

© 1990

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — ДИЭЛЕКТРИК В СЛОИСТЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Е. А. Андриюшин, А. П. Силин

Рассмотрен фазовый переход I рода металл—диэлектрик в слоистых многокомпонентных легированных полупроводниках. В модели сильной анизотропии рассчитаны фазовая диаграмма, критическая плотность и температура этого перехода. Результаты работы, в частности, применимы для ВТСП соединений при небольшом уровне легирования. Приведены оценки для случая $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

В работе [1] была рассмотрена термодинамика перехода металл—диэлектрик, обусловленного плазменной неустойчивостью системы носителей полупроводника с достаточно узкой запрещенной зоной E_g . Пусть при изменении состава многокомпонентного полупроводника величина E_g уменьшается. Тогда при достижении некоторого критического значения E_{gc} становится выгодным спонтанное рождение высокой плотности электронно-дырочных пар. Происходит фазовый переход I рода в полуметаллическое состояние, перенормированное значение \tilde{E}_g становится отрицательным.

Для того чтобы такой механизм перехода имел реальный физический смысл, пороговая величина E_{gc} должна быть достаточно велика, чтобы такой переход можно было заметить на фоне других эффектов. Это оказывается возможным в полупроводниках с предельно сильной анизотропией электронного спектра. Впервые в работах [2-4] было показано, что в таком случае аномально большую роль играют корреляционные эффекты. Сильная анизотропия спектра необходима для выполнения условий

$$\hbar\omega_p \gg E_F \gg E_{\text{exc}} \quad (1)$$

где ω_p — плазменная частота; E_F — энергия Ферми системы электронов и дырок; E_{exc} — энергия связи водородоподобного экситона, обычно характеризующая масштаб кулоновской энергии в полупроводниках.

В настоящей работе мы будем рассматривать модель сильно полярного полупроводника со слоистой структурой (см. также [4] как один из примеров систем [3] с сильно анизотропным спектром). Мы полагаем, что именно в такой системе легче всего экспериментально обнаружить аномально большое влияние корреляций, обусловленных сильной анизотропией. Саму модель, в рамках которой будет идти рассмотрение, мы поэтому называем моделью сильной анизотропии (МСА).

Полученные результаты имеют отношение к слоистым ВТСП (если рассматривать $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при $x=0$ как полупроводники), а также к легированным композиционным полупроводниковым сверхрешеткам [5].

Описание слоистого полупроводника в рамках МСА предельно идеализировано. Мы рассматриваем набор бесконечно тонких плоскостей, на каждой из которых движутся электроны и дырки. Переходы между плоскостями запрещены. Это осуществляется, если, например, целиком за-

полнена одна зона движения электронов и дырок попереk слоев. Учет конечной толщины слоя [6] не приводит к существенным изменениям результатов. Для простоты законы дисперсии электронов $E_e(\mathbf{p})$ и дырок $E_h(\mathbf{p})$ будем считать квадратичными и изотропными в плоскости слоя

$$E_{e,h}(\mathbf{p}) = p^2/2m_{e,h}, \quad (2)$$

$m_{e(h)}$ — эффективная масса электрона (дырки). Будем считать изотропным и тензор диэлектрической проницаемости, т. е. характеризовать его скалярной величиной ϵ .

Влияние анизотропии диэлектрической проницаемости учитывалось в [1], а для данной работы оно несущественно. Более важна для нас частотная дисперсия $\epsilon(\omega)$, которая характерна для полярных полупроводников [4]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_f^2}{\omega^2 \epsilon_0 - \omega_f^2 \epsilon_\infty}, \quad (3)$$

$\epsilon_0, \epsilon_\infty$ — статическое и оптическое значения диэлектрической проницаемости; ω_f — частота оптического фонона. Следует заметить, что в данной работе буквальный вид модельной зависимости (3) не очень важен. Многокомпонентный полупроводник может иметь сложный фононный спектр и соответственно несколько резонансов в $\epsilon(\omega)$. Существенно значение ϵ_∞ на частотах, превышающих максимальную частоту ω_f фононных резонансов. Отметим, что для интересующих нас ВТСП $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$.

Расстояние между плоскостями принимаем равным c и считаем, что полупроводник имеет ν_e электронных и ν_h дырочных долин. Введем также величину $\nu = 2\nu_e \nu_h / (\nu_e + \nu_h)$.

В настоящей работе мы рассматриваем характеристики фазового перехода при изменении температуры T и состава многокомпонентного полупроводника, описываемого некоей величиной x . Так, например, мы можем говорить о системах $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при малых концентрациях легирования x либо о модельном ряде полупроводников с условной формулой $\text{A}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{C}$, причем изменяемые компоненты (A и B) рассматриваемого полупроводника имеют различную валентность. Изменение состава приводит к изменению ширины E_g затравочной запрещенной зоны и появлению в одной из зон носителей, плотность которых

$$\bar{n} = \bar{n}(x). \quad (4)$$

Именно плотность \bar{n} , а не величину x удобно выбрать в качестве термодинамического параметра. Изменение ширины запрещенной зоны при изменении x мы моделируем линейной зависимостью от \bar{n}

$$E_g = E_{g0} - s\bar{n}, \quad (5)$$

что ни в коей мере не означает реальной зависимости E_g от концентрации носителей. E_g — ширина запрещенной зоны, не учитывающая взаимодействия квазичастиц. Учет последнего и является целью настоящей работы.

Таким образом, в данной задаче при $\bar{n} \neq 0$ ($x \neq 0$) количество электронов и дырок не равно друг другу и общая электронейтральность достигается за счет однородного фона. E_{exc} и радиус водородоподобного экситона в квазидвумерной системе a_{exc} определяются выражениями

$$E_{\text{exc}} = 2m^*e^4/\epsilon_1\hbar^2, \quad a_{\text{exc}} = \epsilon_1\hbar^2/2m^*e^2, \quad m^* = m_e m_h / (m_e + m_h). \quad (6)$$

В работе мы ограничиваемся случаем $m_e = m_h$. В последующих формулах величины E_{exc} , a_{exc} использованы в качестве единиц энергии и расстояния.

В [1-4] показано, что при выполнении условий

$$E_{\text{exc}} \ll E_F^{e,h} \ll \hbar\omega_p, \quad T \ll E_F^{e,h}, \quad \omega_l \ll \omega_p \quad (7)$$

($E_F^{e,h}$ — энергия Ферми электронов или дырок) для расчета вклада взаимодействия в термодинамические характеристики применимо приближение

хаотических фаз, которое, однако, не сводится к результатам, полученным для изотропной системы (см., например, [7]).

Условия (7) для слоистой системы можно переписать в виде

$$1/c \ll n/\nu_e \cdot \hbar \ll \epsilon_0^2/c^2 \epsilon_\infty^2, \quad T \ll (n/\nu_e \cdot \hbar)^{1/2}, \quad \omega_l \ll (n\epsilon_0/\nu_e \hbar \epsilon_\infty)^{1/2}, \quad (8)$$

т. е. для их выполнения необходимо $c \ll 1$. Величина n в (8) есть плотность электронно-дырочных пар, которая экспоненциально мала в полупроводниковой фазе (отлична от нуля лишь в меру отличия температуры от нуля), но велика в полуметаллической фазе. Химический потенциал электронно-дырочной пары при условии (8) есть

$$\mu(n, \bar{n}, T) = T \{ \ln [\exp(\pi c n / \nu_e T) - 1] + \ln [\exp(\pi c \bar{n} / \nu_e T) - 1] \} + \Sigma(n, \bar{n}, T), \quad (9)$$

$$\Sigma(n, \bar{n}, T) = -A (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{3/4} (n + \bar{n}/2)^{1/4}, \quad (10)$$

$$A = 2^{23/4} \pi^{3/4} [\Gamma(1/4)]^4 \simeq 4.05. \quad (11)$$

Формула (9) отличается от формулы (12) работы [1] лишь учетом неравных концентраций электронов и дырок. При ее написании для опреде-

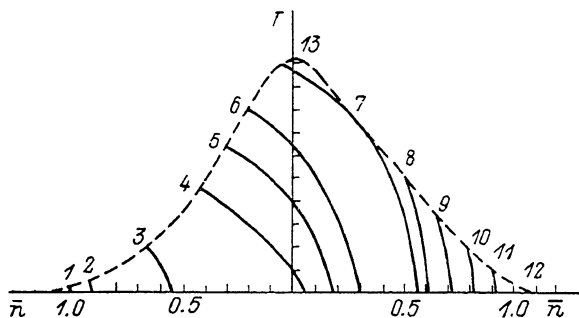


Рис. 1. Фазовая диаграмма для случая (1, 3): $\nu_e=1, \nu_h=3$ (справа), $\nu_e=3, \nu_h=1$ (слева); $s=0$.

Здесь и на рис. 2—5 штриховая кривая — линия критических точек; сплошные кривые — линии сосуществования фаз, каждой из которых соответствует своя затравочная щель E_{g0} . Полупроводниковая фаза находится слева, полуметаллическая — справа от соответствующей линии сосуществования. E_{g0} : 1 — 0.87, 2 — 0.92, 3 — 0.97, 4 — 1.02, 5 — 1.06, 6 — 1.09, 7 — 1.15, 8 — 1.16, 9 — 1.18, 10 — 1.20, 11 — 1.22, 12 — 1.25, 13 — 1.16.

ленности мы предположили, что легирующие носители при изменении состава x появляются в валентной зоне, хотя в рамках данного рассмотрения валентная зона и зона проводимости полностью эквивалентны и могут различаться лишь значениями ν_e, ν_h .

Истинная (перенормированная) ширина запрещенной зоны $\bar{E}_g(\bar{n}, T)$ определяется формулой [1, 4]

$$\bar{E}_g(\bar{n}, T) = E_g(\bar{n}) + \Sigma(n, \bar{n}, T). \quad (12)$$

В момент фазового перехода полупроводник—полуметалл происходят скачкообразное увеличение плотности n и уменьшение \bar{E}_g . Кривые сосуществования полупроводниковой и полуметаллической фаз на плоскости (\bar{n}, T) определяются решением уравнения

$$E_g(\bar{n}) = -\mu(T, n(\bar{n}, T), \bar{n}), \quad (13)$$

где E_g зависит от \bar{n} в силу (5), а $n(\bar{n}, T)$ есть равновесное значение плотности в полуметаллической фазе.

Для перехода существует критическая точка, параметры которой (n_c, T_c) определяются уравнениями

$$\partial \mu(n, T) / \partial n |_{n_c, T_c} = \partial^2 \mu(n, T) / \partial n^2 |_{n_c, T_c} = 0. \quad (14)$$

Зависимость от \bar{n} здесь и в следующей формуле подразумевается. На плоскости (\bar{n}, T) кривые сосуществования фаз могут и не иметь критической точки или даже иметь две (рис. 1).

Равновесные значения химического потенциала $\mu(\bar{n}, T)$, концентраций электронно-дырочных пар в полупроводниковой n' (\bar{n}, T) и полуметаллической n (\bar{n}, T) фазах связаны построением Максвелла [8]

$$\int_{n'}^n \mu(n, \bar{n}, T) dn = \mu(\bar{n}, T)(n - n'), \quad \mu(\bar{n}, T) = \mu(n', \bar{n}, T) = \mu(n, \bar{n}, T). \quad (15), (16)$$

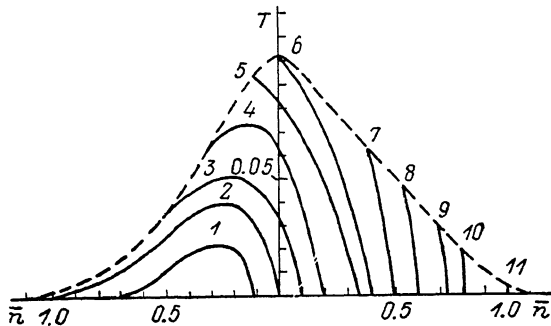


Рис. 2. Фазовая диаграмма для случая (1, 3); $s=0.1$.

E_{g0} : 1 — 1.04, 2 — 1.00, 3 — 1.05, 4 — 1.09, 5 — 1.14, 6 — 1.16, 7 — 1.18, 8 — 1.22, 9 — 1.26, 10 — 1.28, 11 — 1.35.

Для $T=0$ величина $n(\bar{n})$ определяется уравнением

$$n(\bar{n}) = n(0) [1 + \alpha(\bar{n})]^{1/3} [1 - 4\alpha(\bar{n}) + 4\alpha^{3/4}(\bar{n}) / [1 + \alpha(\bar{n})]^{1/4}]^{1/3}, \quad (17)$$

где

$$n(0) = (A\sqrt{5\pi c})^{1/3} (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/3}, \quad \alpha(\bar{n}) = \bar{n}/2n(\bar{n}). \quad (18), (19)$$

Равновесный химический потенциал (энергия электрон-дырочной пары) есть

$$\mu_0(\bar{n}) = \frac{\pi}{2} \frac{\nu_e - \nu_h}{\nu_e \nu_h} \bar{n} + f(n(\bar{n})), \quad (20)$$

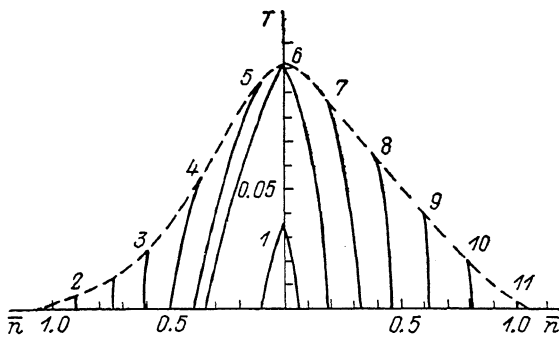


Рис. 3. Фазовая диаграмма для случая (1, 3); $s=0.5$.

E_{g0} : 1 — 1.05, 2 — 1.37, 3 — 1.26, 4 — 1.22, 5 — 1.18, 6 — 1.16, 7 — 1.25, 8 — 1.35, 9 — 1.47, 10 — 1.60, 11 — 1.75. Здесь и на рис. 4 полупроводниковой фазе соответствует область малых \bar{n} (вправо и влево от нуля). При увеличении \bar{n} в обе стороны и переходе соответствующих линий сосуществования возникает полуметаллическая фаза.

где

$$f(n(\bar{n})) = \frac{2\pi}{\nu} \left(n(\bar{n}) + \frac{\bar{n}}{2} \right) - A \left(n(\bar{n}) + \frac{\bar{n}}{2} \right)^{1/4} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{3/4}. \quad (21)$$

Отметим, что равновесная плотность (17) зависит только от ν , а не от ν_e и ν_h по отдельности. Следовательно, при добавлении «лишних» электронов вместо дырок $n(\bar{n})$ (17) и $f(n(\bar{n}))$ (21) не изменяются, а первое слагаемое в (20) меняет знак. Таким образом, для перехода из полупроводникового состояния в полуметаллическое выгоднее добавлять носители тока в те

энергетические зоны, где больше долин. Этот вывод иллюстрируется фазовой диаграммой (рис. 1). Сильная зависимость затравочной E_g от состава маскирует это различие и делает переход лишь слегка асимметричным в зависимости от знака легирующих носителей (рис. 2—4).

Уравнение (17) легко решить, если $\alpha(\bar{n}) \ll 1$. В этом случае

$$n(\bar{n}) = n(0) \left[1 - \frac{5}{2} \frac{\bar{n}}{n(0)} \right], \quad (22)$$

$$\mu_0(\bar{n}) = -E(0) \left[1 + \frac{\bar{n}}{n(0)} \frac{5v_h + v_e}{12(v_h + v_e)} \right], \quad (23)$$

где

$$E(0) = -\mu_0(0) = \frac{3A}{5} \left(\frac{Av}{5\pi c} \right)^{1/3} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{2/3}. \quad (24)$$

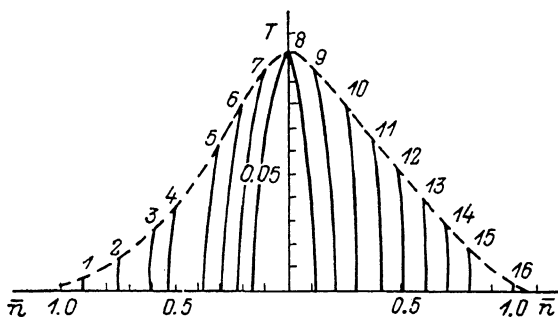


Рис. 4. Фазовая диаграмма для случая (1, 3); $s=1$.

E_{g0} : 1 — 1.82, 2 — 1.68, 3 — 1.56, 4 — 1.52, 5 — 1.36, 6 — 1.24, 7 — 1.23, 8 — 1.16, 9 — 1.23, 10 — 1.39, 11 — 1.52, 12 — 1.64, 13 — 1.77, 14 — 1.89, 15 — 2.00, 16 — 2.35.

Таким образом, добавление лишних носителей уменьшает равновесную плотность и увеличит (по абсолютной величине) равновесный химический потенциал. Перенормированная величина энергетической щели

$$\tilde{E}_g = E_g - E(0) \left[1 + \frac{\bar{n}}{n(0)} \frac{5v_h + v_e}{12(v_e + v_h)} \right] \quad (25)$$

убывает при увеличении \bar{n} и обращается в нуль при

$$\bar{n} = n(0) \frac{12(v_h + v_e)}{5v_h + v_e} \frac{E_g - E(0)}{E(0)}. \quad (26)$$

Следует заметить, что (26) применимо только в узкой области

$$(E_g - E(0))/E(0) \ll 1. \quad (27)$$

Более сложная картина фазовых диаграмм (рис. 1—6) получена численным расчетом. На рис. 6 воспроизведена фазовая диаграмма перехода в отсутствие легирующих носителей ($\bar{n}=0$): при изменении состава x E_g уменьшится, при $E_g \sim E(0)$ происходит переход в полуметаллическое состояние.

В качестве единиц энергии (и температуры) и плотности на диаграммах использованы уже величины $E(0)$ (24) и $n(0)$ (18), характерные для данной задачи. Эти величины зависят лишь от макроскопических характеристик полупроводника, и их удобно записать в следующем виде:

$$E(0) = 67v^{1/3} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{2/3} \frac{1}{(\epsilon_\infty)^{5/3}} \left(\frac{a_B}{c} \right)^{1/3}, \quad \text{эВ}, \quad (28)$$

$$n(0) = 3.5v^{4/3} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{5/3} \frac{1}{\epsilon_\infty^{5/3}} \left(\frac{a_B}{c} \right)^{4/3} \cdot 10^{24}, \quad \text{см}^{-3}, \quad (29)$$

приведенная эффективная масса m^* относится к массе свободного электрона m_0 , а расстояние между слоями c — к борновскому радиусу $a_B = 0.529 \text{ \AA}$. Оценим величины E_0 , $n(0)$ для параметров: $\nu_h = 3$, $\nu_e = 1$, $\nu = 1.5$, $\epsilon_\infty = 4$, $m^* = 0.5m_0$, $c = 6 \text{ \AA}$, которые характерны для структуры La_2CuO_4 [9-11]

$$E(0) = 2.1 \text{ эВ}, \quad n(0) = 7.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}. \quad (30)$$

Порядок этих величин хорошо согласуется с экспериментальными значениями, что позволяет предположить, что переход диэлектрик—металл в этом соединении обусловлен плазменной неустойчивостью. Отметим, что условия применимости МСА (8) для La_2CuO_4 выполняются.

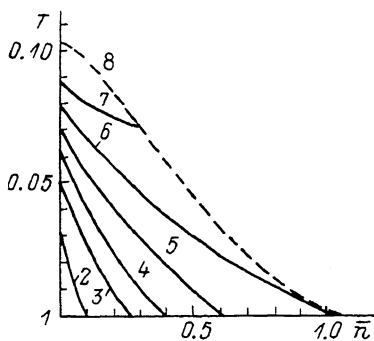


Рис. 5. Фазовая диаграмма для случая $\nu_e = \nu_h = 1$, $s = 0$.

E_{g0} : 1 — 1.00, 2 — 1.02, 3 — 1.04, 4 — 1.05, 5 — 1.06, 6 — 1.07, 7 — 1.09, 8 — 1.13.

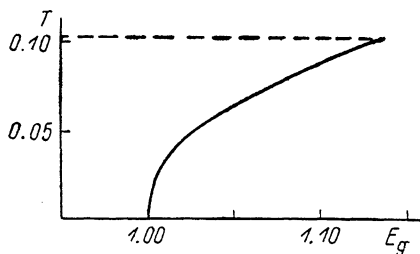


Рис. 6. Фазовая диаграмма для случая $\nu_e = \nu_h = 1$, $\bar{n} = 0$.

Переход обусловлен уменьшением E_g при изменении состава x . Справа от сплошной линии сосуществования фаз — полупроводниковая фаза, слева — полуметаллическая. Штриховая линия — уровень критической точки.

Следует также заметить, что фазовая диаграмма на плоскости (\bar{n}, T) выглядит похожим образом при разных ν_e , ν_h : всегда $T_c(\bar{n} = 0) \simeq 0.1E(0)$, максимальная плотность легирования, при которой еще происходит переход,

$$\bar{n}_f = (5^{1/3}/8) n(0) \simeq 1.07n(0), \quad (31)$$

максимальная «нулевая» затравочная щель, которую можно «закрыть» легированием,

$$E_{g0} = s\bar{n}_f + (5^{1/3}/6) [1 - \nu_e/2(\nu_e + \nu_h)] E(0). \quad (32)$$

Плотность n электронно-дырочных пар, которая возникает в системе при переходе в дополнение к плотности легирования \bar{n} , меняется на плоскости (\bar{n}, T) следующим образом:

$$\begin{aligned} n &= n(0) \text{ при } \bar{n} = 0, T = 0, \\ n &= 0.16n(0) \text{ при } \bar{n} = 0, T = T_c(0), \\ n &= 0 \text{ при } \bar{n} = n_f, T = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, всегда $n \leq n(0)$ и быстро убывает при увеличении \bar{n} или T , при $\bar{n} \geq 0.45 n(0)$ $n < \bar{n}$ и после перехода тип проводимости остается дырочным.

Список литературы

- [1] Андрияшин Е. А., Келдыш Л. В., Силян А. П. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 3. С. 1163—1173.
- [2] Келдыш Л. В., Овищенко Т. А. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. № 2. С. 70—73.
- [3] Андрияшин Е. А., Бабиченко В. С., Келдыш Л. В., Овищенко Т. А., Силян А. П. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. № 4. С. 240—244.

- [4] Силин А. П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 2379—2385.
- [5] Силин А. П. // УФН. 1985. Т. 47. № 3. С. 485—521.
- [6] Бисти В. Е., Силин А. П. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2379—2385.
- [7] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. § 84. 567 с.
- [9] Emin D. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 13. P. 1544—1547.
- [10] Fukuyshima K., Sato H. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 153. P. 141.
- [11] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 566—569.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
2 июля 1990 г.

