

# Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник—металл в SmS

© В.В. Каминский, Л.Н. Васильев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 сентября 2007 г.)

Проведены модельные расчеты, объясняющие механизм фазового перехода полупроводник—металл в SmS. Использовалась несколько модифицированная модель, основанная на методах, применявшихся ранее для объяснения концентрационного механизма пьезосопротивления и термовольтаического эффекта в SmS. Полученные устойчивые расчетные результаты для величины давления фазового перехода при всестороннем сжатии ( $P_c \sim 700$  МПа при  $T = 300$  К) позволяют сделать вывод о том, что определяющим величину  $P_c$  фактором является наличие  $4f$ -уровней ионов самария и их возбужденных состояний. Предложенная модель носит универсальный характер и применима также для расчета параметров других эффектов в SmS, связанных с моттовскими переходами и сопровождающихся коллективной делокализацией носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-08-00289) и ООО „Эс эм эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

PACS: 71.35.Lk, 70.30.+h

Известно, что полупроводниковый моносulfид самария (SmS) претерпевает изоструктурный (NaCl—NaCl) фазовый переход в металлическое состояние под действием рекордно низкого для полупроводников давления всестороннего сжатия  $\sim 650$  МПа при  $T = 300$  К [1]. SmS испытывает фазовый переход полупроводник—металл в приповерхностной области образца при его полировке, однако физический механизм этого перехода сводится также к фазовому переходу при всестороннем сжатии [2]. Согласно общепринятой модели фазового перехода в SmS, изложенной в [3], главную роль в нем играет экранировка кулоновского потенциала ионов самария электронами проводимости. При накоплении критической концентрации электронов в зоне проводимости  $n_k$  один из  $4f$ -электронов ионов  $\text{Sm}^{2+}$  уже не может удерживаться на ионе, и SmS становится металлом. Следует отметить, что процесс накопления  $n_k$  происходит в две стадии.

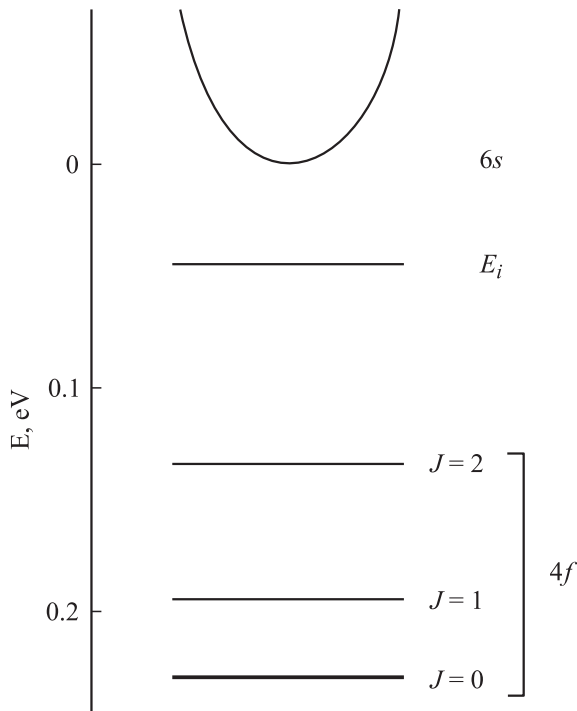
а) Происходит постепенный рост  $n$  с ростом давления вследствие барического сдвига  $4f$ -уровней и примесных донорных уровней с глубиной залегания  $E_i = (0.045 \pm 0.015)$  eV в запрещенной зоне и концентрацией  $N_i = (10^{20} - 10^{21}) \text{ cm}^{-3}$ .

б) При достижении критической концентрации электронов в зоне проводимости  $n_{ki} < n_k$  происходит фазовый переход моттовского типа в системе доноров  $E_i$ . Все эти уровни синхронно выталкиваются в зону проводимости за счет экранировки примесных ионов электронами проводимости. Согласно результатам измерений концентрации электронов проводимости под давлением,  $n_{ki} = (8 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [4]. В результате достигается величина  $n_k \sim N_i$ .

Итак, при достижении  $n_k$  экранирующее влияние электронов проводимости на ионы самария приводит к одновременному выталкиванию  $4f$ -уровней в зону

проводимости, что обуславливает скачкообразность фазового перехода полупроводник—металл в SmS. Этот выдвинутый в [2] механизм фазового перехода носил тогда скорее гипотетический характер. Последующие работы на данную тему, например [4], были посвящены уточнению различных деталей данной модели перехода. Однако их результаты не позволяли получить соотношения, связывающие параметры фазового перехода с характеристиками образца SmS и тем самым подтвердить справедливость модели.

Аналогичная ситуация, связанная с делокализацией электронов с дефектных ионов самария, ответственных за возникновение примесных донорных уровней с глубиной залегания  $E_i = 0.045$  eV, возникает в обнаруженном нами недавно явлении генерации электрического напряжения (термовольтаическом эффекте) при равномерном нагреве образцов SmS в отсутствие внешних градиентов температуры [5]. Здесь также происходит экранировка кулоновского потенциала примесей электронами проводимости. Для объяснения последнего мы считали [5], что при изменении температуры делокализация происходит в тот момент, когда сравниваются боровский радиус примеси и соответствующий данной температуре дебаевский радиус экранирования. Концентрация свободных электронов рассчитывалась нами с использованием концентрационной модели пьезосопротивления SmS [6]. Проведенные расчеты [5] дали хорошее совпадение с экспериментальными данными, несмотря на довольно грубый характер модели и вызывающую сомнения применимость зонных представлений в материале с такой малой подвижностью носителей ( $30-40 \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ ). Аналогичный подход было решено положить в основу расчетов, объясняющих механизм фазового перехода полупроводник—металл и дающих возможность проверить, насколько хорошо работает модель.



**Рис. 1.** Зонная структура полупроводникового SmS вблизи дна зоны проводимости ( $6s$ -состояния иона самария) при  $T = 300$  К:  $E_i$  — примесные донорные уровни с концентрацией  $N_i = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ;  $4f$ -уровни самария с  $J = 0$ ,  $E_f \sim 0.23 \text{ eV}$ ,  $N_f = 9.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ;  $J = 1$ ,  $E_{f1} \sim 0.19 \text{ eV}$ ,  $N_{f1} = 7.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  и  $J = 2$ ,  $E_{f2} \sim 0.13 \text{ eV}$ ,  $N_{f2} = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Другим уточнением модели будет более тщательный учет возбужденных состояний  $4f$ -уровней. Для  $4f$ -электронов большинства редкоземельных ионов как в металлах, так и в соединениях реализуется случай предельной локализации. Поэтому соответствующие электронные оболочки оказываются атомноподобными и характеризуются теми же квантовыми числами  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , что и состояние изолированного иона.  $4f$ -состояния в SmS характеризуются значениями квантового числа полного момента  $J = 0$  (основное) и  $J = 1, 2$  (возбужденные). Таким образом, зонная структура SmS, используемая в данном расчете, выглядит так, как она представлена на рис. 1.

Боровские радиусы мелких примесных состояний определяются выражением

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость (для SmS  $\varepsilon_0 = 18$  [7]),  $m^* \sim m_0$  — эффективная масса электрона,  $e$  — его заряд. Получающаяся при этом энергия основного состояния примеси

$$E_i = -e^4 m^* / (2\varepsilon_0^2 \hbar^2) = -0.042 \text{ eV} \quad (2)$$

для уровней  $E_i$ , что хорошо согласуется с экспериментальной величиной. Последнее свидетельствует о

том, что в нашем случае действительно применимы теоретические представления о мелких примесных уровнях [8].  $4f$ -состояния могут также считаться мелкими при давлениях, близких к давлению фазового перехода, когда они поджаты ко дну зоны проводимости за счет барического сдвига. Выражение (1) с использованием (2) может быть представлено в виде

$$a_B = -\frac{e^2}{2\varepsilon_0 E_{i,f}}. \quad (3)$$

Дебаевский радиус экранирования, приводящего к зависимости потенциала примеси типа  $\varphi = e \exp(-r/a_D) / (\varepsilon_0 r)$  аналогично случаю рассеяния электронов на заряженной примеси, для произвольного вырождения имеет вид [9]

$$a_D = \left[ \frac{4\sqrt{2}e^2 m^{*3/2} (k_0 T)^{1/2}}{\pi \varepsilon_0 \hbar^3} F_{1/2}(\mu) \right]^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $F_{1/2}(\mu) = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial x) x^{1/2} dx$  — интеграл Ферми,  $f_0(x, \mu) = [1 + \exp(x - \mu)]^{-1}$  — функция распределения Ферми–Дирака,  $\mu$  — приведенный химический потенциал,  $x = E/k_0 T$ .

Концентрация электронов в зоне проводимости определяется из условия электронейтральности. При температуре  $T$  концентрация электронов на мелких примесных уровнях равна [9]

$$n_{i,f} = \frac{N_{i,f}}{1 + 2g_J \exp(-E_{i,f}/kT - \mu)}. \quad (5)$$

Концентрация электронов в зоне проводимости с параболическим законом дисперсии [9]

$$n = \frac{(2m^* kT)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\mu), \quad (6)$$

где  $F_n(\mu) = \int_0^\infty (-\frac{\partial f_0}{\partial x}) x^n a' x$  — интегралы Ферми.

Величину химического потенциала находим численно, решая уравнение электронейтральности

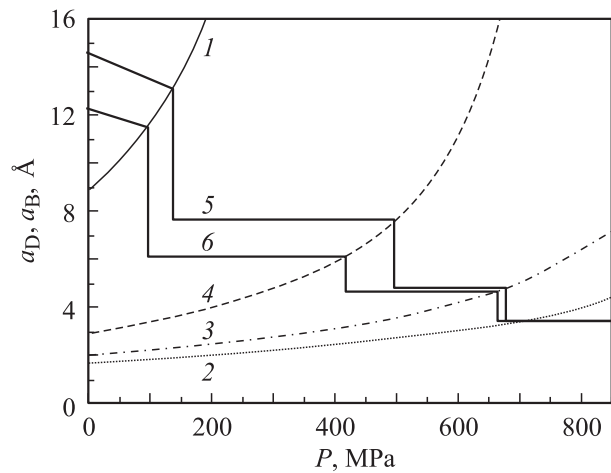
$$n = n_i + n_f + N_0, \quad (7)$$

где  $N_0$  — концентрация компенсирующих центров согласно [6].

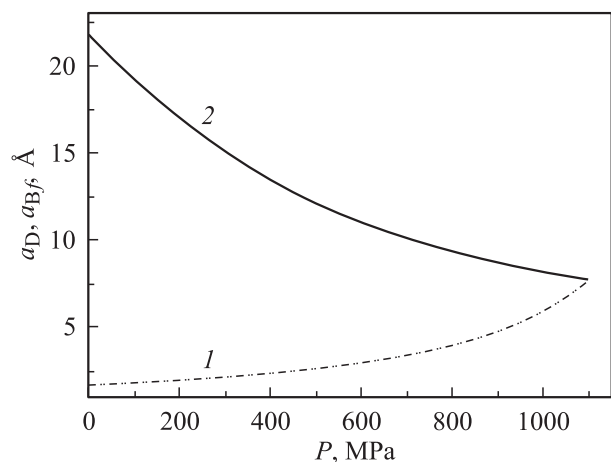
Учитываются как основные состояния  $4f$ -электронов ( $J = 0$ ), так и первые два возбужденных ( $J = 1, 2$ ). Общее число этих состояний имеет концентрацию  $N_f \sim 1.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Распределение общей концентрации  $N_f$  между состояниями с различными значениями  $J$  можно получить, считая, что при данной температуре ионы распределены согласно статистике Больцмана (энергии уровней отсчитываются от дна зоны проводимости, находящегося при  $E = 0$ ),

$$N_{f_k} = N_f \frac{(2J_k + 1) \exp(E_k/T)}{\sum_k (2J_k + 1) \exp(E_k/T)}, \quad k = 0, 1, 2. \quad (8)$$

Величины  $g_{Jk} = 2J_k + 1$  равны весам соответствующих состояний в (5).



**Рис. 2.** Барические зависимости боровских радиусов мелких примесных уровней дефектных ионов самария (1), а также основного и возбужденных состояний  $4f$ -электронов ионов Sm, находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки (2–4); барические зависимости дебаевского радиуса экранирования, рассчитанные для  $N_i = 10^{20}$  (5) и  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (6).



**Рис. 3.** Расчет по модели без учета примесных уровней и возбужденных состояний  $4f$ -уровней. 1, 2 — барические зависимости боровского радиуса  $4f$ -уровней и соответствующего дебаевского радиуса экранирования.

Расчет величины боровских радиусов различных состояний проводился согласно (3) с учетом того, что под действием всестороннего сжатия соответствующие уровни двигаются со скоростями, определяемыми коэффициентами барического сдвига  $dE_i/dP = -10.5 \cdot 10^{-5} \text{ meV/MPa}$ ,  $dE_f/dP = -16.2 \cdot 10^{-5} \text{ meV/MPa}$  [6]. Результаты представлены на рис. 2 (кривые 1–4).

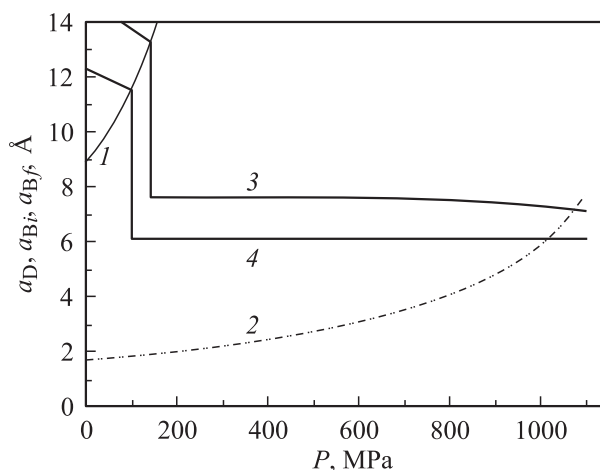
Расчет радиуса дебаевского экранирования проводился согласно (4) с учетом того, что при сравнении величины  $a_D$  с величиной  $a_B$  какого-либо из уровней происходит скачкообразное уменьшение  $a_D$  и концентрация электронов в зоне проводимости скачкообразно уве-

личивается, так как соответствующие уровни синхронно опустошаются. Это приводит к ступенчатому характеру зависимостей на рис. 2 (кривые 5, 6). Последние соответствуют минимальному и максимальному значениям концентрации примесных донорных уровней  $E_i$ , реализующихся в монокристаллах SmS стехиометрического состава.

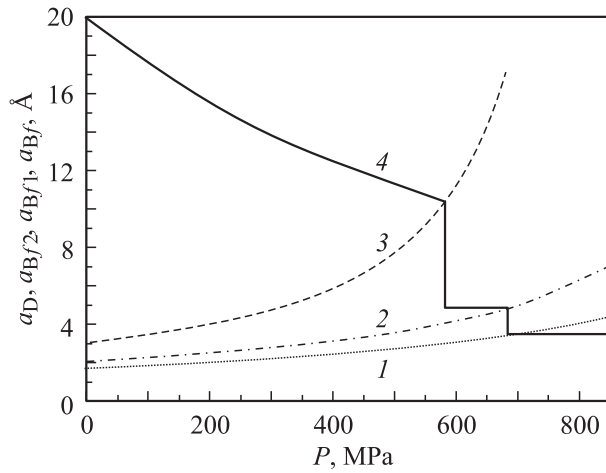
Из рис. 2 следует, что фазовый переход полупроводник–металл в SmS должен происходить при давлении 690 МПа (пересечение кривой 2 с кривыми 5 и 6). Это хорошо согласуется с экспериментом и подтверждает справедливость нашей модели.

Модель позволяет проанализировать степень влияния учета различных элементов зонной структуры SmS на величину давления фазового перехода полупроводник–металл при всестороннем сжатии. В сущности, необходимо понять, что важнее — учет примесных уровней или учет возбужденных состояний  $4f$ -уровней. Для выявления роли примесных уровней  $E_i$  был проведен расчет давления фазового перехода при наличии одних только  $4f$ -уровней без учета возбужденных состояний. Результаты представлены на рис. 3. Наблюдается увеличение расчетного давления фазового перехода до величины  $\sim 1100$  МПа, что не соответствует эксперименту. Добавление примесных уровней приводит (рис. 4) к некоторому понижению расчетного давления фазового перехода до величин  $\sim 1020$ – $1070$  МПа, что несколько улучшает соответствие расчета и эксперимента, но еще далеко от экспериментально наблюдаемого значения.

Обращает на себя внимание высокая устойчивость решений, соответствующих рис. 2, по отношению к концентрации уровней  $E_i$ . Это может указывать на то, что последние не дают решающего вклада в величину давления фазового перехода. На рис. 5 представлены результаты расчета, не учитывающего наличия примесных



**Рис. 4.** Расчет по модели с учетом примесных уровней без учета возбужденных состояний  $4f$ -уровней. 1, 2 — барические зависимости боровских радиусов уровней  $E_i$  и  $4f$ -уровней; 3, 4 — барические зависимости дебаевских радиусов экранирования при  $N_i = 10^{20}$  и  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  соответственно.



**Рис. 5.** Расчет давления фазового перехода с учетом лишь основного (1) и возбужденных (2, 3) состояний  $4f$ -уровней (см. текст). 4 — барическая зависимость дебаевского радиуса экранирования.

уровней  $E_i$ , но учитывающего возбужденные состояния  $4f$ -уровней. Полученная величина давления фазового перехода оказалась равной 715 МПа. Это значение соответствует случаю, когда SmS имеет идеально сформированную решетку и примесные уровни  $E_i$  отсутствуют. Оно достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, наилучшее совпадение с экспериментом мы имеем в расчете, представленном на рис. 2, где учтены все особенности зонной структуры SmS (рис. 1). В то же время показано, что наибольшее значение имеет учет возбужденных состояний  $4f$ -уровней (рис. 5). Модель, основанную на сравнении дебаевского и борновского радиусов локализованных состояний, следует признать пригодной для расчета параметров не только термовольтаического эффекта, но и фазового перехода полупроводник–металл в SmS.

## Список литературы

- [1] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. Phys. Rev. Lett. **25**, 1430 (1970).
- [2] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ш. Лани. ФТТ **39**, 577 (1997).
- [3] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 3568 (1980).
- [4] С.И. Гребинский, В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. ФТТ **24**, 1874 (1982).
- [5] В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 997 (2001).
- [6] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. ФТТ **36**, 1172 (1974).
- [7] V. Zelezny, J. Petzelt, V.V. Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Solid State Commun. **72**, 43 (1989).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [9] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 615 с.