第37卷 第5期
1988年5月

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 37, No. 5
May, 1988

掺杂半导体的超导过程
——杂质-等离振子模型

王文国　　马本堃
(北京师范大学物理系)
1987年7月3日收到

提　　要

本文提出了一个“杂质-等离振子模型”,描述掺杂半导体的超导过程. 作为其推论: 1)定性解释了 T_c 随压力增加而线性下降的实验结果; 2) 推导出了一个超导判据, 说明重掺杂(n型)是半导体获得超导性的必要条件; 3) 提出了一种测量超导性半导体中费密能级与杂质能级相对位置的新方法.

一、物 理 模 型

实验上已经发现了一系列半导体能够显示超导性,例如 $SrTiO_3$, La_2Se_3, InTe, SnTe, GeTe 等[1]. 就我们所知, 这类半导体有如下特征: 1) 常压下必须重掺杂才有可能获得超导性; 2) 能够显示超导性的载流子浓度约为 10^{18}—$10^{20}cm^{-3}$[2]; 3) 超导转变温度一般不超过 4K; 4) T_c 的压力效应远比金属系统显著,通常静压力导致 T_c 线性下降,而轴压力效应随晶向而异[3,4].

理论方面, Takada 曾经用半唯象方法比较好地解释了 $SrTiO_3$ 的压力效应及载流子效应,但其物理机制不清楚[5].

我们认为静压力与轴压力有所区别. 静压力使晶体沿各个方向均匀受力, 不易引起晶格畸变;轴压力则集中作用于某一晶向上,容易使晶体变形, 故理论处理时必须考虑到电声子耦合系数随压力而变化等因素. 本文限于讨论低压范围内静压力的影响.

我们的模型基于三点物理分析: 1) 半导体经N型重掺杂以后,载流子浓度 n 大大提高了,但仍较金属系统低得多. 若取 $n \sim 10^{19}cm^{-3}$,则由等离子体频率公式估算出等离振子能量约为 0.01eV, 如此微弱的集体振荡在固体中不难激发和维持. 2) n 型半导体的浅杂质能级距离导带底也是 0.01eV 的数量级,故处于杂质态的电子能够吸收一个等离振子进入导带, 也可以放出一个等离振子再回到杂质态. 这样在电子的跃迁和等离振子的激发之间就建立起一种动态平衡. 3) 扣除长波等离子体振荡之后,电子之间的库仑排斥力变为短程作用, 如果系统中电声子耦合较强, 进入导带的电子就能相互配对而产生 BCS 超导态.

根据上述分析可以写出我们这个模型的哈密顿量如下:

$$H = \sum_{k,\alpha} \varepsilon_{k\alpha} c_{k\alpha}^+ c_{k\alpha} + \hbar\Omega b_0^+ b_0 + \sum_k \lambda(b_0 + b_0^+)(c_{k1}^+ c_{k2} + c_{k2}^+ c_{k1})$$
$$+ \sum_{k,k'} V_{kk'} c_{k2}^+ c_{-k2}^+ c_{k'2} c_{-k'2}, \tag{1}$$

其中 k 为波矢；$\alpha = 1,2$ 分别指杂质带和导带；$c_{k\alpha}^+, c_{k\alpha}$ 分别表示电子的产生和湮灭算子，满足费密子对易关系；b_0^+，b_0 分别表示波矢为零的等离振子产生和湮灭算子，服从玻色子对易关系；Ω 为长波等离子体振荡频率．我们只取了等离振子激发谱的长波部分，因为 $q = 0$ 处能量最低，低温下的等离振子激发主要集中在这一状态．

(1) 式等号右端第一项为电子动能；第二项为等离振子振动能；第三项为电子-等离振子耦合能（λ 是耦合系数，低压范围视为常数）；第四项为电子之间的 BCS 约化相互作用能[6]．

二、正则变换与定性讨论

我们将采用变分方法讨论哈密顿量(1)式．作为基础，引入热力学不等式

$$F_t \leqslant F \equiv F_0 + \langle H - H_0 \rangle. \tag{2a}$$

其中 F_t 为系统的真实自由能，F_0 为对应于 H_0 的自由能（F_t 即对应于H的自由能）．

$$F_0 = -k_B T \ln \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0} \quad (\beta = 1/k_B T), \tag{2b}$$

$$\langle A \rangle \equiv \mathrm{Tr}(e^{-\beta H_0} \cdot A)/\mathrm{Tr}(e^{-\beta H_0}). \tag{2c}$$

而 H_0 作为退耦合哈密顿量可取为

$$H_0 = \sum_{k,\alpha} E_{k\alpha} d_{k\alpha}^+ d_{k\alpha} + \hbar\Omega a_0^+ a_0, \tag{3}$$

其中 $d_{k\alpha}$ 对应于 $c_{k\alpha}$，而 a_0 对应于 b_0．新旧算子之间由一系列正则变换联系起来（为了方便，引入了过渡算子 $f_{k\alpha}$，最后它将自动消失）．

$$c_{k1} = f_{k1}, \tag{4}$$

$$\begin{pmatrix} c_{k2} \\ c_{-k2}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_k & \sin\theta_k \\ -\sin\theta_k & \cos\theta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{k2} \\ f_{-k2}^+ \end{pmatrix}, \tag{5}$$

$$\begin{pmatrix} f_{k1} \\ f_{k2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_k & \sin\varphi_k \\ -\sin\varphi_k & \cos\varphi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{k1} \\ d_{k2} \end{pmatrix}, \tag{6}$$

$$b_0 = a_0 - \xi. \tag{7}$$

平移变换(7)式的作用是解除外加压力造成的等离振子振荡之非线性，ξ 是无量纲位移参数，在低压范围应当正比于压力变化 ΔP，

$$\xi = \gamma \cdot \Delta P \qquad (\gamma \text{ 为比例系数}). \tag{8}$$

考虑到整个过程中电子总数守恒，作为条件极值问题还需要在 F 中加上一个拉格朗日项

$$-\mu\left(\sum_{k,\alpha} \langle c_{k\alpha}^+ c_{k\alpha} \rangle - N\right), \tag{9}$$

其中 μ 为化学势，N 为总电子数．

总之，我们共引入了六个变分参数 θ_k，φ_k，E_{k2}，E_{k1}，ξ 和 μ．由 (1)—(9) 式可推导

出 F_0 和 F 的显式如下:

$$F_0 = -k_B T \sum_{k,\alpha} \ln(1 + e^{-\beta E_{k\alpha}}) + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\Omega}), \tag{10}$$

$$\begin{aligned} F = F_0 &+ \mu N + \hbar\Omega|\xi|^2 - \Delta^2(\theta,\varphi)/V - \sum_{k\alpha} E_{k\alpha}\cdot n_{k\alpha} \\ &+ \sum_k \varepsilon'_{k2}\cdot(\sin^2\theta_k + n_k\cdot\cos 2\theta_k) \\ &+ \sum_k \varepsilon'_{k1}\cdot(n_{k1}\cos^2\theta_k + n_{k2}\sin^2\varphi_k) \\ &- \sum_k \lambda\cdot(\xi+\xi^*)\cdot\cos\theta_k\cdot\sin^2\varphi_k\cdot(n_{k2}-n_{k1}), \end{aligned} \tag{11}$$

其中

$$\begin{aligned} &\varepsilon'_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha} - \mu,\quad n_{k\alpha} = \langle d^+_{k\alpha} d_{k\alpha}\rangle = (1 + e^{\beta E_{k\alpha}})^{-1}, \\ &n_k = n_{k1}\cdot\sin^2\varphi_k + n_{k2}\cos^2\varphi_k, \\ &\Delta(\theta,\varphi) = \sum_k \sin\theta_k\cdot\cos\theta_k\cdot(1-2n_k), \\ &V_{kk'} = \begin{cases} V & -\hbar\omega_D \leqslant \varepsilon'_{k2},\ \varepsilon'_{k'2} \leqslant \hbar\omega_D, \\ 0 & \text{其它情形}. \end{cases} \end{aligned} \tag{12}$$

(12) 式即 BCS 近似, ω_D 为德拜频率.

为使 F 逼近 F_r, 应将 F 对诸变分参数求变分, 由此导出一系列有意义的物理结果:

(1) 对 φ_k 变分,得

$$\mathrm{tg}\, 2\varphi_k = \frac{2\lambda\cdot(\xi+\xi^*)\cdot\cos\theta_k}{\varepsilon'_{k1} - \varepsilon'_{k2}\cdot\cos 2\theta_k}. \tag{13}$$

显然, $\theta_k \to \pi/2$ 时, $\varphi_k \to 0$, 即大量的超导 Cooper 对凝聚将会抑制等离振子的激发,从而阻止电子在杂质带和导带之间跃迁.

(2) 对 $E_{k\alpha}$ 变分并利用(13)式,可得

$$E_{k\alpha} = \frac{1}{2}(\varepsilon'_{k1} + \varepsilon'_{k2}) \pm \{(\varepsilon'_{k1} - \varepsilon'_{k2}\cos 2\theta_k)^2 + [2\lambda(\xi+\xi^*)\cdot\cos\theta_k]^2\}^{1/2}, \tag{14}$$

其中"+"对应 $\alpha = 2$, 而"−"对应 $\alpha = 1$. (14) 式给出了变换后的"有效电子能谱".

(3) 对 ξ 变分,得

$$\xi = \frac{\lambda}{\hbar\Omega}\sum_k \cos\theta_k\cdot\sin 2\varphi_k\cdot(n_{k2} - n_{k1}). \tag{15}$$

显然 ξ 愈大,则 θ 愈小,而 φ 愈大(低压范围内), 即压力对超导起破坏作用而对形成等离振子振荡有利.

(4) 对 μ 变分自然给出电子数守恒条件.

(5) 对 θ_k 变分,得

$$\begin{aligned} &(\varepsilon'_{k2}\cdot\sin 2\theta_k - 2\Delta\cdot\cos 2\theta_k)\cdot(1-2n_k) \\ &\quad = -\lambda\cdot(\xi+\xi^*)\cdot\sin\theta_k\cdot\sin 2\varphi_k\cdot(n_{k2} - n_{k1}). \end{aligned} \tag{16}$$

方程(16)将决定超导能隙和转变温度之值.

三、T_c 方程及其数值解

当系统接近超导相变临界点时有

$$\theta_k \sim 0,\quad \sin 2\theta_k \approx 2\sin\theta_k,\quad \cos 2\theta_k \approx 1,$$

方程(16)给出

$$\sin 2\theta_k = \frac{\Delta'}{(\Delta'^2 + \mathscr{E}_k^2)^{1/2}}, \tag{17}$$

其中

$$\begin{cases} \Delta' = 2\Delta \\ \mathscr{E}_k = \varepsilon'_{k2} + \dfrac{\lambda}{2}(\xi + \xi^*)\cdot \sin 2\varphi_k \cdot \dfrac{n_{k2} - n_{k1}}{1 - 2n_k}. \end{cases} \tag{18}$$

将(17)式代入 $\Delta = \Delta(\theta, \varphi)$ 的定义式，得

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1 - 2n_k}{(\Delta'^2 + \mathscr{E}_k^2)^{1/2}}. \tag{19}$$

令 $T \to T_c$，$\Delta \to 0$，上式就是决定 T_c 的方程

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1 - 2n_k}{\mathscr{E}_k}. \tag{20}$$

将(20)式化为积分形式(以 $\varepsilon'_{k2} = x$ 为积分参量)，得

$$\frac{1}{2V\cdot\rho_F} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1 - 2n(x)}{\mathscr{E}(x)}\cdot dx, \tag{21}$$

其中 ρ_F 为费密面上的态密度.

设 ξ 为实数，$\xi = \xi^*$，方程(13)在 $\theta_k \to 0$ 的极限下给出

$$\operatorname{tg} 2\varphi_k = \frac{4\lambda\xi}{\varepsilon'_{k2} - \varepsilon'_{k1}}. \tag{22}$$

再注意到杂质带很窄，可近似看成一条高度简并的能级

$$\varepsilon'_{k1} \sim \varepsilon'_1 = \varepsilon_1 - \mu = \text{const}. \tag{23}$$

考虑(22)，(23)式之后方程(21)可化为

$$\frac{1}{2V\rho_F} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{[1 - 2n(x)]^2}{x[1 - 2n(x)] + \lambda(n_1 - n_2)\cdot \xi^2/(\xi^2 + X^2)^{1/2}}\cdot dx, \tag{24}$$

其中

$$n_1 = (1 + e^{\beta\varepsilon'_1})^{-1},\quad n_2 = (1 + e^{\beta x}),$$

$$X = \frac{1}{4\lambda}(x - \varepsilon'_1),\quad \beta = (k_B T_c)^{-1},$$

$$n(x) = \frac{1}{2}[(n_1 + n_2) - (n_1 - n_2)\cdot X\cdot(\xi^2 + X^2)^{-1/2}]. \tag{25}$$

为了便于数值计算，以 $\hbar\omega_D$ 为能量单位引入一系列无量纲参数如下：

$$t = \frac{k_B T}{\hbar\omega_D},\quad y = \frac{x}{\hbar\omega_D},\quad D = \frac{\varepsilon'_1}{\hbar\omega_D},\quad z = \frac{4\lambda\xi}{\hbar\omega_D}. \tag{26}$$

以 $T_c^0 = T_c|_{\xi=0}$ 作为参数，可消去(24)式左端的常数项，最后得到适于求解的 T_c 方程如下：

$$\int_0^1 dy \left\{ \frac{[1-2n(y)]^2}{y\cdot[1-2n(y)]+\frac{1}{4}(n_1-n_2)\cdot z^2\cdot[z^2+(y-D)^2]^{-1/2}} - \frac{1}{y}\,\mathrm{th}\left(\frac{1}{2}\,y/t_c^0\right)\right\} = 0, \tag{27}$$

其中

$$n_1 = (1+e^{D/t_c})^{-1},\quad n_2 = (1+e^{y/t_c})^{-1},$$

$$n(y) = \frac{1}{2}\left[(n_1+n_2)-(n_1-n_2)\cdot(y-D)\cdot(z^2+(y-D)^2)^{-1/2}\right]. \tag{28}$$

我们用计算机对积分方程(27)作了数值求解，主要结果如下：

(1) $D<0$ 的情况　我们对不同范围内的 40 对参数值

$$D=-m,\quad t_c^0 = m/10 \quad (m=1,2,3,\cdots,40) \tag{29}$$

做了数值计算，所得结果是一致的：t_c 随着 z 的增加而线性下降．因此可把 T_c 与压力变化ΔP 的关系解析地表成

$$T_c = T_c^0 - \alpha\cdot\Delta P, \tag{30}$$

其中 $\alpha(>0)$ 为压力系数．

关系式(30)在关于 $SrTiO_3$（掺 Nb）所做的静压力实验中已经证实[3,4]，即在 0—2000bar 的低压范围内观察到良好的线性下降关系．但因 $|D| = \frac{\mu-\varepsilon_1}{\hbar\omega_D}$ 中诸参数尚未见实验报道，暂时还无法将我们的模型与实验作定量比较．

(2) $D\geqslant 0$ 的情况　我们发现此时 T_c 方程(27)根本没有解，这意味着一个超导判据：$\mu\leqslant\varepsilon_1$ 的系统不可能具有超导性．因此欲使半导体成为超导的，必须对其作 n 型重掺杂以保证费密能级升到杂质能级以上．

$D<0$ 仅是超导必要条件之一．其它条件有：杂质能级必须是浅型的，因为深能级电子的激发需要较高的能量，相应的等离振子振荡难以实现；电声子耦合强度必须适当才能导致 Cooper 对凝聚等等．

(3) 方程(27)对 z 求偏导数，立即证明 $\frac{dt_c}{dz}$ 与 t_c^0 无关，而只是 D 的函数(由于线性关系，当然也与 z 无关)．由此推知压力系数 α 仅仅是 ω_D 和 $\mu-\varepsilon_1$ 的函数

$$\alpha = \alpha(\omega_D, \mu-\varepsilon_1). \tag{31}$$

其具体形式由对 z 微分后的 T_c 方程确定．

考虑到德拜频率 ω_D 是半导体的基本参数，与掺杂无关；压力系数 α 很容易从实验测得，故可反过来利用(31)式定出超导性半导体中费密能级与杂质能级的相对位置($\mu-\varepsilon_1$)．

感谢章立源教授和蔡建华教授对本文的关心及有益的讨论．

参 考 文 献

[1] S. V. Vonsovsky *et al.*, Superconductivity of Transition Metals, Springer-Verlag, Berlin, (1982), p. 9.
[2] C. S. Koonce *et al.*, *Phys. Rev.*, **163**(1967), 380.
[3] E. R. Pfeiffer and J. F. Schooley, *Phys. Rev. Lett.*, **19**(1967), 783.
[4] E. R. Pfeiffer and J. F. Schooley, *J. Low Temp. Phys.*, **2**(1970), 333.
[5] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Japan*, **49**(1980), 1267.
[6] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**(1957), 1175.

THE SUPERCONDUCTING PROCESS OF SOME DOPED SEMICONDUCTORS——THE IMPURITY-PLASMON MODEL

WANG WEN-GUO MA BEN-KUN

(Department of Physics, Beijing Normal University)

ABSTRACT

An impurity-plasmon model is presented to describe the superconducting process of some doped semiconductors. The linear decreasing T_c-ΔP relation is obtained which is verified qualitatively by the hydrostatic pressure experiments. A criterion for superconductivity is given and a new method of measuring the Fermi energy level is proposed for semiconductors exhibiting superconductivity.