СВОЙСТВА СОСТОЯНИЙ ПРИМЕСЕЙ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ A_4B_6

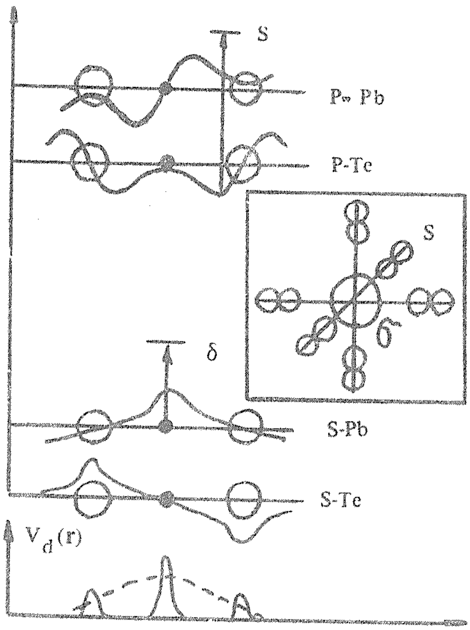
В.С. Виноградов

Предлагается новая модель состояний примесей 3 группы в полупроводниках A_4B_6. Объясняется различие в поведении In и Tl в PbTe. Обсуждается сверхпроводимость в PbTe(Tl).

Примесные уровни в полупроводниках A_4B_6 располагаются в разрешенных зонах. С наличием этих резонансных уровней связывают такие явления, как фиксация уровня Ферми и долговременная релаксация (PbTe(In)), сверхпроводимость (PbTe(T*l*), SnTe(In)) /1/, изменение знака заряда в примесной зоне $Pb_{1-x}Sn_xSe$ /2/ и др.

Модели состояний примесей 3 группы предложены в /3–5/, однако модели /3, 4/ требуют почти точной компенсации двух больших величин (потенциалов ионизации или их разности и кулоновской энергии) для целого набора примесей (A*l*, Ga, In, T*l*), что маловероятно. Эти модели также не учитывают эффектов зонной структуры. Модель /5/ для PbTe(In) предполагает замещение Te на In и дает наполовину заполненный p-уровень в зоне проводимости. Это противоречит эксперименту /1/, который свидетельствует, что In и T*l* вводят в PbTe наполовину заполненные синглетные уровни.

В данной работе предлагается новая модель состояний примесей 3 группы, основывающаяся на результатах /6/, где потенциал производимого примесью возмущения $V_d(r)$ аппроксимируется суммой семи δ-функций, расположенных симметрично в точках, где произведение $V_d(r)$ на плотность валентных электронов в кристалле максимально. Потенциал $V_d(r) > 0$ отщепляет от зон среди прочих два состояния s-симметрии: σ – от s-зоны Pb, S (симметричная комбинация шести p-функций Te) – от валентных p-зон (рис. 1).



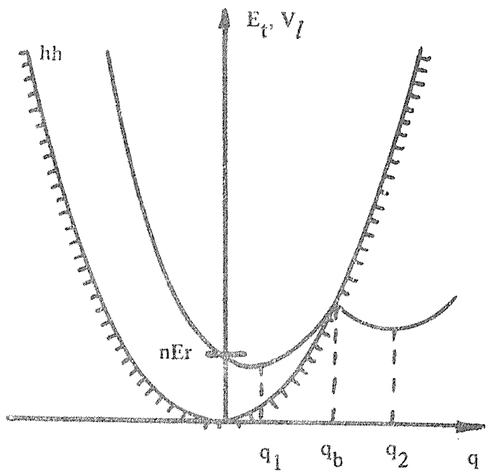


Рис. 1. Схема зонной структуры PbTe. Волновые функции примесных состояний σ и S (вставка).

Рис. 2. Конфигурационные кривые для потолка зоны тяжелых дырок $V_l(q)$ и резонансного уровня $E_t(q)$.

В /3, 4/ считалось, что состоянием In в PbTe является σ. В данной работе предполагается, что таковым является S. Одним из аргументов в пользу такого выбора является то, что интервал значений V_d, при которых уровни располагаются вблизи щели, для состояния S значительно более широк, чем для состояния σ (из-за сильного взаимодействия S с валентными p-зонами)*.

Синглетный уровень может также возникать из-за расщепления спин-орбитальным взаимодействием состояния p-симметрии /6/, однако при этом возникают трудности, связанные с описанием барьеров и долговременной релаксации.

Предложенная модель используется для объяснения различия в поведении примесей In и T*l* в PbTe, которое характеризуется следующими фактами. 1) Долговременная релаксация и отсутствие резонансного рассеяния на уровне при $T < 20$ К в PbTe (In). 2) Отсутствие долговременной релаксации, сверхпроводимость при $T \lesssim 2$К, резонансное рассеяние при $T > T_c$ в PbTe(T*l*).

В /7/ это различие объясняется тем, что в PbTe(In) $\Delta E/2 > \gamma$ (ΔE – разница энергий пустого и заполненного состояний (поляронный сдвиг), γ – ширина уровня) и происходит фазовый переход с изменением валентности первого рода. В PbTe(T*l*), наоборот, $\Delta E/2 < \gamma$, и происходит переход второго рода с захватом уровня T*l* на уровень Ферми. В PbTe(In) $\Delta E \sim 0{,}2$ эВ, т.е. требуемое неравенство выполняется. В PbTe(T*l*) из эксперимента $\gamma \sim 0{,}02$ эВ и должно быть $\Delta E \sim 0{,}04$ эВ. Остается непонятной большая разница в ΔE для In и T*l*.

Чтобы это понять, надо учесть различие в характере взаимодействия состояний In и T*l* с решеткой. В случае In волновая функция уровня ψ_r ортогональна волновой функции края зоны проводимости, т.е. $(\psi_r\psi_c) = 0$. Как показано в /6, 8/, в этом случае зависимости энергий дна зоны $V_l(q)$ и уровня $E_t(q)$ ($E_t(q) = E(q) + V_l(q)$, $E(q) = E_r - cq$, $V_l = kq^2/2$) от конфигурационной координаты q имеют обычный вид двух пересекающихся парабол. Между минимумами парабол возникает барьер, являющийся причиной долговременной релаксации. Так как расстояния уровня до ближайших экстремумов валентных зон меньше их ширин, то при расчете ΔE (но не E_r) можно применять приближение эффективных масс. Оценка ΔE таким способом дает величину $\sim 0{,}2$ эВ, согласующуюся с экспериментальной.

В случае T*l* из-за того, что максимумы зоны hh расположены в несимметричных точках зоны Бриллюэна, $(\psi_r\psi_{hh}) \neq 0$ ($E(q)$ линейна по q в зоне hh и квадратична в ее щели /8/), и конфигурационные кривые имеют совсем другой вид (рис. 2). В минимуме $E_t(q)$ имеем:

$$E_t(q_1) = nE_r - n(E_r - E_{hh})\,[nK_0 - \sigma_n(2+\sigma_n)]/(nK_0 + 1).$$

Здесь n = 1, n = 2 соответственно для одно- и двухэлектронного состояний; K_0 – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, например, для взаимодействия с акустическими фононами $K_0 \sim E_1^2 m_{hh}/\pi\rho v_\parallel^2 \hbar^2 r^*$, где E_1 – потенциал деформации, m_{hh} – эффективная масса тяжелых дырок в одном максимуме, ρ – плотность, $v_\parallel$ – скорость продольного звука, $r^* \sim a$, a – постоянная решетки. Величина σ_2 ($\sigma_1 = 0$) описывает отталкивание двух электронов на центре. В случае $a/\kappa > p \equiv (2/\pi)^2 \ln 2$, где κ – константа экранирования, $\hbar^2 a^2 (2m_{hh}) = E_r - E_{hh}$, $\sigma_2 \sim p\pi^2/2aa_B(\omega)$, $a_B(\omega) = \hbar^2\epsilon(\omega)/e^2 m_{hh}$. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega) \geqslant \epsilon_\infty$ и зависит от глубины поляронной ямы. Вследствие неопределенности в константах величины K_0, σ_2 можно только оценить. При $E_r - E_{hh} \sim \gamma \sim 0{,}02$ эВ**, $m_{hh} \sim 0{,}15 m_0$, $\epsilon_\infty = 40$, $K_0 \sim 1$, $\sigma_2 \lesssim 0{,}5$. В этом случае $\Delta E = |nE_r - E_\Pi(q_1)| \sim \gamma$. Таким образом, из-за того, что зона hh "подпирает" резонансный уровень, становятся возможными захват двухэлектронных уровней на уровень Ферми и формирование зоны локализованных пар с большой плотностью состояний. Эта зона, наряду с

---

* Уровни A*l*, Ga, In в PbTe располагаются в зоне проводимости, а уровень T*l* – между максимумами зон легких (*l*h) и тяжелых (hh) дырок.

** Вследствие того, что при $(\psi_r\psi_{hh}) \neq 0$ функция Грина в уравнении для определения E_r при $E \sim E_{hh}$ ($E \geqslant E_{hh}$) резко зависит от энергии /8/, расположение E_r вблизи E_{hh} наиболее вероятно.

зоной свободных частиц (lh), играет существенную роль в возникновении сверхпроводимости в PbTe(Tl) /9, 10/. Кроме этого, необходимо выполнение условия $E_t(q_2)>E_t(q_1)$. Если при этом $E_t(q_b)>E_t(q_2)$, то возможны релаксационные явления, однако заселение минимума $E_t(q_2)$ оптическим путем затруднительно (рис. 2).

При двухзонной сверхпроводимости /9, 10/ важен механизм превращения локализованных пар в свободные и наоборот. Этот процесс может происходить под действием фононов или примесного потенциала. В последнем случае матричный элемент перехода V_{12} /10/ может быть оценен следующим образом. По формуле $\gamma_n = [\mathrm{Im}\, g_n/(\partial(\mathrm{Re} g_n)/\partial E)]\,|_{E^{(n)}}$, где g_n, $E^{(n)}$ ($E^{(1)} = E_r$), γ_n (n = 1, 2) – функции Грина, энергии и ширины одно- и двухэлектронных состояний, можно рассчитать γ_1 и γ_2 и получить связь $\gamma_2 = \pi\ \times$ $\times\ (\gamma_1 E^{(2)})^2/\ 4E_m E_r(E_r - E_{hh})$ $(E_m = \hbar^2 k_m^2/(2m_{hh})$, $k_m = (3/\pi)^{1/3} 2\pi/a)$. Величину γ_2 можно также рассчитать, используя формализм /10/. В итоге получим связь $V_{12} = f(\gamma_1)$. Если взять в качестве γ_1 максимально допустимую величину $\gamma_1 = \gamma \cong 0{,}03$ эВ /1/, то придем к выводу, что примесный потенциал не может обеспечить наблюдаемые T_c.

В случае взаимодействия с акустическими фононами $|V_{12}| = E_1^2/\rho v_\parallel^2$. Считая потенциалы деформации для внутри- и междолинных переходов одинаковыми, получим, что наблюдаемое $T_c \cong 2$ К получается при $E_1 = 15$ эВ. Это значение согласуется с данными /11/.

Выражаю глубокую благодарность А.П. Шотову за обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН, **145**, 51 (1985).
2. Ицкевич Е.С. и др. Письма в ЖЭТФ, **43**, 303 (1986).
3. Драбкин И.А., Мойжес Б.Д. ФТП, **15**, 625 (1981).
4. Weiser K. Phys. Rev., **B23**, 2741 (1981).
5. Lent C.S. et al. Sol. St. Comm., **61**, 83 (1987).
6. Виноградов В.С. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 6 (1987).
7. Shelankov A.L. Sol. St. Comm., **62**, 327 (1987).
8. Виноградов В.С. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 11 (1986).
9. Robaszkiewicz S., Micnas R., Ranninger J. Phys. Rev., **B36**, 180 (1987).
10. Мойжес Б.Я., Супрун С.Г. ФТТ, **29**, 441 (1987).
11. Das A.K., Nag B.R. J. Phys. Chem. Sol., **39**, 259 (1978).

Поступила в редакцию 23 марта 1988 г.