

Влияние электрического поля на переход металл–изолятор с образованием сверхструктуры

© П.П. Борисков, А.А. Величко, Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет,
185640 Петрозаводск, Россия

E-mail: gstef@mainpgu.karelia.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2003 г.

В окончательной редакции 4 сентября 2003 г.)

Рассмотрен механизм влияния электрического поля на переход металл–изолятор с образованием сверхструктуры, предполагающий включение в модель перехода полевой модуляции электронного спектра. На основе модифицированной модели проведена интерпретация экспериментальных данных, полученных для эффекта переключения в двуокиси ванадия.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования РФ № PD02-1.2-183, E02-3.4-437 и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) № PZ-013-02, ST-013-02.

Проблема влияния электрического поля на фазовый переход металл–изолятор (ПМИ) уже достаточно давно привлекает внимание исследователей [1–5]. Очевидно, что исследования эффекта сильного поля весьма информативны с точки зрения определения механизмов ПМИ. Кроме того, безусловно, перспективна идея практического использования ПМИ в микро- и оптоэлектронике.

Для многих оксидов переходных металлов, в частности для двуокиси ванадия, вопрос о механизме ПМИ продолжает оставаться предметом дискуссий. Традиционно рассматриваются две альтернативные модели [6,7]: структурный фазовый переход (для одномерных систем — переход Пайерлса) и электронный переход Мотта. В недавних экспериментах по изучению эффекта переключения в сэндвич-структуре на основе двуокиси ванадия нами было обнаружено [8,9], что при низких окружающих температурах на фоне джоулева разогрева канала существенно влияние сильнополевых эффектов, когда температура при переключении значительно меньше равновесной температуры ПМИ (рис. 1), а максимальная концентрация свободных носителей на 1–2 порядка меньше критической моттовской концентрации ($\leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ для VO_2). Этот результат позволяет предположить, что в достаточно сильных электрических полях, реализуемых в сэндвич-переключателе на основе VO_2 , наблюдается прямая зависимость температуры ПМИ от поля.

В отличие от квазиодномерных (пайерлсовских) систем с несоизмеримой сверхструктурой двуокись ванадия не обладает проводимостью, связанной с коллективными степенями свободы, — волной зарядовой плотности (ВЗП) [10,11]. Но при этом деформация ВЗП (например, в электрическом поле) может приводить к изменению концентрации свободных носителей, вследствие чего возмущения ВЗП влияют на проводимость материала даже в полях ниже порогового [11]. В рамках такого подхода в настоящей работе рассматривается механизм прямого влияния поля на переход, который предполагает включение в модель ПМИ с образова-

нием сверхструктуры полевой модуляции электронного спектра.

Зона проводимости VO_2 в металлическом состоянии образуется благодаря перекрытию волновых функций $3d$ -состояний атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек вдоль кристаллической оси C . Механизм ПМИ с образованием сверхструктуры в двуокиси ванадия связывают с пайерлсовской неустойчивостью одномерной a_1 -зоны (с симметрией $x^2 - y^2$), так как известно, что расстояние между катионами вдоль кристаллической оси C значительно меньше расстояния между соседями в перпендикулярных направлениях. В этом случае ПМИ описывается структурным фазовым переходом цепочки эквидистантно расположенных ато-

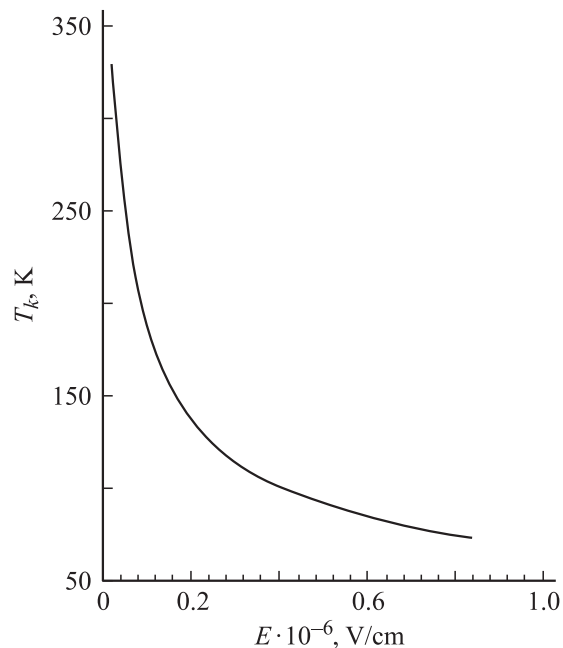


Рис. 1. Зависимость критического значения температуры T_k переключения от поля. При $E \rightarrow 0$ T_k стремится к равновесной температуре ПМИ двуокиси ванадия, равной 340 К.

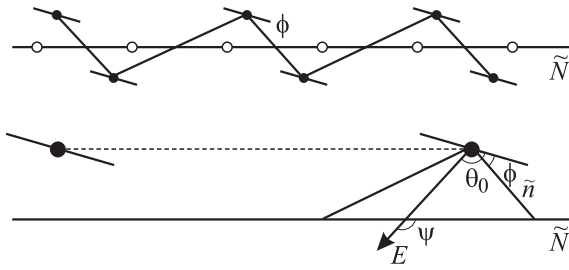


Рис. 2. Схематическое расположение атомов ванадия в цепочке в металлической (светлые кружки, находящиеся на одинаковом расстоянии b друг от друга) и изоляторной фазе (темные кружки, расстояния между которыми чередуются: $2a$ и $2c$). ϕ — угол между осью атомной волновой функции $3d$ -состояния и направлением на ближайший соседний атом в изоляторной фазе.

мов ванадия вдоль кристаллической оси C в состоянии, в котором расстояния между ближайшими соседними атомами чередуются, а цепочка имеет зигзагообразный вид (рис. 2).

Анализ спектра сильнолокализованных состояний валентных $3d$ -электронов удобно проводить в представлении функций Ванье, для которого гамильтониан Хаббарда имеет вид [12]

$$H = \sum_{n,\sigma} \left[(\varepsilon_1 - \mu) a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} + \frac{U}{2} a_{n,\sigma}^+ a_{n,\sigma} a_{n,-\sigma}^+ a_{n,-\sigma} \right] + \sum_{n,n',\sigma} B(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) a_{n\sigma}^+ a_{n'\sigma}, \quad (1)$$

где $a_{n,\sigma}^+$ ($a_{n,\sigma}$) — оператор рождения (уничтожения) на узле с вектором трансляции \mathbf{R}_n ; ε_1 — энергия атомного одноэлектронного уровня, μ — химический потенциал; U — внутриатомное отталкивание; $B(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'})$ — интеграл перекрытия волновых функций (интеграл переноса); σ — спиновая проекция (\uparrow и \downarrow).

Синглетное диэлектрическое спаривание, приводящее к состоянию ВЗП, формируется вследствие электрон-фононного взаимодействия (гамильтониан модели Фрелиха)

$$H_{e-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, \sigma} \eta(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) a_{\mathbf{k}, \sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}, \quad (2)$$

где $\eta(\mathbf{q})$ и $b_{-\mathbf{q}}^+$ ($b_{\mathbf{q}}$) — константа электрон-фононного взаимодействия и операторы рождения (уничтожения) фононов, $a_{\mathbf{k}, \sigma}^+$ ($a_{\mathbf{k}, \sigma}$) — фермиевский оператор рождения (уничтожения) электронов в блоховском представлении, \mathbf{k} — волновой вектор, N — число атомов.

В приближении среднего поля с учетом того факта, что в состоянии с ВЗП имеется Бозе-конденсат фононов с определенным $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ ($\langle b_{\mathbf{Q}} \rangle \neq 0$), для операторов в представлении Ванье гамильтониан (2) трансформируется [13] в

$$H' = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,\sigma} \eta(\mathbf{Q}) (b_{\mathbf{Q}} + b_{-\mathbf{Q}}^+) a_{n,\sigma}^+ a_{n,\sigma} \exp(-i\mathbf{Q}, \mathbf{R}_n). \quad (3)$$

На основе гамильтониана (1) с добавкой электрон-фононного взаимодействия (3) получено уравнение самосогласования для щели Δ в виде [10,13]

$$\lambda^{-1} = \int_0^W d\varepsilon (2\nu(\varepsilon))^{-1} \left\{ \text{th} \left[\frac{\nu(\varepsilon) + g}{2k_B T} \right] + \text{th} \left[\frac{\nu(\varepsilon) - g}{2k_B T} \right] \right\}, \quad (4)$$

где $\nu(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}$; g — интеграл переноса во втором порядке приближения сильной связи, определяющий модуляцию поверхности Ферми; W — ширина зоны; λ определяет синглетное (ВЗП) решение.

Наличие параметра модели g (назовем его параметром гофрировки) приводит к решениям (4), при которых возможен скачок щели по температуре, т.е. фазовый переход первого рода. Эти решения как функции данного параметра показывают также неустойчивость диэлектрической фазы по отношению к модуляции поверхности Ферми.

Рассмотрим теперь, к чему может привести действие постоянного поля на электронную систему в указанной модели.

Матричный элемент взаимодействия электронов с электрическим полем \mathbf{E} ($e > 0$) есть

$$S(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) = e \int w^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) (\mathbf{E} \mathbf{r}) w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) d^3 r. \quad (5)$$

Выражая функции Ванье $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ через блоховские функции $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ [14], для направления поля вдоль оси X запишем (5) в виде

$$S(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) = \frac{eE}{N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp\{\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'\mathbf{R}_{n'}\} \times \int \exp\{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}\} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) x u(\mathbf{k}'\mathbf{r}) d^3 r = \frac{eE}{N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp\{\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'\mathbf{R}_{n'}\} \times \left\{ i \frac{\partial}{\partial k_x} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + X(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right\}, \quad (6)$$

где $X(\mathbf{k}) = i \int u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \partial / \partial k_x u(\mathbf{r}) d^3 r$.

Первое слагаемое в (6) определяет движение центра тяжести волнового пакета электронов в поле E [14]. При условии, что время релаксации квазиимпульса много меньше его характерного времени изменения в поле $\hbar k_F / eE$ (k_F — фермиевский квазиимпульс), можно считать, что матричный элемент взаимодействия определяется в основном вторым слагаемым (6). Заметим, что такому поведению электронной системы практически соответствует условие образования постоянного тока, когда длина свободного пробега много меньше периода пространственных осцилляций электронов в зоне $L_b \sim \hbar v_F / eEa$ (v_F — фермиевская скорость,

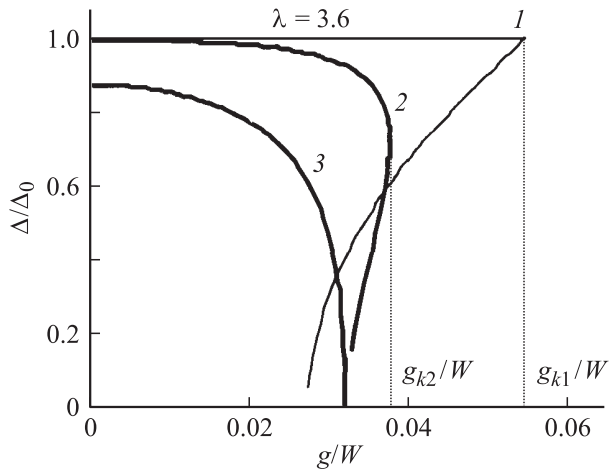


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны Δ от параметра гофрировки g в нормированных координатах при $k_B T/W = 0.0001$ (1), 0.02 (2) 0.01 (3). g_k — критический параметр гофрировки, Δ_0 — щель в спектре при нулевой температуре.

a — постоянная решетки). Второе слагаемое (6) с учетом $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ перепишем в виде

$$S^p(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) = \frac{eE}{N} \sum_k \exp\{ik(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})\} X(\mathbf{k}). \quad (7)$$

Таким образом, в присутствии поля электронная система будет описываться гамильтонианом Хаббарда, в котором появится аналогичная третьему слагаемому (1) поляризационная добавка, ответственная за переходы d -электронов между узлами, но уже индуцируемые этим полем

$$H'' = \sum_{n,n',\sigma} S^p(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) a_{n\sigma}^+ a_{n',\sigma}. \quad (8)$$

В первом приближении в сумме (8) учитываются слагаемые для ближайших соседей, которые дают однородное уширение зоны по приложенному полю. В приближении второго порядка уже учитывается перекрытие волновых функций соседей, следующих за ближайшими. Здесь проявляется неоднородная полевая добавка в электронном спектре, которая определяет модуляцию поверхности Ферми, зависящую от приложенного поля.

Зависимость щели в энергетическом спектре от параметра гофрировки, рассчитанную по уравнению (4) (рис. 3), можно перевести в зависимость от внешнего поля, учитывая, что $g(E) = g_0 + S^p(\mathbf{h})$, где g_0 — модуляция поверхности Ферми в отсутствие поля, $\mathbf{h} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n\pm 2}$. Как видно из рис. 3, существует определенное критическое значение поля, соответствующее критическому параметру гофрировки g_k , при котором происходит схлопывание щели. Его значение уменьшается с ростом температуры (рис. 4), что соответствует результатам численного моделирования эффекта переключения в сэндвич-структуре на основе двуокиси ванадия [8,9] (рис. 1). В такой постановке задачи решение

уравнения (4) может качественно описывать ПМИ с образованием сверхструктуры при наличии постоянного электрического поля и передавать зависимость изменения щели от поля и температуры.

Для оценки полевой компоненты параметра гофрировки рассчитаем матричный элемент взаимодействия (5) для различных направлений электрического поля. Для соседей, следующих за ближайшими,

$$S(\mathbf{h}) = eE \int \Psi(\mathbf{r})(x \sin \theta_0 + z \cos \theta_0) \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{h}) d^3r, \quad (9)$$

где атомная волновая функция $3d$ -состояния электрона в сферических координатах ρ , θ , φ

$$\Psi(r) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \exp\left\{-\frac{\tilde{Z}\rho}{3a_B}\right\} \left(\frac{Z\rho}{a_B}\right)^2 (1 - 3\cos^2\theta), \quad (10)$$

a_B — борковский радиус, \tilde{Z} — заряд атомного остова (в единицах элементарного заряда), θ_0 — аксиальный

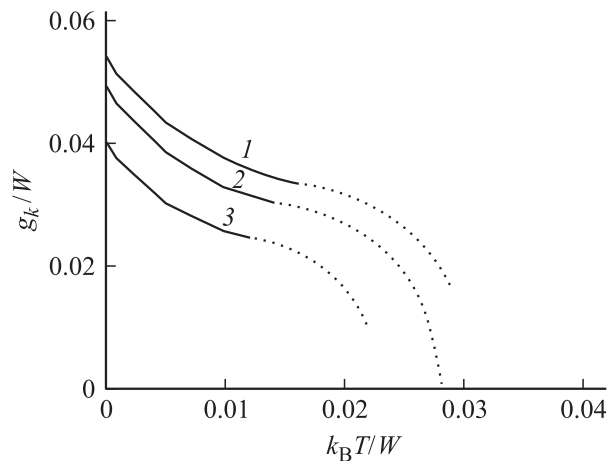


Рис. 4. Зависимость критического параметра гофрировки g_k от температуры при $\lambda = 3.6$ (1), 3.7 (2), 3.9 (3). Пунктир соответствует области температур, в которой не наблюдается скачка щели (см. кривую 3 на рис. 3).

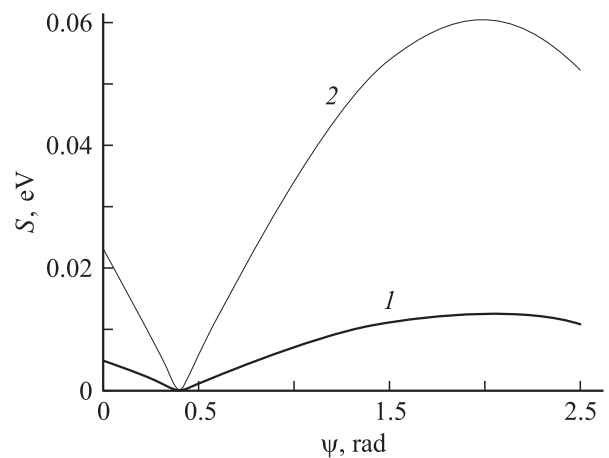


Рис. 5. Зависимость полевой компоненты параметра гофрировки поверхности Ферми $S \equiv S^p(\mathbf{h})$ от угла ψ . $a_B = R$ (1) и $\varepsilon_a R/6$ (2). $E = 10^6$ В/см.

угол (в плоскости (X, Z)) между направлением электрического поля и осью атомной волновой функции.

На рис. 5 приведены графики зависимости (9) как функции направления поля относительно кристаллической оси C , определяемого углом $\psi = \theta_0 + \phi + \arccos((b^2 + c^2 - a^2)/2bc)$ (рис. 2). Необходимые расчетные данные взяты из [6,15]: $b = 0.285 \text{ nm}$ — расстояние между атомами в цепочке в металлической фазе, $2a = 0.312 \text{ nm}$ и $2c = 0.265 \text{ nm}$ — расстояние в изоляторной фазе, $W \cong 1.1 \text{ eV}$ — ширина одномерной зоны проводимости, $R = 0.046 \text{ nm}$ — эффективный радиус атомной волновой функции, $\phi = 0.032$. Значение (9) существенным образом зависит от величины борковского радиуса a_B . Для расчета выбраны два значения: $a_B = R$, определяющее сильную локализацию $3d$ -электронов, и $a_B = \epsilon_0 R/6$, соответствующее их умеренной локализации при диэлектрической проницаемости двуокиси ванадия $\epsilon \approx 30-100$ ($\epsilon_a = 65$ — среднее значение) и эффективной массе электрона $m^* \approx 6m$ (m — масса свободного электрона) [7].

Как видно из графиков, нулевому значению матричного элемента соответствует направление поля, параллельное оси волновых функций $3d$ -электронов ($\psi \sim 23^\circ$), а его максимальное значение определяется перпендикулярным направлением ($\psi \sim 113^\circ$). По порядку величины максимальное значение $S(\mathbf{h})$ совпадает с критическим параметром гофрировки, при котором происходит схлопывание щели (рис. 3 и 4).

Таким образом, полученная оценка подтверждает вывод о том, что в рамках предложенной модели сильное электрическое поле ($\sim 10^6 \text{ V/cm}$) способно обеспечить необходимую модуляцию электронного спектра двуокиси ванадия, при которой будет наблюдаться прямое влияние поля на ПМИ.

В связи с полученным выводом следует отметить два обстоятельства. Численный анализ экспериментов по изучению эффекта переключения [8,9] обнаруживает для низких окружающих температур (сильные поля переключения) также влияние полевой генерации носителей в двуокиси ванадия, что обуславливает смещение химического потенциала (в уравнении (4) химический потенциал неизменен). Но по нашим оценкам максимальное изменение концентрации электронов ($T = 15 \text{ K}$, $E \sim 10^6 \text{ V/cm}$) вплоть до момента переключения дает сдвиг химического потенциала не выше 0.005 eV , что значительно меньше полученных максимальных значений параметра гофрировки (рис. 5).

С термодинамической точки зрения имеет смысл говорить о системе с ПМИ и поляризации его основного состояния $\Delta = \Delta(E)$ лишь при E , удовлетворяющих условию $\hbar v_F/eE \ll \Delta$, когда туннельное рождение частиц экспоненциально подавлено [4]. При этом равновесное значение щели Δ определяется температурой, а ее зависимость от поля обуславливает несильное нарушение термодинамического равновесия (слабая нестационарность). В связи с этим отметим результаты работы [16], где рассмотрен случай, когда туннельное

рождение частиц обеспечивает слабую несоизмеримость ВЗП и решетки, что приводит к выводу о слабом увеличении температуры ПМИ в сильном электрическом поле ($> 10^7 \text{ V/cm}$). В настоящей работе влияние поля на ПМИ следует понимать как зависимость температуры перехода от поля (за исключением окрестности и критической точки перехода, где $\hbar v_F/eE > \Delta$).

Список литературы

- [1] A. Chenevas-Paule. *J. Phys. (Paris)* **37**, 4 (1976).
- [2] В.Н. Андреев, А.Г. Аронов, Ф.А. Чудновский. *ЖЭТФ* **61**, 705 (1971).
- [3] В.В. Мокроусов, В.Н. Корнетов. *ФТТ* **16**, 10, 3106 (1974).
- [4] И.В. Криве, А.С. Рожавский. *ЖЭТФ* **81**, 5, 1811 (1981).
- [5] А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **36**, 10, 2988 (1994).
- [6] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение*. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [7] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор*. Наука, М. (1979). 392 с.
- [8] П.П. Борисков, А.А. Величко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.Г. Стефанович. *Письма в ЖТФ* **28**, 10, 13 (2002).
- [9] П.П. Борисков, А.А. Величко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович. *Материалы Всерос. науч. конф. „Физика полупроводников и полуметаллов“ (ФПП-2002)*. СПб (2002). С. 13–15.
- [10] Ю.В. Копаев. *ФТТ* **12**, 3 (1970).
- [11] G. Gruner. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 4, 1129 (1988).
- [12] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [13] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинникова, Г.А. Петраковский. *Переход металл-диэлектрик в сульфидах 3d-металлов*. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [14] Дж. Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры*. Мип, М. (1969). 360 с.
- [15] А.Л. Семенов. *ФТТ* **42**, 10, 1842 (2000).
- [16] А.Л. Семенов. *ФТТ* **42**, 6, 1125 (2000).