

Влияние донор-донорного взаимодействия на переход металл–изолятор в легированных полупроводниках

© В.М. Михеев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 июня 1997 г.)

Рассмотрен моттовский переход металл–изолятор (МИ) в слабо компенсированных полупроводниках с простым законом дисперсии (типа InSb). Проведено микроскопическое описание перехода МИ в условиях, когда в окрестности перехода примесная зона перекрыта с зоной проводимости, а уровень Ферми расположен в зоне проводимости. Из условия минимума внутренней энергии системы электронов и доноров показано, что учет донор-донорного взаимодействия приводит к стабилизации промежуточного состояния, в котором доноры ионизованы частично. Показано, что в некотором интервале концентраций доноров, близки к критическому значению, магнитное поле, подавляя ван-дер-ваальсовские взаимодействия нейтральных доноров, индуцирует переход из диэлектрической фазы в металлическую. Проводится параллель с аналогичными эффектами в сильно компенсированных полупроводниках (переход Андерсона), связанными с эффектами слабой локализации.

Прогресс в изучении перехода металл–изолятор (МИ) в моттовских изоляторах и в системах с сильно коррелированным электронным газом существенно связан с применением модели Хаббарда [1,2]. В настоящее время эта модель получила широкое распространение и продолжает развиваться. В качестве примера можно привести работу [3], авторы которой, учитывая моттовские аспекты локализации, модифицировали модель Хаббарда и успешно применили разработанный ими вариант теории к изучению перехода МИ в монооксиды. Однако применение этих достижений теории к изучению моттовских переходов в легированных полупроводниках связано с хорошо известными трудностями. Действительно, согласно моттовской концепции перехода МИ в легированных полупроводниках, в окрестности перехода уровень Ферми электронов расположен в примесной полосе, состоящей из перекрытых подзон Хаббарда и отделенной от зоны проводимости энергетической щелью [1]. В то же время накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что в окрестности перехода МИ в легированных полупроводниках примесная зона перекрыта с зоной проводимости, а уровень Ферми расположен в зоне проводимости [4].

В пользу альтернативной концепции перехода МИ можно привести следующие соображения. В легированных полупроводниках в окрестности перехода МИ при ионизации донора электрон “выбирает” между двумя возможностями: уйти либо в зону проводимости, либо на один из нейтральных доноров (отметим, что в случае моттовских изоляторов такой альтернативы нет, и в результате ионизации появляется электрон, перемещающийся по системе нейтральных доноров). Для перемещения электрона с донора в зону проводимости необходимо компенсировать энергию, равную 1 Ry (здесь и в дальнейшем подразумевается эффективный ридберг). Для перевода электрона с одного донора на другой нейтральный донор необходимо компенсировать

несколько меньшую энергию, составляющую величину $1 \text{ Ry} - \tilde{E}_0$, где \tilde{E}_0 — энергия связи второго электрона на нейтральном доноре. Для оценки величины \tilde{E}_0 можно использовать энергию связи второго электрона на атоме водорода. Согласно вариационным расчетам, эта величина составляет 0.05 Ry . Столь незначительная энергия может быть компенсирована обменной энергией и энергией корреляции электронов проводимости в металлической фазе. Действительно, по нашим оценкам (рис. 1), энергия электронов проводимости в расчете на один электрон отрицательна и составляет в окрестности перехода по порядку величины 0.1 Ry . Исходя из этих соображений, мы рассматриваем переход МИ в альтернативной модели, пренебрегая переходами электрона на нейтральный донор по сравнению с переходами в зону проводимости.

При таком описании перехода МИ главная проблема заключается в том, чтобы найти механизм, компенсирующий энергию в 1 Ry , которую необходимо затратить при ионизации донора. В теоретических работах по электронно-дырочной жидкости в полупроводниках показано, что в случае материалов со сложным законом дисперсии (таких как Ge и Si) такая компенсация обеспечивается за счет энергии корреляций в электронно-дырочной жидкости (ссылки на оригинальные работы см. в монографии [5]). В этих же работах указано, что в полупроводниках с простым законом дисперсии (например, InSb) энергия корреляции значительно меньше ридберга, и вопрос о микроскопическом описании перехода МИ в этих материалах остается открытым. Подробный анализ сложившейся ситуации проведен в работе [6].

Мы считаем, что лишь учет донор-донорного взаимодействия позволяет найти выход из создавшегося положения. Действительно, как показывают расчеты, наличие ионов в металлической фазе сильно понижает энергию связи электронов на соседних донорах, компенсируя энергию в 1 Ry , необходимую для удаления электрона с донора. В принятой нами модели электроны на металли-

ческой стороне перехода МИ находятся в зоне проводимости. В этом случае существуют надежные оценки для энергии корреляций в электронной системе [7]. Поэтому мы воспользовались этими оценками, уделив основное внимание анализу донор-донорного взаимодействия.

1. Энергия основного состояния

При изучении перехода МИ в легированных полупроводниках большое распространение получили расчеты в модели сильной (МСС) [1]. В этой модели критическая концентрация примесей n_c соответствует началу перекрытия примесной зоны и зоны проводимости (или началу перекрытия хаббардовских подзон). При этом экранирование примесных потенциалов электронами проводимости не очень существенно при проведении численных оценок и проявляется в более тонких особенностях перехода МИ, таких, к примеру, как скачок концентрации свободных электронов и существование метастабильных состояний в окрестности перехода МИ [8]. По-видимому, МСС дает правильное качественное описание перехода МИ, однако, как и всякая другая модель, нуждается в

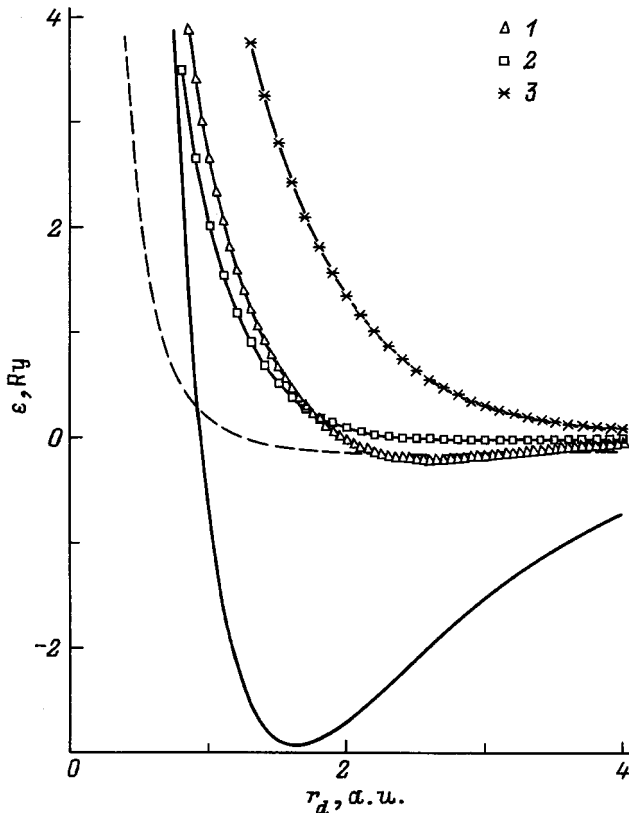


Рис. 1. Энергия зонных электронов ε_e при $n_e = n_d$ (штриховая линия) и энергия взаимодействия иона с нейтральными донорами ε_{i0} (сплошная линия), 1–3 — энергия взаимодействия нейтрального донора с соседями — нейтральными донорами: 1 — ε_{00}^{af} для "антиферромагнетика", 2 — ε_{00}^p для парамагнетика, 3 — ε_{00}^{sp} для насыщенного парамагнетика. Среднее межпримесное расстояние, выраженное в боровских радиусах r_d (в а.е.).

обосновании. Таким обоснованием, по нашему мнению, может служить микроскопическое описание перехода МИ, основанное на вариационных расчетах.

При нулевой температуре свободная энергия системы совпадает с ее внутренней энергией E_{int} , и условие равновесия системы запишется в виде

$$\delta E_{int} = 0. \quad (1)$$

В качестве критерия перехода МИ примем условие, при котором равновесная концентрация свободных электронов n_e , определенная из уравнения (1), обращается в нуль. Выбранный нами критерий перехода МИ соответствует началу перекрытия примесной зоны и зоны проводимости в МСС. Таким образом, в принятой модели диэлектрическая фаза соответствует системе, состоящей из нейтральных доноров.

Внутреннюю энергию системы, состоящей из нейтральных доноров, ионов и электронов, можно представить в виде суммы [9]

$$E_{int} = E_e + E_0 + E_{i0} + E_{00}, \quad (2)$$

где E_e — энергия зонных электронов, E_0 — энергия электронов, связанных на донорах, E_{i0} — энергия взаимодействия ионов с нейтральными донорами, E_{00} — энергия взаимодействия нейтральных доноров. Здесь E_{int} — внутренняя энергия, приходящаяся на один донор, рассчитанная в ридбергах. Расстояния измеряются в атомных единицах.

Вклад зонных электронов во внутреннюю энергию запишем в виде

$$E_e = \varepsilon_e n = (\varepsilon_{kin} + \varepsilon_{corr} + \varepsilon_{exch})n. \quad (3)$$

Здесь ε_e — внутренняя энергия зонных электронов, приходящаяся на один электрон ($n = n_e/n_d$, n_e — концентрация электронов, n_d — концентрация доноров), ε_{kin} — кинетическая энергия электронов, ε_{corr} — энергия корреляций, ε_{exch} — энергия обменного взаимодействия. Для оценок энергии корреляций зонных электронов используем результаты расчетов Пайнса и Нозьера [10]

$$\varepsilon_{corr} = (-0.115 + 0.031 \ln r_s), \quad (4)$$

где r_s — среднее расстояние между электронами.

Энергию обменного взаимодействия оценим в модели Хартри–Фока [11]

$$\varepsilon_{exch} = -0.916/r_s. \quad (5)$$

Формулы (3)–(5) позволяют вычислить среднюю энергию системы зонных электронов, приходящуюся на один электрон. Для оценки этой величины сверху положим концентрацию электронов n_e равной концентрации доноров n_d (естественно, что во всех дальнейших расчетах эта величина вычисляется самосогласованным образом вместе с величиной ε_e). Зависимость ε_e от среднего расстояния между донорами представлена на рис. 1 штриховой линией. Из этого рисунка видно, что в минимуме

эта энергия много меньше ридберга, и, следовательно, металлическая фаза оказывается энергетически менее выгодной, чем диэлектрическая фаза.

Вычислим энергию взаимодействия ионов с нейтральными донорами, учитывая лишь парные взаимодействия. В этом приближении наша задача сводится к хорошо известной задаче о вычислении энергии основного состояния иона молекулы водорода H_2^+ [12]. Энергия взаимодействия иона с нейтральным донором, находящимся на расстоянии R от него, может быть представлена в виде

$$\tilde{\varepsilon}_{i0}(R) = \varepsilon_{H_2^+}(R) - \varepsilon_0, \quad (6)$$

где $\varepsilon_{H_2^+}(R)$ — энергия основного состояния иона молекулы водорода, ε_0 — энергия связи электрона на доноре.

Для вычисления средней энергии взаимодействия иона с окружающими его нейтральными донорами необходимо задать распределение примесных центров в полупроводнике. В данной работе рассматривается случай, когда доноры равномерно распределены по объему образца. Мы считаем, что в этом случае взаимное расположение центров близко к расположению узлов простой кубической решетки и используем для оценок параметры кубической решетки. В этом приближении среднюю энергию взаимодействия иона с нейтральными донорами, рассчитанную на один донор, можно представить в виде

$$E_{i0} = n(1-n)\varepsilon_{i0}(r_d),$$

$$\varepsilon_{i0}(r_d) = Z_1\tilde{\varepsilon}_{i0}(r_d) + Z_2\tilde{\varepsilon}_{i0}(2^{1/2}r_d). \quad (7)$$

Здесь Z_1 и Z_2 — число ближайших соседей и число соседей, следующих за ближайшими, $r_d = (n_d a_b^3)^{-1/3}$ — межпримесное расстояние, $(1-n)$ — доля нейтральных доноров. Зависимость энергии ε_{i0} от межпримесного расстояния r_d представлена на рис. 1 сплошной линией. Из этого рисунка следует, что минимальное значение энергии взаимодействия иона с нейтральными донорами составляет около $-3Ry$, что и обеспечивает возможность перехода МИ. С ростом концентрации доноров энергия взаимодействия ε_{i0} возрастает по модулю, и при выполнении условия $\varepsilon_{i0}(r_d) < -1$ первый электрон покинет донор. Мы будем называть металлической фазу, в которой доноры частично ионизованы при температуре абсолютного нуля. С дальнейшим ростом концентрации доноров энергия ε_{i0} проходит через минимум и начинает возрастать. При выполнении условия $\varepsilon_{i0} - \varepsilon_e > 1$ все доноры окажутся ионизованными, и процесс перехода МИ закончится.

Задача о вычислении энергии взаимодействия нейтральных доноров в парном приближении сводится к задаче о вычислении энергии молекулы водорода $\varepsilon_{H_2}(R)$ [13,14]. Энергия молекулы водорода в синглетном состоянии $\varepsilon_{H_2}^+$ соответствует антипараллельной ориентации электронных спинов, а $\varepsilon_{H_2}^-$ энергия — молекулы водорода в триплетном состоянии, соответствующая параллельной ориентации электронных спинов. Соответственно энергия взаимодействия двух нейтральных

доноров зависит от ориентации электронных спинов и выражается через энергию молекулы водорода следующим образом:

$$\varepsilon_{00}^{\pm}(R) = \varepsilon_{H_2}^{\pm}(R) - 2\varepsilon_0. \quad (8)$$

Поэтому при расчете средней энергии взаимодействия нейтральных доноров необходимо сделать некоторые предположения о взаимном расположении спинов электронов, связанных на донорах.

Энергетически наиболее выгодным является такое расположение спинов, при котором спины ближайших соседей антипараллельны по отношению к выделенному спину. В этом случае спины соседей, следующих за ближайшими, окажутся параллельными по отношению к выделенному спину. Итак, наиболее выигрышна энергетически такая конфигурация, при которой спины в системе нейтральных доноров расположены в среднем так же, как в антиферромагнетике. При этом наличие дальнего порядка для нас несущественно. Будем называть такой порядок в системе спинов "антиферромагнитным". В этом случае средняя энергия взаимодействия нейтральных доноров в расчете на один донор запишется в виде

$$E_{00}^{af} = (1-n)^2\varepsilon_{00}^{af}(r_d),$$

$$2\varepsilon_{00}^{af}(r_d) = Z_1\varepsilon_{00}^+(r_d) + Z_2\varepsilon_{00}^-(2^{1/2}r_d). \quad (9)$$

При некоторой критической температуре "антиферромагнитный" порядок будет разрушен, и система нейтральных доноров превратится в парамагнетик. В этом случае параллельная и антипараллельная ориентации спинов на соседних донорах равновероятны, и средняя энергия взаимодействия нейтральных доноров, рассчитанная на один донор, запишется в виде

$$E_{00}^p = (1-n)^2\varepsilon_{00}^p(r_d),$$

$$2\varepsilon_{00}^p(r_d) = [Z_1\varepsilon_{00}^+(r_d) + Z_2\varepsilon_{00}^-(2^{1/2}r_d)]/2$$

$$+ [Z_1\varepsilon_{00}^-(r_d) + Z_2\varepsilon_{00}^+(2^{1/2}r_d)]/2. \quad (10)$$

И наконец, рассмотрим случай, когда все спины в системе нейтральных доноров имеют одно и то же направление (случай "насыщенного парамагнетика"). В этом случае энергию взаимодействия нейтральных доноров, приходящуюся на один донор, следует вычислять по формулам

$$E_{00}^{sp} = (1-n)^2\varepsilon_{00}^{sp}(r_d),$$

$$2\varepsilon_{00}^{sp}(r_d) = Z_1\varepsilon_{00}^-(r_d) + Z_2\varepsilon_{00}^-(2^{1/2}r_d). \quad (11)$$

На рис. 1 представлены расчетные зависимости энергии взаимодействия нейтральных доноров от среднего расстояния между ними.

Выигрыш энергии при "антиферромагнитном" упорядочении спинов составляет величину $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{00}^p - \varepsilon_{00}^{af}$. Определим критическую температуру T^* равенством

$$k_B T^* = \Delta\varepsilon. \quad (12)$$

При температурах $T < T^*$ система спинов представляет собой "антиферромагнетик", и расчеты нужно проводить по формулам (9). В противоположном случае ($T > T^*$) система спинов — парамагнетик, и для расчетов нужно использовать формулы (10). Сравнение кривых для "антиферромагнетика" и парамагнетика показывает, что при изменении межпримесного расстояния в интервале $3 < r_d < 4$ величина $\Delta\varepsilon$ изменяется в интервале $0.05 < \Delta\varepsilon < 0.15$. Для InSb, например, $1 \text{ Ry} \simeq 8 \text{ K}$ (масса электрона $m_e/m_0 = 0.013$, диэлектрическая проницаемость $\varkappa = 16$).

Для того чтобы сориентировать спины в одном направлении, необходимо затратить энергию $\delta\varepsilon = \varepsilon_{00}^{\text{sp}} - \varepsilon_{00}^{\text{af}}$. Определим критическое магнитное поле H^* равенством

$$\mu_B H^* = \delta\varepsilon, \quad (13)$$

где μ_B — магнетон Бора. В полях, удовлетворяющих условию $H > H^*$, расчеты нужно производить по формулам (11); в противоположном случае, когда выполняется неравенство $H < H^*$, для расчетов нужно применять формулы (9) и (10). Величина $\delta\varepsilon$ меняется в пределах $0.15 < \delta\varepsilon < 0.45$ при изменении параметра r_d в интервале $3 < r_d < 4$. Для InSb ($\mu_B H$) meV = $4.5 \cdot 10^{-4} H \text{ Gs}$.

Таким образом, из приведенных на рис. 1 результатов численных расчетов следует, что лишь при достаточно низких температурах (около 1 K для InSb) детали распределения спинов в системе нейтральных доноров могут сказаться на переходе МИ. Но уже при температурах жидкого гелия можно считать, что система спинов образует парамагнетик, и использовать при расчетах формулы (10) в случае $\mu_B H < k_B T$ либо формулы (11) в случае $\mu_B H > k_B T$.

2. Переход металл–изолятор

Варьируя внутреннюю энергию системы E_{int} (2) по параметру $n = n_e/n_d$ при фиксированной концентрации доноров, из условия экстремума (1) определим равновесное значение электронной концентрации. Результаты численных расчетов представлены на рис. 2. Здесь изображены зависимости относительной концентрации зонных электронов n от среднего расстояния между донорами r_d . Случаю "антиферромагнитного" порядка в системе спинов соответствует кривая 1, случаю хаотического распределения спинов — кривая 2, а случаю одинаковой ориентации всех спинов — кривая 3. В общих чертах поведение всех кривых одинаково. При значении параметра $r_d = 0.85$ выполняется условие $\varepsilon_{i0} - \varepsilon_e = 1$, и все доноры оказываются ионизованными. При этом все три кривые сходятся в точке, соответствующей значению $n = 1$.

Особенности распределения спинов в системе нейтральных доноров становятся существенными вблизи критической точки перехода МИ. В случае "антиферромагнитного" порядка ван-дер-ваальсовы силы притяжения понижают внутреннюю энергию системы нейтраль-

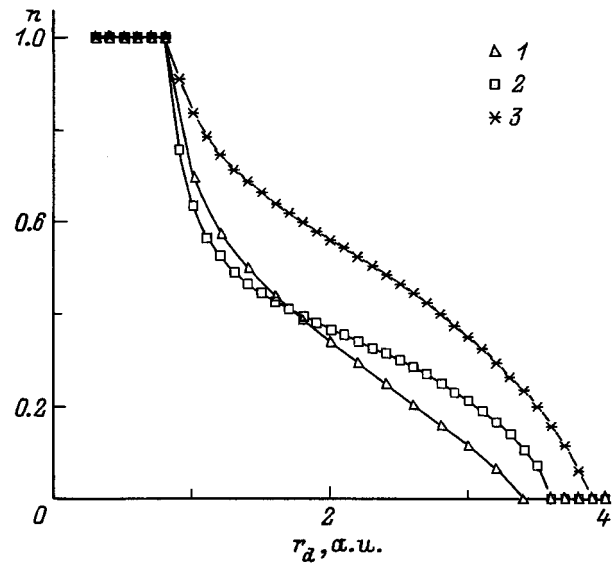


Рис. 2. Зависимость отношения концентрации зонных электронов к концентрации доноров $n = n_e/n_d$ от расстояния между донорами r_d для "антиферромагнетика" (1), для парамагнетика (2) и для насыщенного парамагнетика (3).

ных доноров. При этом критическое значение параметра r_d , соответствующее точке перехода МИ, составляет $r_c^{\text{af}} = 3.4$. В случае парамагнетика средняя энергия взаимодействия нейтральных доноров (рис. 1) близка к нулю, и $r_c^{\text{p}} = 3.6$. В случае насыщенного парамагнетика силы отталкивания между нейтральными донорами повышают внутреннюю энергию в фазе изолятора, сдвигая точку перехода МИ в сторону меньших концентраций. В этом случае $r_c^{\text{sp}} = 3.9$. Напомним, что эмпирическое равенство для критического параметра $r_c \simeq 4$ выполняется для довольно большого числа полупроводниковых материалов.

Достаточно сильное магнитное поле ($H > H^*$) подавляет ван-дер-ваальсовы силы, ориентируя спины в одном направлении. При этом внутренняя энергия образца в диэлектрической фазе возрастает, и металлическая фаза может оказаться энергетически более выгодной. В этом случае произойдет индуцированный магнитным полем переход из диэлектрической фазы в металлическую. Пусть концентрация доноров такова, что $r_c^{\text{af}} < r_d < r_c^{\text{sp}}$. Тогда в отсутствие магнитного поля при температуре $T < T^*$ (см. (12)) полупроводник находится в диэлектрической фазе, поскольку $r_c^{\text{af}} < r_d$. Если приложить магнитное поле, то спины начнут ориентироваться вдоль поля. При значениях поля $H > H^*$ ($H^* \leq 700 \text{ G}$ для InSb в выбранном интервале концентраций доноров) мы получим насыщенный парамагнетик, который находится в металлической фазе, поскольку $r_d < r_c^{\text{sp}}$.

Впервые возможность аномальных переходов из фазы изолятора в фазу металла под действием магнитного поля была предсказана для переходов Андерсона в неупорядоченных материалах Ларкиным и Хмельницким,

а соответствующая фазовая диаграмма для таких систем в магнитном поле была построена Шапиро [15]. В этих работах было показано, что подавление эффекта слабой локализации магнитным полем приводит к переходу изолятор–металл, связанному с отрицательным магнитосопротивлением (подробное описание современного состояния проблемы и соответствующие ссылки см. в [16]). В нашей работе впервые показано, что подобные аномалии возможны в случае моттовских переходов МИ. В рассматриваемом нами случае переход изолятор–металл, индуцируемый магнитным полем, обусловлен подавлением слабых ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между нейтральными донорами и связан с концентрационными эффектами.

Рассмотрим полупроводник, который находится на металлической стороне перехода МИ ($r_d < r_c^{af}$). В этом случае концентрация электронов с ростом магнитного поля будет возрастать до тех пор, пока поле не достигнет критической величины $H = H^*$, и лишь затем начнет убывать. При значении параметра $r_d = 2$ относительное увеличение концентрации электронов составляет $\Delta n/n \simeq 0.7$ в максимуме, величина $\delta\varepsilon \simeq 1.5$ и $H^* \simeq 3.4$ kG для InSb.

Таким образом, переход в металлическую фазу в слабо компенсированных полупроводниках имеет особенности, связанные с ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия нейтральных доноров. Достаточно сильное магнитное поле, напряженность которого H больше некоторого критического значения H^* (для InSb $H^* \simeq 1$ kG), подавляет ван-дер-ваальсовы силы, ориентируя спины в одном направлении. При этом внутренняя энергия образца в диэлектрической фазе возрастает, и металлическая фаза оказывается энергетически более выгодной. В этом случае произойдет индуцированный магнитным полем переход из диэлектрической фазы в металлическую. Предсказываемый нами эффект имеет свой аналог в андерсоновских переходах из фазы диэлектрика в фазу металла, индуцированных магнитным полем в сильно компенсированных полупроводниках. В этих материалах переход обусловлен подавлением эффектов слабой локализации в магнитном поле и наблюдается в подвижности, в то время как предсказываемые нами эффекты должны наблюдаться в концентрированных зависимостях.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979).
- [2] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **281**, 401 (1964).
- [3] J. Spalek, W. Wojcik. Phys. Rev. **B45**, 3799 (1992).
- [4] G.A. Thomas, Y. Ootuka, S. Kobayashi, W. Sasaki. Phys. Rev. **B24**, 4886 (1981); G. Biskupski, H. Dubois, J.L. Wojkiewicz, A. Briggs. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **17**, L411 (1984); Г.А. Матвеев, Ф.Т. Лончаков. ФТП **18**, 4, 589 (1984); V.G.I. Deshmukh, D.P. Tunstall. J. de Phys. Colloq. C-4, **37**, 329 (1976); M. Nakamura, W. Sasaki. J. Phys. Soc. Jap. **19**, 236 (1964).

- [5] Т. Райс, Дж. Хенсел, Т. Филлипс, Г. Томас. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. Мир, М. (1980).
- [6] Д.Н. Бычковский, О.В. Константинов, Б.В. Царенков. ФТП **29**, 1, 152 (1995).
- [7] P. Washishta, K.S. Singwi. Phys. Rev. **B6**, 875 (1972).
- [8] В.М. Михеев. ФТП **35**, 9, 2410 (1993); В.М. Михеев. ФТП **36**, 4, 994 (1994).
- [9] В.М. Михеев. Вторая рос. конф. по физике полупроводников. Зеленогорск (26 февраля–1 марта 1996). Тез. докл. Т. 2. С. 100; V.M. Mikheev. Int. Conf. on Electron Lokalization and Quantum Transport in Solids. Jaszowiec, Poland (3–6 August 1996). Extend. Abstracts. 166 p.
- [10] P. Nozieres, D. Pines. Phys. Rev. **111**, 442 (1959).
- [11] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967).
- [12] B.N. Finkelstein, G.E. Horowitz. Zs. Phys. **48**, 118, 448 (1928).
- [13] W. Heitler, F. London. Zs. Phys. **44**, 455 (1927); N. Rosen. Phys. Rev. **38**, 2099 (1931).
- [14] Дж. Слэтер. Электронная структура молекул. Мир. М. (1965).
- [15] D.E. Khmel'nitskii, A.I. Larkin. Solid State Commun. **39**, 1167 (1981); B. Shapiro. Phil. Mag. **B50**, 241 (1984).
- [16] Б.А. Аранзон, Н.К. Чумаков. ФТП **30**, 1, 46 (1996).