

## Двухпараметрическая модель фазового перехода металл–полупроводник в квазиодномерной системе

© А.Л. Семенов

Ульяновский филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 432700 Ульяновск, Россия

(Поступила в Редакцию 24 января 1996 г.)

Предлагается двухпараметрическая модель фазового перехода металл–полупроводник пайерловского типа. Связь параметров порядка, представляющих собой приведенные амплитуды статических деформационных мод кристалла, осуществляется благодаря ангармонизму межатомного взаимодействия. На основе модели построена теория, объясняющая структурные изменения и образование запрещенной зоны в электронном спектре при фазовом переходе в диоксиде ванадия.

Известно, что в высокотемпературной металлической фазе диоксида ванадия зона проводимости образуется благодаря перекрытию  $3d$ -волновых функций соседних атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек вдоль кристаллической оси  $C$  [1]. Ширина зоны проводимости  $E_0 \cong 1.1$  eV, расстояние между атомами ванадия в цепочке в металлической фазе  $r_0 = 2.85$  Å. При температуре  $T_0 = 340$  К происходит фазовый переход металл–полупроводник (ФПМП). При этом в электронном спектре появляется запрещенная зона  $E_g \cong 0.6$  eV. Кроме того, атомы ванадия попарно сближаются и смещаются от оси. В результате цепочка приобретает зигзагообразный вид (см. рисунок). Расстояния между атомами ванадия в полупроводниковой фазе чередуются:  $r_1 = 2.65$  Å,  $r_2 = 3.12$  Å. Таким образом, при ФПМП наряду с удвоением периода наблюдается значительное удлинение цепочки атомов  $(r_2 + r_1 - 2r_0)/2r_0 \cong 0.012$ .

Такие изменения структуры кристалла в модельном одномерном приближении можно интерпретировать как появление двух статических деформационных мод. Одна из мод с волновым вектором  $\pi/r_0$  соответствует попарному сближению атомов. Вторая характеризует однородную деформацию цепочки.

В настоящей работе предлагается двухпараметрическая модель ФПМП, параметрами порядка которой являются приведенные амплитуды статических деформационных мод. Механизм фазового перехода основан на пайерловской неустойчивости [2,3] металлической фазы по отношению к удвоению периода кристаллической решетки. В отличие от однопараметрической модели аналогичного вида [4–6] в данной теории конкретизируется вид потенциала межатомного взаимодействия. Это



Расположение атомов ванадия в металлической (светлые кружки) и полупроводниковой (темные кружки) фазах диоксида ванадия. Расстояние между атомами в металлическом состоянии  $r_0 = 2.85$  Å, в полупроводниковом состоянии  $r_1 = 2.65$  Å,  $r_2 = 3.12$  Å [1].

позволяет более адекватно описать экспериментально наблюдаемые структурные изменения кристалла, в частности однородное удлинение цепочки атомов ванадия при ФПМП в  $VO_2$ .

### 1. Электронный спектр системы

Рассмотрим цепочку атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону. Гамильтониан электронной подсистемы в приближении сильной связи запишем в виде [2]

$$H = \sum_n B_{n,n+1} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n), \quad (1)$$

где  $n$  — номер атома в цепочке,  $B_{n,n+1}$  — интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов,  $a_n^+$ ,  $a_n$  — операторы рождения и уничтожения электрона на атоме  $n$ .

Для узкозонных систем (в частности, для диоксида ванадия) расстояния  $r_{n,n+i}$  между соседними атомами в несколько раз превышают эффективный радиус  $R$  атомной волновой функции электрона. В этом случае  $B_{n,n+1} \sim \exp(-r_{n,n+1}/R)$  [7]. Расстояние  $r_{n,n+1}$  запишем в форме

$$r_{n,n+1} = r_0 + R\zeta + (-1)^{n+1}R\xi, \quad (2)$$

где  $r_0$  — межатомное расстояние в металлической фазе,  $\zeta$  — параметр изменения длины цепочки,  $\xi$  — параметр удвоения периода. С учетом (2) интеграл перекрытия  $B_{n,n+1}$  принимает вид

$$B_{n,n+1} = b \exp(-\zeta + (-1)^n \xi), \quad (3)$$

где  $b$  — интеграл перекрытия в металлической фазе ( $\xi = \zeta = 0$ ).

Для диагонализации гамильтониана (1) воспользуемся методом канонических преобразований Боголюбова [8]. Перейдем к коллективным фермиевским операторам второго квантования  $c_k, c_k^+$  по формуле

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k e^{ikn}, \quad (4)$$

где  $N$  — число атомов в цепочке,  $k = 0, \pm 2\pi/N, \dots, \pm\pi$ ,  $c_{k+2\pi} = c_k$ . В новом операторном представлении гамильтониан (1) принимает вид

$$H = \sum_k 2be^{-\zeta} (\text{ch}(\xi) \cos(k) c_k^+ c_k + \text{ish}(\xi) \sin(k) c_k^+ c_{k-\pi}). \quad (5)$$

Выполним в (5) еще одно каноническое преобразование к операторам  $\alpha_k, \alpha_k^+$

$$c_k = \frac{\alpha_k + i\varphi_k \alpha_{k-\pi}}{\sqrt{1 + \varphi_k^2}}. \quad (6)$$

Функция  $\varphi_k$  в (6) подбирается таким образом, чтобы получившийся гамильтониан в новых переменных  $\alpha_k, \alpha_k^+$  имел диагональный вид,

$$H = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k. \quad (7)$$

После подстановки (6) в (5) и приравнивания к нулю недиагональных элементов находим  $\varphi_k$  и закон дисперсии  $\varepsilon_k$

$$\varphi_k = \frac{\text{ch}(\xi) \cos(k) - \text{sign}(\cos(k)) \sqrt{\cos^2(k) + \text{sh}^2(\xi)}}{\text{sh}(\xi) \sin(k)}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_k = 2be^{-\zeta} \text{sign}(\cos(k)) \sqrt{\cos^2(k) + \text{sh}^2(\xi)}. \quad (9)$$

Из соотношения (9) видно, что спектр  $\varepsilon_k$  при  $\xi \neq 0$  имеет две зоны, нижняя из которых в основном состоянии полностью заполнена, а верхняя пустая (полупроводниковая фаза). При  $\xi = 0$  спектр (9) представляет собой одну наполовину заполненную зону (металлическая фаза).

## 2. Уравнения для параметров порядка ФМП

Свободная энергия электронной подсистемы со спектром (9) определяется соотношением

$$F_e = \mu N - k_B T \sum_k \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right) \right), \quad (10)$$

где  $\mu$  — химический потенциал,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Суммирование по  $k$  в (10) идет по всем возможным одноэлектронным состояниям с учетом спинового вырождения.

Решеточную часть свободной энергии запишем в приближении молекулярного поля [2], учитывающем только фононы с нулевой частотой колебаний (статические деформационные моды)

$$F_p = \sum_{n=1}^{N-1} W(r_{n,n+1}) + N_{n=1}^N \gamma \delta_n^2. \quad (11)$$

Здесь  $\delta_n$  — смещение атома  $n$  из равновесного положения металлической фазы в промежуточное при переходе в полупроводниковую фазу,  $\gamma$  — эффективный коэффициент жесткости взаимодействия атома с окружающими цепочку атомами,  $W(r)$  — энергия межатомного взаимодействия за вычетом обменной части, обусловленной перекрытием волновых функций внешних электронов (1). Эта обменная часть уже учтена нами посредством зависимости  $\varepsilon_k$  от межатомного расстояния в формуле для свободной энергии электронной подсистемы (10). Первое слагаемое в (11) описывает межатомное взаимодействие внутри цепочки, а второе — в гармоническом приближении взаимодействие атома цепочки с не принадлежащими цепочке атомами.

Из рисунка видно, что смещения атомов  $\delta_n$  одинаковы для всех атомов и при  $\zeta \geq 0$  определяются выражением

$$\delta_n = \delta = \frac{1}{4} \sqrt{2r_1^2 + 2r_2^2 - 4r_0^2}, \quad (12)$$

где  $r_{1,2} = r_0 + R\zeta \mp R\xi$  — соответственно минимальное и максимальное межатомные расстояния в полупроводниковой фазе.

В состоянии равновесия суммарная свободная энергия  $F = F_e + F_p$  должна быть минимальной. Это позволяет с учетом (10)–(12) записать уравнения для параметров порядка ФМП  $\xi$  и  $\zeta$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = \sum_k f_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \xi} + \frac{N}{2} \left( \frac{\partial W(r_1)}{\partial \xi} + \frac{\partial W(r_2)}{\partial \xi} + \gamma R^2 \xi \right) = 0, \quad (13)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta} = \sum_k f_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \zeta} + \frac{N}{2} \left( \frac{\partial W(r_1)}{\partial \zeta} + \frac{\partial W(r_2)}{\partial \zeta} + \gamma r_0 R + \gamma R^2 \zeta \right) = 0. \quad (14)$$

Здесь  $f_k = (1 + \exp(\varepsilon_k/k_B T))^{-1}$  — функция Ферми.

## 3. Двухпараметрический потенциал взаимодействия $W(r)$

Для анализа уравнений (13), (14) необходимо знать энергию межатомного взаимодействия  $W(r)$ . Рассмотрим вначале простейший случай атомной цепочки без окружения ( $\gamma = 0$ ) с модельным межатомным взаимодействием  $W(r)$ .

$$W(r) = V_0 e^{-\frac{\alpha}{R}(r-r_0)}, \quad (15)$$

где  $\alpha, V_0$  — параметры потенциальной энергии  $W(r)$ .

Для получения аналитического решения перейдем от спектра (9) к четырехуровневому модельному прибли-

жению с плотностью состояний  $\rho(E)$

$$\rho(E) = \frac{N}{2}(\delta(E - \varepsilon_1) + \delta(E + \varepsilon_1) + \delta(E - \varepsilon_2) + \delta(E + \varepsilon_2)), \quad (16)$$

где  $\delta(E)$  — дельта-функция,  $\varepsilon_1 = 2b \exp(-\zeta) \text{sh}(\xi)$ ,  $\varepsilon_2 = 2b \exp(-\zeta) \text{ch}(\xi)$ .

С учетом (15), (16) и условия  $\gamma = 0$  уравнения (13), (14) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \xi} &= V_0 \alpha e^{-\alpha \zeta} \text{sh}(\alpha \xi) - \frac{\varepsilon_2}{2} \text{th} \left( \frac{\varepsilon_1}{2k_B T} \right) - \frac{\varepsilon_1}{2} = 0, \\ \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \zeta} &= -V_0 \alpha e^{-\alpha \zeta} \text{ch}(\alpha \xi) + \frac{\varepsilon_1}{2} \text{th} \left( \frac{\varepsilon_1}{2k_B T} \right) + \frac{\varepsilon_2}{2} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

При выводе (17) мы положили  $\text{th}(\varepsilon_2/2k_B T) \cong 1$ .

Для определения коэффициентов  $\alpha$  и  $V_0$  используем следующие условия: 1) в металлической фазе  $\zeta(\xi = 0) = 0$ ; 2) в точке ФПМП при  $T = T_0$   $\partial^2 F(\xi = 0, \zeta = 0, T = T_0)/\partial \xi^2 = 0$ . Отсюда с учетом (17) находим

$$\alpha = 1 + \frac{b}{k_B T_0}, \quad V_0 = \frac{b}{1 + b/k_B T_0}. \quad (18)$$

При этом система уравнений (17) приобретает вид

$$\zeta = \frac{k_B T_0}{b} \ln \left[ \text{ch} \left( \frac{b \xi}{k_B T_0} \right) \right], \quad (19)$$

$$\frac{\text{sh} \xi}{\xi} = \frac{T}{T_0} \left[ \text{ch} \left( \frac{b \xi}{k_B T_0} \right) \right]^{\frac{k_B T_0}{b}}. \quad (20)$$

Уравнение (19) определяет зависимость параметра  $\zeta$  от  $\xi$ , а (20) — зависимость  $\xi$  от температуры  $T$ . Из (19), (20) получаем формулу для ширины запрещенной зоны в электронном спектре  $E_g = 2\varepsilon_1 = 4b\xi T/T_0$ . Отсюда с учетом (20) приближенно находим

$$E_g = \begin{cases} 0, & T \geq T_0, \\ 4k_B T \ln \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{b}{k_B T}} + \sqrt{\left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{2b}{k_B T}} - 1} \right], & 0 \leq T_0 - T \ll T_0, \\ b2^{1+k_B T/b} (1 - \exp(-\frac{T_0}{T} 2^{k_B T/b})), & T \ll T_0. \end{cases} \quad (21)$$

Известно, что трудность применения однопараметрической модели Пайерлса для описания ряда материалов связана с невозможностью получения в теории большой ширины запрещенной зоны [1,2]. В частности, для  $\text{VO}_2$  ( $T_0 = 340 \text{ K}$ ,  $E_g = 0.6 \text{ eV}$ ,  $E_0 = 4b = 1.1 \text{ eV}$ ) однопараметрическая модель дает  $E_g \leq 4k_B T_0 \cong 0.12 \text{ eV}$ . В нашем

случае, как видно из (21), при низких температурах теоретическое значение  $E_g \cong 2b \exp(1 + k_B T/b) \cong 0.59 \text{ eV}$ . Таким образом, предлагаемая двухпараметрическая модель Пайерлса в состоянии объяснить большую ширину запрещенной зоны  $E_g = 0.65 \text{ eV}$ , наблюдаемую в эксперименте.

#### 4. Трехпараметрический потенциал взаимодействия $W(r)$

Рассмотрим теперь более реальную ситуацию, когда атомы цепочки взаимодействуют с остальными атомами кристалла (в (13), (14)  $\gamma \neq 0$ ). Межатомное взаимодействие  $W(r)$  внутри цепочки будем описывать следующей формулой:

$$W(r) = W_1(r - r_0) + \frac{W_2}{2}(r - r_0)^2 + \frac{W_3}{6}(r - r_0)^3, \quad (22)$$

где  $W_i$  — коэффициенты разложения в ряд Тейлора.

С учетом (22) и приближения (16) уравнения для параметров порядка ФПМП (13), (14) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \xi} &= b(\alpha_2 \xi + \alpha_3 \zeta \xi) - \frac{\varepsilon_2}{2} \text{th} \left( \frac{\varepsilon_1}{2k_B T} \right) - \frac{\varepsilon_1}{2} = 0, \\ \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \zeta} &= b(\alpha_1 + \alpha_2 \zeta + \frac{\alpha_3}{2}(\xi^2 + \zeta^2)) + \frac{\varepsilon_1}{2} \text{th} \left( \frac{\varepsilon_1}{2k_B T} \right) + \frac{\varepsilon_2}{2} = 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь введены следующие обозначения:  $\alpha_1 b = (W_1 + \gamma r_0/2)R$ ,  $\alpha_2 b = (W_2 + \gamma/2)R^2$ ,  $\alpha_3 b = W_3 R^3$ . При выводе (23), так же как и в (17), мы положили  $\text{th}(\varepsilon_2/2k_B T) \cong 1$ . Таким образом, в теории имеются три подгоночных параметра  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Для их определения воспользуемся следующими тремя соотношениями: 1) в точке ФПМП  $\zeta(\xi = 0) = 0$ ; 2) в точке ФПМП теряется устойчивость металлической фазы  $\partial^2 F(\xi = 0, \zeta = 0, T = T_0)/\partial \xi^2 = 0$ ; 3) в полупроводниковой фазе, как видно из (2) и рисунка,  $\xi = \xi_0 = (r_2 - r_1)/2R$ . Отсюда с учетом [23] получаем

$$\alpha_1 = -1, \quad \alpha_2 = 1 + \frac{b}{k_B T},$$

$$\alpha_3 = -\frac{1}{2} - \frac{b}{k_B T} - \frac{e^{\xi_0}}{2\xi_0} - \sqrt{\left( \frac{1}{2} + \frac{b}{k_B T} + \frac{e^{\xi_0}}{2\xi_0} \right)^2 + \frac{2b(k_B + b)}{(k_B T \xi_0)^2} - \frac{e^{\xi_0}}{\xi_0} \left( 1 + \frac{2b}{k_B T} + \frac{2b}{k_B T \xi_0^2} \right)}. \quad (24)$$

Пользуясь системой уравнений (23), находим приближенную связь между параметрами порядка ФПМП  $\zeta(\xi)$

$$\zeta = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3}{2(2 + \alpha_1 - \alpha_2)} \xi^2. \quad (25)$$

Проведем сравнение с экспериментом для диоксида ванадия. Для этого рассчитаем эффективный радиус  $R$  атомной волновой функции  $3d$ -состояния электрона. Из (2), (9) получаем

$$\frac{E_g}{E_0} = \exp\left(-\frac{r_2 - r_1}{2R}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{r_2 - r_1 - 2r_0}{2R}\right). \quad (26)$$

Отсюда, используя экспериментальные данные ( $T_0 = 340$  К,  $E_g = 0.6$  eV,  $E_0 = 4b = 1.1$  eV,  $r_0 = 2.85$  Å,  $r_1 = 2.65$  Å,  $r_2 = 3.12$  Å), находим приближенное значение  $R \cong 0.41$  Å. Этот результат находится в согласии с общими представлениями о малом радиусе локализации  $d$ - и  $f$ -волновых функций соединений переходных металлов [1]. Экспериментальные значения параметров порядка ФПМП в полупроводниковой фазе рассчитаем с помощью соотношения (2):  $\xi = 0.57$ ,  $\zeta = 0.09$ , а подгоночные коэффициенты теории  $\alpha_i$  — с помощью (24):  $\alpha_1 = -1$ ,  $\alpha_2 = 10.8$ ,  $\alpha_3 = -35.1$ . Подставляя в (25) численные значения  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\xi$ , получаем теоретическое значение  $\zeta_t \cong 0.2$ , которое по порядку величины соответствует экспериментальному  $\zeta \cong 0.1$ .

Таким образом, рассмотренная модель ФПМП дает теоретические результаты, близкие к экспериментальным. Небольшое их отличие, по-видимому, может быть объяснено малым количеством членов в разложении потенциальной энергии (22). Однако учет дальнейших членов приведет к увеличению числа подгоночных параметров теории и значительному усложнению расчетов. Кроме того, при описании электронного спектра системы используется четырехуровневое приближение (16), которое существенно упрощает выкладки, но также ухудшает согласие с экспериментом.

## Список литературы

- [1] А.А. Бугасев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л. (1979). 183 с.
- [2] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 2, 263 (1975).
- [3] Р.О. Зайцев, Е.В. Кузьмин, С.Г. Овчинников. УФН **148**, 4, 603 (1986).
- [4] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, А.Л. Семенов. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **30**, 5, 52 (1989).
- [5] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, С.Ю. Поройков, А.Л. Семенов. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **32**, 1, 63 (1991).
- [6] А.Л. Семенов. ФТТ **36**, 7, 1974 (1994).
- [7] О. Маделунг. Физика твердого тела: локализованные состояния. М. (1985). 184 с.
- [8] Н.Н. Боголюбов, Н.Н. Боголюбов (мл.) Введение в квантовую статистическую механику. М. (1984). 384 с.