

## Влияние примесей на металлизацию инертных газов при высоких давлениях

Ю. Б. Кудасов<sup>1)</sup>, А. С. Коршунов

Российский федеральный ядерный центр, ВНИИЭФ, 607188 Саров, Россия

Поступила в редакцию 14 ноября 2003 г.

Показано, что введение примесей тяжелого инертного газа в конденсированную фазу более легкого инертного газа может значительно изменить его кинетические свойства при высоких давлениях. Проведены расчеты электронной структуры упорядоченного твердого раствора  $Ar_{15}Xe$ . Допирование конденсированной фазы легкого инертного газа атомами более тяжелого инертного газа может служить новым удобным инструментом при экспериментальных исследованиях в области высоких давлений.

PACS: 62.50.+p, 71.30.+h, 71.55.-i

Металлизация конденсированных инертных газов при высоких давлениях длительное время привлекает внимание исследователей [1–11]. Это связано в первую очередь с тем, что атомы инертных газов имеют полностью заполненную и сферически симметричную внешнюю электронную оболочку. Поэтому максимально упрощаются анализ электронной структуры и интерпретация результатов экспериментов. Для создания мегабарных давлений, которые необходимы для исследования процесса металлизации, используется несколько экспериментальных методов: статический – на алмазных наковальнях [1–3] и динамические методы – изэнтропическое [4] и квазиизэнтропическое [5] сжатие. Сейчас переход в металлическую фазу при низкой температуре тщательно исследован только в ксеноне. Было показано, что при давлении 0.7–0.9 Мбар в нем происходит структурный переход из гранцентрированной кубической (ГЦК) в гексагональную плотно упакованную (ГПУ) решетку, а при 1.37 Мбар – переход в металлическую фазу [1, 2]. При уменьшении атомного номера давление металлизации растет, поэтому экспериментальные исследования криптона и аргона сильно усложняются [4–6]. В настоящее время выполнен обширный теоретический анализ электронной структуры инертных газов [7–11], который, в частности, показал, что давления металлизации неона и гелия, по всей видимости, значительно превышают современные экспериментальные возможности [10, 11].

При низких давлениях уровень Ферми в кристаллах Ne, Ar, Kr, Xe лежит в запрещенной зоне между валентной  $p$ -зоной и  $s$ -зоной проводимости. По мере увеличения давления запрещенная зона сужается,

изолятор становится собственным проводником, а затем при перекрытии зоны проводимости с валентной зоной – металлом. Хорошо известно, что введение донорных или акцепторных примесей в собственный полупроводник может радикально изменить его кинетические свойства. Таким образом, представляет интерес исследование влияния примесей на свойства конденсированных инертных газов при высоких давлениях.

Обычно легирующими примесями в элементарных полупроводниках служат элементы соседних групп таблицы Менделеева. Для инертных газов донорными примесями могли бы служить металлы I, II групп, а акцепторными – элементы VI, VII групп. Однако, поскольку при нормальном давлении инертные газы кристаллизуются при криогенных температурах, введение в них примесей металлов в атомарном виде вряд ли возможно. Элементы VI, VII групп также трудно ввести в такой кристалл в атомарном виде, поскольку в жидкой или твердой фазе инертного газа они, скорее всего, будут находиться в молекулярном виде с заполненной молекулярной оболочкой (например,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ).

В то же время, в конденсированный инертный газ можно легко вводить в качестве примеси атомы другого инертного газа. Рассмотрим кристалл, образованный атомами легкого инертного газа с примесью атомов более тяжелого инертного газа, например, кристалл Ar с примесью Xe. С увеличением атомного номера энергия связи внешних электронов с ионным остовом ослабевает, то есть уменьшается первый ионизационный потенциал. В основном вследствие этого факта ширина запрещенной зоны у легких инертных газов в твердой фазе больше, и давление выше металлизации. Таким образом, при низ-

<sup>1)</sup>e-mail: kudasov@ntc.vniief.ru

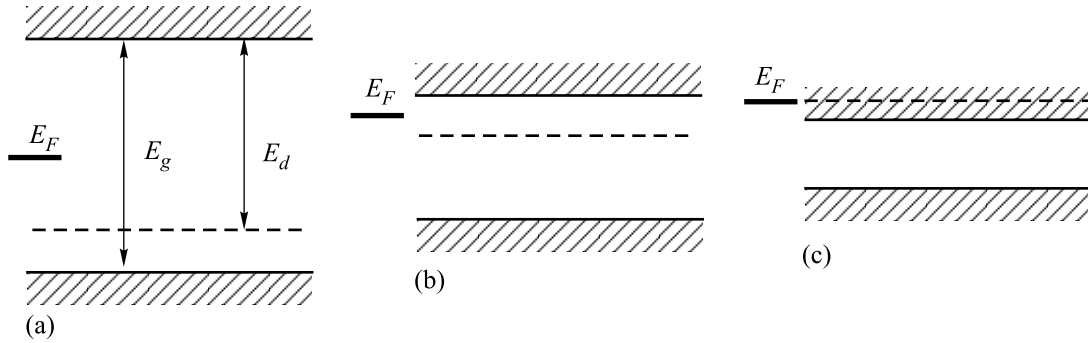


Рис.1. Изменение положения примесного уровня по мере увеличения давления от (а) к (с)

ких давлениях примесные состояния тяжелых инертных газов должны находиться в запрещенной щели и носить характер очень глубоких донорных уровней (см. рис.1а). Поскольку  $E_d \approx E_g$  примесный уровень практически не влияет на электропроводность. При повышении давления и сужении щели этот уровень приближается к дну зоны проводимости и при достаточно узкой запрещенной зоне собственный полупроводник становится полупроводником  $n$ -типа (см. рис.1б). Физически такая ситуация означает, что при повышении температуры сначала происходит термическая ионизация примесных атомов из-за сравнительно слабой связи их внешних электронов с ионным остовом. И, наконец, может возникнуть ситуация, когда примесный уровень войдет в зону проводимости. Это означает, что полупроводник становится вырожденным, то есть произойдет его металлизация (рис.1с).

Для проверки гипотезы, изложенной выше, мы провели расчеты электронной структуры твердой фазы инертных газов полноэлектронным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FPLAPW) с использованием пакетов программ Wien2k (версия 02) [12] и XCrysDen (версия 0.6.0) [13, 14]. Нами были выполнены прецизионные расчеты (5000 точек в зоне Бриллюэна) полной энергии кристалла  $E$ , электронной структуры и оптических спектров чистых инертных газов при высоких давлениях в ГЦК и ГПУ фазах при  $T = 0$  К. Расчеты проводились при различных размерах элементарной ячейки, то есть при фиксированных значениях объема  $V$ . Для построения уравнения состояния мы вычисляли полную энергию кристалла  $E(V)$  как функцию объема. Затем она аппроксимировалась гладкой функцией вида [5]

$$E = 3V_0 \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{i} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{i/3} - 1 \right],$$

где  $V_0$  – объем при нормальном давлении. Коэффициенты  $a_i$  определялись по методу наименьших квадратов. Давление вычислялось как  $P = -\partial E / \partial V$ . Было получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных (подробнее результаты будут изложены в другом месте).

Нами было также исследовано влияние примесей Хе на электронную структуру кристалла Аг в ГПУ фазе. Для этого в качестве элементарной была взята суперячейка, состоящая из 8 ( $2 \times 2 \times 2$ ) примитивных ГПУ ячеек, которые, в свою очередь, содержали по 2 атома Аг. В этой суперячейке один из атомов аргона был заменен на атом примеси (ксенон). Таким образом, фактически нами рассматривался упорядоченный твердый раствор замещения  $Ag_{15}Xe$ . При расчетах необходимо учитывать, что в суперячейке имеется 8 неэквивалентных позиций атома аргона. Расчет проводился на сетке из 500 точек в зоне Бриллюэна, в качестве обменно-корреляционного потенциала использовался потенциал обобщенного градиентного приближения GGA PBE [15]. Поскольку сжимаемость ксенона меньше, чем у аргона, то при одинаковых объемах ячейки кривая давления  $Ag_{15}Xe$  оказывается немного выше, чем у чистого Аг (в плоскости  $P-V$ ).

На рис.2 приведены плотности состояний чистого Аг в ГПУ фазе и упорядоченного раствора  $Ag_{15}Xe$  при различных давлениях. При низком давлении в запрещенной зоне  $Ag_{15}Xe$  отчетливо видно появление примесного состояния ксенона. Оно практически полностью сосредоточено на атоме ксенона (пунктирная линия). Разница между полной плотностью состояний и плотностью состояний на ксеноне соответствует плотности состояний на 15 атомах аргона. Заметим, что расплывание примесного уровня в примесную зону происходит вследствие высокой концентрации примеси в наших расчетах. При повышении давления донорная примесная зона приближается к зоне

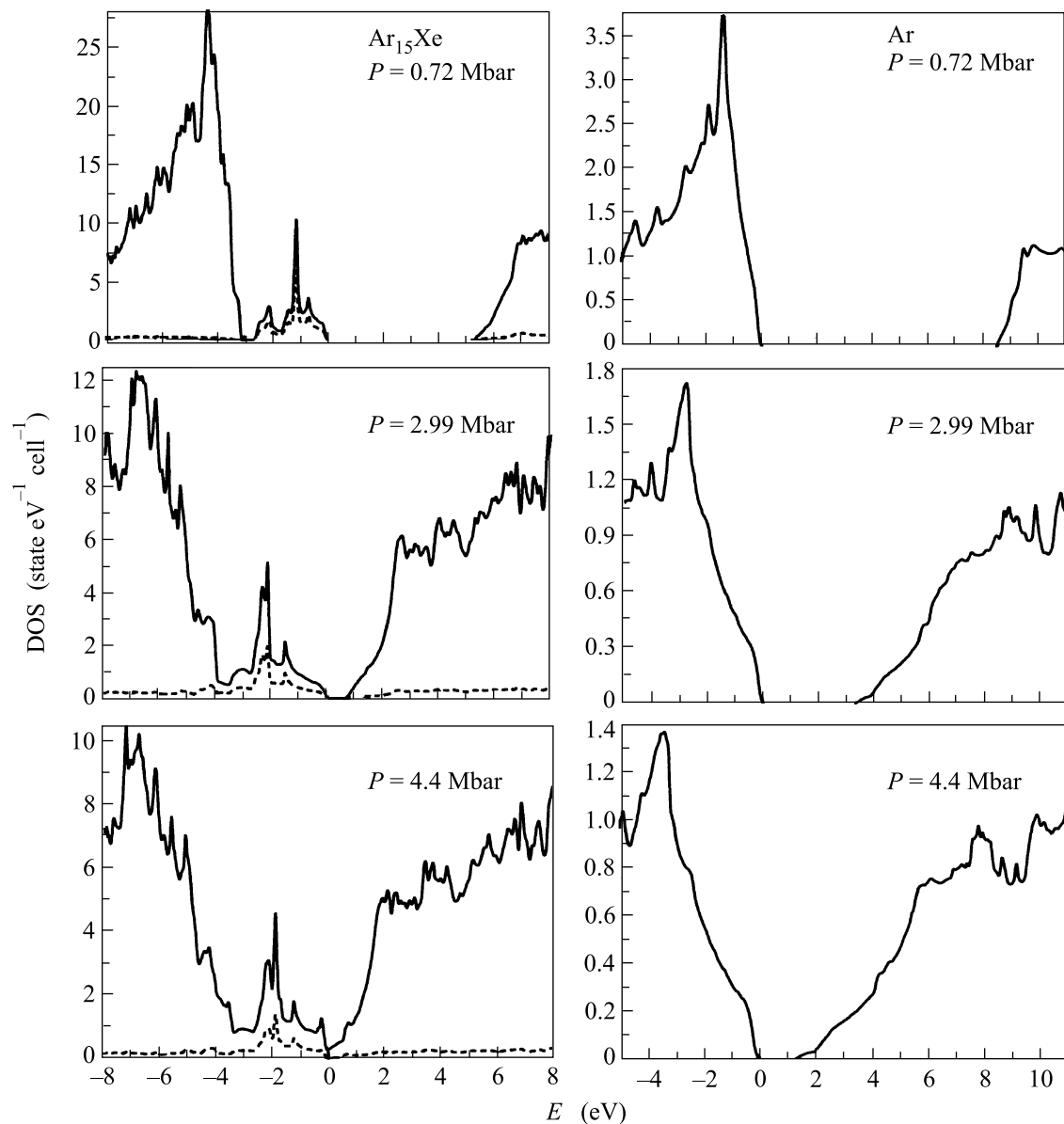


Рис.2. Плотность состояний (DOS)  $\text{Ar}_{15}\text{Xe}$  (слева) и Ar в ГПУ фазе (справа) при различных давлениях. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктирная – частичная плотность состояний на атоме Xe

проводимости и уширяется за счет все более сильного перекрытия атомных орбиталей. При давлении 4.4 Мбар щель в плотности состояний упорядоченного раствора  $\text{Ar}_{15}\text{Xe}$  уже отсутствует, в отличие от чистого Ar.

Случай допирования конденсированной фазы тяжелого инертного газа атомами более легкого инертного газа менее интересен, поскольку примесный уровень будет находиться глубоко в валентной зоне и не окажет заметного влияния на электропроводность.

Из полученных выше результатов вытекают два важных с практической точки зрения вывода. Во-

первых, при проведении исследований проводимости конденсированных инертных газов при высоких давлениях необходимо учитывать тот факт, что даже незначительные примеси более тяжелых инертных газов могут привести к существенному изменению электропроводности в полупроводниковой фазе и к ошибке при определении давления металлизации. Во-вторых, контролируемое введение примесей тяжелых инертных газов в более легкие может стать новым инструментом в их исследовании при высоких давлениях. Так, например, давление металлизации аргона лежит в области 5–6 Мбар [7], которая еще не

освоена статическими методами создания сверхвысоких давлений; давление металлизации неона и, тем более, гелия, как отмечалось выше, вряд ли достижимо даже динамическими методами. При введении же примеси переход в состояние вырожденного полупроводника определяется главным образом энергией связи электрона с примесным атомом, поэтому, например, введение примеси ксенона в неон скорее всего радикально понизит давление металлизации.

Как уже отмечалось выше, уширение примесного уровня связано с большой концентрацией примеси в наших расчетах. Этот эффект можно уменьшить, понижая концентрацию примеси. Например, можно было бы увеличить размеры суперячейки до 54 атомов ( $3 \times 3 \times 3$  примитивных ячеек). Такая задача вполне разрешима, однако требует существенного увеличения вычислительных ресурсов. В наших расчетах мы не учитывали искажения кристаллической решетки вокруг примесного атома, которое происходит из-за разности атомных радиусов. Этот эффект может привести к некоторому смещению и сужению примесной зоны, однако качественно не влияет на полученные выше результаты.

Авторы признательны Г. В. Борискову и В. В. Платонову за ценные обсуждения.

---

1. A. P. Jepscoat, H. K. Mao, L. W. Finger et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).

2. R. Reichlin, K. E. Brister, A. K. McMahan et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 669 (1989).
3. K. A. Gattel, J. H. Eggert, I. F. Silvera, and W. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
4. L. R. Veaser, C. A. Ekdahl, H. Oona et al., *Digest of Technical Papers "11<sup>th</sup> IEEE International Pulsed Power Conference"*, Eds.: G. Cooperstein and I. Vitkovitski, Baltimor, USA **1**, 1997, p. 384.
5. И. А. Адамская, Ф. В. Григорьев, О. Л. Михайлова и др., *ЖЭТФ* **93**, 647 (1987).
6. M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell, and J. A. Xu, *J. Chem. Phys.* **85**, 1028 (1986).
7. I. Kwon, L. A. Collins, J. D. Kress, and N. Troullier, *Phys. Rev.* **B52**, 15165 (1995).
8. M. Ross and A. K. McMahan, *Phys. Rev.* **B21**, 1658 (1980).
9. A. K. McMahan, *Phys. Rev.* **B33**, 5344 (1986).
10. J. C. Borttger, *Phys. Rev.* **B33**, 6788 (1986).
11. J. Hama, *Phys. Lett.* **A105**, 303 (1984).
12. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990).
13. T. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **17**, 176 (1999).
14. T. Kokalj and M. Causa, *Proc. of High Performance Graphics Systems and Applications European Workshop*, Bologna, 2000, p. 51.
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).