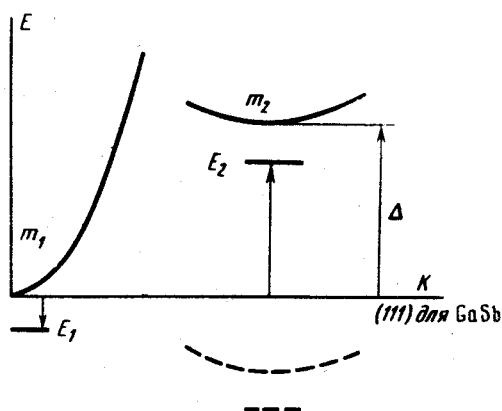


## СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОН-ПРИМЕСНОЙ СИСТЕМЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ДОЛИНАМИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Э.Г. Батыев

Обсуждается вопрос о возможности образования электронного кристалла в полупроводниках.

Зона проводимости ряда полупроводников содержит долины различных типов. Это относится, прежде всего, к полупроводниковым соединениям  $A_3B_5$  и их сплавам (см., например, работы [1 – 4] ( $GaSb$ ), [5] ( $GaAs$ ), [6] ( $InP$ ), а также [7] ( $Ge$ )). Нас будет интересовать расположение долин, показанное на рисунке (сплошная линия), характерное для упомянутых соединений  $A_3B_5$ . Существенно следующее: 1) эффективная масса центральной долины  $m_1$  значительно меньше эффективной массы боковой долины  $m_2$ ; 2) энергетический зазор  $\Delta$  уменьшается под давлением [1 – 7] (и при одноосном сжатии), так что при некоторых давлениях происходит инверсия энергетического спектра (пунктирная линия на рисунке).



Электрон-примесная система таких полупроводников при изменении давления может испытывать ряд фазовых превращений. При определенных концентрациях доноров и достаточно низких температурах некоторые из этих фаз будут обладать пространственной периодичностью (трехмерная решетка). Покажем это.

Как известно, одиночный донор помимо мелкого водородоподобного уровня  $E_1$ , связанного с центральной долиной, имеет еще резонанс  $E_2$  — уровень, связанный с боковой долиной; уровень  $E_2$  становится основным при инверсии спектра. Рассмотрим сначала малые концентрации доноров  $n_D \ll 1$  (в качестве единицы длины возьмем эффективный борковский радиус  $\hbar^2 \epsilon / m_1 e^2$ , а энергии — эффективный ридберг  $Ry = m_1 e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2$ ). В этом случае имеется единственный фазовый переход, если его можно так назвать, который происходит при  $E_1 = E_2$  (подразумевается нулевая температура  $T = 0$ ); при этом изменяется волновая функция электрона на примеси.

Рассмотрим теперь большие концентрации  $n_D \gg 1$ , но все же настолько малые, чтобы уровни  $E_2$  не потеряли своей индивидуальности (т.е. в инвертированном случае доноры не перекрываются). Это в принципе возможно при достаточно большом отношении  $m_2/m_1$ . Начнем со случая  $E_2 < E_1$ . Сначала все электроны находятся на уровне  $E_2$  ( $T=0$ ). Уровни  $E_1$  начнут заполняться, когда  $E_1 - E_2$  сравняется с энергией связи молекулы водорода, т.е. при  $E_1 - E_2 \approx 1/3$ . Действительно, из-за условия  $h_D \gg 1$  отдельный "атом водорода" (донор в состоянии  $E_1$ ) может смещаться практически непрерывно, и два таких атома имеют возможность сблизиться на оптимальное расстояние, равное 1,4, и образовать молекулу. Более того, появляется сразу макроскопическое число этих молекул, которые образуют молекулярный кристалл (за счет этого пороговое значение  $E_1 - E_2$  несколько больше энергии связи молекулы). Плотность этого кристалла в точке перехода, т.е. концентрацию электронов в центральной долине  $n$ , можно определить, воспользовавшись известной плотностью молекулярного кристалла водорода, не подверженного каким-либо внешним воздействиям; оказывается,  $n \approx 0,7 \cdot 10^{-2}$  (данные по водороду взяты из [8]). Подчеркнем, что периодическая структура в системе неупорядоченных доноров получается из-за условия  $n_D \gg 1$ .

При дальнейшем повышении  $E_2$  плотность молекулярного кристалла растет до тех пор, пока не произойдет переход молекулярный кристалл — металл. По оценке, полученной в работе [9], это происходит при  $r_s \approx 1,3$  ( $\frac{4\pi}{3} r_s^3 n \approx 1$ ), что дает  $n \approx 0,11$  (это соответствует для обычного водорода давлениям около 3 Мбн). Наконец, при  $n \sim n_D$  периодическая структура пропадает. Таким образом, при  $0,11 < n \ll n_D$  имеет место металл с периодическим расположением ионизованных доноров при достаточно низких температурах. Значение температуры плавления для металлического водорода, полученное в работе [10], таково:  $T_m = 0,016 \cdot r_s^{-1}$ . Оценка величины  $T_m$ , данная в других работах, больше в два — три раза [11].

Отметим, что температура плавления молекулярного кристалла предельно низкой плотности ничтожна; поэтому, при сколько-нибудь разумных температурах мы будем иметь следующую картину при возрастании  $E_2$ : неупорядоченная система (электроны на уровне  $E_2$ ) — молекулярная жидкость — молекулярный кристалл — металл — аморфный металл. Очевидно, последние два перехода можно наблюдать просто по проводимости.

До сих пор рассматривалась идеализированная ситуация. На самом деле всегда имеется, например, некоторый разброс уровней  $E_2$ ; этот разброс должен быть достаточно мал — меньше  $Ry$ . Это — жесткое условие и обеспечить его одновременно с  $n_D \gg 1$  будет, по-видимому, труднее всего. Приведем некоторые оценки для GaSb(Se). Антимонид галлия интересен тем, что  $\Delta$  для него мало,  $\Delta \approx 80$  мэВ [1], и достаточно давления несколько килобар для инверсии спектра. Энергия связи  $\Delta - E_2 \approx 14$  мэВ для Te [3] и 50 мэВ для Se [1]. Предельные концентрации Te, при которых примесные уровни  $E_2$  еще не испытывают заметного разброса, равны  $(1 \div 2) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> [3]. Соответствующие цифры для Se не известны. Произведем оценку. Радиус связанного

состояния порядка  $\hbar [m_2 (\Delta - E_2)]^{-1/2}$ , поэтому, предельные концентрации Se должны быть в  $(50/14)^{3/2} = 6,75$  раз больше вышеприведенного значения для Te. Таким образом, можно рассчитывать, например, на  $n_D = 4$  (что при  $m_1 = 0,047 m_e$  и  $\epsilon = 15,7$  соответствует концентрации  $7,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Это значение (вместо  $n_D \gg 1$ ) можно считать удовлетворительным. Так, в шаровом слое  $1,4 \pm 0,14$  при  $n_D = 4$  содержится в среднем 28 примесей, так что есть возможность образовывать молекулы с разнообразными ориентациями, что важно для молекулярного кристалла. Температура плавления  $T_m \cong 0,5 \text{ K}$  при  $r_s = 1$  (оценка по [10]).

Что касается уровней  $E_1$ , то главным (при наличии компенсации) является взаимодействие с донорно-акцепторными диполями. Поэтому, единственное требование, которое здесь возможно, это малость компенсации: не просто  $n_A \ll n_D$ , но должно быть  $n_A \ll n$ .

В GaSb (Se) имеется еще резонанс  $E_3$ , связанный с серией более высоких долин (100); при нулевом давлении  $\Delta > E_3 > E_2$  [1]. При высоких уровнях легирования, когда формируется примесная зона  $E_2$  и уровень Ферми "приклеивается" к  $E_3$ , тоже в принципе возможно образование электронного кристалла, но теперь уже в основном в связи с парой уровней  $E_3 \div E_2$ , а потому с более высокими характерными энергиями и температурой плавления. Однако, ситуация с сильным легированием пока не ясна [1].

В заключение отметим, что рассматриваемая электрон-примесная система при низких температурах и умеренных давлениях (несколько килобар в случае GaSb) имитирует до некоторой степени поведение кристаллического водорода при высоких давлениях (несколько мегабар).

Благодарю за обсуждение С.К.Саввиных и А.В.Чаплика.

Институт физики полупроводников  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступила в редакцию  
7 марта 1979 г.

## Литература

- [1] К.Нoo, W.M.Becker. Phys. Rev., B14, 5372, 1976.
- [2] К.Нoo, W.M.Becker, R.Y.Sun. Solid State Comm., 18, 313, 1976.
- [3] R.-Y.Sun, W.M.Becker. Phys. Rev., B10, 3436, 1974.
- [4] R.A.Noack. Phys. Stat. Sol. (b), 90, 615, 1978.
- [5] D.E.Aspnes. Phys. Rev., B14, 5331, 1976.
- [6] G.D.Pitt. Solid State. Comm., 8, 1119, 1970.
- [7] M.Costato, F.Mancinelli, L.Reggiani. Solid State Comm., 9, 1335, 1971.
- [8] Физ. Энци. Словарь, изд. Советская Энциклопедия, 1, 290, 1960.
- [9] G.F.Chapline, Jr. Phys. Rev., B6, 2067, 1972.
- [10] S.G.Brush, H.L.Sahlin, E.Teller. J. Chem. Phys., 45, 2102, 1966.
- [11] H.M.Van Horn. Astrophys. J., 151, 227, 1968.