

- [3] Кашкаров П. К., Козлов С. Н. — Изв. вузов СССР, Физика, 1976, № 2, с. 79—86.
 [4] Кашкаров П. К., Козлов С. Н. — Микроэлектрон., 1976, т. 5, в. 6, с. 535—539.
 [5] Киселев В. Ф., Козлов С. Н. — Поверхность, 1982, № 2, с. 13—24.
 [6] Кашкаров П. К., Козлов С. Н., Петров А. В. — Изв. вузов СССР, Физика, 1982, т. 25, в. 5, с. 36—40.
 [7] Говор Л. В., Доброго В. П. — ФТП, 1986, т. 20, в. 1, с. 137—138.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Получено 8.01.1988
 Принято к печати 15.01.1988

ФТП, том 22, вып. 7, 1988

О ЗОННОЙ МОДЕЛИ GeTe

Коржуев М. А.

Особенности электрических и оптических свойств полупроводников группы $A^{IV}V^{VI}$ обычно объясняют с помощью модели сложной валентной зоны, включающей зоны легких (m_l) и тяжелых (m_h) дырок, разделенные энергетическим зазором Δ (параметры модели для PbTe, SnTe, GeTe: $m_l \sim 0.36, 0.4, 1.2m_0$; $m_h \sim 1.2, 3.3, 3.0m_0$; $\Delta \sim 0.18, 0.3, 0.27$ эВ при 0 К соответственно) [1].

Из расчетов зонной структуры (ЗС) следует, что роль зоны легких дырок в кристаллах PbTe и SnTe играют 4 L_p -экстремума, роль зоны тяжелых дырок — 12 Σ_p -экстремумов [2], для GeTe Σ_g -экстремумы отделены от L_p -экстремумов энергетическим зазором ≥ 0.6 эВ и, по-видимому, не вносят вклада в проводимость кристаллов [3].

Согласно [4, 5], роль зоны легких и тяжелых дырок в кристаллах GeTe могут играть группы L_p -экстремумов, расщепившиеся по шкале энергий E в соотношении 1 : 3 или 2 : 2 в результате деформации кристаллической решетки при фазовых переходах из высокотемпературной кубической β -фазы ($T \geq T_c = 630 \div 700$ К) в низкотемпературные ($T < T_c$) ромбоэдрическую α -фазу или ромбическую γ -фазу соответственно [4, 5] (параметры модели: величина расщепления экстремумов $\Delta^\alpha \sim 0.27$ эВ, $\Delta^\gamma \sim 0.18$ эВ при 0 К, концентрация дырок, соответствующая началу заполнения отщепившихся экстремумов, $p_\alpha^* \sim p_\gamma^* \sim (7 \div 8) \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ [5]).

Подробный анализ свойств GeTe на основе зонной модели [4, 5] проведен в [3].

В [6-8] методом низкотемпературной калориметрии, исходя из электронной теплоемкости

$$C_{эл} = C - C_{реш} = \frac{\pi^2 k_0^3}{3} g(E_F) \quad (1)$$

(здесь k_0 — постоянная Больцмана), определяли плотность состояний на уровне Ферми в валентной зоне PbTe, SnTe, GeTe — $g(E_F)$.

Зависимости $g(E_F)$, полученные в [6, 7] для сплавов PbTe, легированных натрием, и SnTe, подтвердили сложное строение валентной зоны соединений, однако для α -GeTe в [7, 8] не было обнаружено края зоны тяжелых дырок с $m \sim 3m_0$ при $p^* \sim 7 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (см. рисунок, кривая 2). Относительно небольшая особенность $g(E_F)$ вблизи p^* в GeTe (кривая 2) интерпретирована в [7, 8] как проявление сильно размытой полосы резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в подрешетке Ge.

Предполагается, что уровень Ферми E_F в α -GeTe всегда располагается ниже края зоны тяжелых дырок (т. е. Δ^α (0 К) ≤ 0.1 эВ в модели [4, 5]), так что все электронные процессы в кристаллах являются, как минимум, двухзонными [7, 8].

Другое объяснение относительно небольшой величины особенности $g(E_F)$, наблюдаемой при $p \sim p^*$ в GeTe (кривая 2) [7, 8], предложено в настоящей работе.

Известно, что величина $g(E_F)$, определенная из теплоемкости $C_{3,1}$, а также так называемые «тепловые» эффективные массы плотности состояний m_i , связанные с $g(E_F)$ для параболической зоны соотношением $g(E_F) = (\pi \hbar)^{-2} m_i N V_m \times \times (3\pi^2 p)^{1/3}$, где N — число экстремумов, V_m — молярный объем, \hbar — постоянная Планка, соответствуют электронному спектру кристалла, перенормированному электрон-электронным и электрон-фононным взаимодействием [9, 10]:

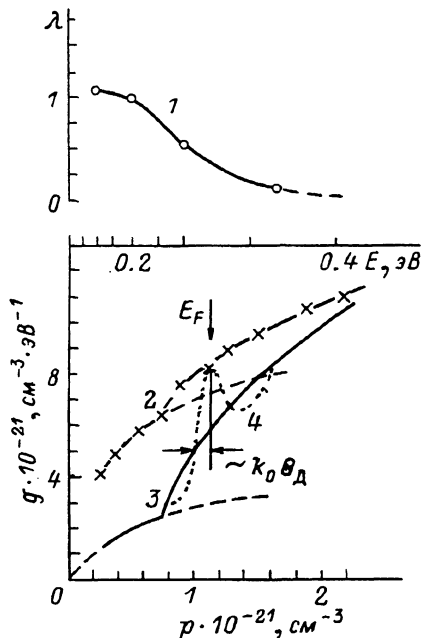
$$g(E_F) = g_{3C}(E_F) (1 + \mu + \lambda)^{3/2}, \quad (2)$$

$$m_i = m_{3C} (1 + \mu + \lambda), \quad (3)$$

где μ и λ — параметры электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия, а $g_{3C}(E_F)$ и m_{3C} — так называемые «затравочные» значения g и m , полученные из расчетов зонной структуры в рамках одноэлектронного приближения без учета многочастичных эффектов, описываемых параметрами μ и λ .

Параметр μ обычно невелик даже в металлах (≤ 0.1) [9, 10] и им можно пренебречь, параметр λ достигает больших значений (> 1) в результате поляризационного эффекта в ряде сверхпроводящих материалов и в полярных полупроводниках [9-12].

Перенормировка электронного спектра кристалла электрон-фононным взаи-



Зависимости от концентрации дырок p и энергии E параметра электрон-фононного взаимодействия λ в GeTe [11] (1), плотности состояний на уровне Ферми в валентной зоне $g(E_F)$ [8] (2), «затравочной» плотности состояний $g_{3C}(E)$ (3) и характер искажения кривой $g_{3C}(E)$ вблизи E_F при учете электрон-фононного взаимодействия в системе (4).

модействием касается только электронов, находящихся в тонком энергетическом слое ($\sim k_0 \Theta_D$, где Θ_D — температура Дебая) вблизи поверхности Ферми [9] (для GeTe $\Theta_D \sim 200$ К, $k_0 \Theta_D \sim 0.016$ эВ [3]).

В то же время величины p , E_F , а также ряд кинетических коэффициентов (например, термоэдс α) практически не зависят от λ [9], поэтому, например, для эффективной массы плотности состояний, найденной методом термоэдс, справедливо соотношение $m_d^{T\text{эдс}} \approx m_{3C}$.

В [11] было впервые указано на существенное различие величин $m_d^{T\text{эдс}} = 1.2 \div 2.0 m_0$ и $m_i = 2.5 \div 2.2 m_0$ в сплавах GeTe.

Данные [11] позволяют рассчитать по формуле (3) при $\mu = 0$ величину параметра λ для GeTe (кривая 1), а затем по формуле (2) с помощью кривой 2 восстановить величину $g_{3C}(E)$, не искаженную электрон-фононным взаимодействием (кривая 3).

На полученной зависимости $g_{3C}(E)$ (кривая 3) ясно виден край зоны тяжелых дырок (отщепившихся L_p -экстремумов) с параметром $g_h/g_l \sim 1.5 \div 2$,¹ заполнение которой начинается при $p > p^* \sim 7 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и $E_F \sim 0.27$ эВ в согласии с [4, 5]. (Пересчет p на E на рисунке произведен нами для зонной модели α -GeTe с расщепляющимися экстремумами [5]).

¹ Образцы GeTe, исследованные в [7, 8], по-видимому, кроме α -фазы ($g_h/g_l \sim 3$), содержали примесь γ -фазы ($g_h/g_l \sim 1$).

Таким образом, отсутствие заметного вклада зоны тяжелых дырок (отщепившихся L_p -экстремумов) в зависимость $g(E_F)$, полученную из C_{33} в [7, 8] (кривая 2), связано с перенормировкой электронного спектра кристалла электрон-фононным взаимодействием, константа которого уменьшается с ростом p и E (кривая 1). Общий характер перенормировки величины $g_{33}(E)$ для одного из образцов GeTe с $E_F=0.32$ эВ показан на рисунке (кривая 4).

Наши оценки параметра λ для PbTe и SnTe, если исходить из величин m_t [6, 7] и $m_d^{T^{\text{элс}}}$ [1], дали значение ~ 0.5 для всех концентраций носителей тока в образцах.

Поскольку параметр λ определяет также сверхпроводящие свойства материалов [9, 1], уменьшение λ с ростом p в сплавах GeTe (кривая 1) может быть связано по аналогии с соответствующим уменьшением скорости роста температуры сверхпроводящего перехода T_c [12] с эффектом экранирования (статическая диэлектрическая постоянная GeTe $\epsilon_0=40$ [3]).

Для PbTe ($\epsilon_0=400$) и SnTe ($\epsilon_0=1770$) [3] эффект экранирования проявляется в меньшей степени, так что кривые $g(E_F)$ оказываются качественно подобными кривым $g_{33}(E_F)$.

В заключение заметим, что использование модели сложной валентной зоны [1] (или расщепляющихся экстремумов [4, 5]), которой соответствует зависимость $g_{33}(E_F)$ (кривая 3), вместо реального распределения плотности состояний вблизи E_F (кривая 4) позволяет достаточно хорошо описывать поведение ряда кинетических коэффициентов GeTe (с точностью 10—15 %, согласно [3]) вследствие слабой зависимости последних от λ [9].

Вместе с тем для описания электронной теплоемкости C_{33} , сверхпроводящих и других свойств сплавов GeTe, определяемых многочастичным взаимодействием в системе, необходим учет эффекта перенормировки.

Л и т е р а т у р а

- [1] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI . М., 1975. 196 с.
- [2] Соболев В. В. Собственные энергетические уровни соединений A^IVB^VI . Кишинев, 1981. 284 с.
- [3] Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М., 1986. 104 с.
- [4] Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Мойжес Б. Я., Равич Ю. И., Сысоева Л. М. — ФТП, 1976, т. 10, в. 3, с. 497—503.
- [5] Коржуев М. А., Аракчеева А. В. — ФТП, 1978, т. 12, в. 11, с. 2192—2196.
- [6] Черник И. А., Лыков С. Н. — ФТТ, 1981, т. 23, в. 10, с. 2956—2963.
- [7] Березин А. В., Вышинский А. Г., Константинов П. П., Лыков С. Н., Черник И. А. — В кн.: Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей. Л., 1985, с. 38—40.
- [8] Черник И. А., Константинов П. П., Вышинский А. Г., Березин А. В. — ФТТ, 1986, т. 28, в. 6, с. 1939—1941.
- [9] Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Энергетические спектры электронов и фононов в металлах. М., 1980. 341 с.
- [10] Крэкнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. М., 1978. 284 с.
- [11] Коржуев М. А., Петрова Л. И. — ФТП, 1982, т. 16, в. 7, с. 1296—1298.
- [12] Коэн М., Гладстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М., 1972. 318 с.

Институт металлургии им. Н. А. Байкова
АН СССР
Москва

Получено 16.12.1987
Принято к печати 10.02.1988