

*Н. КРИСТОФЕЛЬ*

## О ВОЗРАСТАНИИ ЭФФЕКТИВНОГО ДЛЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТЬЮ РЕШЕТКИ

Показано, что в полярных полупроводниках, в которых возможно междолинное рассеяние около поверхностей зоны Бриллюэна на мягкой поперечной оптической колебательной ветви, может иметь место значительное возрастание константы эффективного межэлектронного притяжения с понижением температуры к точке структурного перехода. Это указывает, возможно, на дополнительные перспективы получения сверхпроводимости (в интервале температур не слишком низких). Концентрация электронов проводимости при таком механизме не должна быть непомерно большой.

Возможность возникновения сверхпроводимости у полупроводников изучалась в [1]. Было получено заключение, что перспективными в этом отношении являются полярные полупроводники со значительной концентрацией электронов проводимости (энергия Ферми должна быть много больше характерной фононной частоты) и возможно сильным электрон-фононным взаимодействием. Эти условия являются достаточно жесткими.

С другой стороны, в последнее время выяснилось, что большинство структурных фазовых переходов связано с наличием так наз. мягкой колебательной моды, частота которой значительно уменьшается с приближением температуры к температуре перехода ( $T_c$ ), т. е. кристалл теряет динамическую устойчивость по этой моде. В частности, это относится к сегнетоэлектрикам. Согласно электрон-фононной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения (см., напр., [2-4]), возникновение мягкой моды обязано межзонному электрон-фононному взаимодействию в полярных полупроводниковых и диэлектрических системах при выполнении определенных требований относительно величины упомянутого взаимодействия, «затравочных» фононных частот и ширины запретной щели. Мягкой становится нижайшая поперечная оптическая ветвь колебаний, причем сегнетоэффекту отвечает мягкость ее длинноволнового участка, а антисегнетоэффекту — коротковолнового. Таким образом, можно считать, что существует значительное число полупроводниковых систем, в которых имеются мягкие поперечные оптические моды. Класс подобных, интересных в наших целях систем значительно расширится, если принять во внимание существование мягких мод еще и другой природы.

Известно, что наличие мягких мод вызывает ряд аномалий (помимо основных проявлений) в температурном поведении, например, интенсив-

ности мёссбауэровской линии [5], электронно-колебательных спектров примесных центров [6], нормальной проводимости [7] около  $T_c$ . Естественно возникает вопрос о возможной роли мягких колебательных мод в эффективном межэлектронном притяжении, приводящем к сверхпроводимости. Можно ожидать возрастания соответствующей константы взаимодействия, по крайней мере, около  $T_c$ . Подобная идея была, по-видимому, впервые высказана в [8]. Она обсуждалась в [9] в связи со сверхпроводящими свойствами систем типа  $V_3Si$  и признана для этого случая неактуальной. В работе [10] была рассмотрена проблема сверхпроводимости  $SrTiO_3$  и показано, что в тетрагональной фазе мягкая мода дает вклад, отвечающий притяжению в эффективное межэлектронное взаимодействие. В последнее время такая идея упоминается вновь в связи с обнаружением группой ученых США значительного возрастания проводимости некоторых (TCNQ)-солей около точки структурного фазового перехода, трактуемого как результат высокотемпературных сверхпроводящих флуктуаций [11].

В настоящем сообщении будет показано, что при наличии мягкой поперечной оптической ветви колебаний в ионном полупроводнике можно ожидать, в связи с процессами переброса, значительного аномального возрастания константы эффективного межэлектронного притяжения с понижением температуры в сторону  $T_c$ . Тем самым вырисовывается перспектива изыскания систем относительно нового типа, которые, вероятно, могли бы обладать сверхпроводящими свойствами в определенном интервале температур около  $T_c$ . При этом, по-видимому, речь может идти о высокотемпературной сверхпроводимости. Важно также, что при этом снимается требование относительно высокой концентрации электронов в многодолинной зоне проводимости.

Энергия эффективного межэлектронного притяжения, как хорошо известно, определяется выражением

$$V_n(\mathbf{K}) = \frac{|M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{K}}^q|^2 \hbar \omega_q}{[\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}-\mathbf{K})]^2 - (\hbar \omega_q)^2} \approx - \frac{|M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{K}}^q|^2}{\hbar \omega_q} \quad (1)$$

при условии, что разность электронных энергий  $|\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}-\mathbf{K})|$  меньше кванта решеточных колебаний  $\hbar \omega_q$ .  $M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{K}}^q$  представляет собой матричный элемент линейного электрон-фононного взаимодействия в  $\mathbf{K}$ -представлении для фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . В отличие от обычных в теории сверхпроводимости подходов, в (1) взято усредненное по фононным состояниям значение квадрата модуля матричного элемента при  $T \neq 0$ . В данном случае температуру нельзя считать низкой, в частности, из-за аномально низких частот мягкой моды.

Оператор взаимодействия электронов с поперечными оптическими колебаниями найден в [12] (используются приведенные смещения)

$$M^q = -4\pi i e N^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{G} + \mathbf{q}}{|\mathbf{G} + \mathbf{q}|^2} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \left( \frac{\hbar}{2N\omega_q} \right)^{1/2} (b_{\mathbf{q}} - b_{\mathbf{q}}^{\dagger}). \quad (2)$$

При записи (2) было учтено, что для перпендикулярного компонента поляризации  $\mathbf{P}_{\perp} \mathbf{q} = 0$ . Оператор (2) обуславливает лишь процессы переброса —  $\mathbf{G}$  означает вектор обратной решетки, а член с  $\mathbf{G} = 0$  в сумме исключается;  $b_{\mathbf{q}}$  и  $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  — фоннные операторы уничтожения и по-

рождения,  $N$  — число элементарных ячеек. Вклад короткодействующих сил в градиент потенциала в (2) не учитывается.

Далее имеем

$$|M_{k, k-K}^q|^2 = 16\pi^2 e^2 N^{-2} \hbar \sum' [P_{\perp}(q)(G+q)]^2 |q+G|^{-4} \times \\ \times \omega_q^{-1} \coth \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \delta(q+G-K). \quad (3)$$

Нас интересует доминирующий вклад длинноволнового мягкого участка колебательной ветви в (3). Это означает, что  $K \approx G$  и можно использовать макроскопическую аппроксимацию [12]

$$P_{\perp\alpha}(K-G)P_{\perp\beta}(K-G) \approx P_{\perp\alpha}(0)P_{\perp\beta}(0) = \frac{\omega_{\perp}^2}{4\pi\nu} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \delta_{\alpha\beta}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  — соответственно статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $\omega_{\perp}$  — предельная частота поперечных оптических колебаний,  $\nu$  — объем элементарной ячейки. В итоге получаем ( $\omega_{|K-G|} = \omega_K$ )

$$V_n(K) = - \frac{4\pi e^2 \omega_{\perp}^2}{N\nu} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (K\omega_{|K-G|})^{-2} \coth \frac{\hbar\omega_{|K-G|}}{2k_B T}. \quad (5)$$

Обсудим теперь возможность удовлетворения условию  $|\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}-\mathbf{K})| < \hbar\omega_q$  при  $K \approx G$ . Тогда должно выполняться соотношение  $k - K = k_F - K \approx k'_F$ , где  $k_F$  — Ферми-вектор электронов, т. е.  $k_F \sim \frac{G}{2}$ . Положение минимума электронной энергии в центре зоны

Бриллюэна при этом неперспективно в связи с необходимой большой концентрацией носителей. Однако перспективную возможность представляет многодолинный характер зоны проводимости системы, когда имеются заселенные минимумы на противоположных гранях зоны Бриллюэна. Тогда для процессов рассеяния с  $K \approx G$  имеются уровни одинаковой энергии, причем  $k_F \sim G/2$  не требует их значительной заселенности. Тем самым, взаимодействие (5) эффективно лишь в полярных полупроводниках, где разрешено междолинное рассеяние около поверхностей зоны Бриллюэна.<sup>1</sup>

Поскольку рассматриваемый длинноволновый участок мягкой моды имеет аномально малые частоты, можно использовать приближение  $\coth \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \approx \frac{2k_B T}{\hbar\omega_q}$ . Добавляя к (5) еще Фурье-образ кулоновского взаимодействия электронов проводимости

$$V_{\text{кул}}(K) = \frac{4\pi e^2}{N\nu K^2} \quad (6)$$

и опуская вклад других колебаний, кроме мягкой ветви, получаем эффективное взаимодействие между электронами, обусловленное междолинным рассеянием в виде

<sup>1</sup> Остается еще, конечно, вклад дырок, если речь идет о собственном полупроводнике и дырочная зона обладает также необходимой долинной структурой. Речь может идти также о примесном полупроводнике.

$$V(K) = \frac{4\pi e^2}{Nv\epsilon} \cdot \frac{1}{K^2} \left[ 1 - \frac{2k_B T}{\hbar} \omega_{\perp}^2 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_{|K-G|}^{-3}(T) \right]. \quad (7)$$

Здесь слабое экранирование междолинных процессов учтено введением соответствующей эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и подчеркнута, что частоты  $\omega_q$  зависят от температуры. Существенный в связи с (7) интервал рассеяния определяется изменением  $|K - G|$  от 0 до  $2k^*$ , где  $k^*$  определяется заполненностью данной долины (имея смысл  $k_F$  для данной долины) и может быть оценено на основании формулы  $k^* = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{s} n^{1/2}}$ , причем  $s$  — число пар актуальных долин.<sup>2</sup>

В обычных условиях  $k^* \ll G/2$  и в (7) активен узкий длинноволновой участок мягкой ветви колебаний. Второе слагаемое в (7) при  $T \rightarrow T_c$  для  $K = G$  сингулярно, и мы приходим, действительно, к заключению, что можно ожидать возрастания эффективного притяжения между электронами с приближением к температуре структурного фазового перехода. Заметим, что произведение  $\omega_{\perp}^2(T)\epsilon_0(T)$  от температуры не зависит.

Для более подробного приближенного изучения роли взаимодействия (7) в условиях  $T \rightarrow T_c$  можно положить в (7) перед скобкой  $K^2 \approx G^2$  и воспользоваться модельной аппроксимацией для закона дисперсии мягкой моды вида [6]

$$\begin{cases} 0 \leq q \leq q_x & \omega_q^2(T) = a(T - T_c) + [v^2 - a(T - T_c)] \left( \frac{q}{q_x} \right)^2, \\ q_x \leq q \leq q_M & \omega_q^2 = v^2, \end{cases} \quad (8)$$

которой отвечает плотность фононных состояний

$$\rho(\omega, T) = 3 \left( \frac{q_x}{q_M} \right)^3 \omega \frac{[\omega^2 - a(T - T_c)]^{1/2}}{[v^2 - a(T - T_c)]^{3/2}} + \left[ 1 - \left( \frac{q_x}{q_M} \right)^3 \right] \delta(\omega - v). \quad (9)$$

Рассчитаем в этих целях усредненную константу взаимодействия<sup>3</sup>

$$\bar{V} = \frac{\int_{\omega(T-T_c)}^{\omega(2k^*)} V(\omega) \rho(\omega) d\omega}{\int_{\omega(T-T_c)}^{\omega(2k^*)} V(\omega) d\omega}, \quad \text{где } V(\omega) = NV(\omega_q).$$

Поскольку нас интересует область температур, при которой завесомо  $v^2 \gg a(T - T_c)$ , можно положить  $\omega(2k^*) = 2v \frac{k^*}{q_x}$ , и в результате получаем оценочную формулу

$$\bar{V} = \frac{8\pi e^2}{vG^2\epsilon} \left( \frac{q_x}{q_M} \right)^3 \left[ 4 \left( \frac{k^*}{q_x} \right)^3 - \frac{3k_B T}{\hbar v} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{v^2} \omega_{\perp}^2 \right] \times$$

<sup>2</sup> Здесь положено, что  $n$  не зависит от температуры. В ряде случаев эту зависимость, видимо, следует учитывать. Например, в сегнетоэлектрике с мелкими донорными уровнями можно ожидать массового освобождения электронов при  $T \rightarrow T_c$  вследствие значительного возрастания диэлектрической проницаемости.

<sup>3</sup> В духе аппроксимации используемой в уравнении для сверхпроводящей щели в простейших вариантах теории.

$$\times \left[ \ln \frac{4v \frac{k^*}{q_x}}{\sqrt{a}(T-T_c)} - 1 \right]. \quad (10)$$

Отсюда видно, что  $\bar{V}$  имеет при  $T \rightarrow T_c$  логарифмическую особенность. Применительно к реалистичной ситуации следует, конечно, говорить о заметном росте  $\bar{V}$  при  $T \rightarrow T_c$ . Отметим, между прочим, что нами не учтено влияние смешивания мягкой оптической ветви с акустическими колебаниями в  $M_q$ . Поскольку при умеренных концентрациях свободных носителей  $k^* \ll q_x$ , оценка показывает достаточно резкое возникновение преобладания вклада притяжения в (10) при

$$4v \frac{k^*}{q_x} \geq 2,72 \sqrt{a(T-T_c)}.$$

Уравнение для энергетической щели сверхпроводимости имеет вид

$$\Delta(k) = -\frac{1}{2} \sum_K V(K) \frac{\Delta(k+K)}{\xi(k+K)} \operatorname{th} \frac{\xi(k+K)}{2k_B T}, \quad (11)$$

где

$$\xi(k) = [\Delta^2(k) + \{\varepsilon(k) - \varepsilon_F\}^2]^{1/2}.$$

Для щели  $\Delta(k_F) = \Delta$  с учетом того, что  $k_F - K \approx k'_F$ , обозначив  $\bar{V}(T) = \sum_K V(K)$ , из (11) получим известное уравнение случая сильной связи

$$\frac{x}{\alpha} = \operatorname{th} x, \quad (12)$$

где

$$\begin{cases} x = \frac{\Delta}{2k_B T}, \\ \alpha = \frac{|\bar{V}(T)|}{4k_B T}, \end{cases} \quad (13)$$

причем характерной чертой настоящей задачи является зависимость  $\bar{V}$  от  $T$ .

Ненулевая энергетическая щель возникает при температурах ниже  $T_s$ , причем

$$\alpha(T_s) = 1.$$

$$\text{При } \alpha < 1 \quad \Delta = 0, \text{ а если } \alpha \gg 1, \quad \Delta = \frac{|\bar{V}|}{2}. \quad (14)$$

Подставляя в (14) выражение (10) для  $\frac{\bar{V}(T)}{2s-1}$ , в котором можно пренебречь вкладом отгалкивания,<sup>4</sup> приходим к результату

$$T_s - T_c \approx 16 \frac{v^2}{a} \left( \frac{k^*}{q_x} \right)^2 e^{-2(1+F)}, \quad (15)$$

<sup>4</sup> Следует, однако, помнить о наличии экранированных внутридолинных вкладов кулоновского отгалкивания и эффективного притяжения, не введенных в данное рассмотрение. Превалирование первого из них означает дальнейшую завышенность оценки (15).

где

$$F = \frac{v G^2 \varepsilon^{-1}}{6\pi e^2 (2s - 1)} \left( \frac{q_M}{q_x} \right)^3 \frac{\hbar v^3}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega_\perp^2}.$$

Оценки показывают, что  $F < 1$  и из (15) следует возможность перехода в сверхпроводящее состояние с  $\Delta \neq 0$  существенно раньше, чем температура понизится до точки структурного превращения  $T_c$ . Соответствующий интервал температур (15) тем больше, чем больше концентрация электронов в долинах зоны проводимости и чем более «мягкой» является активная в фазовом переходе колебательная мода. Еще при умеренной концентрации носителей ( $T_s - T_c$ ) может достигать нескольких десятков градусов. После прохождения точки  $T_c$  щель должна исчезнуть быстрее, так как в низкосимметричной фазе  $\omega_q^2(T)$  нарастает быстрее.

Приведенные соображения имеют, конечно, лишь оценочно-необходимый характер и ни в коей мере не являются достаточными для возникновения сверхпроводимости. Однако они указывают, по-видимому, на то, что некоторые полярные полупроводники могут обладать в известном (не обязательно очень низком) температурном интервале сверхпроводящими свойствами в связи со структурным переходом. Мыслим также случаи, когда в системе с достаточной концентрацией носителей при заметном ( $T_s - T_c$ ),  $T_c$  отвечает формально отрицательной температуре в абсолютной шкале. Такие, потенциально структурно неустойчивые вещества обладали бы просто сверхпроводимостью в промежутке от 0 до  $T_s$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич В. Л., Ларкин А. И., Фирсов Ю. А., ФТТ, 4, 185 (1962).
2. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., 28, 731 (1968).
3. Кристофель Н. Н., Консин П. И., ФТТ, 13, 2513 (1971).
4. Кристофель Н. Н., Консин П. И., Титанат бария, М., 1973, с. 11.
5. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л., 1971.
6. Кристофель Н. Н., Кристаллография, 18, 19 (1973).
7. Vinetskii V. L., Itskovskii M. A., Kukushkin L. S., Phys. stat. sol., 39, K 23 (1970).
8. Anderson P. W., Blount E. I., Phys. Rev. Lett., 14, 217 (1965).
9. Леванюк А. П., Сурис Р. А., УФН, 91, 113 (1967).
10. Appel J., Phys. Rev., 180, 508 (1969).
11. Phys. Today, May (1973), p. 17.
12. Винецкий В. Л., Ицковский М. А., Кукушкин Л. С., ФТТ, 13, 76 (1971).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/IX 1973

#### N. KRISTOFFEL

#### OLIJUHTIVUSE TEKKIMISEKS EFEKTIIVSE ELEKTRONIDE INTERAKTSIOONI TUGEVNEMISEST DÜNAAMILISELT EBASTABIILSE VÕREGA POLAARSETES POOLJUHTIDES

Näidatakse, et polaarse tes pooljuhtides, mille des Brillouini tsooni pindade läheduses on pehmel optilisel transversaalsel võnkumisel võimalikud miinimumidevahelised hajumisprotsessid, toimub temperatuuri lähenemisel (ülalt) struktuurse faasisiirde punktile elekt-

ronidevahelise efektiivse tõmbeinteraktsiooni märgatav suurenemine. Nähtavasti osutab see ülijuhtivuse tekkimise täiendavatele võimalustele. Juhtivuselektronide kontsentratsioon ei pruugi sellise mehhanismi korral olla suur.

N. KRISTOFFEL

**ON THE INCREASE OF THE INTERACTION BETWEEN ELECTRONS RESPONSIBLE FOR THE SUPERCONDUCTIVITY IN POLAR SEMICONDUCTORS WITH A DYNAMICAL INSTABILITY OF THE LATTICE**

It is shown that in polar semiconductors with possible intervalley scattering at the Brillouin-zone boundaries by the soft transversal optical vibrational mode, a remarkable increase in the effective interelectronic attraction with temperature lowering towards the point of the structural transition is expected. It seems to provide additional possibilities to obtain superconductivity. The concentration of the conduction electrons must not be high in such a situation.