

В. АЛТУХОВ

АНИЗОТРОПИЯ И АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ- ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{IV}B^{VI}$

(Представил К. К. Ребане)

Рассчитана проводимость сегнетоэлектриков-полупроводников $GeTe$ и $SnTe$ с использованием их реальных многодолинных электронных спектров. Учитывается рассеяние носителей на LA -, TA - и мягких TO -фононах. Показано, что аномальное вблизи T_c сопротивление может иметь вид излома ($SnTe$) или плавного несимметричного максимума ($GeTe$). Рассчитаны обусловленные междолинным расщеплением спектра анизотропия сопротивления и аномальная зависимость подвижности от концентрации носителей. Предложена и для $GeTe$ реализована схема последовательного определения параметров теории.

1. Аномальное температурное поведение проводимости $GeTe$ [1-4], $SnTe$ [5] и сплавов $PbTe$ — $GeTe$ — $SnTe$ [6] экспериментально довольно подробно изучено и широко используется для определения температуры структурного фазового перехода T_c . В низкотемпературных α - и γ -фазах монокристаллов $GeTe$ измерена также анизотропия удельного электро-сопротивления [1, 3, 4], которую качественно удалось связать [2] с междолинным расщеплением электронного спектра. Кроме того, показано [7-9], что поведение проводимости $SnTe$ вблизи T_c существенно определяется аномальным рассеянием носителей на оптических и акустических фононах. На важность учета рассеяния носителей на мягких TO -фононах в случае перовскитных окислов (типа $BaTiO_3$) указывалось в [10, 11]. Особенности поведения подвижности носителей в $BaTiO_3$, однако, анализировались также с учетом рассеяния носителей на дефектах [12] и в модели полярона малого радиуса [13, 14]. Фактически даже в случае такого типичного сегнетоэлектрика, каким является $BaTiO_3$, до сих пор нет последовательной количественной теории проводимости, а вопрос о причине ее аномального поведения около T_c остается еще дискуссионным [10-14].

Электрон-фононный механизм структурного фазового перехода успешно привлекается для объяснения различных свойств сегнетоэлектриков-полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ (см., напр., [15-17]). В частности, в [17] найдены перенормированные актуальными электрон-фононными взаимодействиями электронные спектры и рассчитана температурная зависимость запрещенной зоны $GeTe$ и $SnTe$. В настоящей работе впервые с использованием реального многодолинного электронного спектра соединений $A^{IV}B^{VI}$ развита теория и рассчитана проводимость сегнетоэлектриков-полупроводников $GeTe$ и $SnTe$. Учитывается аномальное рассеяние носителей на LA -, TA - и мягких TO -фононах. Дано объяснение разному в $SnTe$ и $GeTe$ аномальному вблизи T_c температурному поведению проводимости. Показано, что анизотропия сопротивления и аномальная зависимость подвижности от концентрации носителей в α - и γ -фазах $GeTe$ обусловлены междолинным расщеплением электронного спектра в L -точках зоны Бриллюэна.

2. Проводимость $\sigma_{\alpha\beta}(T)$ полупроводника типа GeTe определяется суммой вкладов $\sigma_{\alpha\beta}^i$ отдельных долин $i=1, 2, 3, 4$, расположенных соответственно на осях $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$. Тензор проводимости i -й долины в предположении изотропной связи между кинетической энергией носителей ε и приведенным квазиимпульсом q_i имеет вид [18, 19]

$$\sigma_{\alpha\beta}^i(T) = 2e^2 \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_i}{\partial \varepsilon} \right) v_\alpha^i(\varepsilon) v_\beta^i(\varepsilon) \tau_{\alpha\beta}^i(\varepsilon, q_i^F) g_i(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

$$\hbar v_\alpha^i(\varepsilon) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_\alpha^i}, \quad f_i(x) = [\exp(x - \eta_i) - 1]^{-1}, \quad (2)$$

где $x = \varepsilon/k_B T$, $\eta_i = \eta - \Delta x_i$, $\Delta x_i = \Delta \varepsilon_i/k_B T$, $\eta = \zeta/k_B T$, $q_i^F = k_i^F/\sqrt{M_{di}}$, ζ и k_i^F — химический потенциал и импульс Ферми, $g(\varepsilon)$ и M_{di} — плотность состояний и эффективная масса плотности состояний, $\Delta \varepsilon_i$ — сдвиг дна зоны проводимости, обусловленный в данном случае спонтанной деформацией и поляризацией.

Диагональное в главных осях i -го экстремума обратное время релаксации в (1) можно представить в виде [20, 21]

$$\tau_{\alpha i}^{-1}(x, q_i^F) = \frac{2\pi}{\rho} \frac{k_B T}{\hbar} [|\mathcal{V}_{\alpha c}^{np}|^2 I_c(x, q_i^F) + \sum_j |\mathcal{V}_{\alpha j}^{nn}|^2 I_j(x, q_i^F)] g_i(x), \quad (3)$$

где I_c и I_j — интегралы столкновений, ответственные за рассеяние носителей на мягких TO - и $j=LO, LA$ и TA -фононах. Согласно [18, 9], $I_{LO} \simeq 1/\omega_{LO}^2$, $I_{LA} \simeq a^2 \rho / c_{LA}$, $I_{TA} \simeq a^2 \rho / c_{TA}$; c_{LA} и c_{TA} — аномально зависящие от температуры эффективные упругие постоянные LA - и TA -фононов, ρ — плотность, a — постоянная решетки. Интеграл I_c , рассчитанный нами для TO -фононов с дисперсией $\Omega(q) = \omega_0 + Aq^2$, имеет вид*

$$I_c(x, q_i^F) = \frac{2}{\alpha \gamma} \left[\ln \left(1 + \sqrt{\frac{\gamma}{rt}} \right) - \frac{\bar{\gamma} \bar{\gamma}}{\bar{\gamma} + \sqrt{\gamma} \bar{rt}} \right], \quad (4)$$

где в приближении среднего поля $\omega_0^2 = \alpha r t$, $t = |T - T_c|$ ($r = 2$ при $T < T_c$ и $r = 1$ при $T > T_c$), $\gamma = 16 A^2 M_{di}^2 (q_i^F)^4 / \alpha$. В (3) входят также вершины межзонного $\mathcal{V}_{\alpha c}^{np}$ и внутризонного $\mathcal{V}_{\alpha j}^{nn}$ динамического электрон-фононного взаимодействия, перенормированные за счет диагонализации части полного гамильтониана [17], содержащей в качестве параметров порядка спонтанную поляризацию (x_i, y_i, z_i) и деформацию $(\varepsilon_{\alpha\beta})$. Причем вершина $\mathcal{V}_{\alpha c}^{np}$ содержит вклад от $k\rho$ -взаимодействия, приводящий к внутризонному рассеянию носителей на мягких TO -фононах и при $T > T_c$ [9].

Формулы (1)–(4) определяют анизотропию сопротивления $\delta \rho$ в низкотемпературных α - и γ -фазах. В ромбоэдрической (α) фазе компоненты проводимости $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_\perp$ и $\sigma_{zz} = \sigma_\parallel$ и анизотропия $\delta \rho = (\rho_\parallel - \rho_\perp)/\bar{\rho}$ в системе с осью z , направленной по $[111]$, имеют вид

$$\sigma_\perp = \bar{\sigma} - \Delta \sigma, \quad \sigma_\parallel = \bar{\sigma} + 2\Delta \sigma, \quad (5)$$

* Интегралы аналогичные I_c для мягкой моды с частотой $\Omega^2(q) = \omega_0^2 + Bq^2$ использовались при расчете аномального сопротивления SnTe [5–9].

$$\delta Q = \frac{-3\Delta\sigma}{\bar{\sigma} + \Delta\sigma}, \quad (5a)$$

причем для $\bar{\sigma}$ и $\Delta\sigma$ с учетом $\Delta\epsilon_1 \neq 0$ и $\Delta\epsilon_4 = \Delta\epsilon_3 = \Delta\epsilon_2$ [17, 19] получаем

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} + 2\sigma_{\perp}^{(1)} + 3\sigma_{\parallel}^{(2)} + 6\sigma_{\perp}^{(2)}), \quad \Delta\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} - \sigma_{\perp}^{(1)} - \sigma_{\parallel}^{(2)} + \sigma_{\perp}^{(2)}), \quad (6)$$

где верхние индексы определяют номер долины ($\sigma_{\alpha\alpha}^{(4)} = \sigma_{\alpha\alpha}^{(3)} = \sigma_{\alpha\alpha}^{(2)}$).

В ромбической (γ) фазе в системе осей 1 — [100], 2 — [1 $\bar{1}$ 0], 3 — [00 $\bar{1}$]

$$\sigma_{11} = \bar{\sigma} + 2\Delta\sigma, \quad \sigma_{22} = \bar{\sigma} - 2\Delta\sigma, \quad \sigma_{33} = \bar{\sigma}; \quad (7)$$

$$\delta Q_3 = \frac{12\bar{\sigma}\Delta\sigma}{4(\Delta\sigma)^2 - 3\bar{\sigma}^2} \quad (7a)$$

и с учетом $\Delta\epsilon_1 = \Delta\epsilon_2$, $\Delta\epsilon_3 = \Delta\epsilon_4$ [17, 19] находим

$$\bar{\sigma} = \frac{2}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} + 2\sigma_{\perp}^{(1)} + \sigma_{\parallel}^{(3)} + 2\sigma_{\perp}^{(3)}), \quad \Delta\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} - \sigma_{\perp}^{(1)} - \sigma_{\parallel}^{(3)} + \sigma_{\perp}^{(3)}). \quad (8)$$

Здесь максимальная анизотропия δQ_3 относительно оси $i=3$ (в общем случае $\delta Q_i = (Q_j - Q_k)/\bar{Q}$, $\bar{Q} = (Q_i + Q_j + Q_k)/3$, где индексы $i \neq j \neq k \neq i$ пробегает значения 1, 2, 3).

Данные об электронном спектре [17] позволяют определить величины $\Delta\epsilon_i = \Delta_i - \Delta$, но энергия E_{σ}^i , найденная в [17], зависит от направления волнового вектора \mathbf{k}_i и в (1) следовало бы интегрировать по $d\mathbf{k}_i$. Однако спектр $E_{\sigma}^i(\mathbf{k})$ можно упростить, если учесть, что в рассматриваемых нами случаях перенормированная за счет внутризонного взаимодействия щель между валентной зоной ($\sigma=p$) и зоной проводимости ($\sigma=n$) ($\delta_i = \Delta + d^-$, Δ — исходная щель) больше энергии межзонного электрон-фононного ($|\nabla_{\alpha c}^{np}|^2 x_i^2$) и $\mathbf{k}\mathbf{p}$ ($|P_{\alpha}^{np}|^2 k_F^2$) - взаимодействий, а также кинетической энергии носителей. При этом спектр носителей $E_{\sigma}^i(\mathbf{k})$ можно представить в кейновской форме [22]

$$E_{\sigma}^i(\mathbf{k}) = \Delta_i + \epsilon_{\sigma}^i(\mathbf{q}), \quad \epsilon_{\sigma}^i \left(1 + \frac{\epsilon_{\sigma}^i}{\epsilon_{gi}} \right) = \frac{1}{2} \hbar^2 q_{\sigma i}^2, \quad (9)$$

$$q_{\sigma i}^2 = \frac{k_{\perp}^2}{M_{\perp \sigma i}^0} + \frac{k_{\parallel}^2}{M_{\parallel \sigma i}^0}, \quad \frac{1}{M_{\alpha \sigma i}^0} = \frac{1}{M_{\alpha \sigma}^i} + \frac{2|P_{\alpha}^{np}|^2}{\hbar^2 \delta_i}, \quad (10)$$

но с параметрами

$$\Delta_i = \frac{1}{2} (\Delta + d_i^+ + \epsilon_{gi}), \quad \epsilon_{gi} = \delta_i + \frac{2D_i}{\delta_i}, \quad (11)$$

зависящими (через $d_i^{\pm} = d_i^n \pm d_i^p$ см. [17]) от спонтанной поляризации (x_i, y_i, z_i), деформации ($\epsilon_{\alpha\beta}$), от поперечных ($\nabla_{\perp c}$, P_{\perp}^{np}) и продольных ($\nabla_{\parallel c}$, P_{\parallel}^{np}) констант межзонного электрон-фононного и $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -взаимодействий. В (9) — (11) $D_i = V_{\perp c}^2 (x_i^2 + y_i^2) + V_{\parallel c}^2 z_i^2$, а индекс σ у ϵ_{σ}^i , $q_{\sigma i}$ и массы носителей около края зоны проводимости $M_{\alpha \sigma i}^0$ в дальнейшем будем опускать ($M_{xi}^0 = M_{yi}^0 = M_{\perp i}^0$, $M_{zi}^0 = M_{\parallel i}^0$).

Учитывая (9) — (11) и слабую зависимость интегралов столкновений I_c и I_j от $x \simeq x_F = \epsilon_F^i / k_B T$, а также I_c , I_j , и масс носителей $M_{\alpha i}^0$ от номера долины i , можно выражение (1) свести к двухпараметрическому интегралу Ферми [18]. Тогда на основании (5) и (6) получаем [20, 21]

$$\delta Q_n(T) = \frac{3(k-1)(I_{1n} - I_{2n})}{(k+2)I_{1n} + (7k+2)I_{2n}}, \quad (12)$$

$$Q_{\parallel}^n(T) = \frac{m_{\parallel}^0}{D} \frac{|\nabla_{\parallel}|^2 I + |\nabla_{\parallel c}|^2 I_c}{3I_{1n} + (8k+1)I_{2n}}. \quad (13)$$

Здесь

$$|\nabla_{\parallel}|^2 I = |\nabla_{\parallel LO}|^2 I_{LO} + |\nabla_{\parallel LA}|^2 I_{LA} + |\nabla_{\parallel TA}|^2 I_{TA}; \quad (14)$$

$$I_{in} = L_{in}^2 J_{1,2}^0(\eta_n, \beta_i^n), \quad L_{in} = \frac{\delta_i}{\epsilon_{gi}^n},$$

причем $\beta_i^n = k_B T / \epsilon_{gi}^n$, $k = k_m / k_v$, $k_m = m_{\parallel}^0 / m_{\perp}^0$, $k_v = \tau_{\parallel}^0 / \tau_{\perp}^0$, $m_{\alpha i}^0 = M_{\alpha i}^0 / m$, $D = 2e^2 \hbar Q / 3\pi m$, $J_{1,2}^0(\eta_n, \beta_i^n)$ — обобщенный интеграл Ферми, m — масса свободного электрона.

Анизотропия δQ_3 в ромбической фазе, согласно (8), составляет

$$\delta Q_3(T) = \frac{6(k-1)(2k+1)(I_{1n}^2 - I_{3n}^2)}{3(2k+1)(I_{1n} + I_{3n})^2 - (1-k)^2(I_{1n} - I_{3n})^2}. \quad (15)$$

В случае сильного вырожденного полупроводника (напр., SnTe) формулы (1) — (15) существенно упрощаются

$$\sigma_{\alpha\alpha}^i(T) = \frac{e^2 N_i \tau_{\alpha i}(\zeta)}{M_{di}(\zeta)}, \quad (16)$$

$$N_i = B_i \eta_i^{3/2} (1 + \beta_i \eta_i)^{3/2}, \quad \tau_{\alpha i}(\zeta) = \frac{2\pi^2 \hbar^2 L_i^3}{I_{\alpha i} M_{di} k_{\alpha}^i(\zeta)}, \quad (17)$$

где $B_i = (2M_{di} k_B T)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3 L_i$, $I_{\alpha i} = 2\pi k_B T E_{\alpha i}^2 / \hbar Q$, $M_{di}(\zeta) = M_{di}(1 + 2\beta_i \eta_i)$, $k_{\alpha}^i(\zeta) = M_{\alpha i}^0 L_i^{1/3} k_i(\zeta)$, $k_i = (2\pi^2 N_i)^{1/3}$, $\zeta = k_B T \eta$. При условии полного вырождения ($\eta \geq 5$), например, для α -фазы имеем $z=1$, $N_{\parallel} = N$ и при $\Delta \epsilon_1 \simeq 0$, $\eta_1 = \eta$.

Поскольку при определении параметров теории можно использовать также данные о подвижности носителей $\bar{\mu}$ в поликристаллических образцах, то приведем соответствующее выражение для $\bar{\mu}$. В предположении слабого рассеяния носителей на границах отдельных монокристаллов [2], согласно (5), (6), для α - и β -фаз получаем [20, 21]

$$\bar{\mu}_n(T) = \Phi \left[Z \frac{a_1(T)}{N_1} I_{1n}(T) + (1-Z) \frac{a_2(T)}{N_2} I_{2n}(T) \right], \quad (18)$$

$$a_i(T) = \frac{1}{3} \left(\frac{2\tau_{\perp i}^0}{m_{\perp i}^0} + \frac{\tau_{\parallel i}^0}{m_{\parallel i}^0} \right),$$

где Z — доля носителей, находящихся в первой долине ($N_1 = ZN$), $\tau_{\alpha i}^0 = Q E_0^2 / Q_0 E_{\alpha i}^2$ — приведенное время релаксации, $E_{\alpha i}^2 = |\nabla_{\alpha}|^2 I +$

$+|\nabla_{\alpha c}|^2 I_c$, $\Phi = 2e\hbar q_0/\pi m E_0^2$, $E_0 = V_0/v_0$ ($V_0 = 1$ эВ, $q_0 = 1$ г/см³, $v_0 = 10^5$ см/сек, $N_0 = 10^{20}$ см⁻³), а индекс $n = N/N_0$ в (12)–(18) отражает зависимость $\bar{\mu}$, q_{\parallel} и δq от концентрации носителей N .

3. Исходя из имеющихся в наличии данных по GeTe и SnTe, можно предложить следующую схему определения параметров теории, необходимых для расчета температурной зависимости проводимости.

а) Поскольку величины $a_i(T)$ в (18) слабо зависят от номера долины, то их можно исключить из отношения подвижностей $\bar{\mu}_n/\bar{\mu}_{n'}$, взятых при фиксированной температуре для разных концентраций носителей N и N' . Данные [23, 17] о величине запрещенной зоны $\varepsilon_{g1}(T)$ и междолинном расщеплении $\Delta_0(T) = (\varepsilon_{g2} - \varepsilon_{g1})/2$ позволяют в модели симметричных зон ($d_i^n = -d_i^p$, $\varepsilon_{gi} \simeq \Delta + 2\Delta\varepsilon_i$) для α - и β -фаз GeTe и SnTe рассчитать значения $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$ и тем самым точно определить интегралы Ферми в (18). Тогда, учитывая, что в нашем случае N и N' не зависят от температуры и, используя данные о подвижности поликристаллических образцов [2], по формулам для $\bar{\mu}_n$ и N находим эффективную массу плотности состояний $M_{di}^0 \simeq M_d^0 = (M_{\parallel}^0)^{1/3} (M_{\perp}^0)^{2/3}$ и приведенные химические потенциалы $\eta_n(T)$ и $\eta_{n'}(T)$. Одновременно находим характеры распределения носителей Z_n и $Z_{n'}$ как функции температуры.

б) Зная $\eta_n(T)$ и M_d^0 с учетом измеренной при заданном N зависимости $\delta q(T)$ [4, 6], можно согласно (12) восстановить коэффициент анизотропии $k(T)$ и затем для любых T рассчитать δq как функцию концентрации носителей. При наличии сведений о k_{τ} получаем значения k_m , а следовательно, и компонент массы носителей M_{\perp}^0 и M_{\parallel}^0 .

в) Данные о M_{α}^0 и $\eta_n(T)$ с учетом (4), (13) позволяют рассчитать зависимость сопротивления $q_{\parallel}(T)$. При этом параметры $|\nabla_{\parallel}|^2$, $|\nabla_{\parallel c}|^2$ и γ определяются из условия наилучшего совпадения $q_{\parallel}(T)$ с экспериментом. Следует учесть, что эти параметры существенно по-разному влияют на кривую $q_{\parallel}(T)$. Так, γ дает вклад в температурную ширину аномального пика непосредственно вблизи T_c , $|\nabla_{\parallel c}|^2$ определяет величину добавочного аномального сопротивления $\Delta q(T)$, а $|\nabla_{\parallel}|^2$ — поведение $q_{\parallel}(T)$ в $\alpha(\gamma)$ - и β -фазах по мере удаления T от T_c .

Перейдем к конкретному определению параметров и расчету проводимости GeTe и SnTe.

3.1. Эффективная масса плотности состояний. В случае $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ с учетом данных [2] получена зависимость $\eta(T)$ и $M_d^0 = 1,64m$. При этом изменение состава $x = 0,5 + y$ для малых y в ε_{gi}^n задавалось в виде $\varepsilon_{gi}(1 - \nu y)$ с разумным для GeTe значением $\nu = 10$. С использованием полученных в опорной точке $N = 4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и экстраполированных в область больших N значений приведенного химического потенциала $\eta_n(T)$ нами рассчитаны зависимости подвижности $\bar{\mu}_n$ и проводимости $\bar{\sigma}_n$ от концентрации носителей при $T = 100$ и 800 К (рис. 1). Поскольку для $T \geq T_c$ носители тока равномерно распределены по долинам спектра ($Z = 0,25$), то выше T_c подвижность $\bar{\mu}_n$ не зависит от N (кривая 1 на рис. 1). В α -фазе $Z(T)$ резко возрастает и по мере удаления от T_c (при $T \leq 500$ К) стремится к единице. Такое перераспределение носителей между долинами спектра ведет к аномальной при $T \ll T_c$ зависимости $\bar{\mu}_n$ от концентрации носителей (2 на рис. 1) и к появлению при $T < T_c$ анизотропии проводимости.

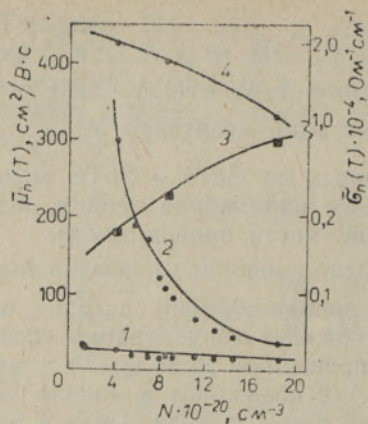


Рис. 1.

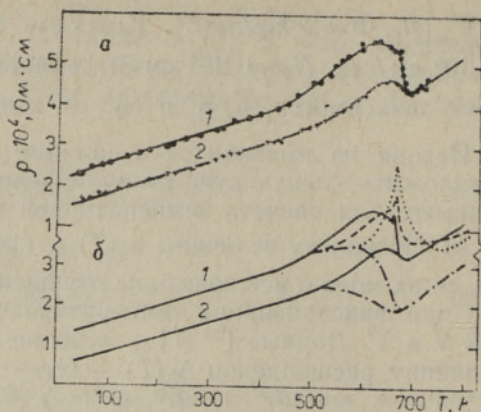


Рис. 2.

Рис. 1. Рассчитанная зависимость подвижности (1, 2) и проводимости (3, 4) поликристаллов GeTe от концентрации носителей при 800 (1, 3) и 100 К (2, 4). Экспериментальные данные [2] — точки (μ) и квадратики (σ).

Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления монокристалла α, β — GeTe. а: 1 и 2 — экспериментальные значения $\rho_{||} (q_{||})$, б: штрих-пунктирная линия (1 и 2) — рассчитанное $\rho_{||}^0 (q_{||}^0)$, представляющее собой сумму остаточного, нормального $q_{||}^{L0} (q_{||}^{L0})$ и аномальных $q_{||}^{LA} (q_{||}^{LA})$ и $q_{||}^{TA} (q_{||}^{TA})$ сопротивлений; сплошная линия (1 и 2) — $\rho_{||} (q_{||})$ с учетом аномального $q_{||}^{T0} (q_{||}^{T0})$ сопротивления при $\gamma=300$; пунктир и точки (1) — $\rho_{||}$ при $\gamma=200$ и 100.

3.2. Анизотропия сопротивления. По формуле (12) и данным [1, 3] для δq при $N=8,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для GeTe определен коэффициент анизотропии $k(T)$ и рассчитана зависимость δq от N . Оказалось, что в интервале 300—600 К анизотропия δq_n заметно увеличивается с уменьшением концентрации носителей от 20 до 4 (10^{20} см^{-3}). Для $T \ll T_c$ на основании (12) $\delta q_n = 3(k-1)/(k-2)$, $q_{||}/q_{\perp} = k$ и с учетом данных [1, 3] имеем $k \simeq 2$.

При этом, исходя из разумной для низкотемпературной оценки коэффициента анизотропии времени релаксации $k_{\tau} \simeq 2,5$, получаем $k_m = 5$, $M_{||}^0 = 4,75m$ и $M_{\perp}^0 = 0,95m$ (в случае валентной зоны $M_{\alpha p}^0 = -M_{\alpha}^0$). С использованием значения энергии Ферми ($\sim 0,1$ эВ) и масс $M_{||}^0$ и M_{\perp}^0 рассчитаны константы кр-взаимодействия $|P_{\alpha}^{np}|^2$ и зависимость масс $M_{\alpha n}^i$ от номера долины, температуры и состава. Значения масс $m_{\alpha}^i = M_{\alpha}^i/m$ для трех составов x при $T \ll T_c$ ($M_{\alpha}^{(4)} = M_{\alpha}^{(3)} = M_{\alpha}^{(2)}$) и $T \geq T_c$ ($M_{\alpha}^i = M_{\alpha}$) и констант $|P_{\alpha}|^2 = 2m|P_{\alpha}^{np}|^2/\hbar$ приведены в табл. 1 и 2.

В ромбической фазе при $T < T_c$, согласно (7), (15),

$$q_{11}(T) : q_{33}(T) : q_{22}(T) = \frac{3k(T)}{k(T)+2} : \frac{3k(T)}{2k(T)+1} : 1 \quad (19)$$

и, считая, что значения $k(T)$ в α - и β -фазах примерно равны, для $T=300 \text{ К}$, получаем $q_{11} : q_{33} : q_{22} = 1,28 : 1,12 : 1$ и $\delta q_3 = 0,25$ (при $T \rightarrow 0$ $q_{11} : q_{33} : q_{22} = 1,5 : 1,2 : 1$). Экспериментальные значения при $T=300 \text{ К}$ равны $1,31 : 1,12 : 1$ соответственно [4]. Более детальный расчет анизотропии $\delta q_3(T)$ в ромбической фазе затруднен, поскольку стабилизация γ -фазы происходит при $N \geq 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [24, 25], когда существенную роль в перераспределении носителей могут играть и Σ -долины спектра [26—28].

Таблица 1

Значения масс и концентраций носителей для трех составов $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$

| x | $T \ll T_c$ | | | | $T \geq T_c$ | | $N, 10^{20} \text{ см}^{-3}$ |
|-------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------|-----------------|------------------------------|
| | $m_{\perp}^{(1)}$ | $m_{\parallel}^{(1)}$ | $m_{\perp}^{(2)}$ | $m_{\parallel}^{(2)}$ | m_{\perp} | m_{\parallel} | |
| 0,510 | 1,29 | 6,45 | 1,06 | 5,31 | 1,29 | 6,45 | 4,0 |
| 0,525 | 1,39 | 6,95 | 1,09 | 5,41 | 1,39 | 6,95 | 8,5 |
| 0,550 | 1,81 | 9,04 | 1,17 | 5,86 | 1,81 | 9,04 | 18,6 |

Таблица 2

Значения масс и констант электрон-фононного и кр-взаимодействия для SnTe и GeTe

| | M_{\parallel}^0/m | M_{\perp}^0/m | $ V_{\parallel c} ^2, \text{ эВ}^2/\text{А}^2$ | $ \tilde{w}_{\parallel}^+ ^2, \text{ эВ}^2$ | $ \tilde{w}_{\parallel}^- ^2, \text{ эВ}^2$ | $ P_{\parallel} ^2, \text{ эВ}$ | $ P_{\perp} ^2, \text{ эВ}$ | $N, 10^{20} \text{ см}^{-3}$ |
|---------------|---------------------|-----------------|--|---|---|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| SnTe | 0,40 | 0,035 | 0,11 | — | — | — | — | 1,2 |
| GeTe | 4,75 | 0,95 | 0,04 | 0,05 | 0,10 | 0,01 | 0,05 | 8,5 |

Отметим, что для вырожденного полупроводника SnTe расщепление $\Delta_0(T)$ несколько меньше, чем для GeTe [23, 17] и значительная скорость релаксации носителей на TO -фононах затрудняет проявление в проводимости анизотропного при $T < T_c$ распределения носителей по долинам спектра. Тем не менее обнаружение и детальное исследование анизотропии сопротивления $\delta\rho$ в SnTe представляется актуальным.

3.3. Аномальная зависимость сопротивления от температуры. Численный анализ показывает, что поведение сопротивления $\delta\rho_{\parallel}(T)$ вблизи T_c существенно зависит как от эффективной скорости релаксации носителей на TO -фононах ($\tau_c^{-1} = mk_B T (2\pi^2 N_0)^{1/3} |V_{\parallel c}|^2 I_c / \pi \rho \hbar^3$), так и от величины междолинного расщепления $\Delta_0(T)$, приводящего к немонотонной зависимости химического потенциала ξ от температуры. Так, при скоростях релаксации $\tau_c^{-1} > 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ зависимость $\rho(T)$ вблизи T_c имеет вид излома или даже логарифмической особенности, как в SnTe [5–9]. При $\tau_c^{-1} \leq 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ и относительно больших $\Delta_0(T)$ ($\sim 0,3 \text{ эВ}$ при $T \rightarrow 0$) аномалия сопротивления около T_c имеет вид плавного несимметричного максимума (GeTe). Рассчитанная для GeTe зависимость $\rho_{\parallel}(T)$ для $\gamma = 300 \text{ К}$ хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2). При расчете сопротивления GeTe и SnTe соответственно использовались данные $T_c = 665$ и $97,5 \text{ К}$, $\rho = 6,19$ и $6,45 \text{ г/см}^3$, $a = 6,01$ и $6,33 \text{ \AA}$, а также значения масс носителей и констант электрон-фононного взаимодействия, приведенные в табл. 1 и 2. Различие значений $|\tilde{w}_{\parallel}|^2 = v_0^2 |V_{\parallel}|^2 I$ выше ($|\tilde{w}_{\parallel}^+|^2$) и ниже ($|\tilde{w}_{\parallel}^-|^2$) температуры перехода (табл. 2) соответствует характеру изменения около T_c эффективных упругих постоянных c_{LA} и c_{TA} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [29] и отличается от поведения этих постоянных в SnTe [9]. Получение данных о поведении c_{LA} и c_{TA} около T_c в GeTe , несомненно, представляет интерес.

Как видно на рис. 2, характер аномалии $\rho(T)$ около T_c существенно зависит от γ и тем самым от параметров и вида дисперсии мягкой моды. В частности, при расчете добавочного сопротивления $\Delta\rho(T)$ для SnTe с законом дисперсии $\Omega(q) = \omega_0^2 + Aq^2$ полученное нами из условия наилучшего согласия с экспериментом значение $A = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$ ($\alpha = 0,3 \cdot 10^{24} \text{ К}^{-1}\text{сек}^{-2}$, $\gamma = 83 \text{ К}$) [20] согласуется с данными по рассеянию нейтронов [30]. Отметим, что при использовании закона $\Omega^2(q) = \omega_0^2 + Bq^2$

для расчета $\Delta\rho(T)$ в SnTe из условия соответствия с экспериментом требуется значение B на порядок меньше [7-9], чем получается по данным [30, 20].

Остановимся коротко еще на одной особенности аномального сопротивления SnTe и GeTe. Согласно полученным результатам, температурный интервал ΔT , на котором при удалении от T_c добавочное сопротивление $\Delta\rho(T)$ уменьшается в два раза, в GeTe (~ 90 К) существенно больше, чем в SnTe. Это связано с тем, что в соответствии с полученными выше данными, температурная полуширина аномалии ΔT в SnTe в основном определяется скоростью релаксации носителей τ_c^{-1} , тогда как в GeTe существенный вклад в ΔT дает немонотонное около T_c изменение химического потенциала ξ и аномальное рассеяние носителей на LA- и TA-фононах. В сильно вырожденных полупроводниках ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, SnTe), согласно (4), (16), температурная полуширина аномалии

$$\Delta T \simeq \frac{\gamma}{9r} = \frac{4A^2 k^4 (\xi)}{3\alpha} \quad (20)$$

крайне слабо (через ξ) зависит от T_c и значительно увеличивается с ростом концентрации носителей. Слабая зависимость ΔT от T_c подтверждается на опыте. Так, для характерных в SnTe и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ значений $\gamma \simeq 100$ К, получаем $\Delta T \simeq 10$ К, что и наблюдается в SnTe [5] и различных сплавах PbTe—GeTe—SnTe [6].

Таким образом, впервые показано, что в зависимости от величины эффективной скорости релаксации носителей на мягких TO-фононах (τ_c^{-1}) и междолинного расщепления $\Delta_c(T)$ аномалия проводимости вблизи T_c в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ может иметь как вид излома, так и вид плавного несимметричного максимума. Рассчитаны аномальная зависимость подвижности от концентрации носителей и анизотропия проводимости в α - и γ -фазах GeTe. Для GeTe определены эффективная масса плотности состояний, коэффициенты анизотропии масс и скорости релаксации носителей, параметры и вид дисперсии мягкой моды, константы электрон-фононного и kp -взаимодействий.

Автор признателен П. Консину, Н. Кристофелю, а также В. Плеханову и В. Хижнякову за полезные дискуссии и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Новикова С. И., Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Авиллов А. С., Коржуев М. А. Физ. твердого тела, 15, вып. 11, 3407—3411 (1973).
- Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Мойжес Б. Я., Равич Ю. И., Сысоева Л. М. Физ. и техн. полупроводников, 10, вып. 3, 497—503 (1976).
- Коржуев М. А., Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х. Физ. и техн. полупроводников, 11, вып. 2, 296—302 (1977).
- Коржуев М. А., Аракчеева Л. В. Физ. и техн. полупроводников, 12, вып. 11, 2192—2196 (1978).
- Kobayashi, K. L. I., Kato, Y., Katayama, Y., Komatsubara, K. F. Solid State Commun., 17, 875—878 (1975).
- Takaoka, S., Murase, K. Phys. Rev., B20, № 7, 2823—2833 (1979).
- Katayama, S. Solid State Commun., 19, № 4, 381—383 (1976).
- Munemura, G., Morita, A. Solid State Commun., 28, № 3, 273—275 (1978).
- Katayama, S., Mills, D. L. Phys. Rev., B22, № 1, 336—352 (1980).
- Винецкий В. Л., Ицковский М. А., Кукушкин Л. С. Физ. твердого тела, 13, вып. 1, 76—86 (1971).
- Епифанов Ю. Н., Леванюк А. П., Леванюк Г. М. Физ. твердого тела, 23, вып. 3, 690—698 (1981).
- Епифанов Ю. Н., Леванюк А. П. Физ. твердого тела, 23, вып. 5, 1473—1476 (1981).
- Бурсиан Э. В., Старов Э. Н., Гиришберг Я. Г. Физ. твердого тела, 14, вып. 4, 1019—1022 (1972).

14. Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл титанат бария. М., «Наука», 1974.
15. Kristoffel, N., Kinsin, P. *Ferroelectrics*, **21**, № 1, 477—487 (1978).
16. Кристофель Н. Н., Консин П. И. Успехи физ. наук, **120**, вып. 3, 507—510 (1976).
17. Консин П. И. Физ. твердого тела, **24**, вып. 5, 1321—1327 (1982).
18. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М., «Наука», 1978.
19. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., «Наука», 1972.
20. Altukhov, V. I. *Synergetics*. Tallinn, «Valgus», 1983, 83—90.
21. Алтухов В. И. X Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству. Тезисы докладов, ч. 2. Минск, 1982, 49.
22. Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников. М., «Наука», 1978.
23. Стайлс П. Д., Есаки Л., Говард У. Э. Тр. X межд. конф. по физике низких температур. М., ВИНТИ, 1967, 111—112.
24. Венчалис Б. Ю. Физ. твердого тела, **20**, вып. 12, 3621—3626 (1978).
25. Венчалис Б., Калеца К., Калинаускас Д., Шикторов Н. Физ. твердого тела, **23**, вып. 7, 1976—1980 (1981).
26. Грузинов В. Ф., Драбкин И. А., Равич Ю. И. Физ. и техн. полупроводников, **13**, вып. 3, 535—541 (1979).
27. Гуриева Е. А., Никулин Ю. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И. Физ. и техн. полупроводников, **14**, вып. 11, 2285—2287 (1980).
28. Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. Физ. и техн. полупроводников, **16**, вып. 10, 1734—1742 (1982).
29. Sugai, S., Murase, K., Tsuchihira, T., Kawamura, H. J. Phys. Soc. Jap., **47**, № 2, 539—546 (1979).
30. Pawley, G. S., Cochran, W., Cowley, R. A., Dolling, G. Phys. Rev. Lett., **17**, № 14, 753—755 (1966).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
7/VI 1983

V. ALTUHOV

A^{IV}B^{VI}-TÜÜPI POOLJUHTSENJETELEKTRIKUTE ANISOTROOPIA JA ANOMAALNE SÖLTUVUS TEMPERATUURIST

Lähtudes A^{IV}B^{VI}-ühendite reaalsest paljuekstreemsest elektronspektrist, on arvutatud pooljuhtsenjetelektrikute GeTe ja SnTe elektrijuhtivus. Seejuures on arvestatud laengukandjate anomaalset hajumist akustilistel foononitel ja pehmetel optilistel risti-foononitel ning süsteemi spontaanset deformatsiooni ja polarisatsiooni. On näidatud, et elektritakistuse anomaalse temperatuurse sõltuvuse kõver võib T_c lähedases piirkonnas omandada murdepunkti (SnTe) või sileda asümmeetrilise maksimumi (GeTe) kuju. On leitud ekstreemumitevahelisest lähenemisest tingitud elektritakistuse anisotroopia ja liikuvuse anomaalne sõltuvus laengukandjate kontsentratsioonist ning esitatud üldine skeem teoorias esinevate parameetrite määramiseks. Selle alusel on GeTe jaoks leitud olekutiheduste efektiivmass, laengukandjate massi ja relaksatsioonikiiruste anisotroopia-koefitsiendid, pehme võnkumise dispersiooni parameetrid ning elektroni-foononi- ja kp-interaktsiooni konstant.

V. ALTUKHOV

ANISOTROPY AND ANOMALOUS TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY FOR FERROELECTRIC-SEMICONDUCTORS A^{IV}B^{VI}

The conductivity of the ferroelectric semiconductors GeTe and SnTe is calculated on the basis of the real model of many-valley electronic spectra of IV—VI compounds. An anomalous scattering of the carriers by LA, TA and soft TO-phonons and also the presence of spontaneous deformation and polarization in the system are taken into account. It is shown that the anomalous temperature dependence of conductivity near T_c may be of a break-type character (SnTe) or smooth with a nonsymmetrical maximum (GeTe). Anisotropic electrical resistivity and an anomalous dependence of mobility on the concentration of carriers, connected with the splitting Δ₀ between four valleys, are calculated. A consecutive scheme for determining the parameters of the theory is suggested and the effective mass of the density of states, the anisotropy coefficients of masses and relaxation rate of the carriers, the dispersion parameters of the soft mode, the constants of electron-phonon and kp-interactions, are obtained for GeTe.