

УДК 536.631

© 1992

ПАРАМЕТРЫ ТУННЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА

Ю. И. Равич, И. А. Черник, А. В. Березин

Анализ обнаруженной ранее аномальной шоттковской низкотемпературной теплоемкости в PbS, PbSe и PbTe дает параметры туннельных состояний вакансий. Полученная концентрация туннельных дефектов существенно зависит от степени вырождения возбужденных состояний туннельных дефектов. Путем прямого решения секулярного уравнения в рамках простой модели деформации окружения вакансии показано, что возбужденное состояние вырождено трехкратно. В качестве причины падения отношения концентрации шоттковских дефектов к концентрации вакансий обсуждается слабое взаимодействие вакансий, расположенных на расстоянии порядка 10 постоянных решетки друг от друга.

В работах [1, 2] методом измерения низкотемпературной теплоемкости были обнаружены туннельные состояния в сульфиде и селениде свинца. Туннельными называют два (или более) энергетически разделенных состояния дефекта решетки, возникающие благодаря туннельным переходам между альтернативными конфигурациями дефекта и кристаллической решетки вокруг него. Такие двухуровневые (или многоуровневые) системы вносят в теплоемкость вклад, температурная зависимость которого имеет вид кривой с максимумом,¹ который характерен для теплоемкости Шоттки. Из-за ограниченности температурного интервала, в котором было возможно выделение шоттковской составляющей теплоемкости в халькогенидах свинца, наблюдались либо падающие (PbS [1]), либо растущие с температурой (PbSe [2]) участки кривых.

В настоящей работе рассматривается вопрос об определении параметров туннельных состояний из экспериментальных данных по теплоемкости. Поскольку результат существенно зависит от вырождения возбужденных состояний туннельных систем, с помощью простой модели деформации кристаллического окружения дефекта исследуется спектр туннельных систем.

Авторы [1, 2] предположили, что дефектами, ответственными за появление туннельных состояний, являются вакансии. В связи с этим мы обсуждаем зависимость концентрации шоттковских дефектов, полученной путем анализа экспериментальных данных, от концентрации вакансий халькогена.

1. Степень вырождения возбужденных состояний дефекта

Если каждый дефект может находиться в одном из N состояний с энергией E_i и кратностью вырождения g_i ($i = 1, 2, \dots, N$), теплоемкость дефектов с концентрацией $n_{\text{ш}}$ равна

¹ Указанную форму температурная зависимость имеет при отсутствии значительного разброса энергетического расстояния между основным и возбужденным состояниями туннельной системы. В противоположном случае большого разброса, который имеет место в аморфных телах, наблюдается линейный рост соответствующей составляющей теплоемкости с температурой [3, 4].

$$c_{\text{ш}} = \frac{n_{\text{ш}}}{k_0 T^2} \frac{\sum_{i,k=1}^N g_i g_k E_i (E_i - E_k) \exp\left(-\frac{(E_i + E_k)}{k_0 T}\right)}{\left[\sum_{i=1}^N g_i \exp(-E_i / k_0 T)\right]^2} \quad (1)$$

В частности, для двухуровневой системы с энергией возбуждения $\Delta = E_2 - E_1$ и g -кратным вырождением возбужденного состояния

$$c_{\text{ш}} = \frac{g\Delta^2 n_{\text{ш}}}{k_0 T^2} e^{-\Delta/k_0 T} (1 + g e^{-\Delta/k_0 T})^{-2}. \quad (2)$$

Как и при отсутствии вырождения, кривая $c_{\text{ш}}(T)$ имеет максимум. Однако удобнее анализировать экспериментальные данные, рассматривая температурную зависимость величины $c_{\text{ш}} T^2$. Из формулы (2) следует, что $c_{\text{ш}} T^2$ имеет максимум при $T = \Delta/k_0 \ln g$ при условии $g > 1$. Таким образом, максимум функции $c_{\text{ш}} T^2$ возникает лишь благодаря вырождению возбужденного состояния туннельной системы и изучение характера соответствующей экспериментальной кривой в принципе может дать информацию о наличии или отсутствии вырождения.

Обсудим, какой степени вырождения следует ожидать в рассматриваемой экспериментальной ситуации. Предположим, в согласии с [1, 2], что туннельные состояния создаются деформацией окружения вакансий и что деформация происходит вдоль главной диагонали кубической элементарной ячейки. Такое ромбоэдрическое искажение типично для соединений типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, оно приводит к наблюдаемому в этих веществах фазовому переходу, когда не носит локального характера. При деформации указанного типа имеются четыре эквивалентных состояния, между которыми может туннелировать система, причем описывающие эти состояния четыре волновые функции конфигурационной переменной получаются друг из друга поворотами на один и тот же угол, переводящими одни диагонали куба в другие.

Разлагая волновую функцию туннельной системы по этим четырем функциям, приходим к задаче о диагонализации матрицы, все диагональные элементы которой равны $E_0 - E$, а все недиагональные равны $U - SE$, где E — искомая энергия туннельной системы $E_0 = \langle i | H | i \rangle$ — энергия без учета туннелирования, H — гамильтониан, $U = \langle i | H | k \rangle$ ($i \neq k$) — матричный элемент туннельного перехода, $S = \langle i | k \rangle$ ($i \neq k$) — интеграл перекрытия.

Вводя безразмерную переменную

$$x = \frac{E_0 - E}{U - SE}, \quad (3)$$

получаем секулярное уравнение в виде

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Сложением и вычитанием строк и столбцов приводим к нулю несколько элементов матрицы выше диагонали, после чего определитель без труда вычисляется точно и оказывается равным $(x+3)(x-1)^3$. Таким образом, уравнение (4) имеет

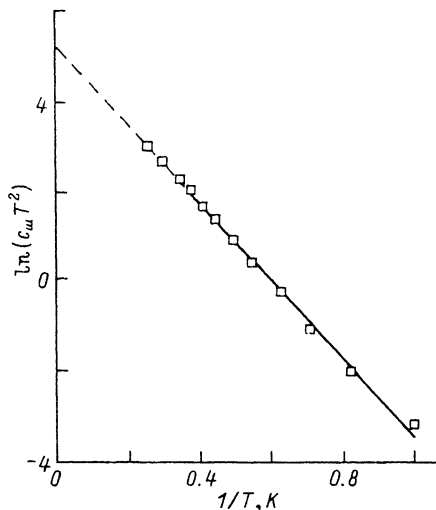


Рис. 1. Зависимость $\ln(c_{ш}T^2)$ от $1/T$ в наиболее чистом из исследованных в [2] образцов PbSe.

Экспериментальные данные для $c_{ш}$ из [2]. Величина $c_{ш}$ — в мДж/К · моль.

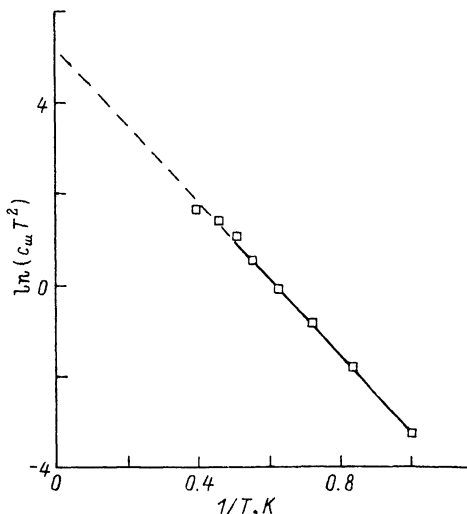


Рис. 2. Зависимость $\ln(c_{ш}T^2)$ от $1/T$ в PbTe, полученная обработкой экспериментальных результатов из [7].

Величина $c_{ш}$ — в мДж/К · моль.

простой корень $x_1 = -3$ и трехкратный $x_2 = 1$. Из (3) можно вычислить энергии основного и возбужденного состояний туннельной системы. Их разность равна

$$\Delta = 4(SE_0 - U)(1 + 3S)(1 - S). \quad (5)$$

Итак, в рамках рассмотренной модели возбужденные состояния вакансий в халькогенидах свинца вырождены трехкратно и в формуле (2) мы далее полагаем $g = 3$.

2. Определение параметров туннельных состояний

При низких температурах, когда $3 \exp(-\Delta/k_0T) \ll 1$, из формулы (2) следует, что зависимость $\ln(c_{ш} = T^2)$ от $1/T$ изображается прямой линией

$$\ln(c_{ш}T^2) \approx \ln \frac{3\Delta^2 n_{ш}}{k_0} - \frac{\Delta}{k_0} \frac{1}{T}, \quad (6)$$

по наклону которой и отсекаемому на оси ординат отрезку можно найти энергию возбуждения Δ и концентрацию дефектов $n_{ш}$.

На рис. 1 представлена указанная зависимость для нелегированного образца PbSe с холловской концентрацией электронов $n = 4.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, построенная по данным работы [2]. Экспериментальные точки действительно близки к прямой линии. Используя экспериментальные данные в интервале температуры от 1.2 до 2.4 К, где относительная погрешность при выделении $c_{ш}$ из полной теплоемкости минимальна, находим $\Delta = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, $n_{ш} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Энергия Δ мало отличается от полученной ранее [2]. Концентрация туннельных дефектов $n_{ш}$ благодаря учету трехкратного вырождения возбужденного состояния получается ниже прежней приблизительно в 3 раза и по порядку величины оказывается близкой к концентрации вакансий $n_v = n/2$, если считать,

что каждая вакансия селена дает два электрона и компенсация электрически активных дефектов отсутствует. Параметры туннельных состояний в PbSe (как и приведенные ниже параметры для других халькогенидов свинца) оказались того же порядка величины, как и параметры хорошо изученных туннельных состояний, связанных с примесными атомами в щелочно-галогидных кристаллах [5, 6].

Далее, анализируя экспериментальные данные из работы [7], мы получили для теллурида результаты, похожие на описанную выше картину для PbSe. Измеряя низкотемпературную теплоемкость в PbTe, авторы работы [7] обнаружили в наиболее чистых образцах аномалию, которую они не интерпретировали и описали в виде зависимости температуры Дебая Θ от T . Эту аномалию можно приписать шоттковской теплоемкости, аналогичной той, которая наблюдается в других халькогенидах свинца. Восстанавливая полную теплоемкость по приведенной в [7] зависимости $\Theta(T)$, а затем выделяя аномальную шоттковскую составляющую, получаем рост $c_{\text{ш}}$ с температурой в интервале 1—2 К.

Как показано на рис. 2, зависимость $\ln(c_{\text{ш}}T^2)$ от $1/T$ изображается прямой линией, параметры которой соответствуют $\Delta = 0.7 \cdot 10^{-3}$ эВ и $n_{\text{ш}} = 1.3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Рассматривая теперь случай высоких температур, из формулы (2) можно показать, что зависимость $c_{\text{ш}}T^2$ от $1/T$ при $\Delta/k_0T \ll 1$ становится линейной

$$c_{\text{ш}}T^2 \approx \frac{3\Delta^2 n_{\text{ш}}}{16k_0} \left(1 + \frac{\Delta}{2k_0} \frac{1}{T} \right). \quad (7)$$

Существование положительного линейного по $1/T$ члена в (7) непосредственно связано с наличием максимума в температурной зависимости $c_{\text{ш}}T^2$, обусловленного вырождением возбужденного состояния дефекта. В PbS, согласно [1], теплоемкость $c_{\text{ш}}$ быстро растет с понижением температуры. Однако после уточнения экспериментальной величины $c_{\text{ш}}$, выделенной из полной теплоемкости, по сравнению с приведенными в статье [1] данными оказывается, что в температурном интервале 1.0—1.5 К, в котором шоттковская теплоемкость выделяется с достаточной точностью, величина $c_{\text{ш}}T^2$ в PbS, как и в PbSe, растет с температурой, максимум и тем более высокотемпературная часть кривой остаются вне указанной области температур и определять параметры туннельных состояний приходится с использованием общей формулы (2).

На рис. 3 изображена температурная зависимость шоттковской теплоемкости для наиболее чистого из исследованных в [1] образцов PbS с концентрацией вакансий $n_{\text{в}} = n/2 = 6 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. По экспериментальным точкам методом наименьших квадратов были получены параметры $\Delta = 0.26 \cdot 10^{-3}$ эВ, $n_{\text{ш}} = 3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ и построены теоретические кривые, близкие к экспериментальным.

С увеличением концентрации электронов n (и вакансий $n_{\text{в}}$) величина $c_{\text{ш}}$ и точность определения из нее параметров туннельных состояний падают. Экспериментальные значения шоттковской теплоемкости равны $c_{\text{ш}} = 0.10$ мДж/К·моль при $n_{\text{в}} = 1.8 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ и $c_{\text{ш}} = 0.07$ мДж/К·моль при $n_{\text{в}} = 2.7 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ в интервале температур 1—1.5 К. Считая величину Δ в этих двух образцах PbS такой же, как в образце, описанном выше, получаем соответственно $n_{\text{ш}} = 2.9 \cdot 10^{17}$ и $1.7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Таким образом,

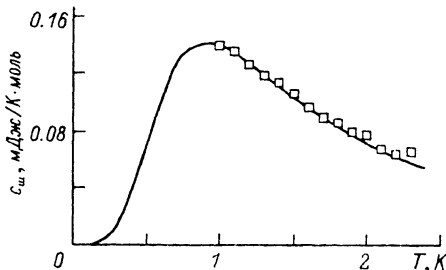


Рис. 3. Аномальная шоттковская теплоемкость $c_{\text{ш}}$ как функция температуры в наиболее чистом из исследованных в [1] образцов (экспериментальные точки, уточненные по сравнению с данными, приведенными в [1], и расчетная кривая).

отношение $n_{\text{ш}}/n_{\text{в}}$ быстро падает с ростом концентрации вакансий. Этот результат сохраняется, если подбирать для каждого образца оба параметра Δ и $n_{\text{ш}}$.

Для образцов PbSe с более высокими концентрациями вакансий, чем в описанном выше образце, величина $c_{\text{ш}}$, как и для PbS, понижается с ростом $n_{\text{в}}$, и, хотя найти величину $n_{\text{ш}}$ из экспериментальных данных с достаточной точностью невозможно, падение отношения $n_{\text{ш}}/n_{\text{в}}$ с ростом $n_{\text{в}}$ также несомненно. Далее мы обсудим причины этой неожиданной экспериментальной закономерности.

Отметим, что после учета трехкратного вырождения возбужденного состояния величина $n_{\text{ш}}$ во всех образцах не превышала $n/2$, и нет необходимости привлекать предположения о компенсации донорных и акцепторных дефектов [2] для объяснения полученных результатов.

3. Зависимость концентрации туннельных дефектов от концентрации вакансий

Полученное из экспериментальных данных падение концентрации дефектов, дающих вклад в теплоемкость Шоттки, с ростом концентрации вакансий халькогена на первый взгляд свидетельствует против выдвинутой авторами [1] гипотезы, что обнаруженные ими туннельные состояния связаны с вакансиями. Однако указанную закономерность можно объяснить взаимодействием между вакансиями, несмотря на то что она наблюдается в образцах с довольно низкой концентрацией вакансий порядка 10^{18} см^{-3} .

Благодаря взаимодействию альтернативные конфигурации дефекта могут стать неэквивалентными, и туннелирование затрудняется. При этом энергия возбуждения дефекта определяется не только недиагональными матричными элементами перехода $U_{ik} = \langle i | H | k \rangle$, но и различием между диагональными элементами $E_i = \langle i | H | i \rangle$ при различных значениях i . (Например, для простой двухуровневой системы без вырождения с пренебрежимо малым интегралом перекрытия расщепление уровней равно $\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4U_{12}^2}$). Если разности между невозмущенными исходными энергиями $E_{ik} = E_i - E_k$ становятся больше U_{ik} , то энергетическое расстояние между уровнями дефекта Δ увеличивается и зависит главным образом от E_{ik} . Увеличение и разброс величин Δ для вакансий приведет к тому, что взаимодействующие вакансии не только дадут вклад в теплоемкость лишь при существенно более высоких температурах, но и температурная зависимость этого вклада утратит шоттковский вид.

Исходя из этих представлений и имеющихся экспериментальных результатов, оценим критическое расстояние между вакансиями $r_{\text{кр}}$, при котором их взаимодействие приводит к разностям энергий E_{ik} , превышающим полученные величины Δ . Если вакансия, добавленная к $n_{\text{в}}$ вакансиям, попадает в объем $(4/3)\pi r_{\text{кр}}^3 n_{\text{в}}$ вблизи остальных вакансий (в пренебрежении перекрытием сфер радиусом $r_{\text{кр}}$), то она не вносит вклада в шоттковскую теплоемкость и, кроме того, выводит из числа наблюдаемых ту вакансию, вблизи которой оказывается. При добавлении $dn_{\text{в}}$ вакансий изменение наблюдаемой шоттковской концентрации дефектов равно

$$dn_{\text{ш}} = dn_{\text{в}} \left(1 - 2 \frac{4}{3} \pi r_{\text{кр}}^3 n_{\text{в}} \right). \quad (8)$$

Интегрируя (8), получаем отношение концентраций

$$\frac{n_{\text{ш}}}{n_{\text{в}}} = 1 - \frac{4}{3} \pi r_{\text{кр}}^3 n_{\text{в}}. \quad (9)$$

Быстрое падение этого отношения начинается при $n_{\text{ш}}/n_{\text{в}} \sim 0.5$, т. е. $n_{\text{в}} \sim 3/8\pi r_{\text{кр}}^3$. (Конечно, при $n_{\text{ш}}/n_{\text{в}} < 0.5$ сферы радиусом $r_{\text{кр}}$ перекрываются и формула (9) теряет смысл).

Согласно приведенным выше экспериментальным результатам для PbS и PbSe, эта критическая концентрация вакансий порядка 10^{18} см^{-3} , откуда $r_{\text{кр}} \sim 50 \text{ \AA}$, т. е. порядка 10 постоянных решетки.

Не зная детального механизма взаимного влияния вакансий на таком расстоянии, рассмотрим, например, деформационное взаимодействие между вакансиями, чтобы показать, что указанные порядки величин являются разумными.

Если, влияя друг на друга, вакансии создают разности $E_{ik} \sim 10^{-3} \text{ эВ}$ посредством упругой деформации кристалла, то при константе деформационного потенциала $\sim 10 \text{ эВ}$ относительная деформация на расстоянии $r_{\text{кр}}$ от вакансии должна быть порядка 10^{-4} . При убывании деформации в окрестности вакансии с расстоянием по закону r^{-3} это означает, что деформация на расстоянии одной постоянной решетки от вакансии должна быть порядка 0.1, что выглядит вполне возможным.

Заметим, что и электростатическая энергия взаимодействия двухзарядных вакансий на расстоянии 50 \AA , несмотря на высокую диэлектрическую проницаемость 200, превышает 10^{-3} эВ .

Произведенные оценки показывают, что представленные соображения о возможности влияния взаимодействия между вакансиями на связанные с ними туннельные состояния достаточно правдоподобны.

Список литературы

- [1] Черник И. А., Березин А. В., Лыков С. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 947—950.
- [2] Черник И. А., Березин А. В., Житинская М. К., Лыков С. Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. Наст. №. С. 2454—2461.
- [3] Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Phil. Mag. 1972. V. 25. № 1. P. 1—10.
- [4] Phillips W. A. // J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. N 3/4. P. 351—359.
- [5] Lombardo G., Pohl R. O. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. N 7. P. 291—293.
- [6] Harrison J. P., Peressini P. P., Pohl R. O. // Phys. Rev. 1968. V. 171. N 3. P. 1037—1046.
- [7] Bevolo A. J., Shanks H. R., Eccles D. E. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 8. P. 3523—3533.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
18 марта 1992 г.