротивлении и коэффициенте Холла. Указанный способ основан на постулированном в [3–5] предположении о независимости энергии глубоких сильно локализованных состояний от всестороннего давления и учитывает объемно-концентрационный эффект [6].

## 2. Результаты и обсуждение

В сильно легированных вырожденных полупроводниках с одним типом носителей заряда в области примесной проводимости, когда коэффициент Холла не зависит от температуры и напряженности магнитного

поля, выполняются следующие соотношения:

$$N = n\Omega, \quad (1)$$

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \alpha \frac{db}{b}, \quad (2)$$

$$V_R = \frac{RIH}{b} = -\frac{\Omega IH}{Neb}, \quad (3)$$

$$\frac{d\Omega}{\Omega} \cong \frac{\alpha}{\alpha - 1} \frac{dV_R}{V_R}, \quad (4)$$

где  $V_R$  — холловская разность потенциалов;  $R$  — коэффициент Холла;  $I$  — сила тока;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $b$  — толщина образца;  $\Omega$  — объем кристалла;  $N$  — общее число свободных носителей заряда в объеме  $\Omega$ ;  $n$  — концентрация носителей тока;  $e$  — заряд электрона;  $d\Omega$  и  $dV_R$  — соответствующие всестороннему давлению  $P$  изменения величин  $\Omega$  и  $V_R$ ;  $\alpha = \theta/\chi$  — отношение изотермических коэффициентов объемной  $\theta$  и линейной  $\chi$  сжимаемости. В изотропном случае с точностью до малых величин  $\alpha \cong 3$ . Для анизотропных кристаллов величина  $\alpha$  определяется кристаллографической ориентацией толщины образца  $b$ .

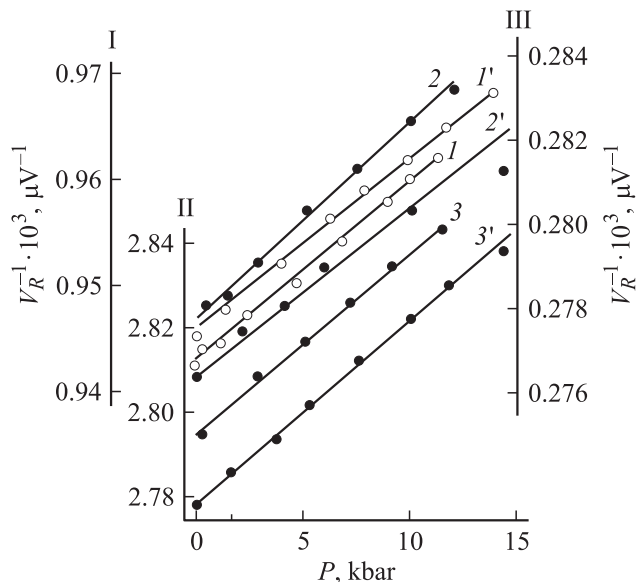
Соотношение (3) справедливо для образца, которому придана форма прямоугольного параллелепипеда. Соотношение (4) непосредственно следует из (3). Очевидно, что убывание  $\Omega$  вследствие сжимаемости кристалла сопровождается ростом  $n$  (1), убыванием  $R$  и  $V_R$  (3). Поскольку рост концентрации носителей заряда обусловлен сжимаемостью полупроводника, рассматриваемый эффект назван объемно-концентрационным.

Из (4) следует, что

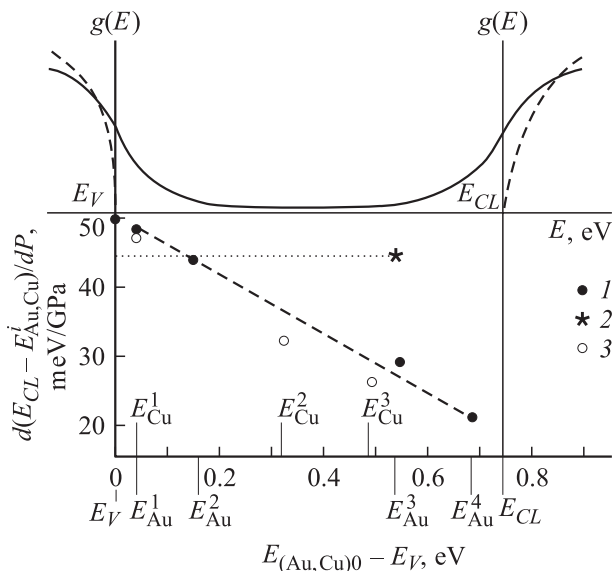
$$B = P \frac{V_R}{V_{R0} - V_R} \frac{\alpha - 1}{\alpha}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{V_R} = \frac{1}{V_{R0}} \frac{\alpha - 1}{\alpha} B^{-1} P + \frac{1}{V_{R0}} \quad (6)$$

(индекс  $R0$  соответствует недеформированному образцу).



**Рис. 1.** Зависимость обратной величины холловской разности потенциалов от всестороннего давления для *n*-InSb и *n*-CdSnAs<sub>2</sub>. 1, 1' — *n*-InSb,  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (шкала I); 2, 2' — *n*-CdSnAs<sub>2</sub>,  $n = 6.25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (шкала III); 3, 3' — *n*-CdSnAs<sub>2</sub>,  $n = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (шкала II). *T*, К: 1–3 — 77, 1'–3' — 300.



**Рис. 2.** Плотность состояний  $g(E)$  в сильно легированном компенсированном полупроводнике (германии) и коэффициенты давления уровней золота по данным [9] (1), [2] (2) и уровней меди по данным [22] (3).

Как следует из экспериментальных данных, полученных для одиннадцати кристаллов *n*-InSb и *n*-CdSnAs<sub>2</sub> с концентрацией электронов  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при 77 и 300 К, зависимости  $V_R^{-1}(P)$  при давлениях до  $P = 1.5 \text{ GPa}$  во всех случаях линейные в соответствии с соотношением (6) (рис. 1). По этим данным с помощью (6) для InSb найдено, что при 77 К  $B = 43.7 \text{ GPa}$ ,

при 300 К  $B = 46.0 \text{ GPa}$ . Для CdSnAs<sub>2</sub> усреднение по серии неориентированных кристаллов дает при 77 К  $B = 37.0 \text{ GPa}$ , при 300 К  $B = 43.5 \text{ GPa}$ . В обоих соединениях во всех исследованных кристаллах величина объемного модуля при 300 К превышает на 5–10% значение объемного модуля при 77 К.

Сопоставление полученной величины объемного модуля  $B$  в InSb с использованием объемно-концентрационного эффекта с оценкой этого параметра другими методами свидетельствует об удовлетворительном согласии. Так, значение  $B$  при комнатной температуре, рассчитанное по упругим постоянным [2,7], оказалось равным  $45 \pm 1.8 \text{ GPa}$ , а по данным [2]  $B = (a_{CG} - a_V) / (d\varepsilon_g / dP) = 49 \text{ GPa}$  ( $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны).

При определении коэффициента давления краев зон — второго (помимо объемного модуля) множителя, необходимого для оценки КАОДП, — предлагается использовать экспериментальные данные для производной от разности энергии зоны и примесного уровня по давлению и концепцию независимости энергии глубоких сильно локализованных примесных центров от давления, постулированную в работах [3–5] на основе анализа и обобщения наших [3,4,8–10] и опубликованных другими авторами результатов эксперимента [11–16] и выводов теории [17,18].

Пренебрежимо малая (на уровне погрешности эксперимента) зависимость энергии глубоких примесных центров относительно вакуума от давления обусловлена тем, что их волновые функции следует строить по всей зоне Бриллюэна и характер воздействия давления на их энергию определяется эволюцией всей структуры энергетического спектра, а не только ближайшими одной или двумя зонами. Между тем получили распространение упрощенные модели [19–21], используемые для прогнозирования величин коэффициентов давления энергетических промежутков между краями зон и уровнями энергии глубоких центров. Так, в [20] сделан вывод, что коэффициенты давления ряда глубоких уровней в полупроводниках IV, III–V и II–VI групп изменяются в диапазоне от  $-30$  до  $+30 \text{ meV/GPa}$  (в зависимости от положения уровня в запрещенной зоне). В [21] приведено

Коэффициенты давления для четырех уровней Au в Ge [9], полученные по зависимостям удельного сопротивления от давления до  $0.7 \text{ GPa}$  [9]

| Уровень | Тип      | $E_C - E_i$ , eV | $d(E_{CL} - E_i) / dP$ , meV/GPa | <i>T</i> , К |
|---------|----------|------------------|----------------------------------|--------------|
| $E_4$   | Акцептор | 0.043            | 21                               | 45–49.3      |
| $E_3$   | »        | 0.19             | 29 (44)                          | 112–194      |
| $E_2$   | »        | 0.60             | 44                               | 170–273      |
| $E_1$   | Донор    | 0.71             | 49                               | 49.5         |
| $E_V$   |          | 0.75             | 50                               |              |

Примечание. В скобках приведено значение  $d(E_{CL} - E_i) / dP$ , полученное по зависимостям удельного сопротивления и коэффициента Холла от давления до  $7 \text{ GPa}$  при 300 К [2].

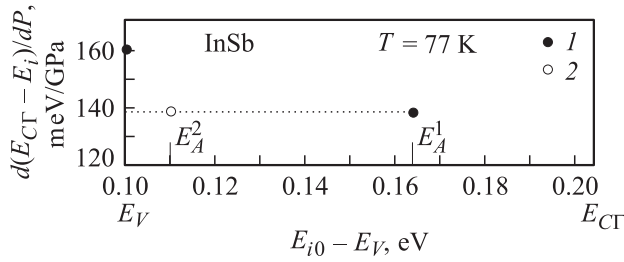


Рис. 3. Коэффициенты давления уровней глубоких акцепторных центров в InSb по данным [11] (1) и [21] (2).

соотношение, связывающее коэффициент давления глубокого донорного центра с коэффициентами давления  $\Gamma$ ,  $L$  и  $X$  долин относительно потолка валентной зоны. Уместно отметить, что в отличие от тривиального случая мелких акцепторов и доноров „теория заряженных дефектов независимо от их происхождения находится еще в начальной стадии развития... а предлагаемые модели довольно далеки от действительности“ [17].

Убедительным аргументом, подтверждающим достоверность вывода о независимости энергии глубоких примесных состояний от давления относительно вакуума, являются экспериментальные данные, свидетельствующие о независимости от давления энергетического расстояния между уровнями энергии глубоких примесных центров с Ge(Au) (рис. 2) и InSb (рис. 3), расположенных на различном расстоянии от краев зон [3,11,13,22,23].

На рис. 2 и в таблице приведены экспериментальные данные для коэффициентов давления уровней энергии глубоких центров Au [3,11] и Cu [24] в германии. Детальный анализ этих данных проведен в [3]. Отметим лишь кратко, что имеются две причины, приводящие к занижению  $\gamma_{CL} = d(E_{CL} - E_i)/dP$  в области электронной проводимости и  $\gamma_V = d(E_i - E_V)/dP$  в области дырочной проводимости. В первую очередь необходимо применять статистику Гиббса, что корректно не было учтено в [24]. В [11] было принято во внимание это обстоятельство и для получения достоверных результатов в Ge(Au) измерения зависимости удельного сопротивления от давления проводились при низких температурах. Однако в легированном и компенсированном германии такие слаборастворимые примеси, как Au, Hg и Cu, с высокой степенью вероятности создают кластеры. При убывании температуры и увеличении давления концентрация свободных носителей заряда уменьшается амплитуда случайного потенциала и соответственно степень флуктуационного искривления зон возрастают и при наличии уровня энергии глубокого примесного центра в запрещенной зоне может наблюдаться переход к состоянию типа сильно легированного полностью компенсированного полупроводника [25]. Это неизбежно приведет к занижению коэффициентов давления энергетических промежутков, рассчитанных по барической зависимости концентрации носителей заряда, что иллюстрирует рис. 2 и данными, приведенными в таблице.

Очевидно также, что степень влияния хаотического потенциала тем сильнее, чем ближе к краю собственной зоны находится уровень энергии глубокого примесного центра и чем ниже температура (см. рис. 2 и таблицу).

На рис. 3 приведены коэффициенты давления двух уровней энергии глубоких акцепторных центров в InSb [13,22], рассчитанные по зависимостям удельного сопротивления и коэффициента Холла от давления. Видно, что, так же как в Ge(Au), расстояние между уровнями не зависит от давления и коэффициенты давления относительно краев зон совпадают.

Таким образом, при определении коэффициентов давления экстремумов зон проводимости  $\gamma_{Ci}$  ( $i$  —  $\Gamma, L$ ) и валентной зоны  $\gamma_V$  учитывалось, что  $dE_i/dP \approx 0$ . По нашим и опубликованным в [2,12,15,26] данным определены  $\gamma_{Ci}, \gamma_V$  и соответствующие КАОДП в Ge, GaAs, InAs и InSb.

$$\text{Ge: } \gamma_{CL} = 44 \text{ meV/GPa}, \quad \gamma_V = -6 \text{ meV/GPa},$$

$$a_{CL} = 3.4 \text{ eV}, \quad a_V = -0.47 \text{ eV},$$

$$\text{GaAs: } \gamma_{CT} = 100 \text{ meV/GPa}, \quad \gamma_V = -16 \text{ meV/GPa},$$

$$a_{CT} = 7.5 \text{ eV}, \quad a_V = -1.2 \text{ eV},$$

$$\text{InAs: } \gamma_{CT} = 90 \text{ meV/GPa}, \quad \gamma_V = -8 \text{ meV/GPa},$$

$$a_{CT} = 5.22 \text{ eV}, \quad a_V = -0.46 \text{ eV},$$

$$\text{InSb: } \gamma_{CT} = 140 \text{ meV/GPa}, \quad \gamma_V = -20 \text{ meV/GPa},$$

$$a_{CT} = 6.7 \text{ eV}, \quad a_V = -0.95 \text{ eV}.$$

Значения объемного модуля для InSb приведены выше: для Ge  $B = 78.7 \text{ GPa}$  взято из [27], для GaAs  $B = 75 \text{ GPa}$  — из [28], для InAs  $B = 58 \text{ GPa}$  — из [2].

В перечисленных выше полупроводниках, а также в CdTe [12] максимум валентной зоны ( $\Gamma_{25}, \Gamma_{15}$ ) и минимум  $X$ -долины смещаются при изотропном сжатии кристаллической решетки приблизительно с одинаковой скоростью.

В [2] обсуждаются опубликованные данные о константах объемного деформационного потенциала в Ge, Si, полупроводниках  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^VI$ . Отмечено, что в оптических экспериментах при гидростатическом давлении измеряются только относительные объемные константы деформационных потенциалов ( $a_C - a_V$ ) между зоной проводимости и валентной зоной. В [2] (табл. 3.1) приведены КАОДП лишь для GaAs ( $a_{CT} = 8.6 \text{ eV}$ ,  $a_V = -0.4 \text{ eV}$ ) и InP ( $a_{CT} = 7 \text{ eV}$ ,  $a_V = 0.6 \text{ eV}$ ). Величина  $a_{CT}$  в GaAs представляется завышенной, так как при  $a_{CT} - a_V = 9 \text{ eV}$  получается  $d\varepsilon_g/dP = 120 \text{ meV/GPa}$ , а, согласно [26],  $d\varepsilon_g/dP \leq 116 \text{ meV/GPa}$ . Что касается InP, то положительный знак  $a_V$  противоречит приведенным выше данным для Ge, GaAs, InAs, InSb и CdTe.

### 3. Заключение

Из изложенного выше следует, что достоверная экспериментальная оценка коэффициента давления энергетических промежутков, а значит, и КАОДП, в част-

ности, по данным об электронных явлениях переноса требует тщательного анализа ситуации и адекватной количественной интерпретации. Помимо негативной роли хаотического потенциала, для нейтрализации которой исследования следует проводить при достаточных высоких температурах и не очень высоких давлениях, так как при изменении статистики носителей заряда изменяется амплитуда случайного потенциала, необходимо учесть также эффект гибридизации резонансных глубоких уровней энергии, расположенных в зонном континууме. В результате „резонансного подтягивания“ подвижности носителей заряда примесной зоны к подвижности зонных, т.е. их частичной делокализации вплоть до перехода к квазиметаллической проводимости, отношение подвижностей достигает нескольких единиц, и при количественном анализе следует принимать во внимание по крайней мере два сорта носителей тока [25,29]. При разведении зон с помощью давления и „выдавливания“ примесной зоны в запрещенную зону носители заряда локализуются на примесных центрах и эффективная подвижность по примесным состояниям стремится к нулю. Неучет этого обстоятельства может привести (как это, например, имеет место для  $n$ -CdTe [30] и  $n$ -InAs [31] с резонансными донорными уровнями) к существенному (примерно на 50%) завышению величин коэффициентов давления.

Очевидно, при определении коэффициентов давления энергетических промежутков необходим также детальный анализ данных оптических и других свойств полупроводников (влияния хвостов плотности состояний краев зон, гибридизации резонансных состояний с состояниями зонного континуума и т.д.). Приведем лишь один пример. Авторы [18,32] по данным исследований оптических свойств в халькопиритных полупроводниках I–III–VI<sub>2</sub> и II–IV–V<sub>2</sub> (CdGeP<sub>2</sub>) приводят заниженные значения барического коэффициента ширины запрещенной зоны. Так, если в [32] для CdGeP<sub>2</sub>  $d\varepsilon_g/dP = 65 \text{ meV/GPa}$ , то в [9]  $d\varepsilon_g/dP = 97 \text{ meV/GPa}$ .

В целом предлагаемый самодостаточный способ оценки КАОДП в полупроводниках по данным об удельном сопротивлении и коэффициенте Холла, основанный на объемно-концентрационном эффекте и концепции независимости энергии глубоких примесных центров от давления, сравнительно прост и может быть использован для полупроводников IV, III–V, II–VI и других групп.

Часть изложенных в данной работе результатов была представлена на объединенной 19 Международной и 41 Европейской конференции „Высокие давления в науке и технологии“ [33].

## Список литературы

- [1] K. Kosaka, K. Takarabe. Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 2, 423 (2003).
- [2] П. Ю, М. Кардона. Основы физики полупроводников. Физматлит, М. (2002). 560 с.
- [3] М.И. Даунов, И.К. Камиллов, С.Ф. Габиров. ФТП **35**, 1, 59 (2001).
- [4] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, R.Rh. Akchurin. Phys. Stat. Sol. (b) **223**, 1–2, 529 (2001).
- [5] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, D.M. Daunova. Abstract. XXXIX European High Pressure Research Group Meeting. Spain (2001). P. 34.
- [6] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Е. Рамазанова. ФТП **19**, 5, 936 (1985).
- [7] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. Полупроводниковая электроника. Справочник. Наук. думка, Киев (1975). 704 с.
- [8] М.И. Даунов, И.К. Камиллов, А.Б. Магомедов, А.Ш. Киракосян. ФТП **33**, 1, 59 (1999).
- [9] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Е. Рамазанова. Изв. вузов. Физика **8**, 98 (1986).
- [10] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов. ФТП **25**, 3, 467 (1991).
- [11] M.G. Holland, W. Paul. Phys. Rev. **128**, 1, 43 (1962).
- [12] W. Paul. Proc. 9th Int. Conf. Semicond. M. (1968). V. 1. P. 51.
- [13] В.В. Попов, М.Л. Шубников, С.С. Шалыт, В.В. Косарев. ФТП **11**, 10, 1914 (1977).
- [14] А. Плиткас, А. Крокус, Л.А. Балагуров, Е.М. Омеляновский. ФТП **14**, 12, 2123 (1980).
- [15] M. Holtz, T. Saungy, T. Dallas, M. Seon, C.P. Palsule, S. Gangopadhyay, S. Massie. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 1, 199 (1996).
- [16] Н.Б. Брандт, Е.П. Скипетров. ФНТ **22**, 8, 665 (1996).
- [17] В.А. Тележкин, К.Б. Толпыго. ФТП **16**, 8, 1337 (1982).
- [18] In-Hwan Chor, P.Y. Yu. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 1, 143 (1999).
- [19] V. Iota, A. Weinstein. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 1, 91 (1999).
- [20] R.-D. Hong, D.W. Jenkins, S.Y. Ren, J. Dow. Phys. Rev. B **38**, 15, 12 549 (1988).
- [21] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett. **61**, 9, 873 (1988).
- [22] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, A.B. Magomedov. Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 2, 297 (2003).
- [23] P. Kordos. Phys. Stat. Sol. **33**, 2, K129 (1969).
- [24] Е.Г. Пель, В.И. Фистуль, А. Ягшигельдыев, А.Г. Яковенко. ФТП **14**, 6, 1220 (1980).
- [25] И.К. Камиллов, М.И. Даунов, В.А. Елизаров, А.Б. Магомедов. ЖЭТФ **104**, 1 (7), 2436 (1993).
- [26] M.D. Frogley, D.J. Dunstan. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 1, 17 (1999).
- [27] М. Шашков. Металлургия полупроводников. ГНТИ, М. (1960).
- [28] E.G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podlucky. Phys. Rev. B **59**, 20, 12 860 (1999).
- [29] И.К. Камиллов, М.И. Даунов, В.А. Елизаров, А.Б. Магомедов. Письма в ЖЭТФ **54**, 10, 589 (1991).
- [30] A.G. Foyt, R.E. Halstad, W. Paul. Phys. Rev. Lett. **16**, 1, 55 (1966).
- [31] М.И. Даунов, А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габиров. Изв. вузов. Физика **9** (1996); Деп. в ВИНТИ 20.06.96, пер. № 2038-B96.
- [32] In-Hwan Choi, P.Y. Yu. Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 2, 307 (2003).
- [33] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, A.B. Magomedov. Abstract Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. Bordeaux, France (2003). P. 153.