

УДК 539. 2

© 1992

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ—ИЗОЛЯТОР В VO₂

А. В. Николаев, Ю. Н. Кострубов, Б. В. Андреев

Проведен зонный расчет металлической фазы оксида ванадия VO₂ в структуре рутила методом линейных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (ПЛППВ) исходя из „первых принципов“. Энергетический спектр VO₂ состоит из двух зон, разделенных щелью запрещенных состояний. Ширина щели составляет 0.62 эВ. Ниже щели находится широкая зона, состоящая в основном из *p*-состояний кислорода. Выше щели находится узкая зона, образованная частью *d*-состояний ванадия. Ее ширина 0.77 эВ. Рассчитанное значение плотности состояний на уровне Ферми составило 8.66 мДж/(К² · моль VO₂). Получены хаббардовские параметры отталкивания *d*-электронов: 1.04 эВ по всем заполненным *d*-состояниям и 1.52 эВ по всем заполненным *d*-состояниям в верхней зоне проводимости. Обсуждаются особенности перехода металл—изолятор в VO₂ исходя из моттовской концепции локализации—делокализации *d*-состояний. Предложена модель такого перехода.

Интерес к изучению электронной структуры VO₂ вызван переходом металл—изолятор и поиском ключевых физических механизмов этого перехода. Структура зонного энергетического спектра при этом выступает в качестве базиса, на котором основываются дальнейшие рассуждения.

Как известно, VO₂ испытывает фазовый переход первого рода с изменением структуры решетки (моноклинный рутил) при 340 К. При этом происходит скачок в удельной проводимости в 10⁵ раз. В низкотемпературной области локализованный магнитный момент не возникает, магнитная восприимчивость соответствует зонному парамагнетизму [1].

Существует несколько точек зрения на механизм перехода в VO₂. Гудинаф [2] указал на искажения решетки в низкосимметричной фазе как главную причину перехода. Другие авторы в качестве движущей силы перехода выделяют электрон—фононное взаимодействие [3,4], что восходит к работе [5]. И наконец, третьи считают, что этот переход вызван перестройкой электронной структуры [6].

Однако все эти теории в качестве основы используют структуру зон, предложенную Гудинафом на основе теории кристаллического поля [2] и развитую в последующих работах [7]. Существующие сегодня точные зонные методы, такие как ЛППВ метод с полным потенциалом, позволяют провести намного более корректные расчеты зонной структуры VO₂ и провести анализ его электронного строения.

1. Метод вычислений

Мы использовали ПЛППВ метод [8,9] для анализа зонной структуры VO₂ в высокотемпературной (выше 340 К) металлической фазе [10]. Достоинством этого метода являются: 1) точный учет гофрированного потенциала в области междоузлий, который содержит, кроме обменного и кулоновского вклада, дальнедей-

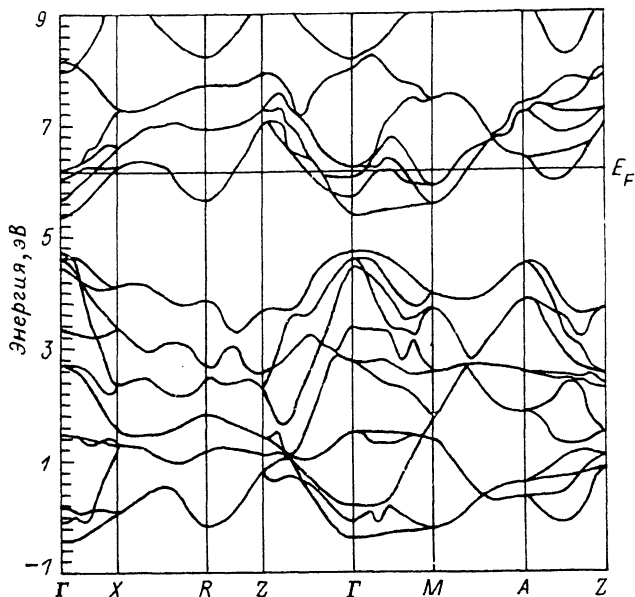


Рис. 1. Структура зон VO_2 вдоль линий высокой симметрии.

ствующее маделунговское взаимодействие; 2) учет трансляционной симметрии кристалла; 3) учет в процессе расчетов релаксации остовных оболочек ванадия и кислорода (приближение „замороженного“ остова).

Все эти факторы недостаточно адекватно учитываются в модели кристаллического поля [2,7]. С другой стороны, в отличие от расчетов [4] была выполнена процедура самосогласования и получены совпадающие на входе и выходе электронная плотность и потенциал.

В металлической (высокотемпературной) фазе VO_2 кристаллизован в структуру рутила (TiO_2). Геометрические данные о решетке взяты из структурной работы [10]. Эти данные не сильно отличаются от последних структурных данных [11]. Постоянные МТ-сфер составили для кислорода 1.6 а.е, для ванадия — 2.0 а.е.

В качестве базисных векторов использовались присоединенные плоские волны с векторами обратной решетки G вплоть до энергии $G^2=127$ эВ. Это составило в среднем 190 базисных функций на одну точку в k -пространстве.

Интересно, что, несмотря на отсутствие в элементарной ячейке структуры рутила симметрии относительно плоскостей, содержащих оси x и z , а также y и z , в обратном k -пространстве зоны обладают симметрией относительно этих двух плоскостей, в результате чего неприводимая часть зоны Бриллюэна составляет $1/16$, а не $1/8$ части полной зоны Бриллюэна.

Обменно-корреляционная часть потенциала рассчитывалась согласно Барфу и Хедину [12].

2. Основные результаты расчетов

Зонная структура металлической фазы VO_2 и полная плотность состояний приведены на рис. 1, 2.

Получены следующие основные результаты: дно зоны находится чуть ниже кристаллического нуля, при энергии -0.41 эВ, а уровень Ферми — на энергии 6.16 эВ.

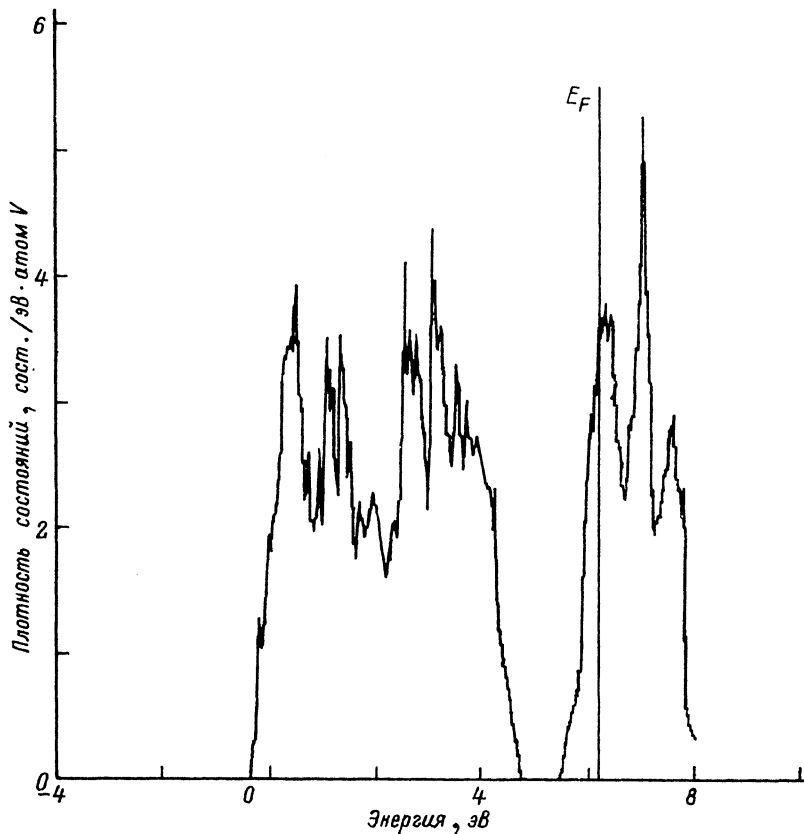


Рис. 2. Плотность состояний VO_2 .

Полученная методом линейной интерполяции по 864 тетраэдрам $1/16$ части неприводимой зоны Бриллюэна величина плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ составила 3.67 состояний/(эВ·атом V). Это соответствует коэффициенту удельной электронной теплоемкости $\gamma = 8.66$ мДж/($\text{K}^2 \cdot \text{моль VO}_2$), если не учитывать увеличение электронной массы λ за счет электрон-фононного взаимодействия.

Заметим, что значение $N(E_F)$ в расчете на элементарную ячейку будет в два раза больше, поскольку в элементарной ячейке рутила 2 ванадиевых и 4 кислородных центра. Полученное значение $N(E_F)$ приблизительно в 1.5 раза меньше приведенного в работе [4].

Распределение валентного парциального заряда в металлической фазе VO_2 следующее: внутри МТ-сферы ванадия находятся 0.112(*s*), 0.198(*p*), 2.281(*d*) и 0.040(*f*), на кислородном центре внутри МТ-сферы находятся 0.017(*s*), 3.393(*p*), 0.012(*d*), 0.005(*f*). В межсферной области элементарной ячейки находится довольно значительный валентный заряд: 8.276.

Характерной особенностью зонной структуры VO_2 , как видно из рис.2, является наличие щели запрещенных состояний в интервале энергий от 4.77 до 5.39 эВ. Ее ширина, таким образом, составляет 0.62 эВ. Такая щель отделяет нижнюю заполненную зону, состоящую в основном из *p*-состояний кислорода, от зоны проводимости, состоящей из *d*-состояний ванадия. В самом деле, в образовании нижней зоны участвуют следующие парциальные заряды: 0.103(*s*), 0.197(*p*), 1.526(*d*), 0.040(*f*) от каждого центра ванадия и 0.016(*s*), 3.369(*p*), 0.007(*d*), 0.005(*f*) от каждого центра кислорода. Общий электронный валентный заряд

(включая межсферную область), формирующей зону ниже щели, составляет 24 электрона на одну элементарную ячейку. С другой стороны, в верхней зоне проводимости находятся всего 2 валентных электрона, причем распределение парциального заряда следующее: 0.009(*s*), 0.001(*p*), 0.755(*d*), 0.0(*f*) от каждого центра ванадия и 0.001(*s*), 0.024(*p*), 0.005(*d*), 0.0(*f*) от каждого кислородного центра.

Щель запрещенных состояний в энергетическом спектре VO_2 не является чем-то неожиданным. У оксида титана TiO_2 , который кристаллизован в ту же структуру, что и VO_2 , тоже существует щель между заполненными *p*-состояниями кислорода и вакантными *d*-состояниями титана. Поскольку в элементарной ячейке TiO_2 содержится 24 валентных электрона (на два меньше, чем в VO_2), то уровень Ферми как раз попадает на верхний край кислородной *p*-зоны, который расположен непосредственно ниже щели, и вследствие этого TiO_2 является диэлектриком [13].

Что касается щели между $d_{||}$ и π^* состояниями, которая рассматривается в теории кристаллического поля [2,7], то, как показывают настоящие расчеты, а также выполненные зонным методом ДВМ [4], такой щели, по крайней мере для металлической фазы, в энергетическом спектре нет. Вопрос о том, могут ли искажения решетки привести к возникновению в низкотемпературной моноклинной фазе подобной щели, тем не менее остается открытым.

Мы полагаем, что возникновение одноэлектронной зонной щели в спектре между $d_{||}$ и π^* состояниями маловероятно.

Во-первых, указываемая в литературе величина щели 0.3—0.7 эВ слишком велика для того, чтобы появиться в результате искажения положений ванадиевых центров. Возникновение такой щели в спектре сопровождалось бы значительным изменением общей электронной энергии, намного превышающей энергию перехода, которая составляет величину порядка kT .

Во-вторых, фотоэмиссионные спектры VO_2 [14] показывают, что изменение зонного энергетического спектра до и после перехода не очень существенное. В фотоэмиссионных спектрах VO_2 фиксируются две большие зоны, разделенные минимумом интенсивности в соответствии с рис.2.

Небольшие изменения в процессе перехода металл—изолятор в фотоэмиссионных спектрах VO_2 относятся к верхней *d*-зоне. В металлической фазе спад интенсивности фотоэмиссионного спектра вблизи уровня Ферми носит резкий характер, в то время как в неметаллической фазе интенсивность, отвечающая *d*-зоне, носит колоколообразный характер, а уровень Ферми попадает на спад кривой интенсивности [14].

Изменения спектров фотоэмиссии VO_2 можно объяснить локализацией пары *d*-электронов на связи $V-V$, которое приводит к разрушению зонной структуры верхней зоны. В идеальном случае полной локализации в спектре фотоэмиссии появился бы дискретный спектр. В действительности локализованные *d*-состояния взаимодействуют с нижней зоной, вследствие чего происходит расплывание линии в колоколообразную кривую, которая и фиксируется в реальных спектрах. При этом центр ее тяжести приблизительно совпадает с центром тяжести верхней зоны выше точки перехода. Это приводит к тому, что выигрыш энергии при переходе намного меньше 1 эВ и переход вызывается изменением энергии порядка kT .

Механизм такого перехода позволяет понять модель Мотта—Хаббарда [15,16].

3. Переход металл—изолятор в VO_2

Изменение характера верхних *d*-состояний ванадия по типу делокализация—локализация не приводит к значительному изменению в электронной структуре нижней зоны. Роль нижней кислородной зоны, таким образом, сводится к тому,

что она формирует саму структуру рутила и является своеобразным электронным „фоном“, на котором происходит переход в VO_2 .

Действительно, структура связи VO_2 характеризуется значительным перераспределением электронной плотности по сравнению с нейтральными кислородом и ванадием. Электронный заряд на ванадиевых центрах (внутри МТ-сферы) уменьшается на 0.322 по сравнению с нейтральным атомом. Этот заряд целиком переходит на кислородные центры, за счет чего электронный заряд на каждом О-центре (внутри МТ-сферы) возрастает на 0.286. Кроме того, как видно из баланса общей электронной плотности, часть электронного заряда перетягивается кислородом из межсферной области. Такое перераспределение электронной плотности приводит к возникновению связи между V и O по типу ионной. В формировании этой связи участвует большая часть валентных электронов (24 из 26). Оставшиеся 2 валентных электрона, очевидно, не вносят существенного вклада в образование связи, но именно они участвуют в проводимости и обуславливают переход.

Уменьшение электронного заряда на центре вызывает уменьшение экранирования заряда ядра, что приводит к понижению одноэлектронной энергии локализованного (атомоподобного) d -уровня и уменьшению среднего радиуса d -оболочки r_d от значения 1.47 а.е. для нейтрального атома до величины в 1.12 а.е. в VO_2 . Учитывая, что общий объем элементарной ячейки составляет 400.53 а.е.³, и зная общий заряд d -типа, можно оценить величину $M = (n_d^*/3r_d)$, где n_d^* — средняя электронная валентная плотность d -типа в элементарной ячейке. Оказалось, что значение $M = 0.25$ близко к критическому, что означает, согласно Мотту [15], возможность перехода металл—изолятор в VO_2 .

Большой интерес вызывают также численные значения параметров Хаббарда $U(l-d)$, которые представляют собой величины кулоновского отталкивания, связанные с распределением валентной электронной плотности l -типа внутри МТ-сферы. (Точное определение используемых ниже параметров Хаббарда приводится в работе [17]).

Как показывают настоящие вычисления, наибольшая величина $U(l-d)$ в VO_2 относится не к D -состояниям ванадия, а к p -состояниям кислорода и составляет довольно большое значение — 25.9 эВ. Но, поскольку p -состояния образуют заполненную зону, которая отделена от верхней зоны щелью запрещенных состояний, этот параметр не оказывает влияния на сам переход.

Величина $U(d-d)$, связанная с d -состояниями ванадия, тоже достаточно велика. По всем заполненным d -состояниям это 21.54 эВ. Но в отличие от других параметров Хаббарда ее значение сильно зависит от энергии. Так, у дна p -зоны (около нуля кристаллического потенциала) это 20.14 эВ, по всем состояниям ниже щели это 20.90 эВ, а в верхней зоне, ответственной за переход, величина $U(d-d)$ принимает значение 22.92 эВ. Если взять за „фоновое“ значение кулоновское отталкивание $s-s$ -состояний на центрах ванадия $U(s-s) = 20.5$ эВ, то эффективное значение параметра Хаббарда для d -состояний, определенное как $U(d-d)_V^* = U(d-d)_V - U(s-s)_V$, в среднем составит 1.04 эВ, причем для нижней зоны 0.4 эВ, а для верхней 1.52 эВ. Существенно, что эта величина сравнима со значением кинетической энергии d -состояний верхней зоны, которую можно оценить или шириной верхней зоны (0.77 эВ), или шириной интервала между уровнем Ферми и верхним краем p -зоны (1.39 эВ). Таким образом, кинетическая энергия и кулоновское отталкивание в VO_2 характеризуются приблизительно одинаковыми величинами, что указывает на возможность перехода металл—изолятор, индуцированного кулоновским отталкиванием (концепция Мотта—Хаббарда).

Результаты расчета зонной структуры позволяют предложить простую модель, описывающую переход металл—изолятор в VO_2 . Действительно, как уже отмечалось, зона проводимости данного соединения сформирована в основном d -

состояниями ванадия. Кислородные орбитали заполнены, отделены щелью и не дают вклада в металлическую проводимость. Атомы кислорода влияют лишь на кристаллический самосогласованный потенциал, который учитывался в рамках зонного расчета. Таким образом, зонное описание работает всюду, кроме малой (порядка размеров соответствующей d -орбитали) окрестности атома ванадия. Состояния в этой области в духе метода присоединенных плоских волн представим набором локализованных дискретных термов. Их описание требует корректного учета многочастичных эффектов. Эти локализованные состояния, разумеется, неортогональны состояниям в области вне МТ-сфер, представляющих собой суперпозицию плоских волн. Такое искусственное разделение на „локальные“ и „зонные“ состояния не несет в себе глубокого физического смысла и является, как и в методе присоединенных плоских волн, удобным методическим приемом, позволяющим локализовать взаимодействие. В простейшем случае одного „локального“ и одного „зонного“ состояния, пренебрегая электрон-фононным взаимодействием, описанную выше картину можно формализовать следующим модельным гамильтонианом

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + t \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + \frac{I}{2} \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} c_{i-\sigma}^{\dagger} - \sigma c_{i-\sigma} + \sigma + \sum_{ik\sigma} (V_{ik} a_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \text{з. с.}) - \mu \left(\sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right), \quad (1)$$

где $\varepsilon(k)$ и t — энергии „зонного“ и „локального“ состояния соответственно, V_{ik} — интеграл перекрытия между этими состояниями, I — энергия электростатического отталкивания на „локальном“ уровне, μ — химический потенциал, $a_{k\sigma}^{(\dagger)}$ и $c_{i\sigma}^{(\dagger)}$ — операторы уничтожения (рождения) электрона в „зонном“ и „локальном“ состоянии.

Гамильтониан (1) совпадает по форме с гамильтонианом Андерсона, описывающим магнитные примеси в металле [18]. Основные отличия от модели Андерсона следующие.

а) Величины $\varepsilon(k)$ и t являются формальными затравочными параметрами (истинный невозмущенный спектр, а также внутри- и межзонные взаимодействия получаются после диагонализации невозмущенной части гамильтониана (1)).

б) Первое и второе слагаемые в гамильтониане (1) описывают состояния в различных областях пространства; четвертое слагаемое содержит амплитуду перехода из одной области в другую. За счет гибридизации в зоне проводимости возникает эффективное взаимодействие, знак и величина которого зависят от положения уровня Ферми. Это эффективное взаимодействие носит неточечный характер, что существенно при образовании электрон-дырочного спаривания [19].

в) Энергия локального термина t , перенормированная взаимодействием, лежит выше „затравочного“ уровня Ферми. Таким образом, локализованный магнитный момент в системе не возникает.

Расчет спектра гамильтониана (1), проведенный с учетом электрон-дырочного спаривания [19,20], показывает при низких температурах наличие энергетической щели. При $T = 0$ величина щели определяется уравнениями

$$D = aF_F \exp(-1/\tilde{I}N(F_F)),$$

$$\tilde{I} = \frac{I |V_{ik}|}{(I^2 + |V_{ik}|^2 + D^2)^{1/2}}, \quad (2)$$

где E_F — энергия Ферми, $N(E_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, a — безразмерный коэффициент порядка единицы. При $T > T_c$, где $T_c \approx (D^2 + |V_{ik}|^2)^{1/2}$, щель в спектре отсутствует.

4. Роль электрон-фононного взаимодействия

В начале статьи уже упоминались три возможные причины перехода. Хотя главной движущей силой перехода является, по нашему мнению, изменение электронной структуры VO_2 через локализацию d -состояний зоны проводимости по схеме Мотта—Хаббарда, тем не менее важной особенностью данного соединения являются структурные искажения симметричной металлической фазы при низких температурах, что выделяется в качестве механизма перехода в других моделях, в частности в модели Аронова и Кудинова [5]. Покажем, как это связано с локализацией d -состояний.

В металлической фазе делокализованная d -электронная валентная плотность распределена изотропным образом вокруг центров ванадия, что приводит к изотропному характеру металлической связи, и вследствие этого металлической фазе отвечает более симметричная структура рутила. Локализация d -состояний в верхней зоне приводит к тому, что d -электроны становятся чувствительными к направлениям из-за взаимодействия между их лестками; в свою очередь это приводит к искажениям симметричной структуры рутила. Локализация d -состояний не сопровождается значительным изменением объема только по той причине, что переход связан с верхней зоной и происходит на „фоне“ сильной связи между кислородом и ванадием, формируемой p -состояниями кислорода.

Учет межзонного электрон-колебательного взаимодействия приводит [20] к перенормировке (в сторону увеличения) величины \bar{I} и соответственно к увеличению d и T_c . Кроме того, в диэлектрической фазе электрон-фононное взаимодействие может привести к стабилизации возбужденного локализованного состояния, связанного с перезарядкой атома ванадия и образованием локализованного магнитного момента (парамагнитный дефект). Эти дефекты должны иметь, согласно модели (1), электронную природу. Обнаружение таких дефектных центров, а также, возможно, нелинейных кинетических эффектов при их образовании под воздействием ионизирующего излучения [21] стало бы хорошим подтверждением развиваемых здесь представлений.

Настоящая работа выполнена в рамках научного проекта, финансируемого согласно постановлению Президиума АН СССР от 28. 12. 90 № 1335 (Проект №26).

Список литературы

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979.
- [2] Goodenough J. B. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. P. 490.
- [3] Gervais F., Kress W. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 4809.
- [4] Gupta M., Freeman A. J., Ellis D. D. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 3338.
- [5] Аронов А. Г., Кудинов Е. К. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1344.
- [6] Zylbersztein A., Mott N. F. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 4383
- [7] Sommers C., Groot R. DE., Kaplan D., Zylbersztein A. // J. Phys. (Paris) Lett. 1975. V. 36. P. L157.
- [8] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 864.
- [9] Koelling D. D. // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. P. 139.
- [10] Westman S. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. P. 217.
- [11] McWhan D. B., Maezlo M., Remeika J. P., Dernier P. D. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 490.
- [12] Von Barth V., Hedin L. // J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 1629.
- [13] Silvi B., Fourati N., Nada R., Cailow C. R. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. P. 1005.
- [14] Shin S., Suga S., Taniguchi M., Fujisawa M., Kanzaki H., Fujimori A., Daimon H., Ueda Y., Kosuge K., Kachi S. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 4993.
- [15] Mott N. F. Metal—Insulator Transition. Taylor and Francis, London, 1974.

- [16] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. P. 238.
- [17] Ionova G. V., Nikolaev A. V. // Phys. Stat. Sol (b). 1990. V. 162. P. 451.
- [18] Anderson P. W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 41.
- [19] Лозовик Ю. Е., Юдсон В. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 5. С. 1613.
- [20] Копаев Ю. В., Тимеров Р. Х. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 290.
- [21] Andreev B. V., Kostrubov Yu. N. // Int. J. Mod. Phys. B. 1991. V. 5. P. 2271.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
13 февраля 1992 г.
