

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 моносульфид самария (SmS) претерпевает изоструктурный (NaCl—NaCl) фазовый переход в металлическое состояние под действием рекордно низкого для полупроводников давления всестороннего сжатия ~ 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 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 ($30 - 40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$). Аналогичный подход было решено положить в основу расчетов, объясняющих механизм фазового перехода полупроводник—металл и дающих возможность проверить, насколько хорошо работает модель.

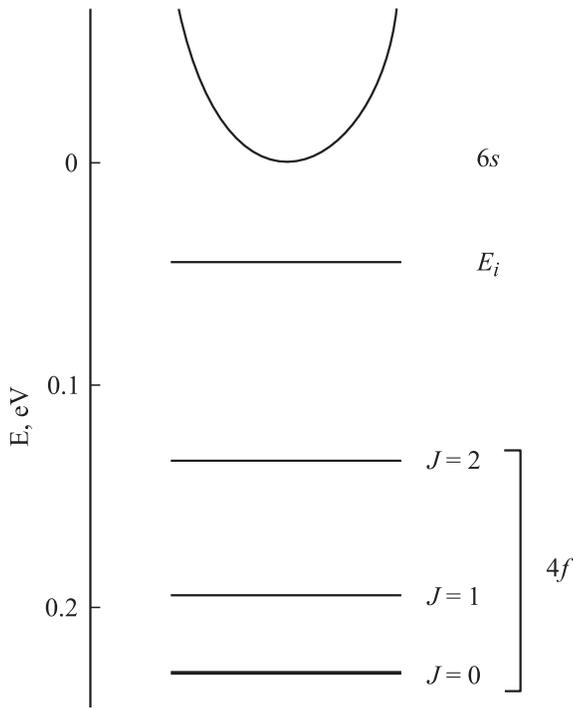


Рис. 1. Зонная структура полупроводникового SmS вблизи дна зоны проводимости ($6s$ -состояния иона самария) при $T = 300$ К: E_i — примесные донорные уровни с концентрацией $N_i = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $4f$ -уровни самария с $J = 0$, $E_f \sim 0.23 \text{ eV}$, $N_f = 9.9 \cdot 10^{21}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

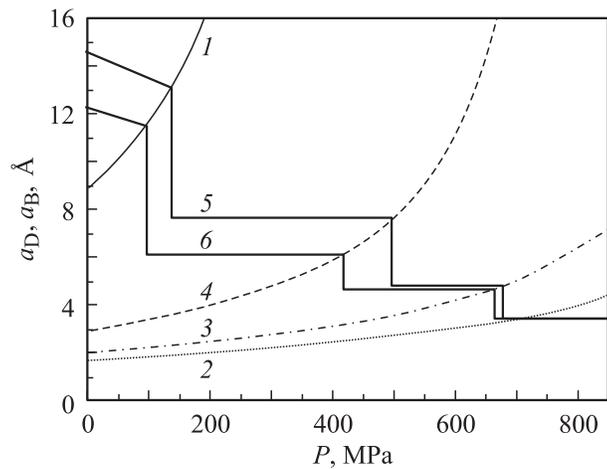


Рис. 2. Барические зависимости боровских радиусов мелких примесных уровней дефектных ионов самария (1), а также основного и возбужденных состояний $4f$ -электронов ионов Sm, находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки (2–4); барические зависимости дебаевского радиуса экранирования, рассчитанные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

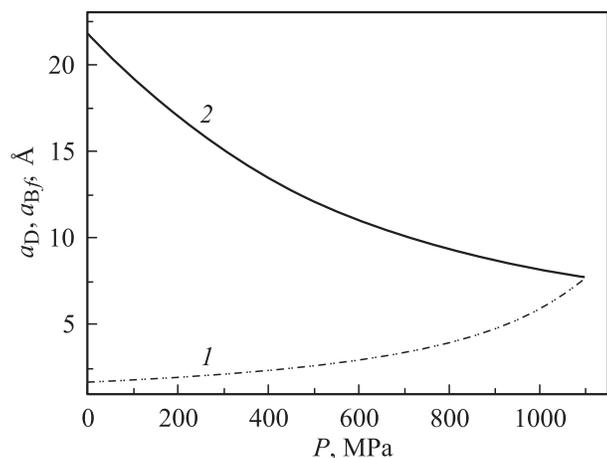


Рис. 3. Расчет по модели без учета примесных уровней и возбужденных состояний $4f$ -уровней. 1, 2 — барические зависимости боровского радиуса $4f$ -уровней и соответствующего дебаевского радиуса экранирования.

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 ~ 1100 МПа, что не соответствует эксперименту. Добавление примесных уровней приводит (рис. 4) к некоторому понижению расчетного давления фазового перехода до величин ~ 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

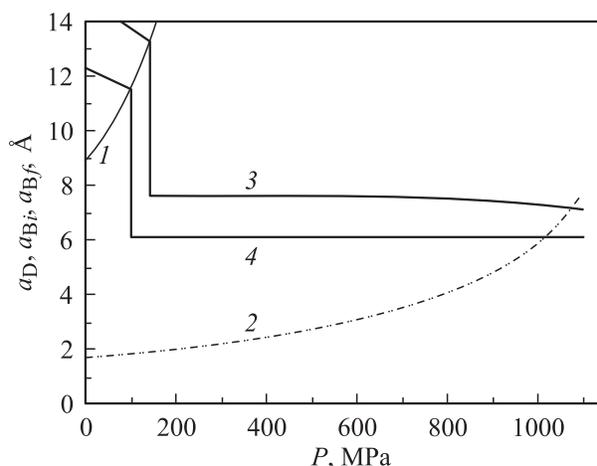


Рис. 4. Расчет по модели с учетом примесных уровней без учета возбужденных состояний $4f$ -уровней. 1, 2 — барические зависимости боровских радиусов уровней E_i и $4f$ -уровней; 3, 4 — барические зависимости дебаевских радиусов экранирования при $N_i = 10^{20}$ и $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ соответственно.

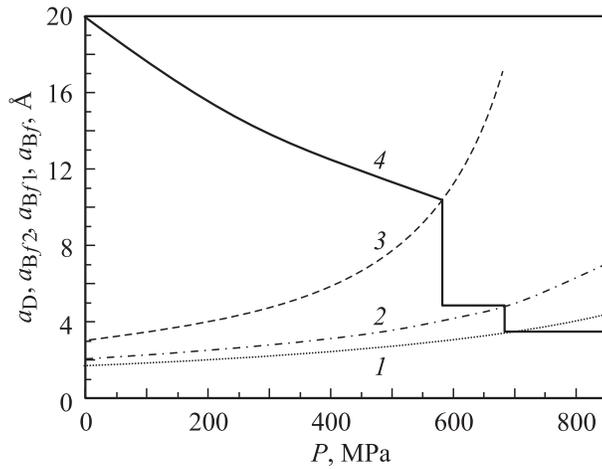


Рис. 5. Расчет давления фазового перехода с учетом лишь основного (1) и возбужденных (2, 3) состояний $4f$ -уровней (см. текст). 4 — барическая зависимость дебаевского радиуса экранирования.

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.