

621.315.592

ТЕЛЛУРИД РТУТИ—ПОЛУПРОВОДНИК С НУЛЕВОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ

Н. Н. Берченко, М. В. Пашковский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Бесщелевое состояние вещества	223
2. Общая характеристика теллурида ртути	226
3. Инверсная зонная модель и ее применение к теллуриду ртути	227
а) Влияние релятивистских поправок на расположение зон в полупроводниках со структурой цинковой обманки (227). б) Перекрывание валентной зоны и зоны проводимости в теллуриде ртути (233). в) Аномальная температурная зависимость энергетического зазора E_0 (234).	
4. Условия возникновения запрещенной зоны в теллуриде ртути. Переход бесщелевой полупроводник — обычный полупроводник	235
6. Особенности зоны проводимости и валентной зоны в теллуриде ртути	239
а) p -образный характер электронных состояний зоны проводимости (239). б) Непараболичность зоны проводимости и спиновые свойства электронов (241). в) Структура валентной зоны (243).	
6. Примесные состояния в теллуриде ртути	244
7. Диэлектрическая проницаемость теллурида ртути	247
8. Заключение	249
Цитированная литература	251

1. ВВЕДЕНИЕ. БЕСЩЕЛЕВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Энергетический спектр электронов идеальной кристаллической решетки твердого тела с учетом свойств симметрии периодического электрического потенциала, действующего на электроны, в одноэлектронном приближении имеет структуру квазинепрерывных полос (зон), разделенных участками с запрещенными значениями энергии¹. Динамические свойства электронов описываются законом дисперсии $E(\mathbf{k})$, где E — энергия электрона, \mathbf{k} — волновой вектор. Все состояния электронов в периодическом потенциальном поле кристалла характеризуются значениями волнового вектора, лежащими внутри или на поверхности зоны Бриллюэна, представляющей область \mathbf{k} -пространства, внутри которой энергия является квазинепрерывной функцией \mathbf{k} . Для описания основных физических свойств твердых тел обычно бывает достаточно знания $E(\mathbf{k})$ в непосредственных окрестностях максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, а также взаимного расположения экстремумов этих зон. Если валентная зона отделена от совершенно пустой зоны проводимости интервалом запрещенных энергий — запрещенной зоной, называемой еще энергетической щелью, то данное вещество будет диэлектриком.

Если зона проводимости заполнена частично, или валентная зона и зона проводимости перекрываются по энергии, то мы имеем дело с металлом. Полуметаллом условно называется металл, у которого перекрытие между зонами незначительно, так же как полупроводником называется диэлектрик, у которого запрещенная зона настолько мала (меньше $2\epsilon\phi$), что допускает заметный термический переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Принципиально новая ситуация возникает, если перекрытие зон в полуметалле вообще становится равным нулю или если в полупроводнике становится равной нулю запрещенная зона, и наступает касание валентной зоны и зоны проводимости. Вещество с такой зонной структурой, находящееся по своим свойствам на грани между полупроводниками и полуметаллами, называют бесщелевым полупроводником или металлом с точечной поверхностью Ферми. Учитывая, что в бесщелевой полупроводник может быть превращен (например, действием давления или магнитного поля) материал, являющийся при обычных условиях полупроводником или металлом, то в ряде случаев уместнее говорить просто о бесщелевом состоянии вещества².

Основные теоретические представления об условиях возникновения бесщелевого состояния и его специфических свойствах были обоснованы в работах Абрикосова и Бенеславского³⁻⁵. Ими было показано, что в ряде случаев условия симметрии кристалла допускают касание в одной точке k -пространства валентной зоны и зоны проводимости.

Для кристаллов с кубической симметрией в особой точке возможно соприкосновение нескольких ветвей энергетического спектра, причем зависимость $E(\mathbf{k})$ в окрестности этой точки может иметь чисто линейный характер, могут касаться две зоны с линейной зависимостью и одна — с квадратичной и, наконец, зоны только с квадратичной зависимостью. Это заключение было сделано в одноэлектронном приближении, поэтому дополнительно было рассмотрено влияние на подобный энергетический спектр электрон-электронного взаимодействия. При этом вполне оправданно допускалось, что диэлектрическая проницаемость ϵ_0 такого полупроводника велика и взаимодействие соответственно ослабляется и его можно рассматривать по теории возмущений, пользуясь функцией Грина невзаимодействующих частиц в качестве нулевого приближения. Было установлено, что для полупроводников, у которых имеется линейная зависимость $E(\mathbf{k})$, в спектре появляется медленно меняющийся множитель и поправки от многоэлектронных эффектов малы. В квантовой электродинамике подобное положение называется ситуацией типа «нуля заряда». Дело обстоит по-иному в случае квадратичного закона дисперсии, для которого в окрестности точки касания зон (эта особая область ограничена по энергии $E_{oc} \leq m^*e^4/2\hbar^2\epsilon_0^2$ и по импульсу $k_{oc} \leq m^*e^2/\hbar^2\epsilon_0$) взаимодействие становится сильным. По аналогии с квантовой электродинамикой подобное состояние можно назвать ситуацией типа «сильной связи». Если в области больших импульсов $k > k_{oc}$ вид одноэлектронного энергетического спектра остается неизменным, то в особой области у функции Грина для электронов если и есть полюсы, то эти полюсы комплексные и их мнимая часть порядка действительной, т. е. концепция квазичастиц здесь оказывается непригодной. Однако, используя методы, применяемые в теории фазовых переходов⁶, авторы³ определили ряд параметров такого бесщелевого полупроводника непосредственно из функций Грина, а не через спектр квазичастиц. При этом функции Грина и другие величины искались в виде автоматических функций своих аргументов со степенными асимптотиками. Связь между различными показателями степеней устанавливалась из требований самосогласованности теории. В итоге неизвест-

ными остаются только два показателя, однако из физических величин, зависящих от этих индексов, можно составить такие комбинации, что эти индексы исчезнут и в соотношения будут входить только мировые константы.

Позднее, используя новые методы теории фазовых переходов ^{7,8}, Абрикосов ⁵ детально исследовал окрестности точки касания зон. Было показано, что в этой области должны выравниваться эффективные массы электронов и дырок и наступать «изотропизация» валентной зоны и зоны проводимости. Кроме того, особую область ($E < E_{oc}$ и $k < k_{oc}$) можно разделить на область $E_1 < E < E_{oc}$, $k_1 < k < k_{oc}$ ($E_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-4} E_{oc}$; $k_1 \approx 1,6 \cdot 10^{-2} k_{oc}$), в которой межэлектронное взаимодействие существенно, но одночастичный спектр еще сохраняется, и область истинно сильной связи $E < E_1$ и $k < k_1$, в которой одноэлектронный спектр сильно затухает. Для обеих областей были вычислены индексы, определяющие показатели степенных законов, по которым изменяются физические величины.

Авторами работы ³ были получены частотные, температурные и др. зависимости таких характеристик бесщелевого полупроводника, как диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, электронная теплоемкость, проводимость и коэффициент Холла. Сравнение этих зависимостей с поведением аналогичных физических величин полупроводников, металлов и сверхпроводников показывает, что бесщелевой полупроводник представляет совершенно новое состояние вещества, отличное по своим свойствам от известных.

В настоящее время известно несколько веществ, в которых состояние с нулевой запрещенной зоной является устойчивым состоянием, связанным с симметрией кристалла (symmetry-induced zero-gap semiconductors) *). Это материалы, кристаллизующиеся в структуре алмаза или цинковой обманки — серное олово α -Sn и халькогениды ртути — HgTe, HgSe и β -HgS. Касание зон происходит у них в точке зоны Бриллюэна с наиболее высокой симметрией и сохраняется при всех воздействиях, не нарушающих эту симметрию. Следует, однако, сразу же отметить, что пока еще не удается наблюдать в чистом виде специфику бесщелевого состояния, предсказанную в работах ²⁻⁵. Это объясняется тем, что для того, чтобы свойства вещества определялись главным образом многоэлектронными эффектами в области вблизи точки касания зон, необходимы низкие температуры и исключительная чистота и совершенство исследуемого материала. Первое условие для современной криогеники вполне выполнимо. Что же касается второго условия, то, например, при исследовании HgTe, для которого рубеж концентрации примесей 10^{15} см^{-3} уже перейден, ученые вплотную подошли к области $E_{oc} \approx 10^{-3} \text{ эв} \approx E_F$ при $n_d \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Однако область $E < E_1 \approx 10^{-4} E_{oc}$ для известных в настоящее время веществ вряд ли будет когда-либо экспериментально достижимой. Все же при исследовании HgTe удалось обнаружить целый ряд явлений, связанных с нулевой запрещенной зоной, а такие свойства HgTe, как аномально высокая подвижность электронов, структура валентной зоны, поведение примесных уровней и частотная зависимость диэлектрической проницаемости вообще невозможно правильно объяснить без учета электрон-электронного взаимодействия.

В настоящем обзоре рассмотрены специфические свойства теллурида ртути, являющегося на сегодняшний день наиболее детально изученным представителем бесщелевых полупроводников.

*) Кроме того, переход в бесщелевое состояние под действием внешних параметров (изменение состава, гидростатического давления и т. п.) экспериментально наблюдался в сплаве полуметаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^{2,9} и сплаве полупроводников $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ^{10, 11}.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕЛЛУРИДА РТУТИ *)

Теллурид ртути является бинарным соединением, образующимся при взаимодействии эквивалентных пропорций элемента II группы таблицы Менделеева — ртути и элемента VI группы — теллура. Подобно ряду других соединений групп $АПВ^{VI}$ и $А^{III}В^{VI}$ теллурид ртути обладает структурой цинковой обманки (сфалерита). Решетка цинковой обманки состоит из двух взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно другой по диагонали куба на $\frac{1}{4}$ ее длины. От алмаза эта структура отличается тем, что атомы в подрешетках различны, в частности, в $HgTe$ одна подрешетка содержит атомы ртути, а вторая — атомы теллура. Ртуть имеет два валентных электрона (подоболочка $6s$), а теллур — шесть валентных электронов (подоболочка $5s$ и частично заполненная подоболочка $5p$), и сумма валентных электронов двух ближайших атомов всегда равна восьми. Таким образом, как и в алмазе, у каждого атома будет по четыре валентных электрона для образования четырех валентных связей, направленных вдоль осей правильного тетраэдра. Для образования четырех валентных связей нужны четыре неспаренных электрона. Вследствие принципа Паули один из двух s -электронов должен для этого перейти на p -орбиту. Таким образом, возникает четырехвалентное sp^3 -состояние: один валентный электрон находится в s -состоянии и три — в p -состоянии. Кроме того, необходимо учитывать, что в результате различия в зарядах атомных остатков Hg^{2+} и Te^{6+} химическая связь в $HgTe$ имеет смешанный ионно-ковалентный характер. Другим важным свойством структуры цинковой обманки, связанным с наличием двух различных атомов, является отсутствие центра инверсии.

Одной из особенностей теллурида ртути является то, что в нем легко возникают значительные отклонения от стехиометрии состава. Поэтому свойства $HgTe$ во многом определяются наличием точечных дефектов, которые с точки зрения электрических свойств эквивалентны атомам посторонних примесей. Теллурид ртути можно получать как электронного, так и дырочного типа проводимости. Обычно концентрация доноров и акцепторов в образцах $HgTe$ регулируется отклонениями от стехиометрии путем термической обработки кристаллов при определенных температуре и давлении паров ртути.

Достижения в понимании зонной структуры и основных свойств теллурида ртути во многом связаны с успехами в технологии получения этого материала. К настоящему времени выращены монокристаллы, обладающие при $4,2^\circ K$ концентрацией электронов $n \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_n \approx 1 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ ^{13,14}.

Первые измерения электрических свойств $HgTe$, проведенные советскими учеными еще в пятидесятых годах ¹⁵, показали, что термическая ширина запрещенной зоны в этом соединении необычайно мала. В последнее десятилетие во многих лабораториях мира был накоплен большой экспериментальный материал по теллуриду ртути и сплавам на его основе, однако предлагавшиеся зонные модели не могли объяснить или согласовать ряд наиболее важных свойств этого вещества. Так, гальваномагнитными измерениями было установлено, что термическая ширина запрещенной зоны в $HgTe$ по величине не превышает нескольких миллиэлектрон-вольт. Так как эффективная масса электронов приблизительно пропорциональна энергетической щели, то такой малой запрещенной зоне должна соответствовать очень малая эффективная масса. Однако в $HgTe$ она оказалась приблизительно равной массе электронов антимонида индия,

*) Сводка основных параметров $HgTe$ приведена в работе ¹².

ширина запрещенной зоны которого равна $\sim 0,23$ эв. Оставалось необъяснимым и то, что в сплаве теллурида ртути и теллурида кадмия, при малом содержании кадмия, подвижность электронов была больше, чем в HgTe , хотя меньшее совершенство кристаллов неупорядоченного твердого раствора должно было вызвать уменьшение подвижности по сравнению с чистым бинарным соединением. Эти противоречия были полностью устранены моделью инверсной зонной структуры, предложенной Гровсом и Полом¹⁵ для объяснения свойств серого олова.

3. ИНВЕРСНАЯ ЗОННАЯ МОДЕЛЬ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ТЕЛЛУРИДУ РТУТИ

Применение модели Гровса и Пола для описания зон в халькогенидах ртути позволило сделать качественный скачок в дальнейших исследованиях свойств HgTe и сплавов на его основе. Модель основана на сопоставлении энергетических разностей в центре зоны Бриллюэна Γ в изоэлектронных рядах полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. В этих полупроводниках в центре зоны Бриллюэна находятся край зоны проводимости Γ_6 . Расстояние между ними и определяет ширину запрещенной зоны. Эмпирически было установлено, что по мере увеличения среднего атомного номера соединения \bar{Z} ширина запрещенной зоны его более или менее монотонно уменьшается (рис. 1). Гровс и Пол¹⁶ предположили, что для полупроводников, состоящих из элементов, находящихся в нижних рядах таблицы Менделеева, возможно не только сближение состояний Γ_6 и Γ_8 , но и их инверсия, т. е. $E_0 = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ становится отрицательным. Однако простой эмпирический закон $E_0 = f(\bar{Z})$ не может объяснить, почему в $\beta\text{-HgS}$ и HgSe с $\bar{Z} = 48$ и 57 $E_0 \approx -0,2$ эв соответственно, а в CdTe с $\bar{Z} = 50$ $E_0 = +1,6$ эв. В связи с этим мы рассмотрим подробнее роль релятивистских эффектов в образовании инверсной зонной структуры и ее особенности в HgTe .

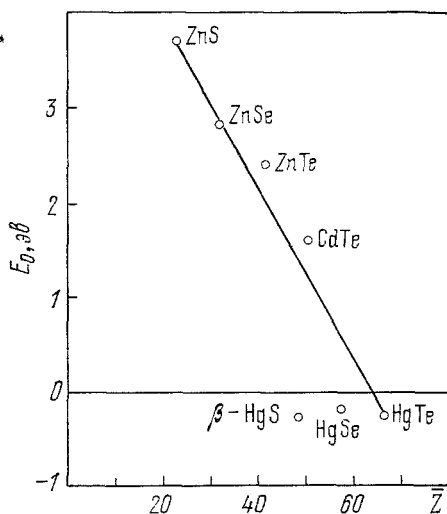


Рис. 1. Зависимость ширины энергетического зазора E_0 от среднего атомного номера \bar{Z} для соединений группы $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ со структурой цинковой обманки.

а) Влияние релятивистских поправок на расположение зон в полупроводниках со структурой цинковой обманки

При расчете зонной структуры в случае полупроводников, образованных атомами тяжелых элементов таблицы Менделеева, для которых заряд ядра Ze велик, необходимо учитывать релятивистские эффекты^{17,18}. Для их описания можно исходить из релятивистского уравнения Дирака, аппроксимируя его нерелятивистским уравнением Паули. В этом случае релятивистскую поправку к общему гамильтониану можно записать

в таком виде:

$$\mathcal{H}_{\text{рел}} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{\text{ув. м}} + \mathcal{H}_{\text{с.-о.}};$$

здесь \mathcal{H}_D — поправка Дарвина, называемая иногда оператором контактного взаимодействия. Она определяет дополнительную энергию взаимодействия электрона в s -состояниях с ядром; $\mathcal{H}_{\text{ув. м}}$ — поправка к оператору кинетической энергии, возникающая из-за изменения массы частицы при изменении ее скорости, и, наконец, $\mathcal{H}_{\text{с.-о.}}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие, добавляя новый член к гамильтониану, приводит к смещению энергетических уровней, и, что особенно важно, в случае вырождения вызывает их расщепление, так как теперь состояния классифицируются не по орбитальному моменту l , а по полному моменту j , s -состояния (орбитальное квантовое число $l = 0$) остаются неизменными, а p -состояния ($l = 1$) расщепляются на состояния, в которых спин параллелен ($j = 3/2$) и антипараллелен ($j = 1/2$) орбитальному моменту. Поправка Дарвина и поправка, связанная с зависимостью массы от скорости, имеют ту же симметрию, что и потенциал. Поэтому эти поправки не могут вызвать расщепления вырожденных уровней, а приводят лишь к их смещению, причем они значительно больше для валентных s -электронов, находящихся ближе к ядру, чем для валентных p -электронов. Для p -электронов поправка Дарвина вообще равна нулю.

В кристаллах релятивистские эффекты учитываются аналогично тому, как это делается для свободных атомов, только центральное поле атома заменяется периодическим полем кристалла. При этом следует заметить, что в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ состояние зоны проводимости с симметрией типа Γ_6 образуется из атомных функций s -электронов металла, а состояние валентной зоны Γ_8 из атомных функций p -электронов халькогена. Это хорошо иллюстрируется табл. I, из которой видно, что, напри-

Таблица I

Релятивистские поправки (в эв) для s -образной зоны проводимости и p -образной валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна для соединений $A^{IV}B^{VI}$ со структурой цинковой обманки ¹⁷ (Δ и $E_{\text{ув. м}}^p$ — спин-орбитальное расщепление и смещение, связанное с увеличением массы для p -состояний; $E^s = E_{\text{ув. м}}^s + E_D$; $E_{\text{ув. м}}^s$ и E_D — смещения, связанные с увеличением массы и членом Дарвина для s -состояний)

Соединение	Z	Δ	E^s	$E_{\text{ув. м}}^p$	$\Delta_{\text{эксп}}$
ZnS	23	0,11	—0,42	—0,07	0,072 ¹⁹
ZnSe	32	0,50	—0,63	—0,36	0,43 ¹⁹
ZnTe	41	1,06	—0,94	—0,82	0,91 ¹⁹
CdTe	50	1,09	—1,54	—0,86	0,92 ²⁰
HgS	48	0,24	—3,91	—0,26	
HgSe	57	0,63	—4,12	—0,48	0,45 ²¹
HgTe	66	1,19	—4,43	—0,86	1,08 ²²

мер, у всех теллуридов поправки к состоянию Γ_8 (Δ и $E_{\text{ув. м}}^p$) почти неизменны, в то время как поправки к Γ_8 (E^s) резко возрастают при переходе к Cd и Hg благодаря увеличению Ze атома металла.

На рис. 2 показана схема образования зон в точке Γ для теллурида кадмия (а) и теллурида ртути (б). Сравнение зонных структур именно этих веществ оправдано тем, что постоянные решетки у них отличаются меньше

чем на 0,5%, и изменение запрещенной зоны, связанное с уменьшением межатомного расстояния при переходе от CdTe к HgTe не должно превышать 0,09 эв²³, что позволяет выделить в наиболее чистом виде роль релятивистских поправок.

Без учета релятивистских эффектов состояние с симметрией типа Γ_6 и состояние с симметрией Γ_8 , как в CdTe, так и в HgTe, разделены приблизительно одинаковым энергетическим зазором $E_{исх}$. Без учета спина

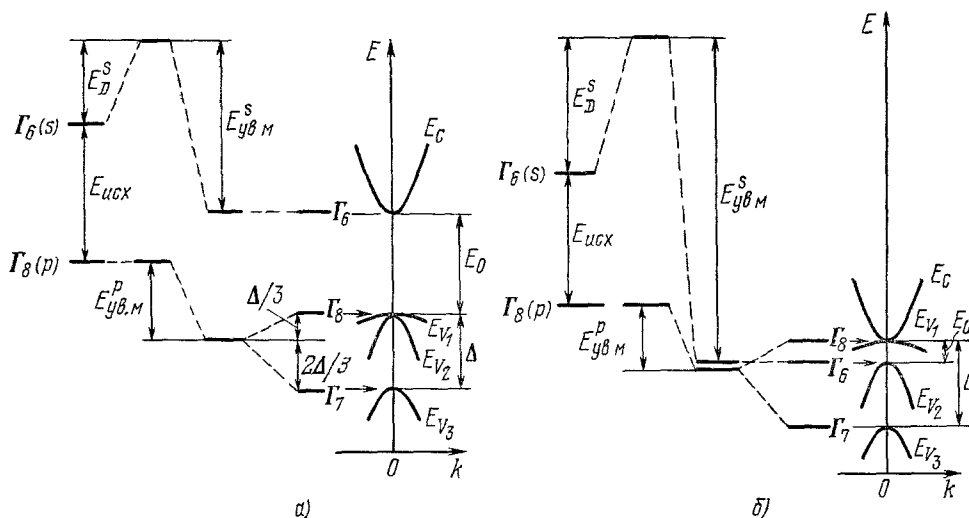


Рис. 2. Образование зон в точке Γ для CdTe (а) и HgTe (б)

состояние Γ_6 невырождено, а Γ_8 , образованное p -функциями, вырождено трехкратно. В CdTe поправки E_D и $E_{ув.м}$ приводят к смещению Γ_6 и Γ_8 , однако их расположение друг относительно друга изменяется мало. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение, расщепляя Γ_8 на два уровня: двухкратно вырожденное состояние Γ_8 , образующее валентные зоны тяжелых и легких дырок E_{V1} и E_{V2} , и состояние Γ_7 , образующее отщепленную валентную зону E_{V3} . Состояние Γ_6 образует зону проводимости E_C . Расстояние между Γ_8 и Γ_6 , обозначаемое $E_0 = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$, является запрещенной зоной (см. рис. 2, а).

Форма зоны проводимости E_C и зоны легких дырок E_{V2} определяется в основном взаимодействием между этими зонами. Его интенсивность, которая пропорциональна $P^2/|E_0|$ (P — матричный элемент оператора импульса, характеризующий «взаимодействие» между состояниями Γ_6 и Γ_8), обуславливает кривизну этих зон и соответственно, эффективные массы носителей в них²⁴. Валентная зона дырок E_{V1} не взаимодействует с зоной проводимости, и только учет влияния более удаленных зон приводит к тому, что эффективные массы тяжелых дырок отличаются от массы свободного электрона.

В HgTe E_D и $E_{ув.м}$ значительно больше, чем в CdTe, в результате чего состояние Γ_6 оказывается расположенным по энергии значительно ниже (см. рис. 2, б). Спин-орбитальное взаимодействие, расщепляющее валентные зоны, приводит к тому, что состояние Γ_6 оказывается ниже состояния Γ_8 . Дно зоны проводимости Γ_6 должно было бы находиться ниже вершины валентной зоны Γ_8 и при $k \neq 0$ зона проводимости пересекалась бы с двумя валентными зонами. Но такое размещение зон невозможно: состояния с одинаковым импульсом и с разной симметрией не могут

пересекаться. Это и приводит к возникновению инверсной зонной структуры: кривизна указанных зон изменяет знак, когда меняется знак энергетической разности $E_0 = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ между ними, и теперь состояние Γ_6 образует зону легких дырок E_{V_2} , а взаимодействующее с ним состояние $\Gamma_8 = E_C$ образует зону проводимости E_C . Так как зона тяжелых дырок E_{V_2} не взаимодействует с Γ_6 , то ее кривизна при инверсии E_{V_2} и E_C не изменяется. Состояние Γ_8 по-прежнему вырожденное, но теперь в нем смыкаются зона тяжелых дырок и зона проводимости, т. е. образуется полупроводник с нулевой запрещенной зоной. Величина E_0 , называемая иногда в полупроводниках с инверсной зонной структурой отрицательной запрещенной зоной, не является шириной запрещенной зоны в общепринятом для физики твердого тела смысле: она лишь определяет взаимодействие между зоной проводимости и зоной легких дырок.

Первое экспериментальное доказательство²⁵ инверсной зонной структуры теллурида ртути было получено в опытах с гидростатическим давлением, основанных на том, что для всех полупроводников со структурой алмаза или цинковой обманки при возрастании давления Γ_6 движется вверх по энергии быстрее, чем Γ_8 . В обычных полупроводниках, например, в CdTe и InSb, это приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Измерения термо-э. д. с., проведенные на сильнолегированных образцах HgTe *n*-типа, показали, что она уменьшается с ростом давления, при этом коэффициент Холла, а следовательно, и концентрация электронов, не зависят от давления. В случае сильно вырожденного электронного газа $\alpha \sim 1/E_F$, если $n = \text{const}$, а возрастание энергии Ферми может быть вызвано только убыванием эффективной массы электронов m^* . Так как матричный элемент взаимодействия между Γ_6 и Γ_8 приблизительно одинаков для всех материалов со структурой цинковой обманки, т. е. слабо зависит от постоянной решетки, то в первом приближении можно считать, что величина P с давлением не меняется. Так как $m^* \sim E_0/P^2$, то уменьшение эффективной массы может произойти лишь тогда, когда уменьшается E_0 , а падение величины E_0 под действием давления возможно лишь в том случае, если Γ_8 лежит выше Γ_6 .

В дальнейшем измерения ряда независимых электрофизических параметров и, прежде всего, магнитооптические эксперименты дали надежные доказательства инверсной зонной структуры HgTe^{26,27}.

Имеется и ряд теоретических расчетов зонной структуры HgTe и других полупроводников этой группы в рамках одноэлектронной модели. При этом для получения правильной картины зонного спектра методы расчета были модифицированы таким образом, чтобы учесть релятивистские эффекты. Необходимость этого особенно очевидна при рассмотрении методов, близких к расчету из первых принципов, в частности, метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ). Так, самосогласованные ОПВ-расчеты Хермана и др.²⁸, в которых кристаллический потенциал строился в виде пространственной суперпозиции нерелятивистских потенциалов атомов и молекул²⁹, для α -Sn и халькогенидов ртути не могли дать даже правильного знака энергетической разности E_0 . В ОПВ-методе релятивистские эффекты можно учитывать в качестве поправки первого порядка теории возмущений³⁰, однако более корректным является методика Совена³¹, исходившего при расчете зонной структуры таллия ($Z = 81$) непосредственно из уравнения Дирака. Базирующиеся на подобном подходе релятивистские ОПВ-расчеты спектра α -Sn³² и халькогенидов ртути³³ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, например, без каких-либо эмпирических поправок Поллак и сотрудники³², используя релятивистские самосогласованные атомные потенциалы Либермана³⁴ и обменный потенциал в приближении Кона —

Шема ³⁵, получили для α -Sn $E_0 = -0,416$ эв (экспериментальные значения $E_0 = -0,413$ эв ³⁶).

Что касается эмпирических и полуэмпирических методов, то здесь в качестве опорных данных для расчета используются наиболее надежно установленные из эксперимента параметры и поэтому инверсное расположение уровней Γ_6 и Γ_8 оказывается заранее искомой величиной. При этом свобода выбора подгоночных параметров зачастую такова, что можно добиться хорошего согласия расчетов с экспериментом и без учета релятивистских эффектов, хотя сама математическая процедура, с которой это достигается, может и не иметь физического смысла. Так, в предложенном Германом ^{33,37} методе эмпирически скорректированных ОПВ, рассчитанная из первых принципов нерелятивистская структура зон HgTe и HgSe корректируется в соответствии с экспериментальными данными по межзонным оптическим переходам. Подгоночными параметрами служат поправка к симметричной компоненте коэффициента Фурье кристаллического потенциала ΔV_{111} и поправка к энергиям основных состояний катионов $\Delta E_{\text{ост}}^{\text{кат}}$ и анионов $\Delta E_{\text{ост}}^{\text{ан}}$. Первая поправка смещает потенциал в промежутках между узлами решетки, а вторая и третья смещают остовые потенциалы соответствующих ионов. Рассчитанный таким образом энергетический спектр α -Sn и HgTe, HgSe хорошо согласуется с экспериментом, так как сдвиг энергетических уровней, обусловленный поправками, «симулирует» учет релятивистских эффектов, одновременно компенсируя такие упрощения ОПВ-метода, как приближенный вид обменного потенциала и пренебрежение многоэлектронными эффектами.

В методе функции Грина, релятивистский вариант которого был использован Овергофом ³⁷ для расчета зон в HgSe и HgTe, подгоночным параметром обычно служит потенциал между атомными сферами V_0 , изменяя который добиваются совпадения $E_0^{\text{теор}}$ с $E_0^{\text{эксп}}$. Однако автору ³⁸, чтобы получить необходимую величину щели и избежать при этом положительного значения V_0 , пришлось сместить атомные s -уровни HgTe, т. е. постоянный потенциал V_0 выбирался различным для s -зон и для p - и d -зон.

Еще более зависит от экспериментальных данных метод эмпирического псевдопотенциала (ЭПП). В его релятивистской модификации, примененной Блумом, Бергстрессером ³⁹ и Чади и др. ⁴⁰ к теллуриду ртути форм-факторы псевдопотенциала VS^A подбираются из условий наилучшего согласия с экспериментальными значениями запрещенной зоны в нескольких точках зоны Бриллюэна, из которых исключены спин-орбитальные расщепления. Затем спин-орбитальные форм-факторы подгоняются так, чтобы получить согласие со спин-орбитальными расщеплениями в точках Γ и L . Следует отметить, что полученными таким образом форм-факторы хорошо согласуются с форм-факторами модельного псевдопотенциала ⁴¹, где они выбираются по данным ионной спектроскопии. Сам метод модельного псевдопотенциала с учетом экранирования потенциала ионов в форме, предложенной Пенном, так же использовался для расчета спектра HgTe ⁴².

Все указанные выше методы расчета позволяют получить общую картину зонного спектра HgTe вдоль основных осей симметрии с той же точностью, что и в других полупроводниках $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Вообще, как видно из рис. 3, общая схема зонной структуры бесцелевого полупроводника, за исключением окрестности точки Γ , в основных чертах совпадает с зонным спектром обычного полупроводника. Сама окрестность точки касания, как уже упоминалось выше и как это будет показано конкретно для HgTe в разделе в) гл. 5, не может быть описана одноэлектронным приближением.

Интересно, что инверсию состояний Γ_6 и Γ_8 в халькогенидах ртути можно доказать и не пренебрегая к расчетам зонной структуры, а основы-

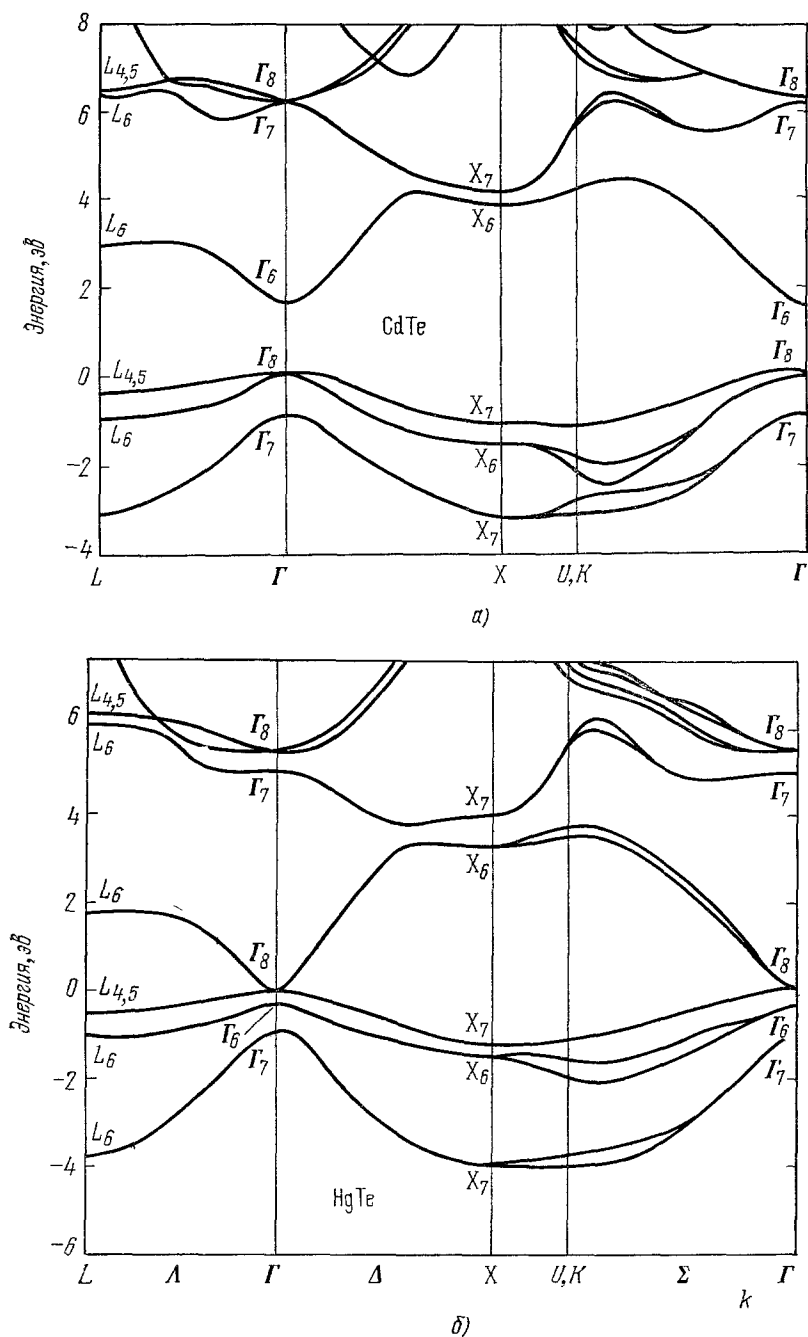


Рис. 3. Зонная структура CdTe (а) и HgTe (б), рассчитанная методом эмпирического псевдопотенциала ⁴⁰.

ваясь на спектроскопических параметрах, описывающих ковалентные и ионные доли в тетраэдрических связях этих соединений ⁴³. Более под-

робно это было сделано для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Уэмплем⁴⁴, показавшим, что по мере замещения свинца оловом в этом соединении происходит перестановка ролей аниона и катиона, и ионность равняется нулю в точке перехода, где происходит инверсия состояний L_6^+ и L_6^- .

б) Перекрывание валентной зоны и зоны проводимости в теллуриде ртути

Отсутствие центра инверсии в структуре цинковой обманки приводит к появлению в зависимости $E(k)$ линейных членов. Из теории возмущений следует, что для состояний Γ_6 и Γ_7 поправки за счет линейных по k членов пренебрежимо малы. Для состояния Γ_8 они значительнее и их присутствие приводит к расщеплению максимумов зон и их смещению из точки $k = 0$. Благодаря большей эффективной массе наибольшее смещение наблюдается для зоны тяжелых дырок E_{V1} . В InSb из измерений магнитоотражения было установлено, что максимумы зоны тяжелых дырок смещаются, и в направлении $[111]$ их энергия, отсчитанная от энергии в точке $k=0$, составляет около 0,1 мэв, т. е. запрещенная зона как бы уменьшается на эту величину. Принципиально иная ситуация возникает в случае инверсной зонной структуры, где зона тяжелых дырок и зона проводимости вырождены в точке $k = 0$. В HgTe смещение максимумов зоны тяжелых дырок приводит к появлению некоторого перекрытия ΔE между E_{V1} и E_C (рис. 4). Величина его максимальна вдоль осей типа $[111]$ и равна нулю в направлении $\langle 100 \rangle$. Прямими методами в халькогенидах ртути пока что не удалось определить величину ΔE . Теоретические оценки^{38, 42} дают для HgTe значение $\Delta E \approx 0,3 - 0,1$ мэв. В работе⁴⁶ был проведен анализ температурной зависимости коэффициента Холла образца HgTe, сохранявшего собственную проводимость вплоть до самых низких температур (при $T = 0,1$ °К $n = p = 5,7 \cdot 10^{14}$ см⁻³). Оцененная таким образом максимально возможная величина перекрытия оказалась равной 1,0 мэв. Такое же значение ΔE для этого образца было получено и из исследований эффекта Шубникова — де Гааза¹⁴. Однако для образца с $n = 2,1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ аналогичная методика дала величину перекрытия $\Delta E \approx 1,5$ мэв⁴⁷, т. е. проявляется тенденция к зависимости глубины перекрытия от концентрации электронов. Предположение о влиянии концентрации примесных электронов на энергетический спектр HgTe, высказывавшееся в несколько ином виде также в работах^{48, 49}, представляется особенно интересным, так как оно позволяет объяснить аномально большие величины перекрытия зон в других халькогенидах ртути — HgSe и β -HgS. Как известно, эти вещества пока что удавалось получить только n -типа с концентрацией электронов для HgSe не менее 10^{17} см⁻³, а для β -HgS не менее 10^{18} см⁻³. Рассчитанная при таких концентрациях величина перекрытия достигала нескольких десятков миллиэлектронвольт^{50, 51}, что невозможно связать с одним только отсутствием центра

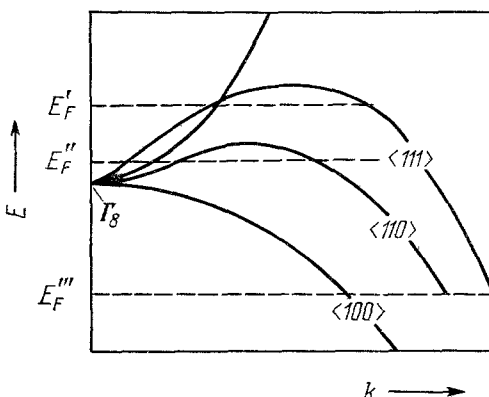


Рис. 4. Зависимость $E(k)$ для валентной зоны HgTe в различных направлениях⁴⁵.

инверсии. Некоторые авторы⁵² выдвигали предположение о присутствии в HgSe и β -HgS боковой валентной зоны (например, в окрестностях точки L зоны Бриллюэна), дающей дополнительное перекрытие с зоной проводимости. Однако такое расположение зон резко контрастирует со структурой всех остальных соединений со структурой цинковой обманки и не подтверждается теоретическими расчетами. Разумнее предположить, что большие значения перекрытия связаны скорее с искажением зонной структуры электрически активными дефектами решетки, которые всегда присутствуют в этих соединениях. Действительно, β -HgS вообще неустойчив при обычных условиях (при комнатной температуре его удается стабилизировать лишь введением в решетку большого количества примесей), а HgSe имеет эффективный заряд Сигети $e_s^* = 0,76$ ⁵³, что близко к максимуму ионности (0,785), выше которого, в соответствии с теорией Филлипса — Ван Вехтена, решетка со структурой цинковой обманки теряет устойчивость. Такое предположение подтверждается и тем, что если при минимальной концентрации доноров $n_d = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ Кревс и др.⁵⁴ получили для HgSe величину перекрытия $\Delta E = 18 \text{ мэв}$, то Лехонский и др.⁵³, имевшие более чистые образцы ($n_d \approx 3,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), используя аналогичный метод расчета, получили $\Delta E = 5,0 \text{ мэв}$, что уже близко к величине перекрытия в HgTe.

Формально, из-за наличия перекрытия, халькогениды ртути следовало бы относить к полуметаллам. Однако его пренебрежимо малая величина приводит к тому, что теллурид ртути обладает всеми свойствами, присущими полупроводникам с нулевой запрещенной зоной. Это дает полное право отнести HgTe к бесщелевым полупроводникам⁵⁵.

Каковы наиболее очевидные последствия нулевой запрещенной зоны в HgTe? Прежде всего это то, что температурная зависимость собственной концентрации носителей имеет не активационный ($n_i \sim \exp(-E_0/kT)$), а степенной ($n_i \sim T^{3/2}$) характер. Кроме того, в идеально чистом кристалле при $T = 0$ сколь угодно малое электрическое поле должно вызвать переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. вольтамперная характеристика вообще не должна иметь омического участка⁵⁷. Экспериментально резкое увеличение концентрации с ростом напряженности электрического поля наблюдалось Ивановым-Омским с сотрудниками⁵⁸. Ими было, в частности, установлено, что для чистых кристаллов HgTe разогрев электрическим полем в определенной степени эквивалентен тепловому. Так, в электрическом поле напряженностью 12 в/см концентрация электронов в образце при $4,2^\circ \text{ К}$ такая же, как и при температуре 20° К и электрическом поле, близком к нулю.

в) Аномальная температурная зависимость энергетического зазора E_0

Необычный вид температурной зависимости энергетического зазора E_0 в халькогенидах ртути, по-видимому, является еще одним следствием инверсной зонной структуры.

В обычных полупроводниках, где E_0 является запрещенной зоной, его изменение с температурой вызвано двумя причинами¹: тепловым расширением кристалла, т. е. изменением постоянной решетки $(\partial E_0/\partial T)_T$, и взаимодействием носителей заряда с колебаниями решетки $(\partial E_0/\partial T)_\Phi$. Во всех полупроводниках со структурой цинковой обманки оба эти коэффициента отрицательны и суммарное $\partial E_0/\partial T < 0$, причем изменение E_0 , обусловленное электрон-фононным взаимодействием тем больше, чем выше температура. Поэтому в области температур, много меньших дебаев-

ской, вклад $(\partial E_0/\partial T)_f$ пренебрежимо мал и E_0 быстрее изменяется в области высоких температур. Хорошей иллюстрацией подобной зависимости может служить $E_0(T)$, наблюдаемая в теллуриде кадмия (рис. 5, кривая I).

Совершенно иная картина наблюдается в халькогенидах ртути, в частности, в HgTe (рис. 5, кривая II). Из рисунка видно, что, во-первых, $\partial E_0/\partial T > 0$, во-вторых, E_0 изменяется с температурой линейно вплоть до самых низких температур. Если учесть, что постоянная решетки в HgTe уменьшается с температурой ⁶³ так же, как и в других соединениях AIII⁺BV и AII⁺BVI, то остается предположить или наличие третьего, положительного члена, связанного, как и сам знак E_0 , с релятивистскими эффектами ^{23,59} или что для инверсной зонной структуры $(\partial E_0/\partial T)$ меняет знак ²⁶. Однако с учетом того, что электрон-фононное взаимодействие почти не изменяет кривизну зон ⁶⁴ и, соответственно, m^* , то последнее предположение противоречит температурной зависимости $m^*(T)$: экспериментально установлено ⁶⁵, что в HgTe эффективная масса электронов уменьшается с ростом температуры.

Неудачными пока что оказались и попытки ^{66, 59} объяснить $E_0(T)$ на основе теории Брукса-Ю, хотя эта теория была успешно применена к теллуриду свинца ⁶⁷, где, как и в HgTe, $\partial E_0/\partial T > 0$.

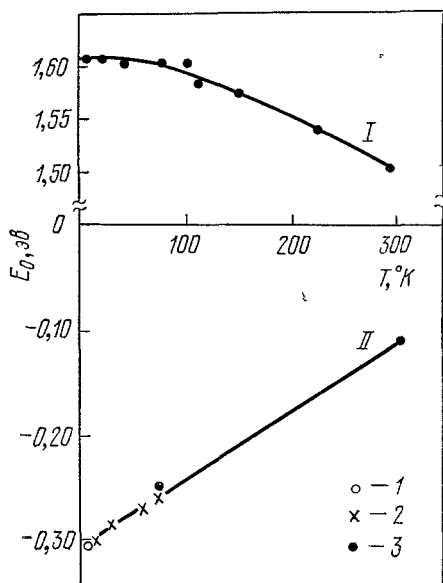


Рис. 5. Температурная зависимость E_0 для теллурида кадмия (I) и теллурида ртути (II).

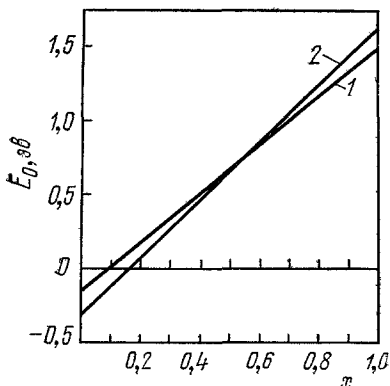
Значения E_0 для CdTe взяты из ⁵⁹; 1 — данные ⁶⁰, 2 — ⁶¹, 3 — ⁶².

4. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В ТЕЛЛУРИДЕ РТУТИ. ПЕРЕХОД БЕСЩЕЛЕВОЙ ПОЛУПРОВОДНИК — ОБЫЧНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК (БП-ОП)

Существует несколько типов внешних воздействий, приводящих к перестройке структуры зон теллурида ртути, при которых, в частности, возникает энергетическая щель. Без нарушения симметрии кристалла это можно осуществить путем уменьшения релятивистских эффектов, например, замещением части атомов ртути атомами более легкого элемента. Это наблюдается в сплаве $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (x — молярный процент кадмия), который во всей области составов образует неупорядоченный изоэлектронный твердый раствор замещения. Установлено ⁶⁸, что для такого типа сплавов эффекты, связанные с разупорядочением, в частности, размытие краев зон и хвосты и плотностей состояний в запрещенной зоне, пренебрежимо малы и для описания свойств этих материалов можно пользоваться обычными моделями зонной структуры. Как показал Овергоф ³⁸, основным результатом добавления CdTe является смещение уровня Γ_6 , образованного s -электронами металла, в область больших энергий. При этом происходит плавная перестройка от энергетического спектра HgTe (рис. 2, б) к энергетическому спектру CdTe (рис. 2, а). Измерения максимума фоточувствительности ⁶⁹, края оптического поглощения ⁷⁰ и эффекта Холла

при гидростатическом давлении ⁷¹ показали, что ширина E_0 меняется с составом почти линейно, переходя при определенных, зависящих от температуры составов, через нуль (рис. 6). Эмпирические формулы для $E_0 = f(x)$, полученные различными методами ⁶⁹⁻⁷¹, незначительно отличаются друг от друга. Хорошее согласие с экспериментальными зависимостями дали расчеты зонной структуры $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, проведенные методами модельного ⁴² и эмпирического ⁷³ псевдопотенциала, а также $k \cdot p$ -методом ⁷⁴. Небольшие отклонения от линейной зависимости $E_0(x)$, составляющие 0,1 эВ при $x = 0,5$ ⁷⁰, были объяснены ²² при помощи двухзонного диэлектрического метода Ван Вехтена ⁶⁸.

Рис. 6. Зависимость E_0 от состава для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при температурах 295°K (1) и 4,2°K (2).



полупроводник (точка касания — переход БП-ОП). Например, меняя при 4,2°K содержание кадмия в сплаве от 0 до 0,155, можно получить набор

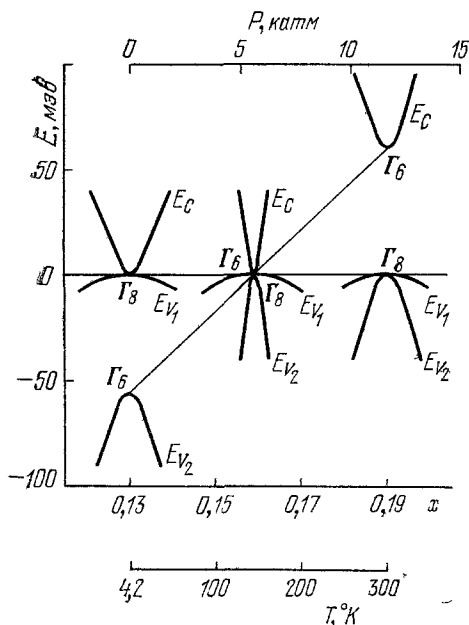


Рис. 7. Переход БП-ОП в $\text{Cd}_{0.13}\text{Hg}_{0.87}\text{Te}$ под действием гидростатического давления, температуры или изменения состава.

Все зонные параметры для расчета взяты из работы ⁷¹.

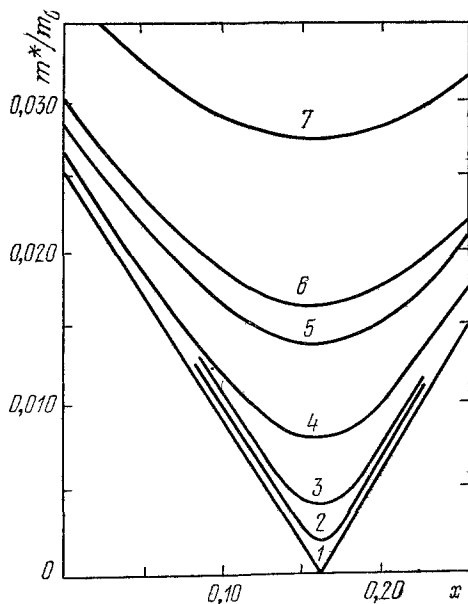


Рис. 8. Зависимость эффективной массы электронов в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для различных концентраций электронов при 4,2°K ⁷⁶.

1 — эффективная масса на две зоны проводимости, 2— $1 \cdot 10^{14}$, 3— $1 \cdot 10^{15}$, 4— $1 \cdot 10^{16}$, 5— $6 \cdot 10^{16}$, 6— $1 \cdot 10^{17}$, 7— $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

бесщелевых полупроводников с различным значением E_0 , а изменяя x от 0,165 до 1,0 — полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0

до 1,6 эв. Так как E_0 вне зависимости от знака определяет форму зон проводимости и легких дырок, то в точке перехода эффективная масса электронов на две зоны m_0^* стремится к нулю (рис. 8).

Наряду со сплавом $\text{HgTe} - \text{CdTe}$ существует большое количество других твердых растворов на основе халькогенидов ртути, в которых также имеется подобный переход (табл. II). Из таблицы видно, что халькогениды ртути образуют твердые растворы не только с халькогенидами элементов II группы, но и с MnTe и дефектными соединениями $\text{Al}_{1/2}^{\text{III}} \text{V}_{3/2}^{\text{VI}}$.

Таблица II

Сплавы на основе халькогенидов ртути, в которых обнаружен переход бесщелевой полупроводник — обычный полупроводник

Вещество	Температура T , °К	Состав, x	Литература
$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	292	$0,08 \pm 0,01$	62
	77	$0,142 \pm 0,002$	62
$\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	300	0,07	78, 79
$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$	295	0,1	80
$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$	295	0,05	81
$\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$	295	0,04	81
$\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	77	0,13	82
$(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$	77	$0,06 \pm 0,02$	83
$(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x - (\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$	300	$0,045 \pm 0,01$	84

Кроме того, существуют твердые растворы между самими халькогенидами ртути ⁷⁷ ($\text{HgTe} - \text{HgSe}$, $\text{HgSe} - \beta\text{-HgS}$, $\text{HgTe} - \beta\text{-HgS}$). Это бесщелевые полупроводники со свойствами, лежащими в пределах свойств исходных соединений.

Переход от инверсной зонной структуры к обычной можно осуществить также при помощи всестороннего сжатия. В HgTe , как и в других соединениях со структурой цинковой обманки и алмаза, уровень Γ_6 при наложении всестороннего сжатия (например, гидростатического давления) движется по энергии вверх быстрее, чем Γ_8 , что приводит к уменьшению E_0 . При достаточно больших давлениях наступает инверсия Γ_6 и Γ_8 и появляется запрещенная зона, т. е. действие всестороннего давления эквивалентно образованию твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с увеличивающимся содержанием кадмия (см. рис. 7). В чистом HgTe переход БП-ОП при 293 °К происходит при 10 катм ⁸⁵. В $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ по мере увеличения x Γ_6 и Γ_8 сближаются и требуется меньшее давление, чтобы наступил переход ⁸⁶. При этом, однако, необходимо принимать во внимание, что в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при давлениях лишь немного больших тех, при которых наступает переход БП-ОП, происходит фазовый переход, связанный с перестройкой структуры цинковой обманки в гексагональную структуру киновари (для $x \leq 0,12$) или структуру каменной соли (для $x \geq 0,12$) ⁸⁵, что может привести к неправильной интерпретации результатов ⁸⁷.

Наиболее наглядно появление запрещенной зоны при всестороннем сжатии было получено при действии давления до 14 катм на $p - n$ -переход из сплава $\text{Cd}_{0,11}\text{Hg}_{0,89}\text{Te}$ ($E_0 = -50$ мэв при 77 °К). Вольт-амперная характеристика перехода оставалась омической при $P < 6$ катм, но при более высоких давлениях она становилась выпрямляющей. Контактный потенциал, равный E_0 в $p - n$ -переходах с вырожденным газом электронов и дырок, линейно возрастает с давлением от нуля при 6 катм до +70 мэв при 14 катм ⁸⁸.

Переход БП-ОП достаточно отчетливо можно наблюдать также на зависимости подвижности электронов от давления. При переходе БП-ОП $m^* \rightarrow 0$, и это должно привести к максимальному значению подвижности. Экспериментально такой экстремум наблюдали многие авторы^{23, 86, 89, 90}. Брандт с сотрудниками⁹⁰ получили при 2 °К для образца $\text{Cd}_{0,13}\text{Hg}_{0,87}\text{Te}$ в области перехода подвижность электронов около $10^7 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Из-за большого положительного значения температурного коэффициента запрещенной зоны для определенных составов переход БП-ОП может произойти при повышении температуры (см. рис. 7). Экспериментально он был обнаружен Гровсом, Гарманом, Пиджином⁹¹ в $\text{Cd}_{0,16}\text{Hg}_{0,84}\text{Te}$ при исследовании межзонного магнитопоглощения. При 25 °К этот сплав имел $E_0 \approx -0,01 \text{ эв}$, при этом наблюдались переходы между валентной зоной и зоной проводимости $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ через нулевую запрещенную зону. При 90 °К в этом сплаве $E_0 \approx +0,01 \text{ эв}$ и переходы типа $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ осуществляются через эту запрещенную зону.

Принципиально по-иному возникает запрещенная зона в HgTe при наложении одноосного сжатия. Это связано с тем, что анизотропная деформация нарушает симметрию кубического кристалла и при этом снимается вырождение зон в точке Γ_8 ⁹². В обычных полупроводниках типа InSb это приводит к отщеплению зоны легких дырок от зоны тяжелых дырок, а в полупроводниках с инверсной зонной структурой происходит отщепление зоны проводимости, т. е. образуется запрещенная зона. Этот эффект наблюдался Роменом и Эвальдом⁹³, исследовавшими явления переноса в $\alpha\text{-Sn}$ при одноосном сжатии. По мере увеличения нагрузки на температурной зависимости коэффициента Холла наблюдался переход от зависимости $R_H \sim T^{-3/2}$ к более крутой характеристике $R_H \sim T^{-3/2} \exp(\Delta E_0/k_B T)$, где E_0 — запрещенная зона, возникающая при деформации (в $\alpha\text{-Sn}$, как и в HgTe , подвижность электронов значительно больше подвижности дырок, поэтому в области собственной проводимости $R_H = -1/en_i$). Для HgTe следует ожидать аналогичной зависимости, за исключением области очень малых сжатий, где возможно будет проявляться влияние перекрытия валентной зоны и зоны проводимости.

Запрещенная зона в HgTe может возникнуть также под действием квантующего магнитного поля. Из-за квантования орбитального движения электронов энергетические зоны с квазинепрерывным распределением уровней расщепляются на магнитные подзоны или уровни Ландау. Расстояние между ними равно циклотронной энергии $\hbar\omega_c$, где $\omega_c = eH/m^*c$. При этом нулевой уровень Ландау зоны проводимости располагается выше дна зоны в отсутствие магнитного поля на $\hbar\omega_c/2$ (соответственно нулевой уровень валентной зоны опускается ниже потолка валентной зоны). Кроме того, в магнитном поле снимается вырождение по спину и каждый уровень Ландау расщепляется на два уровня, расположенные друг от друга по энергии на расстоянии $g\mu_B H$; здесь g — фактор спектроскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора. Для лучшего сравнения с орбитальным расщеплением энергию спинового расщепления можно выразить и как $\hbar eH/m^*c$, где m^* — эффективная спиновая масса носителей. В зависимости от соотношения спиновых и орбитальных эффективных масс, дно зоны может повышаться или понижаться в магнитном поле относительно своего положения при $H = 0$.

В HgTe $m^s > m^*$, однако здесь необходимо учитывать то, что зона проводимости и валентная зона вырождены в точке Γ_8 и для уровней Ландау с малыми квантовыми числами решающими становятся латтинджеровские эффекты⁹⁴, называемые еще не совсем верно квантовыми эффектами. Если для вырожденных валентных зон Ge и InSb они приводят к неэквидистантности магнитных подзон тяжелых и легких дырок, которые

из-за этого трудно различить, то в случае HgTe неясным становится вообще, какие уровни относятся к зоне проводимости, а какие — к валентной зоне, и возникает ли при этом щель. Точный вид уровней Ландау в HgTe с учетом всех особенностей инверсной зонной структуры был рассчитан Ковальским и Завадским⁹⁵ на основе метода Латтинджера⁹⁴. Ими было установлено, что в HgTe в квантующем магнитном поле дно зоны проводимости поднимается, а потолок валентной зоны опускается, образуя, таким образом, запрещенную зону (рис. 9), хотя величина ее оказывается значительно меньше, чем это бы следовало из простой квантовой теории для невырожденных изотропных зон. Экспериментально появление щели в магнитном поле было доказано для HgTe Гириатом и др.⁹⁶, наблюдавшими в области низких температур экспоненциальное возрастание продольного магнитосопротивления при увеличении напряженности магнитного поля. Этот эффект объясняется уменьшением концентрации собственных носителей при появлении щели.

Запрещенная зона, полученная за счет магнитного поля, может быть уменьшена при включении электрического поля. Так как электрическое поле, перпендикулярное к магнитному, сдвигает края зон в противоположном направлении, то при определенном соотношении величин магнитного и электрического полей может наступить исчезновение энергетической щели^{95б, 97}.

Все описанные выше воздействия приводят к переходу бесщелевого полупроводника в обычный полупроводник. Недавно Лиу и Леунг⁹⁸ предсказали переход бесщелевого полупроводника в полуметаллическое состояние под действием одноосного растяжения. В этом случае зона проводимости будет двигаться по энергии вниз быстрее, чем валентная зона, что должно привести к перекрытию и искажению формы энергетических зон.

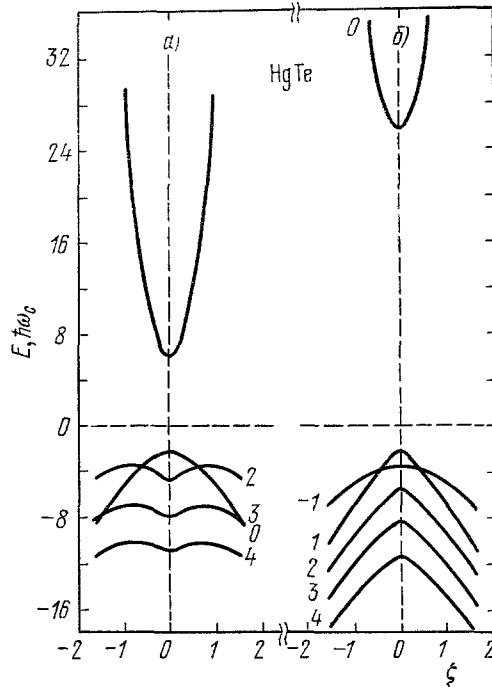


Рис. 9. Уровни Ландау и образование запрещенной зоны в HgTe⁹⁵.

Серии: $m, j = 3/2, -1/2$ (а) и $m, j = 1/2, -3/2$ (б).

5. ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ И ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В ТЕЛЛУРИДЕ РТУТИ

а) р - о б р а з н ы й х а р а к т е р э л е к т р о н н ы х с о с т о я н и й з о н ы п р о в о д и м о с т и

Ряд специфических свойств HgTe связан с тем, что зона проводимости в этом соединении образуется не из s -функций, как в обычных полупроводниках со структурой цинковой обманки, а из p -функций и имеет симметрию типа Γ_8 . Особенно чувствительной к происхождению зоны является магнитная восприимчивость носителей. Было установлено⁹⁹, что в зоне,

образованной из s -функций, носители заряда всегда диамагнитны, в то время как в зоне, образованной из p -функций, носители, в зависимости от взаимодействия с другими зонами, могут быть как диамагнитны, так и парамагнитны.

Подробно магнитная восприимчивость теллурида ртути была исследована в работах ¹⁰⁰⁻¹⁰². Из измерений температурных и концентрационных зависимостей магнитной восприимчивости HgTe путем соответствующих экстраполяций была выделена восприимчивость кристаллической решетки. Как и в других соединениях A^{III}B^V₂, она диамагнитна и подчиняется эмпирической зависимости $\chi_{\text{реш}} \sim Z$. Так как решеточная восприимчивость почти не зависит от температуры и концентрации электронов, а вкладом дырок можно пренебречь из-за их большой массы, то, вычитая из измеренной восприимчивости ее решеточную часть, можно получить восприимчивость электронного газа (рис. 10). Было установлено, что во всей области температур и концентраций электронный газ парамагнитен, что возможно только в случае инверсной зонной структуры. Сравнение магнитных свойств HgTe и p -InSb показало ¹⁰², что зависимости магнитной восприимчивости для электронов в HgTe и легких дырок в InSb сходны, подтверждая таким образом одинаковую симметрию зоны E_c в HgTe и E_{v_2} в InSb.

Другим следствием p -образного характера зоны проводимости является ее анизотропия.

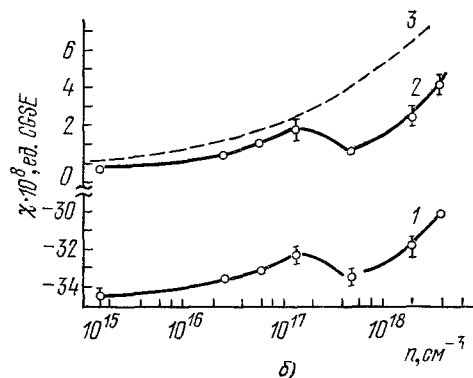
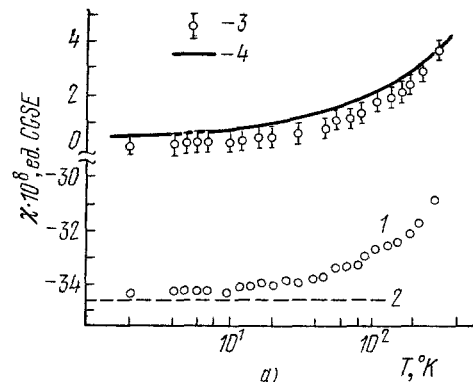


Рис. 10. а) Зависимость удельной магнитной восприимчивости от температуры ¹⁰¹ (1 — экспериментальная восприимчивость $\chi_{\text{эксп}}$, 2 — восприимчивость решетки $\chi_{\text{реш}}$, 3 — восприимчивость электронов $\chi_{\text{электр}}$ — $\chi_{\text{реш}}$, 4 — восприимчивость электронов теоретическая); б) зависимость удельной магнитной восприимчивости от концентрации электронов ¹⁰¹ (1 — экспериментальная восприимчивость, 2 — восприимчивость электронов, 3 — восприимчивость электронов теоретическая).

В обычных полупроводниках зона проводимости в точке Γ при $k \rightarrow 0$ изотропна. Анизотропия появляется лишь при больших k , когда к s -функциям начинают примешиваться p -функции ¹⁰³.

Экспериментально анизотропия зоны проводимости Γ_8 была обнаружена в α -Sn ¹⁰⁴ и HgSe ¹⁰⁵. Эта анизотропия невелика и выявить ее таким классическим методом, как изменение величины магнитосопротивления в зависимости от угла между направлениями электрического и магнитного поля ¹⁹, невозможно. Значительно более чувствительным методом является исследование угловой зависимости периода осцилляций Шубникова — де Гааза. Пользуясь этим методом, Галонзка и др. ¹⁰⁵ определили параметр анизотропии в HgSe и влияние на него степени заполнения зоны проводимости. Было установлено, что величина анизотропии и ее изменение с концентрацией электронов соответствуют зоне с симметрией Γ_8 .

В HgTe обнаружить подобную анизотропию не удалось; наоборот, ряд авторов ^{90,106,107} подчеркивает независимость периода осцилляций Шубникова — де Гааза в HgTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от направления между магнитным и электрическим полем. С чем это связано, пока еще трудно объяснить, так как теоретические расчеты ⁷² такую анизотропию предсказывают.

Симметрия зоны проводимости сказывается и на подвижности электронов. Так, было обнаружено ¹⁰⁸, что при низких температурах экспериментальная холловская подвижность в чистых кристаллах HgTe почти на порядок превышает теоретическую, рассчитанную для рассеяния электронов на кулоновском потенциале (ионизованные примеси или дырки), с учетом экранирования рассеивающих центров по Бруксу — Херрингу. Согласно с теорией удалось улучшить ^{109–110}, когда была принята во внимание угловая зависимость вероятности рассеяния электронов зоны, образованной p -функциями. В такой зоне рассеяние на большие углы уменьшается, в результате чего при малом заполнении зоны подвижность электронов почти в два раза больше, чем для зоны, образованной s -функциями.

С повышением температуры увеличивается роль рассеяния электронов на фононах. Теоретический расчет показывает ¹¹¹, что для инверсной зонной структуры подвижность, ограниченная рассеянием на полярных оптических фононах, также возрастает в два раза, если учесть характер волновых функций зоны проводимости. В случае зоны с симметрией Γ_8 , изменяется и взаимодействие электронов с акустическими фононами ¹¹², однако влияние этого изменения на суммарную подвижность незначительно, так как данный механизм рассеяния в HgTe вообще мало эффективен ¹⁰⁸.

б) Непараболичность зоны проводимости и спиновые свойства электронов

Выше упоминалось, что величина зазора E_0 определяет взаимодействие между зонами E_C и E_{V_2} . Так как абсолютная интенсивность этого взаимодействия не зависит от знака E_0 , то теория Кейна ²⁴, развитая для описания зон в антимониде индия, полностью пригодна и для HgTe и сплавов на его основе. Теория Кейна в так называемом двухзонном приближении, т. е. когда энергия спин-орбитального взаимодействия $\Delta \gg E_0$, kP , а взаимодействие с удаленными зонами не учитывается, дает следующее аналитическое выражение для описания зоны проводимости:

$$E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \left(|E_0| + \sqrt{|E_0|^2 + \frac{1}{3} 8P^2 k^2} \right).$$

Из формулы видно, что зона проводимости параболична, т. е. $E \sim k^2$, только вблизи дна зоны при малых значениях волнового вектора $kP \ll E_0$. С ростом k зона проводимости становится непараболической — кривизна ее уменьшается и эффективная масса электронов возрастает. Используя стандартное выражение для эффективной массы:

$$\frac{m^*}{m_0} = \frac{\hbar^2}{m_0} \left(\frac{1}{k} \frac{\partial E}{\partial k} \right)^{-1}$$

и заменяя P его энергетическим эквивалентом $(2m_0/\hbar^2) P^2 = E_p$, получим формулу для эффективной массы в непараболической зоне:

$$\frac{m^*}{m_0} = \left[1 + \frac{2}{3} \left(\left| \frac{E_0}{E_p} \right|^2 + \frac{4\hbar^2 k^2}{3m_0 E_p} \right)^{-1/2} \right]^{-1}.$$

Если электронный газ вырожден, а бесщелевые полупроводники n -типа практически всегда вырождены, то измеряемая величина есть эффективная масса, соответствующая энергии Ферми.

При $k = 0$ получим формулу для эффективной массы электронов на дне зоны проводимости:

$$\frac{m_0^*}{m_0} = \left(1 + \frac{2}{3} \left| \frac{E_F}{E_0} \right| \right)^{-1}.$$

Для вырожденного газа в случае сферических поверхностей постоянной энергии значение k , соответствующее уровню Ферми, $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$,

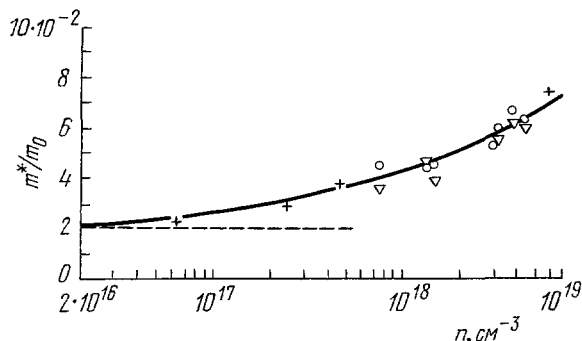


Рис. 11. Зависимость эффективной массы электронов в HgTe от концентрации носителей при 300°K ¹¹².

*Сплошная кривая — расчет по двухзонной теории Кейна, значки — экспериментальные результаты.

где n — концентрация электронов. Используя это выражение, можно получить связь между эффективной массой и концентрацией электронов. Многочисленные исследования отражения ¹¹³, магнитоотражения ¹¹⁴, термо-э. д. с. в классически сильных магнитных полях ¹¹⁵, осцилляций Шубникова — де Гааза ¹⁰⁶, проведенные на кристаллах n -HgTe в широком интервале концентраций и температур, показали, что зависимость эффективной массы m^* от

концентрации электронов хорошо согласуется с двухзонной моделью Кейна вплоть до энергий, по крайней мере на 0,25 эВ выше дна зоны проводимости. В качестве примера на рис. 11 сравниваются теоретическая зависимость и значения эффективной массы, полученные из измерений отражения ¹¹³.

Особый интерес представляет исследование непараболичности для сплавов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Здесь в области перехода БП-ОП реализуется предельный случай модели Кейна — энергия в зоне проводимости почти линейно зависит от волнового вектора, эффективная масса на дне зоны проводимости стремится к нулю, а эффективная масса на уровне Ферми особенно сильно зависит от концентрации электронов (рис. 8). Экспериментальные измерения $m^*(n)$ ^{115–117} подтвердили применимость модели Кейна и для этого случая. Подробно особенности поведения электронов при $E_0 \rightarrow 0$ освещены в работе Тальянского ¹¹⁸.

Важным параметром, характеризующим эффекты, связанные со сдвигом и расщеплением энергетических уровней в присутствии магнитного поля, является g -фактор спектроскопического расщепления для электронов. Вследствие спин-орбитального взаимодействия g -фактор электронов в твердом теле может значительно отличаться от g -фактора свободного электрона, равного двум. Как и эффективная масса, g -фактор определяется в основном интенсивностью взаимодействия между зонами E_C и E_{V_2} и в случае непараболической зоны является функцией k . Для полупроводников с инверсной зонной структурой Кацман и Завадский ^{119–120} получили следующее выражение для g -фактора:

$$g(k) = 2 \left[1 - \left(\frac{m_0}{m^*} - 1 \right) \frac{\Delta}{3E(k) + 2\Delta} \right].$$

Эта формула отличается от выражения $g(k)$ для обычного полупроводника типа InSb тем, что в нее не входит величина щели, благодаря чему спин-орбитальное взаимодействие меньше влияет на величину g -фактора, а при малом заполнении зоны, $E(k) = 0$, он вообще не зависит от Δ . Непараболичность зоны проводимости приводит к тому, что расстояние между уровнями Ландау и их спиновое расщепление уменьшается с увеличением номера уровня. В области перехода БП-ОП для достаточно чистых образцов g -фактор достигает аномально больших значений (рис. 12), что в сочетании с малой эффективной массой электронов делает $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ чрезвычайно удобным материалом для исследования квантовых явлений переноса^{126,127}, спинного, циклотронного и смешанного резонансов¹²⁵.

Приведенная выше формула $g(k)$ был получена на основе теории Яфета¹²⁸, точно учитывающей взаимодействие трех зон (Γ_8 , Γ_6 и Γ_7) и пренебрегающей взаимодействием со всеми другими зонами. Поэтому она наиболее пригодна для описания уровней Ландау с большими квантовыми числами и для образцов с большой концентрацией носителей, т. е. в тех случаях, когда существенна непараболичность. В чистых образцах для уровней Ландау с малыми квантовыми числами, как уже упоминалось выше, основными являются латтинджеровские эффекты, связанные с вырождением Γ_8 , а непараболичностью можно пренебречь. Гюльднер и др.⁶⁰ при исследовании межзонного магнитопоглощения в HgTe с $n = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ установили, что переходы между нулевыми и первыми уровнями Ландау лучше описываются теорией Латтинджера⁵⁴, в то время как энергии переходов между уровнями с $N \geq 2$ точнее даются трехзонной моделью^{119,120,128}.

Более корректным является одновременный учет непараболичности и латтинджеровских эффектов, предложенный Пиджином и Брауном¹²⁹ для описания магнитных уровней в p -InSb и примененный впоследствии к HgTe ^{14,26} и α -Sn³⁶. При этом, однако, аналитические выражения для уровней отсутствуют и расчеты ведутся численными методами на ЭВМ.

в) Структура валентной зоны

Если основные свойства HgTe , связанные с особенностями зоны проводимости, сравнительно хорошо поняты и объяснены, то относительно валентной зоны делать окончательные выводы пока трудно.

Можно предположить, что зона тяжелых дырок в HgTe имеет тот же вид, что в InSb (см. рис. 4). В этом случае при малых концентрациях дырок (энергия Ферми E_F) изоэнергетические поверхности будут представлять эллипсоиды, ориентированные вдоль осей $[111]$. С ростом концентрации дырок эти эллипсоиды постепенно увеличиваются, образуя вогнутую поверхность с незаполненными состояниями при малых значениях k (энергия Ферми E_F). Наконец, при очень больших концентрациях

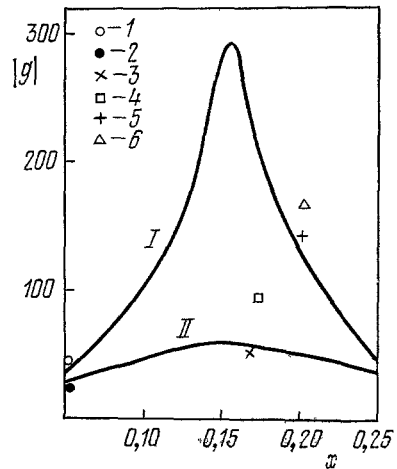


Рис. 12. Зависимость $|g|$ -фактора в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от состава при различных концентрациях электронов.

I и II — теоретические кривые для концентраций (в см^{-3}) $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{17}$ соответственно; экспериментальные результаты: 1¹²¹— $2 \cdot 10^{15}$, 2¹²²— $3,5 \cdot 10^{17}$, 3¹²³— $1,2 \cdot 10^{17}$, 4¹²⁴— $1,5 \cdot 10^{15}$, 5¹²⁶— $2,3 \cdot 10^{15}$, 6¹²⁸— $9 \cdot 10^{14}$.

(энергия Ферми E_F'') поверхности постоянной энергии будут представлять собой деформированные сферы, как в р-Ge. Качественно такая картина была подтверждена исследованиями решеточной теплопроводности в HgTe р-типа⁴⁵. Однако результаты работы⁴⁵ вряд ли можно однозначно интерпретировать. В частности, их можно объяснить не только сложной формой валентной зоны, но и образованием примесной зоны, которая при больших концентрациях акцепторов сливается с валентной зоной. По-видимому, аналогии с валентной зоной полупроводников $A^{III}B^V$ будут правильны лишь при $E \gg E_F''$. Для таких больших концентраций ($p_a = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) Иванов-Омский с сотрудниками^{131,132} определили оптическую эффективную массу дырок $m_p^{op} \approx 0,6 m_0$ и эффективную массу плотности состояний $m_p \approx 0,4 - 0,6 m_0$. Эти значения близки к соответствующим значениям m_p в соединениях $A^{III}B^V$ ¹³³.

При анализе структуры валентной зоны в области меньших энергий необходимо учитывать, что в HgTe в точке Γ_8 вырождены не две полностью заполненные валентные зоны, отделенные E_0 от зоны проводимости, а валентная зона и зона проводимости, которые можно рассматривать как наполовину заполненную зону. В этом случае даже в одноэлектронном приближении с учетом обменного взаимодействия в спектре электронов и дырок появляются линейные по k члены^{134,135}. Однако если спектр электронов при этом модифицируется лишь при $E < E_{oc}$ и $k < k_{oc}$, то для дырок при учете реального соотношения эффективных масс в зонах $m_p > m^*$ многоэлектронные эффекты являются существенными уже при $E \approx E_p \approx (m_p/m^*) E_{oc}$ и $k \approx k_p \approx (m_p/m^*) k_{oc}$ ¹³⁶. При $E \ll E_p$ и $k \ll k_p$ электрон-электронное взаимодействие становится определяющим и зона тяжелых дырок линейно зависит от k . В отличие от линейных по k членов, связанных с отсутствием в HgTe центра инверсии (см. рис. 4), линейность, связанная с многоэлектронными эффектами изотропна; кроме того, если величина перекрытия

$$\Delta E < \left(\frac{3\pi}{32} \right)^2 \frac{m_p e^4}{\epsilon_0^2 \hbar^2},$$

то электрон-электронное взаимодействие вообще приводит к исчезновению перекрытия¹³⁵.

Было установлено, что многоэлектронные эффекты сохраняются в интервале температур $k_B T \ll E_p = (m_p/m^*) E_{oc}$. В результате этого вместо $n_i \sim T^{3/2}$ в этом интервале температур будет наблюдаться зависимость $n_i \sim [T \ln (T/E_{oc})]^{3/2}$.

Учитывая, что в HgTe $m_p/m^* \gg 20$ можно приблизительно оценить, что в теллуриде ртути особая область для дырок ограничена по концентрации $p_a < 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. К сожалению, эффективная масса дырок для концентраций $p_a < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ не определялась, хотя именно такие эксперименты позволили бы наиболее наглядно подтвердить выводы работ^{135,136}.

6. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ РТУТИ

В полупроводнике с нулевой запрещенной зоной возможные значения энергий примесных состояний должны попадать на сплошной спектр разрешенных состояний зоны проводимости или валентной зоны. На это впервые было указано в работе Лиу и Браста¹³⁷. Подобная ситуация не является принципиально новой для физики полупроводников. Состояния, вырожденные с зоной проводимости и называемые еще резонансными состояниями¹³⁸, наблюдаются, например, в случае примесей переходных металлов в соединениях $A^{II}B^VI$ ¹³⁹ и примесей, связанных с боковыми минимумами в зоне Бриллюэна¹⁴⁰.

Первоначально при интерпретации экспериментальных результатов а priori считалось, что как доноры, так и акцепторы в HgTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ионизованы при любых температурах и концентрациях. Определенное время это предположение вполне себя оправдывало, однако с совершенствованием технологии кристаллов была получена возможность вести исследования на более чистых образцах. При этом был обнаружен ряд аномалий, одной из причин которых могло быть сложное поведение примесей. Было построено несколько эмпирических моделей примесных состояний, однако первой теоретической работой в этом направлении следует считать работу Гельмонта и Дьяконова¹⁴¹. Ими было установлено, что для реального спектра бесщелевого полупроводника типа HgTe , в котором эффективная масса электрона m^* значительно больше массы дырки m_p , размытие донорных уровней превосходит их энергию ионизации, так что локализация примесных электронов на донорных центрах вообще отсутствует. Таким образом, доноры будут всегда ионизованы, и уже при $T = 0$ концентрация свободных электронов будет равна концентрации доноров. Деионизацию доноров удастся наблюдать только при наложении одноосного сжатия, т. е. одновременно с появлением запрещенной зоны⁹³. Иначе ведут себя акцепторы. При $m^* < m_p$ присутствие акцептора приводит к появлению достаточно резких пиков в плотности состояний при энергиях, которые соответствуют дискретным акцепторным уровням в обычном полупроводнике p -типа, и акцепторный уровень попадает в область разрешенных состояний зоны проводимости и становится квазилокальным. Относительная ширина этого уровня пропорциональна $(m^*/m_p)^{3/2}$, а энергия основного состояния порядка боровской энергии дырки. Таким образом, в HgTe энергия основного состояния акцептора гораздо больше E_{ss} , а характерный масштаб изменения акцепторной волновой функции (боровский радиус дырки) мал по сравнению с боровским радиусом электрона. Поэтому одноэлектронное приближение, использованное авторами¹⁴¹, вполне применимо для расчета акцепторного уровня. Учет многоэлектронных эффектов¹³⁵, не изменяя качественно общей картины, приводит лишь к понижению энергии ионизации акцептора от 6 до 2 мэв. Электрон-электронное взаимодействие должно оказывать заметное влияние на положение и ширину более высоких возбужденных акцепторных уровней, у которых боровский радиус сравним с боровским радиусом электрона.

Присутствие в зоне проводимости акцепторных уровней с неравной нулю энергией ионизации должно привести к ряду особенностей кинетических эффектов в HgTe . Например, если отсутствуют доноры, то собственная проводимость в HgTe возникает при более низких температурах, чем примесная, так как запрещенная зона равна 0 и собственные носители появляются раньше, чем дырки, связанные с акцепторами, для ионизации которых необходима термическая энергия порядка энергии основного состояния уровня. Если имеются и доноры и акцепторы, то при низких температурах HgTe будет n -типа, независимо от соотношения между их концентрациями. С повышением температуры, когда начнется ионизация акцепторного уровня, будет происходить компенсация; при этом в некотором интервале температур концентрация свободных электронов будет убывать с ростом температуры из-за захвата электронов акцепторами. Экспериментально это наблюдалось Нейфельдом и др.¹⁴², которые по положению минимума на кривой $n(T)$ оценили энергию основного состояния акцептора $E_a = 2,4 \pm 0,3$ мэв, что хорошо согласуется с теорией¹⁴¹.

Наиболее наглядно существование в зоне проводимости теллурида ртути резонансных состояний было доказано магнитооптическими

экспериментами^{143,144}. При исследовании магнитопоглощения в p -HgTe при 4,2 °K¹⁴³ наряду с осцилляциями, связанными с межзонными переходами $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$, были обнаружены пики, идентифицированные как переходы с нулевого уровня Ландау зоны легких дырок на дискретные акцепторные уровни, лежащие выше потолка валентной зоны на 0,7 и 2,2 мэв соответственно. Уровень с ионизацией 0,7 мэв был обнаружен и при исследовании межзонного магнитопоглощения $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ ¹⁴⁴.

Не столь однозначны результаты исследования явлений переноса в p -HgTe. Рядом авторов^{15,62,145-147} было обнаружено немоноемное изменение температурных зависимостей коэффициента Холла, электропроводности и холловской подвижности электронов в чистых образцах HgTe, в то время как классическая теория предсказывает равномерное изменение этих величин. Можно предположить, что при низких температурах, когда концентрация собственных носителей мала, уровень Ферми E_F лежит ниже акцепторных уровней. С ростом температуры концентрация носителей растет и уровень Ферми смещается в глубь зоны проводимости. Когда уровень Ферми совпадает с акцепторным уровнем ($E_A = E_F$), возникает резонансное рассеяние электронов, что приводит к уменьшению их подвижности. Зная зонные параметры HgTe, можно рассчитать положение уровня Ферми для температур, при которых наступают аномалии, и определить глубину залегания акцепторного уровня. Финком и др.¹⁴⁷ таким образом были получены значения $E_{a1} = 2,25$ мэв и $E_{a2} = 9,5$ мэв. Ивановым—Омским с сотрудниками¹⁴⁸ на кривых зависимости проводимости образцов HgTe от напряженности электрического поля были обнаружены участки, где происходило замедление роста проводимости с увеличением поля. Авторы, оценившие среднюю энергию перегрева электронов, при которой наблюдается этот эффект (~ 4 мэв), связали его с тем, что в этом случае энергия электронов совпадает с энергией ионизации акцепторных уровней, что приводит к резонансному рассеянию электронов. Добавим, что Валукевичем¹⁴⁹ было высказано предположение о том, что немоноемное изменение кинетических коэффициентов связано с резонансным рассеянием электронов на оптических фононах.

Интересные результаты были получены при исследовании бесцелевых сплавов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p -типа в широком интервале гидростатических давлений^{90,150}. Было установлено⁹⁰, что при концентрациях акцепторов порядка 10^{17} см⁻³ акцепторный уровень размывается в примесную зону. При увеличении давления, когда происходит перестройка зонного спектра (см. рис. 7), акцепторная зона, связанная с зоной тяжелых дырок, остается неподвижной, в то время как зона проводимости смещается вверх. Перекрытие между зоной проводимости и примесной зоной снимается, и при достаточно больших давлениях образцы ведут себя как обычные полупроводники с примесной дырочной зоной.

Следует, однако, отметить, что результаты, полученные различными авторами, значительно отличаются. Например, в соответствии с результатами работы¹⁴⁷ энергии ионизации акцепторных уровней значительно увеличиваются с ростом содержания кадмия в сплаве, достигая максимума для составов, соответствующих переходу БП-ОП, в то время как по данным работы⁹⁰ глубина залегания уровня в исследованном интервале составов ($0,10 \leq x \leq 0,13$) не зависит от x . И, наконец, многие особенности, наблюдавшиеся в бесцелевых полупроводниках p -типа, были обнаружены^{151,152} и при исследовании образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0,20-0,23$, где запрещенная зона достигала 120 мэв. И, по-видимому, прогресс в понимании примесных состояний в HgTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ во многом будет зависеть от того, насколько полно и корректно при интерпретации экспериментальных результатов удастся учесть влияние таких факторов, как конкрет-

ное происхождение примесных уровней *), специфические для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ объемные макро- и микронеоднородности, возможность возникновения инверсных поверхностных слоев¹⁵³, появление дополнительных типов носителей, например, тяжелых электронов в примесной акцепторной зоне^{154,155}.

7. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТЕЛЛУРИДА РТУТИ

При рассмотрении зонной структуры HgTe возникает вопрос, остается ли подобный спектр устойчивым при низких температурах и малой концентрации примеси, так как кулоновское притяжение электронов и дырок из зон, не разделенных энергетическим зазором, может привести к появлению неустойчивости основного состояния системы относительно образования связанных пар электронов и дырок. Если энергия связи экситона $E_B > k_B T$, может возникнуть новое состояние вещества, называемое экситонным диэлектриком^{134,156,157}.

Экспериментально образование фазы экситонного диэлектрика впервые наблюдалось в сплаве $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ Брандтом с сотрудниками (см. ^{2,6}). Вопрос о возможности существования такой фазы в HgTe , несмотря на большое количество теоретических работ, посвященных этой проблеме¹⁵⁶⁻¹⁶¹, все еще остается открытым. Однако ясно, что кулоновское взаимодействие между электронами и дырками в HgTe резко ослабляется благодаря аномалии статической диэлектрической проницаемости¹⁶², связанной с многоэлектронными эффектами.

Для полупроводников с нулевой запрещенной зоной статическую диэлектрическую проницаемость, зависящую от волнового вектора \mathbf{k} , можно представить как сумму трех составляющих:

$$\epsilon_0(q) = \epsilon_{\text{вз}}(q) + \epsilon_{\text{мз}}(q) + \Delta\epsilon_{\text{мз}}(q).$$

Первый член $\epsilon_{\text{вз}}(q)$ связан с внутризонными переходами. Он равен нулю, когда отсутствуют свободные носители. $\epsilon_{\text{мз}}(q)$ связан со всеми межзонными переходами, за исключением переходов $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$. При $q \rightarrow 0$ он стремится к постоянной величине. В обычных полупроводниках присутствуют только первые две составляющие. $\Delta\epsilon_{\text{мз}}(q)$ связан с переходами из валентной зоны в зону проводимости, принадлежащих в HgTe одному состоянию Γ_8 . Лиу и Брест¹⁶² показали, что в идеальном чистом бесщелевом полупроводнике при $T = 0^\circ\text{K}$ и при $q \rightarrow 0$ этот член расходится $\Delta\epsilon_{\text{мз}}(q) \sim q^{-1}$. Примесные носители¹⁶³ и повышение температуры¹⁶⁴ ликвидируют эту расходимость. Все же, как видно из рис. 13, в достаточно чистых образцах при низких температурах этот член может вносить значительный вклад в суммарную диэлектрическую проницаемость. Так как энергия связи экситона $E_B \sim 1/\epsilon_0^2$, то учет аномалии диэлектрической проницаемости приводит к тому, что температура перехода в экситонную

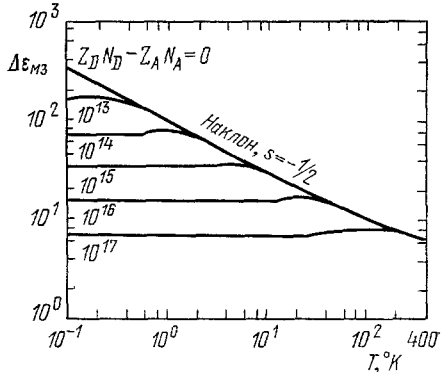


Рис. 13. Зависимость $\Delta\epsilon_{\text{мз}}$ от температуры в α -Sn при различных концентрациях доноров¹⁶⁴.

*) Известно, что дырочный тип проводимости в HgTe могут создавать элементы II группы (медь, серебро и золото) и точечные дефекты вакансии ртути.

фазу смещается в область практически недостижимых температур (рис. 14). Однако необходимо учесть, что все расчеты диэлектрической проницаемости в бесщелевых полупроводниках

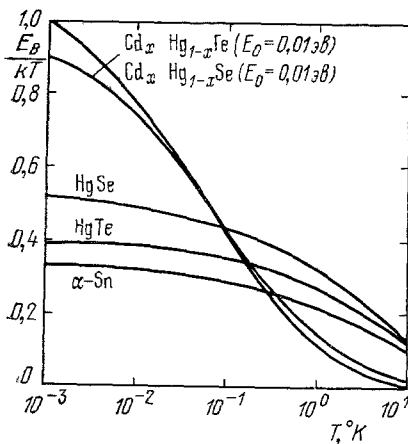


Рис. 14. Температурная зависимость энергии связи экситона в бесщелевых полупроводниках ¹⁶⁵.

и синглетной фазы экситонного диэлектрика. Однако более убедительным представляется объяснение Иванова-Омского с сотрудниками ¹⁶⁷, связывающих аномальный магнетизм с парамагнетизмом электронов на акцепторных уровнях, ионизующихся в этом интервале температур.

Аномалия статической диэлектрической проницаемости, предсказанная Лиу и Бростом ¹⁶², влияет на величину подвижности электронов в области низких температур. При этих температурах доминирующим механизмом рассеяния является рассеяние на экранированном кулоновском потенциале, для которого подвижность электронов $u_n \sim \epsilon_0^2$. Использование при расчетах ϵ_0 , зависящей от концентрации ¹⁶³, совместно с учетом других особеннос-

тей зоны проводимости, позволило объяснить аномально высокую подвижность в чистых образцах HgTe при низких температурах и вид концентрационной зависимости $u_n(n)$ ^{109,110} (рис. 15). При учете угловой зависимости вероятности рассеяния электронов и аномалии диэлектрической проницаемости величина теоретически рассчитанной подвижности для образца HgTe с $n = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ возрастает на порядок по сравнению со значением, полученным классическим методом Брукса — Херринга, и хорошо совпадает с экспериментальными данными. Небольшие отклонения экспериментальных данных от кривой 3 при больших концентрациях связаны, по-видимому, с компенсацией в образцах. Кри-

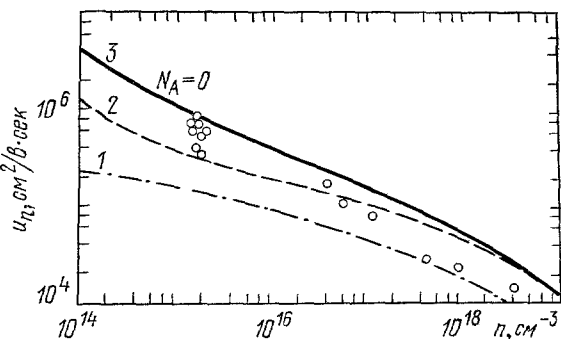


Рис. 15. Зависимость подвижности электронов в HgTe при 4,2° К от концентрации.

1 — без учета аномалии ϵ_0 и симметрии зоны Г₈, 2 — для симметрии Г₈ без учета аномалии ϵ_0 , 3 — с учетом симметрии Г₈ и аномалии ϵ_0 ¹¹⁰, кружки — экспериментальные данные ¹⁰⁹.

вая β рассчитана при условии отсутствия компенсации ($N_A = 0$). Кроме того, возрастание диэлектрической проницаемости должно привести к тому, что затухание геликонных волн в бесщелевых полупроводниках будет на два порядка меньше, чем в обычных полупроводниках¹⁶⁹.

Интересно, что, так как аномалия $\epsilon_0(q)$ связана с вырождением зон в точке Γ_8 , она исчезает при наложении внешних воздействий, снимающих это вырождение, например, одноосного сжатия¹⁶⁹ или магнитного поля¹⁷⁰. В последнем случае на полевых зависимостях магнитосопротивления должна появиться область $\omega r \sim H^{1,0}$, связанная с изменением вида экранированного потенциала под действием магнитного поля¹⁷⁰.

Отсутствие запрещенной зоны приводит и к аномалиям высокочастотной диэлектрической проницаемости^{165,171,172}. В далекой ИК области комплексную диэлектрическую проницаемость в адиабатическом приближении *) можно записать в виде

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{ф}}(\omega) + \epsilon_{\text{вз}}(\omega) + \epsilon_{\text{мз}}(\omega) + \Delta\epsilon_{\text{мз}}(\omega);$$

здесь $\epsilon_{\text{ф}}(\omega)$ является фононным вкладом в проницаемость, второй член $\epsilon_{\text{вз}}(\omega)$ связан с внутризонными переходами свободных носителей. В случае обычных полупроводников присутствует только одна составляющая, связанная с межзонными переходами $\epsilon_{\text{мз}}(\omega)$, которая при $\omega < E_0/\hbar$ стремится к постоянной величине ϵ_{∞} . Для бесщелевого полупроводника, где это условие невыполнимо, под $\epsilon_{\text{мз}}(\omega)$ подразумевается вклад от всех межзонных переходов, за исключением переходов $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$, и который равен постоянной величине при $\omega < E'_0/\hbar$, где E'_0 — минимальное расстояние между валентной зоной и зоной проводимости для других точек зоны Бриллюэна,

$$\Delta\epsilon_{\text{мз}}(\omega) = \Delta\epsilon'(\omega) + i\Delta\epsilon''(\omega),$$

где $\Delta\epsilon'(\omega)$ и $\Delta\epsilon''(\omega)$ соответственно действительная и мнимая составляющие члена, связанного с межзонными переходами, принадлежащими в бесщелевом полупроводнике одному состоянию Γ_8 . Для HgTe эти составляющие были вычислены Гринбергом и сотрудниками¹⁷² в приближении случайной фазы. Как видно из рис. 16, частотные зависимости как $\Delta\epsilon'$, так и $\Delta\epsilon''$ имеют при низких температурах сильно дисперсионный характер с максимумами в области $\omega_F(\hbar\omega_F = E_F)$. С увеличением температуры максимумы сглаживаются и сдвигаются в область больших частот, однако даже при комнатной температуре вклад их значителен, в частности, $\Delta\epsilon' \approx 7$, в то время как $\epsilon_{\infty} = 15$.

Без точного учета $\Delta\epsilon_{\text{мз}}(\omega)$ в HgTe невозможно правильно интерпретировать спектры отражения в ИК области спектра¹⁷²⁻¹⁷⁴ (рис. 17).

В сплавах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ аномалии как статической, так и динамической диэлектрической проницаемости уменьшаются с увеличением содержания кадмия, стремясь к нулю в области перехода БП-ОП^{109,130}.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в понимании свойств теллурида ртути, являющегося представителем нового класса веществ — бесщелевых полупроводников. К наиболее важным результатам, полученным при исследовании теллурида ртути, следует отнести обоснование модели инверсной зонной структуры,

*) Адиабатическое приближение хорошо применимо в обычных полупроводниках, где запрещенная зона значительно больше энергии фононов, однако в бесщелевых полупроводниках, например; при рассмотрении фононного спектра, необходимо учитывать неадиабатичность¹³⁰. Возможные последствия невыполнения адиабатического приближения при расчете $\epsilon(\omega)$ рассмотрены в работе¹⁷².

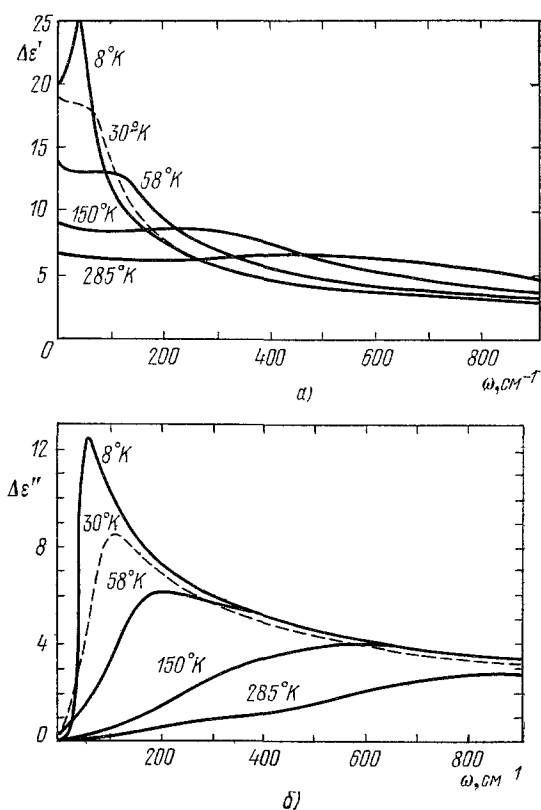


Рис. 16. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих $\Delta\epsilon_{M3}(\omega)$ в HgTe^{172} .

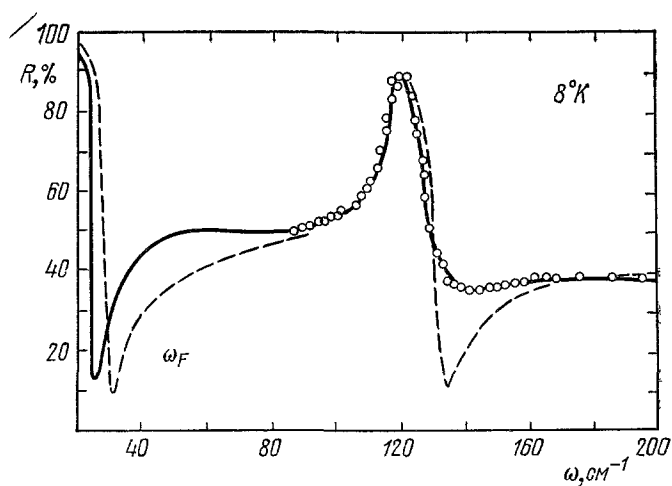


Рис. 17. Коэффициент отражения для HgTe при 8°K^{172} . Кругами обозначены экспериментальные данные, штриховая кривая получена без учета $\Delta\epsilon_{M3}(\omega)$, сплошная — с учетом $\Delta\epsilon_{M3}(\omega)$.

создание теории резонансных примесных состояний и их экспериментальное обнаружение, осуществление перестройки зонного спектра HgTe под влиянием внешних воздействий и, наконец, появление первых работ по многоэлектронной теории, учитывающей конкретную зонную структуру HgTe. Ряд положений этой теории представляет существенный физический интерес и заслуживает целенаправленной экспериментальной проверки. Это в первую очередь касается необходимости определения основных параметров валентной зоны в широком интервале температур, и концентраций акцепторов и доноров. Неполностью решенной остается и проблема примесных состояний. Здесь необходимы исследования при контролируемом типе и концентрации примеси как для бесщелевого состояния, так и для случая узкой запрещенной зоны. Большой интерес представляли бы комплексные исследования свойств HgTe при сверхнизких температурах и на более чистых образцах. Последнее в свою очередь требует дальнейшего совершенствования технологии.

Изучение свойств HgTe представляет не только чисто академический интерес. Теллурид ртути является перспективным материалом. Приборы на его основе должны будут иметь крайне низкие значения (единицы и десятки милливольт) питающих и управляющих напряжений. Кроме того, HgTe служит основой для изготовления чрезвычайно важного в практическом отношении сплава $Cd_xHg_{1-x}Te$. В природе не существует готовых веществ с шириной запрещенной зоны менее 0,12 эв, хотя именно такая величина щели необходима для создания оптоприборов, работающих в дальней ИК области. В сплаве $Cd_xHg_{1-x}Te$ можно плавно регулировать E_0 , сводя ее даже до нуля, путем изменения состава сплава. Уже сегодня фотоприемники на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$ успешно используются для обнаружения ИК излучения в диапазоне 1—35 мкм⁷², и поэтому решение многих проблем, о которых говорилось выше, имеет и непосредственное прикладное значение.

Дополнение при корректуре. В последнее время появился ряд новых теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию примесных состояний в бесщелевых и узкозонных полупроводниках¹⁷⁵, однако проблемы, о которых говорилось в гл. 6 данной статьи, остаются пока что нерешенными. Следует также отметить работу Гельмонта¹⁷⁶, посвященную исследованию влияния нелокальности потенциала на структуру зоны тяжелых дырок в этих материалах.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Имеется большое количество книг, подробно излагающих зонную теорию, однако для физика-экспериментатора, специализирующегося в области полупроводников, наиболее удобными, на наш взгляд, представляются книги: И. М. Ц и д л ь к о в с к и й, Электроны и дырки в полупроводниках, М., «Наука», 1972; Д. З а й - м а н, Принципы теории твердого тела, М., «Мир», 1974.
2. А. А. А б р и к о с о в, Н. Б. Б р а н д т, Вестн. АН СССР, № 2, 3 (1973).
3. А. А. А б р и к о с о в, С. Д. Б е н е с л а в с к и й, ЖЭТФ 59, 1280 (1970); J. Low. Temp. Phys. 5, 141 (1971).
4. А. А. А б р и к о с о в, Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе № 437, Ленинград, 1973.
5. А. А. А б р и к о с о в, ЖЭТФ 64, 1442 (1974).
6. В. Н. Г р и б о в, А. А. М и г д а л, ЖЭТФ 55, 1498 (1970).
7. К. G. W i l s o n, M. E. F i s h e r, Phys. Rev. Lett. 28, 240 (1972).
8. К. G. W i l s o n, *ibid.*, p. 548.
9. R. A. F e r r e l, D. J. S c a l a p i n o, *ibid.* 29, 413 (1972).
10. N. B. B r a n d t, Y. G. P o n o m a r e v, S. M. C h u d i n o v, J. Low. Temp. Phys. 8, 405 (1972).
11. J. O. D i m m o c k, I. M e l n g a i l i s, S. J. S t r a u s s, Phys. Rev. Lett. 16, 1193 (1966).
12. G. M a r t i n e z, Phys. Rev. B8, 4678 (1973).

12. М. В. Пашковский, Е. Б. Соколов, Н. Н. Берченко, А. М. Соколов, Заруб. электрон. техн., вып. 12, 3 (1974).
13. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. К. Огородников, К. П. Смекалова, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы» 5, 487 (1969).
14. В. И. Иванов-Омский, Н. Н. Константинова, Р. В. Парфеньев, С. В. Сологуб, И. Г. Тагиев, ФТП 7, 715 (1973).
15. Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, ЖТФ 22, 1281 (1952).
16. S. H. Groves, W. Paul, Phys. Rev. Lett. 11, 194 (1963).
17. F. Herman, C. Kuglin, K. Cuff, R. Kortum, *ibid.*, p. 541.
18. L. E. Johnson, J. B. Conklin, G. W. Pratt, *ibid.*, p. 538.
19. Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$, М., «Мир», 1970.
20. W. Carek, K. Zimmerman, C. Kopak, M. Porova, B. Polivka, Phys. Stat. Sol. b56, 739 (1973).
21. D. G. Seiler, R. R. Galazka, W. M. Becker, Phys. Rev. B3, 4274 (1971).
22. A. Moritani, K. Taniguchi, C. Hamaguchi, Y. Nakai, J. Phys. Soc. Japan 34, 79 (1973).
23. C. Verie, Festkörperprobleme 10, 1 (1970).
24. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Sol. 1, 249 (1957).
25. R. Piotrzowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriat, L. Sosnowski, Phys. Stat. Sol. 8, K135 (1965).
26. S. H. Groves, R. H. Brown, C. R. Pidgeon, Phys. Rev. 161, 779 (1967).
27. C. Verie, in: Proc. of Intern. Conference on II — VI Compounds, Providence, 1967, p. 1003.
28. F. Herman, R. L. Kortum, in: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, N.Y., Academic Press, 1966, p. 644.
29. F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, N.J., Prentice-Hall, 1963.
30. F. Herman, R. L. Kortum, in: Proc. of 8th Conference on Physics of Semiconductors, Kyoto, 1966, p. 7.
31. P. Soven, Phys. Rev. A137, 1706 (1965).
32. F. H. Pollak, M. Cardona, C. W. Higginbotham, F. Herman, J. P. Van Dyke, *ibid.* B2, 352 (1970).
33. F. Herman, R. Kortum, C. Kuglin, J. Van Dyke, S. Skillman, in: Methods in Computational Physics, v. 8, N.Y., Academic Press, 1968, p. 193.
34. D. Liberman, J. T. Waber, D. I. Gromer, Phys. Rev. A137, 27 (1965).
35. W. Kohn, L. J. Sham, *ibid.* A140, 1133 (1965).
36. S. H. Groves, C. R. Pidgeon, A. W. Ewald, R. J. Wagner, J. Phys. and Chem. Sol. 31, 2031 (1970).
37. F. Herman, R. Kortum, C. Kuglin, J. Shaу, *цит. в 27 сборник*, p. 503.
38. H. Overhof, Phys. Stat. Sol. B43, 221; B45, 315 (1971).
39. S. Bloom, T. K. Bergstresser, *ibid.* 42, 191 (1970).
40. D. J. Chadi, J. P. Walter, M. L. Cohen, I. Petroff, M. Balkanski, Phys. Rev. B5, 3058 (1972).
41. A. O. E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. 12, 1249 (1965).
42. A. O. E. Animalu, *ibid.* 13, 53 (1966).
43. S. Katsuki, M. Kunimune, J. Phys. Soc. Japan 31, 415 (1971).
44. J. C. Phillips, J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B2, 2147 (1970).
45. S. H. Wemple, Phys. Lett. A45, 401 (1973).
46. C. R. Whitsett, D. A. Nelson, Phys. Rev. B5, 3125 (1972).
47. В. В. Сологуб, В. И. Иванов-Омский, В. М. Муждаба, С. С. Шалыт, ФТТ 13, 1738 (1971).
48. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, Н. Н. Константинова, В. А. Смирнов, ФТП 8, 1390 (1974).
49. П. С. Киреев, В. П. Дмитриев, Ж. М. Субарева, В. В. Пташинский, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы» 8, 1025 (1972).
50. В. В. Пташинский, П. С. Киреев, в кн. Материалы III Всесоюзного симпозиума по полуметаллам и полупроводникам с узкими запрещенными зонами, Львов, 1973, стр. 47.
51. T. C. Harman, *цит. в 27 сборник*, p. 982.
52. W. Giriat, Phys. Lett. A26, 639 (1968).
53. J. Stankiewicz, W. Giriat, L. Sosnowski, in: Proc. of Intern. Conference on High Pressure, Grenoble, 1969, p. 235.
54. S. L. Lehoczky, G. C. Broerman, D. A. Nelson, C. R. Whitsett, Phys. Rev. B9, 1598 (1974).
55. V. E. Krevs, R. V. Lutsiv, M. V. Pashkovskii, P. P. Petrov, Phys. Stat. Sol. a65, K43 (1974).
56. S. H. Groves, J. Phys. and Chem. Sol. Suppl. 32, 441 (1971).

56. R. R. Galazka, *Phys. Lett.* **A32**, 101 (1970).
57. С. Д. Бенеславский, *ФТТ* **13**, 1727 (1971).
58. С. Д. Бенеславский, В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. А. Смирнов, в кн. Труды симпозиума по физике плазмы и электрическим неустойчивостям в твердых телах, Вильнюс, «Минтис», 1972; *ФТТ* **16**, 1620 (1974).
59. Y. F. Tsay, S. S. Mitra, J. E. Vetelino, *J. Phys. and Chem. Sol.* **34**, 2167 (1973).
60. Y. Guldner, J. Rigaux, M. Grynberg, A. Mysielski, *Phys. Rev.* **B8**, 3875 (1973).
61. C. R. Pidgeon, S. H. Groves, цит. в ²⁷ сборник, p. 776.
62. C. Verie, in: *New Development of Semiconductors*, Leyden, Wolters-Noordhoff Publ., 1973, p. 514.
63. L. Sniadower, M. Psoda, R. R. Galazka, *Phys. Stat. Sol.* **28**, K121 (1966).
64. E. S. Koteles, W. R. Datars, *Phys. Rev.* **B9**, 568 (1974).
65. L. Sniadower, *Phys. Stat. Sol.* **28**, K125 (1968).
56. C. S. Guenzer, A. Bienenstock, *Phys. Lett.* **A34**, 172 (1971); *Phys. Rev.* **B8**, 4665 (1973).
67. C. Keffer, T. Hayes, A. Bienenstock, *Phys. Stat. Sol.* **B2**, 1966 (1970).
68. J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.* **B1**, 3351 (1970).
69. J. L. Schmit, E. L. Stelzer, *J. Appl. Phys.* **40**, 4865 (1969).
70. M. W. Scott, *ibid.*, p. 4077.
71. J. Stankiewicz, W. Giriat, *Phys. Stat. Sol.* **b49**, 387 (1972).
72. М. В. Пашковский, З. Г. Гречух, *Заруб. электрон. техн.*, вып. 24 (1973).
73. D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B7**, 692 (1973).
74. H. K. Yoo, D. K. Ferry, in: 21st Annual South West. IEEE Conference, 1971, p. 389.
75. A. Kisiel, P. Lee, *J. Phys.* **F2**, 395 (1972).
76. J. Stankiewicz, W. Giriat, *Electron. Technology* **5**, 73 (1972).
77. М. В. Пашковский, Автореферат докт. диссертации, Львов, 1972.
78. Д. И. Цюцюра, Автореферат канд. диссертации, Львов, 1970.
79. W. Giriat, *Postępy Fizyki* **24**, 329 (1972).
80. P. A. Slodowy, W. Giriat, *Phys. Stat. Sol.* **b48**, 483 (1971).
81. H. D. Riccius, K. J. Siemsen, in: *Proc. of 11th Conference on Physics of Semiconductors*, Warszawa, PWN, 1972, p. 944.
82. F. F. Kharakhorin, R. V. Lutsiv, M. V. Pashkovskii, V. M. Petrov, *Phys. Stat. Sol.* **a5**, 69 (1971).
83. Г. Г. Грушка, Автореферат канд. диссертации, Черновцы, 1974.
84. J. H. Morissy, G. D. Pitt, M. K. R. Vyas, *J. Phys.* **C7**, 113 (1974).
85. S. Narita, M. Egawa, K. Suizu, M. Katayama, S. Mizukami, *Appl. Phys.* **2**, 151 (1973).
86. J. Stankiewicz, W. Giriat, *Phys. Stat. Sol.* **b4**, 8, 467 (1971).
87. M. Bay, S. Porowski, in: *Materialy III Seminarium A^{II}B^{VI}*, Warszawa, Instytut Fizyki PAN, 1972, p. 107.
88. М. Родо, в кн. Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, т. 2, Л., «Наука», 1969, стр. 675.
89. J. Stankiewicz, W. Giriat, A. Bienenstock, *Phys. Rev.* **B4**, 4465 (1971).
90. Н. Б. Брандт, О. П. Белоусова, Л. А. Бовина, В. И. Стафеев, Я. Г. Пономарев, *ЖЭТФ* **66**, 330 (1974).
91. S. H. Groves, T. C. Harman, C. R. Pidgeon, *Sol. State Comm.* **9**, 451 (1971).
92. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, М., «Наука», 1972.
93. B. J. Roman, A. W. Ewald, *Phys. Rev.* **10**, 3914 (1972).
94. J. M. Luttinger, *ibid.* **102**, 1030 (1956).
95. W. Zawadzki, J. Kowalski, *Sol. State Comm.* *a*) **13**, 1433 (1973); *b*) **15**, 303 (1974).
96. В. Гирнат, Э. А. Нейфельд, И. М. Цидильковский, *ФТП* **9**, 188 (1975).
97. W. Zawadzki, J. Kowalski, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1713 (1971).
98. L. Liu, W. Leung, *ibid.* **33**, 1145 (1974).
99. Б. Л. Гельмонт, *ФТТ* **11**, 1096 (1969); *Phys. Lett.* **A28**, 315 (1968).
100. К. Д. Товстюк, Н. П. Гавалешко, *УФЖ* **7**, 1253 (1963).
- Н. П. Гавалешко, Автореферат канд. диссертации, Черновцы, 1965.
101. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. М. Мельник, В. К. Огородников, К. Д. Товстюк, *ФТП* **2**, 906 (1968); **4**, 690 (1970); *ФТТ* **11**, 2563 (1969).

102. Б. Л. Гельмонт, В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. М. Мельник, ФТП 4, 299 (1970).
103. D. G. Seiler, Phys. Lett. A31, 309 (1970).
104. B. L. Booth, A. W. Ewald, Phys. Rev. 168, 805 (1968).
105. R. R. Galazka, W. Becker, D. G. Seiler, J. Phys. and Chem. Sol., Suppl. 32, 481 (1971).
106. W. Giriat, Phys. Lett. A24, 515 (1967).
107. G. A. Antcliffe, Phys. Rev. B2, 345 (1970).
108. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. К. Огородников, К. П. Смекалова, ФТП 4, 264 (1970).
109. Б. Л. Гельмонт, В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. К. Огородников, К. П. Смекалова, ФТП 5, 267 (1971).
110. J. G. Broerman, Phys. Rev. 183, 754 (1969); B2, 1818 (1970).
111. C. Verie, E. Decamps, Phys. Stat. Sol. 9, 797 (1965).
112. W. Szymanska, P. Boguslawski, W. Zawadzki, ibid. b65, 641 (1974).
113. W. Szymanska, L. Sniadower, W. Giriat, ibid. 10, K11 (1965).
114. W. Szymanska, ibid. 23, 69 (1967).
115. R. R. Galazka, L. Sosnowski, ibid. 20, 113.
116. E. M. Aliev, S. A. Aliev, T. G. Gadziev, M. I. Aliev, ibid. 40, K41 (1970).
117. W. Giriat, цит. в ²⁷ сборник, p. 1058.
118. И. И. Тальянский, Препринт ИТФ АН УССР ИТФ-74-79Р, Киев, 1974.
119. P. Kasman, W. Zawadzki, Phys. Stat. Sol. b47, 629 (1971).
120. W. Zawadzki, цит. в ⁶² сборник, p. 443.
121. R. A. Stradling, G. A. Antcliffe, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 374 (1966).
122. Р. И. Баширов, Р. М. Гаджиева, ФТП 4, 1936 (1970).
123. Н. Н. Берченко, В. Е. Кревс, М. В. Пашковский, ФТТ 14, 2815 (1972).
124. K. Suizu, S. Narita, Sol. State Comm. 10, 627 (1970).
125. B. D. McCombe, R. J. Wagner, G. A. Prinz, ibid., p. 1687; Phys. Rev. Lett. 25, 87 (1970).
126. Н. Н. Берченко, М. В. Пашковский, ФТТ 15, 3716 (1973).
127. I. M. Tsidilkovskii, W. Giriat, G. I. Kharus, E. A. Neifeld, Phys. Stat. Sol. b64, 717 (1974).
128. Y. Yafet, Phys. Rev. 115, 1172 (1959).
129. C. Pidgeon, R. Brown, ibid. 146, 575 (1966).
130. D. Sherrington, J. Phys. C4, 2711 (1974).
131. В. И. Иванов-Омский, В. Т. Коломиетс, А. А. Малкова, А. С. Мекхтиев, Phys. Stat. Sol. 32, K83 (1969).
132. V. I. Ivanov-Omskii, F. P. Kesamanly, B. T. Kolomiets, A. S. Mekhtiev, V. A. Skripkin, ibid. 27, K83 (1968).
133. A. S. Filipchenko, I. G. Lang, D. N. Nasledov, S. T. Pavlov, L. N. Radajkina, ibid. b66, 417 (1974).
134. B. Y. Halperin, T. M. Rice, Rev. Mod. Phys. 40, 755 (1968).
135. Б. Л. Гельмонт, В. И. Иванов-Омский, В. К. Огородников, Материалы в кн. IV Симпозиума по полупроводникам с узкой запр. зоной и полуметаллам, т. I, Львов, 1975., стр. 5; Phys. Stat. Sol. 69, 717 (1965).
136. A. A. Abrikosov, J. Low. Temp. Phys. 18, 185 (1975).
137. L. Liu, D. Brust, Phys. Rev. 157, 627 (1967).
138. L. Sosnowskii, Postepy Fizyki 25, 5 (1974).
139. J. M. Baranowski, ibid. 24, 77 (1973).
140. В. Пол, цит. в ⁸⁸ сборник, т. 1, стр. 16.
141. Б. Л. Гельмонт, М. И. Дьяконов, ЖЭТФ 62, 713 (1972); в кн. Материалы Зимней школы по физике полупроводников, Ленинград, 1972, стр. 125.
142. Э. А. Нейфельд, И. М. Цидильковский, Н. А. Гордильов, цит. в ¹³⁵ сборник, стр. 16.
143. J. Tuschendler, M. Grynberg, I. Couder, H. Thome, R. Le Toullec, Phys. Rev. B8, 3884 (1973).
144. G. Bastard, I. Guldner, C. Rigaux, N'Guen Hu Hau, Y. P. Viegren, M. Menant, A. Musielski, Phys. Lett. A46, 99 (1973).
145. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. К. Огородников, К. П. Смекалова, ФТП 1, 289 (1967).
146. B. L. Gelmont, M. I. Dyakonov, V. I. Ivanov-Omskii, B. T. Kolomiets, B. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, цит. в ⁸¹ сборник, p. 938.
147. C. Finck, S. Ometzguine, G. Weill, C. Verie, ibid., p. 944.

148. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, В. А. Смирнов, ФТП 8, 620 (1974).
149. W. Walukiewicz, Phys. Rev. Lett. 33, 650 (1974).
150. С. Т. Elliot, J. Melngailis, Т. С. Нарман, J. A. Kafalas, W. C. Ker-
man, Phys. Rev. B5, 2985 (1972).
151. О. Н. Белоусова, Л. А. Бовина, Я. Г. Пономарев, Ю. Н. Сав-
ченко, В. И. Стафеев, Письма ЖЭТФ 20, 370 (1974).
152. Л. А. Бовина, Ю. Н. Савченко, В. И. Стафеев, ФТП 9, 26 (1975).
153. W. Scott, R. J. Hager, J. Appl. Phys. 42, 803 (1971).
154. E. Z. Dzjuba, Phys. Stat. Sol. b62, 307 (1974).
155. С. М. Мохняк, М. В. Пашковский, И. И. Тальянский, цит. в ¹³⁵
сборник, стр. 18.
156. D. Sherrington, W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 40, 767 (1968).
157. B. I. Halperin, T. M. Rice, Sol. State Phys. 21, 116 (1968).
158. Б. Л. Гельмонт, ФТТ 11, 3195 (1969).
159. J. K. Kùbler, Phys. Lett. A29, 43 (1969); Phys. Rev. 183, 703 (1969).
160. В. М. Багинский, Автореферат канд. диссертации, Киев, 1975.
161. Б. А. Волков, Ю. В. Копеев, Письма ЖЭТФ 19, 168 (1974).
162. L. Liu, D. Brust, Phys. Rev. 173, 777 (1968).
163. L. Liu, E. Tossatti, ibid. B2, 1296 (1970).
164. J. G. Broerman, Phys. Rev. Lett. 24, 450, 1658 (1970).
165. J. G. Broerman, цит. в ⁸¹ сборник, р. 917.
166. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир» 1965.
167. В. И. Иванов-Омский, В. К. Огородников, В. М. Цмоць, ФТТ
17, 2086 (1975).
168. S. K. Sharma, Phys. Stat. Sol. b65, K39 (1974).
169. L. Liu, Phys. Lett. 30, 1044 (1973).
170. L. Liu, M. Tan, Phys. Rev. B9, 632 (1974).
171. D. Sherrington, W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 21, 153 (1968).
172. M. Grynberg, R. Le Toullès, M. Balkanski, Phys. Rev. B9, 517
(1974).
173. В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, А. А. Малькова,
Ю. Ф. Марков, А. Ш. Мехтиев, ФТП 4, 417 (1970).
174. M. Grynberg, Postepy Fizyki 25, 45 (1971).
175. C. Fink et al., in: Proc. of 12th Conference on Physics of Semiconductors,
Stuttgart, Teubner, 1974, p. 1162.
G. Bastards et al., ibid., p. 1162.
R. Dornhaus et al., Sol. State Comm. 17, 837 (1975).
A. Mauger et al., Phys. Rev. B12, 2412 (1975).
J. Stankiewicz, W. Giriat, ibid. B13, 665 (1976).
Л. А. Бовина и др., ФТП 9, 2084 (1975).
Н. В. Брандт и др., ФТТ 17, 3585 (1975).
В. И. Иванов-Омский и др., ФТП 10, 381 (1976).
176. Б. Л. Гельмонт, ФТП 9, 1912 (1975).