

## МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВАКАНСИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^4B^6$

О. А. Панкратов, П. П. Поваров

Принятое в настоящее время объяснение зарядовой активности вакансий в полупроводниках  $A^4B^6$  опирается на расчеты Парады и Пратта [1] энергетического спектра вакансий в  $PbTe$ . В этих расчетах вакансия моделировалась потенциалом отталкивания  $V_{00}$ , локализованным в соответствующем узле кристаллической решетки. В случае вакансии  $Te$  потенциал  $V_{00}$  отщепляет от верхних валентных зон три локальных уровня, которые оказываются выше края зоны проводимости. Из шести электронов, заполнявших эти уровни, четыре удаляются вместе с атомом  $Te$  (речь идет лишь о валентных  $p$ -электронах), два оставшихся попадают в зону проводимости, в результате чего вакансия оказывается двукратным донором. Для вакансии  $Pb$  уровни не образуются. Удаление двух атомных  $p$ -электронов порождает две дырки, поэтому вакансия является двукратным акцептором.

Этот результат был впоследствии подтвержден кластерными расчетами [2] и воспроизведен аналитически [3] на основе модели зонной структуры соединений  $A^4B^6$ , учитывающей ее происхождение из атомных  $p$ -состояний ( $p$ -модели) [4].

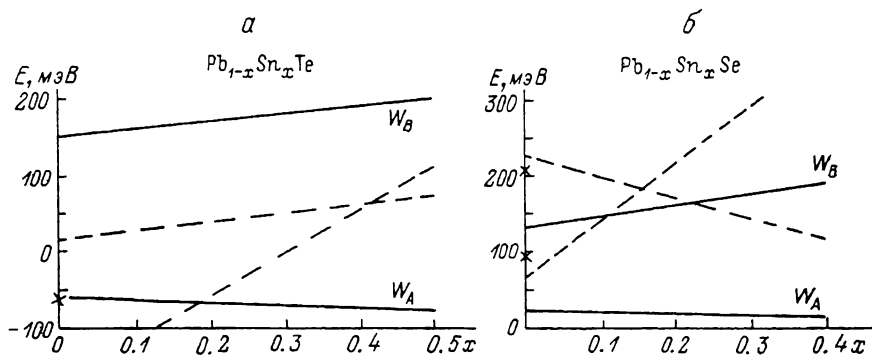
Все упомянутые расчеты были выполнены в одноэлектронном приближении. В настоящей работе в рамках ограниченного приближения Хартри—Фока рассчитаны энергии различных зарядовых состояний вакансий в соединениях  $A^4B^6$ . Оказалось, что межэлектронное взаимодействие чрезвычайно существенно трансформирует модель Парады—Пратта и по существу определяет положение уровней заселенности вакансий, проявляющихся на эксперименте. В равной степени это относится и к примесям, поэтому попытки объяснить аномалии их зарядовых состояний в одноэлектронной модели не привели к успеху. Заметим, что авторы работы [5] были вынуждены предположить антиструктурные положения «аномальных» примесей (например,  $In$  в узле  $Te$ ).

Расчет проводился в рамках  $p$ -модели [4], базисным набором функций которой является совокупность  $p$ -орбиталей  $p_{\nu}^{\sigma}$  ( $\nu=x, y, z$  и  $\sigma$  — спин) на узлах  $p$  простой кубической решетки. Вакансия моделировалась бесконечным потенциалом  $V_{00}$  в центральном узле [6, 7]. Как показано в [3], такое возмущение не создает связанных состояний в отличие от соединений  $A^3B^5$  [6] или  $A^2B^6$  [7]. Локальные уровни существуют лишь при конечном  $V_{00}$ , величина которого использовалась в одноэлектронных расчетах для подгонки к эксперименту. Модель  $V_{00} \rightarrow \infty$  представляется более последовательной, поскольку соответствует исключению  $p$ -орбиталей центрального узла. При этом локальные уровни появляются только благодаря кулоновским матричным элементам на соседних узлах, обусловленным перераспределением плотности валентных электронов. Благодаря сильной локализации потенциала ограничение первой координационной сферой является достаточным.

Известные в  $p$ -модели функции Грина идеального кристалла [3] позволяют с помощью уравнения Дайсона выразить функцию Грина дефектного кристалла  $G(\omega)$  через матричные элементы локального возмущения и вычислить изменение электронной плотности. Поскольку само кулоновское возмущение определяется электронной плотностью, возникает самосогласованная задача, решавшаяся численно.

Наиболее сильно отщепляются локальные состояния, построенные из  $p$ -орбиталей, ориентированных на центральный узел. Соответствующие

волновые функции преобразуются по неприводимым представлениям группы  $O_h$ :  $A_{1g}$  (синглет),  $E_g$  (дублет),  $F_{1u}$  (триплет). Их энергии определяются полусами  $\epsilon_i$  функции Грина  $G(\omega)$ . Однако термодинамически равновесные зарядовые состояния дефекта связаны с уровнями заселенности



Положение уровней заселенности и краев запрещенной зоны.

Вакансии металла  $A$  (халькогена  $B$ ) являются: двукратными акцепторами (донорами) при уровне Ферми  $\epsilon_F > W_A$  ( $\epsilon_F < W_B$ ), однократными акцепторами (донорами) при  $\epsilon_F < W_A$  ( $\epsilon_F > W_B$ ).

$W_i = E\{n_i=1, n_j \dots\} - E\{n_i=0, n_j \dots\}$ , где  $E\{n_i\}$  — полная энергия, зависящая от чисел заполнения состояний  $\epsilon_i$  [8]. В приближении Хартри—Фока

$$E\{n_i\} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{c(n_i)} \omega \operatorname{Sp} G(\omega) d\omega - E_{\text{cul}},$$

где контур интегрирования  $c(n_i)$  охватывает все заполненные электронами состояния,  $E_{\text{cul}}$  — энергия кулоновского межэлектронного взаимодействия, дважды учтенная в интеграле.

На рисунках показаны рассчитанные уровни заселенности для соединений  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $\text{Se}$ ). Уровень  $W_A$  отвечает переходу вакансии металла из однократного в двукратное акцепторное состояние, а  $W_B$  — вакансии халькогена из однократного в двукратное донорное состояние. Уровни нейтральных состояний лежат далеко ( $\sim 0.6$ — $0.8$  эВ) от краев запрещенной зоны, изображенной штриховыми линиями [4]. Крестиками показаны экспериментальные данные для уровней собственных дефектов [9]. Поскольку наш расчет не содержит подгоночных параметров, важен уже сам факт существования уровней перезарядки вакансий вблизи краев зон. Небольшой (в пределах 10 %) вариацией внутриузельной кулоновской константы [10] можно добиться точного совпадения уровня заселенности вакансии свинца с известным из эксперимента состоянием, расположенным на 75 мэВ ниже зоны проводимости  $\text{PbTe}$ . Эксперимент также указывает на акцепторный характер этого уровня.

Расчет перераспределения электронной плотности показывает, что, несмотря на бесконечную величину возмущения  $V_{00}$ , уже в кластере из ближайших соседей практически восстанавливается электронейтральность. Так, для вакансии свинца в  $\text{PbTe}$  избыточный заряд кластера в двукратно ионизованном состоянии равен  $Q_{\text{Pb}^{2+}} \approx 0.14 e$ , в однократно —  $Q_{\text{Pb}^{1+}} \approx 0.01 e$ . Остальной заряд размазан на больших расстояниях. Поэтому рассеяние свободных носителей на ионизированных вакансиях подавлено.

В нашем расчете предполагалось, что распределение электронной плотности во всех зарядовых состояниях вакансий обладает полной кубической симметрией (ограниченное приближение Хартри—Фока). Это выполняется автоматически, если удаление электрона происходит с синглетного.

уровня  $A_{1g}$ , преобразующегося по единичному представлению. Для вырожденных уровней  $E_g$  и  $F_{1u}$  это, вообще говоря, не так, и необходимо использовать неограниченное приближение Хартри—Фока. Однако если расщепление исходного шестикратно квазивырожденного уровня  $A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1u}$  за счет межэлектронного взаимодействия не слишком велико, более важным может оказаться эффект Яна—Теллера, снимающий вырождение за счет несимметричного искажения кристаллического окружения дефекта.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Parada N. J., Pratt G. W. Phys. Rev. Lett., 1969, vol. 22, N 5, p. 180—183.
- [2] Hemstreet L. A. Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 6, p. 2260—2270.
- [3] Волков Б. А., Панкратов О. А. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 1, с. 280—293.
- [4] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 10, с. 1395—1408.
- [5] Lent G. S., Bowen M. A., Allgaier R. S., Dow J. D., Sankey O. F., Ho E. S. Sol. St. Commun., 1987, vol. 61, N 2, p. 83—87.
- [6] Hjalmarson H. P., Vogl P., Wolford D. J. Dow J. D. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 44, N 12, p. 810—813.
- [7] Swarts C. A., Daw M. S., McGill T. C. J. Vac. Sci. Technol., 1982, vol. 21, N 1, p. 198—200.
- [8] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. 1985, М.: Мир. 304 с.
- [9] Lischka K. Phys. St. Sol. B, 1986, vol. 133, N 9, p. 17—46.
- [10] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1985, vol. 31, N 4, p. 2121—2131.

Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
7 августа 1987 г.

УДК 538.945:538.951

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЗВУКА В Y—Ba—Cu—O

Л. А. Чернозатонский, А. И. Головашкин,  
О. М. Иваненко, К. В. Мицен,  
Л. Л. Пальцев, В. И. Пустовойт,  
Е. Ф. Токарев, Ф. Ш. Хатамов, В. Н. Шорин

Известно [1, 2], что оксидные керамики типа Ba—Y—Cu—O становятся сверхпроводящими в диапазоне температур  $T_c \sim 80 \div 100$  К. В настоящее время проведены широкие исследования физических свойств таких керамик [3—4], однако данные по их акустическим свойствам отсутствуют.

В работе проведено исследование температурной зависимости скорости продольных ультразвуковых волн на частотах 20—24 МГц в пластинках  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0.1$ ). Керамика изготовлялась обычным способом [1] в виде прессованных таблеток толщиной 3—5 мм, диаметром 8—16 мм и имела температуру сверхпроводящего перехода  $T_c = 92$  К. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность образцов с точностью до 1%. Измерения скорости проводились импульсным фазовым методом [5] по интерференционному картине наложения отраженного от одной полированной грани акустического импульса и второго импульса, возбуждае-