

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 536.631

МОДЕЛЬ ФОНОННОГО АНГАРМОНИЗМА В ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК В  $\text{VO}_2$ 

В. И. Емельянов, Н. Л. Левшин, А. Л. Семенов

*(кафедра общей физики для химического факультета; кафедра общей физики и волновых процессов)*

Предложена модель фазового перехода металл — полупроводник пайерлсовского типа, в которой стабилизация полупроводниковой фазы происходит благодаря фоновому ангармонизму.

При температуре  $T = T_{\text{кр}} \sim 340$  К в  $\text{VO}_2$  происходит фазовый переход металл—полупроводник (ФПМП) первого рода, характеризующийся образованием запрещенной зоны  $E_{g0} \sim 0,6$  эВ. Одновременно имеет место структурный фазовый переход, так что в полупроводниковой фазе атомы ванадия спариваются [1—4]. Пайерлс показал, что при спаривании атомов в одномерном кристалле возможен ФПМП [5]. В дальнейшем на основе идеи Пайерлса была разработана теория ФПМП в  $\text{VO}_2$ , учитывающая линейные члены разложений электрон-фононного взаимодействия и деформации решетки [6, 7]. Неустойчивость, приводящая к ФПМП в такой системе, обусловлена электрон-фононным взаимодействием, при этом стабилизация полупроводниковой фазы учитывается нелинейными членами в разложении свободной энергии, соответствующей электрон-фононному взаимодействию (электрон-фононный ангармонизм). Однако теория [6, 7] не может объяснить характер ФПМП в  $\text{VO}_2$  (первого рода), величину скачка ширины запрещенной зоны ( $E_{g0} \sim 0,6$  эВ). Учет электрон-электронного взаимодействия наряду с электрон-фононным разрешает эти трудности [3, 8—10], но при этом не удается объяснить целый ряд экспериментально наблюдаемых характеристик ФПМП: ширину петли гистерезиса ( $\Delta T \sim 3$  К), зависимость  $E_g$  от  $T$ , влияние одноосного (вдоль оси  $C$ ) давления  $S_c$  и гидростатического давления  $p$  на температуру ФПМП.

В настоящей работе предлагается модель ФПМП в  $\text{VO}_2$ , в основе которой лежит пайерлсовская неустойчивость оптического фонона. Возникновение неустойчивости, приводящей к ФПМП, как и в предыдущих моделях, обусловлено электрон-фононным взаимодействием. Однако стабилизация полупроводниковой фазы в отличие от предыдущих моделей осуществляется благодаря ангармонизму оптического фонона (фононный ангармонизм). Подгоночные параметры теории (три параметра разложения свободной энергии решетки в ряд по смещению решетки) находятся с помощью трех экспериментальных величин:  $T_{\text{кр}} = 340$  К,  $E_{g0} = 0,6$  эВ,  $\Delta T = 3$  К. После этого данная теория оказывается в состоянии качественно и количественно объяснить все перечисленные выше характеристики ФПМП в  $\text{VO}_2$ . В рамках рассматриваемой модели проведен строгий учет нелинейных членов электрон-фононного взаимодействия. Кроме этого получено выражение для ширины запрещенной зоны  $E_g$  в полупроводниковой фазе в зависимости от одноосного и гидростатического давлений.

Кристаллическая структура  $\text{VO}_2$  позволяет рассматривать его как квазиодномерный кристалл. Зона проводимости в металлическом, со-

стоянии образуется благодаря перекрытию волновых функций  $3d$ -состояния атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [1—3]. Гамильтониан системы в приближении сильной связи запишем в виде

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

где  $n$  — номер узла в цепочке атомов ванадия;  $\mathcal{E}_n$  — энергия электрона, находящегося на  $n$ -м узле;  $B_{n,n+1}$  — резонансный интеграл перекрытия волновых функций соседних узлов;  $a_n^+$ ,  $a_n$  — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона на  $n$ -м узле. Первый член в (1) описывает энергию электронов, расположенных в узлах решетки; второй — процессы перехода электронов между соседними узлами. Третий член представляет собой гамильтониан решетки.

Рассмотрим электрон-фононный вклад в свободную энергию. Коэффициент  $B_{n,n+1}$  зависит лишь от взаимного расположения  $n$ -го и  $n+1$ -го узлов и может быть представлен в виде степенного ряда

$$B_{n,n+1} = \sum_{j=0}^{\infty} \theta_j u_n^j, \quad (2)$$

где  $\theta_j$  — коэффициенты разложения,  $u_n$  — изменение расстояния между  $n$ -м и  $n+1$ -м узлами, деленное на расстояние между этими узлами. При спаривании атомов  $u_n = (-1)^n u = e^{i\pi n} u$ .

Перейдем к коллективным операторам рождения и уничтожения электронов  $a_k^+$ ,  $a_k$ . В предположении, что  $\mathcal{E}_n = 0$ , выражение (1) принимает вид

$$H = \sum_k B_k a_k^+ a_k + \sum_k G_k a_k^+ a_{k-\pi} + H_p; \quad k = 0, \frac{2\pi}{N}, \dots, \frac{2\pi}{N} (N-1), \quad (3)$$

где

$$B_k = 2B \cos k, \quad G_k = 2iG \sin k, \quad B = \sum_{j=2m} \theta_j u^j, \quad G = - \sum_{j=2m+1} \theta_j u^j. \quad (4)$$

Метод уравнений движения [11] позволяет найти собственные значения (3):

$$\mathcal{E}_{\pm}(k) = \pm 2 \sqrt{B^2 \cos^2 k + G^2 \sin^2 k}; \quad k = 0, \frac{2\pi}{N}, \dots, \frac{\pi}{N} (N-1). \quad (5)$$

Энергия  $\mathcal{E}_{\pm}(k)$ , определяемая (5), представляет собой дисперсионную кривую электронов в кристалле. Из (5) видно, что в энергетической зоне при спаривании атомов возникает щель запрещенной энергии

$$E_g = [\mathcal{E}_+(k) - \mathcal{E}_-(k)]|_{k=\pi/2} = 4G(u). \quad (6)$$

Плотность состояний, соответствующая (5):

$$\rho(E) = \frac{NE}{\pi \sqrt{(4B^2 - E^2)(E^2 - 4G^2)}}. \quad (7)$$

Отсюда находим свободную энергию электронной подсистемы с учетом

электрон-фононного взаимодействия (здесь и далее  $k$  — постоянная Больцмана)

$$F_{эл} = -\frac{2kTN}{\pi} \int_0^1 \frac{\ln \left[ 2 \left( 1 + \operatorname{ch} \frac{2}{kT} \sqrt{y^2(B^2 - G^2) + G^2} \right) \right]}{\sqrt{1 - y^2}} dy. \quad (8)$$

В металлической фазе ( $u=0$ ) имеем

$$\left. \frac{\partial F_{эл}}{\partial u} \right|_M = -\frac{4N}{\pi} \left[ \frac{\partial G}{\partial u} \frac{G}{B} \ln \frac{2B}{kT} + \frac{\partial B}{\partial u} \right]. \quad (9)$$

В полупроводниковой фазе ( $u \neq 0$ ) получаем

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F_{эл}}{\partial u} \right|_n = & -\frac{4N}{\pi} \frac{B^2 f}{B^2 - G^2} \left[ \frac{\partial G}{\partial u} \frac{G}{B} (F(\kappa) - E(\kappa)) + \right. \\ & \left. + \frac{\partial B}{\partial u} (E(\kappa) - (1 - \kappa^2) F(\kappa)) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$f = 1 - 2e^{-2G/kT}, \quad \kappa = \sqrt{B^2 - G^2}/B, \quad (11)$$

$F(\kappa)$ ,  $E(\kappa)$  — полные нормальные эллиптические интегралы Лежандра первого и второго рода.

Учитывая, что радиальная часть волновой функции  $3d$ -состояния изменяется с расстоянием по закону  $R \sim r^2 e^{-\gamma r}$ , где  $\gamma$  — обратный радиус  $3d$ -состояния, запишем резонансный интеграл перекрытия волновых функций  $B_{n,n+1}$  в виде

$$B_{n,n+1} = B_{01} r_n^6 e^{-\gamma r_n}, \quad r_n = r_0 (1 + u_n), \quad (12)$$

где  $r_n$  — расстояние между  $n$ -м и  $n+1$ -м узлами,  $r_0$  — среднее расстояние между узлами,  $u_n$  — введенный в (2) параметр спаривания,  $B_{01}$  — некоторая константа. В предположении, что  $u_n \ll 1$ , получаем

$$B_{n,n+1} = B_0 e^{-\lambda u}, \quad (13)$$

где

$$B_0 = B_{01} r_0^6 e^{-\gamma r_0}, \quad \lambda = \gamma r_0. \quad (14)$$

С учетом (2), (4) перепишем (9), (10) в виде

$$\left. \frac{\partial F_{эл}}{\partial u} \right|_M = -\frac{4N}{\pi} B_0 \lambda \operatorname{sh} \lambda u \cdot \left( \ln \frac{2B_0 \operatorname{ch} \lambda u}{kT} + 1 \right), \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial F_{эл}}{\partial u} \right|_n = -\frac{4N}{\pi} + B_0 \lambda \operatorname{sh} \lambda u \cdot F \left( \frac{1}{\operatorname{ch} \lambda u} \right). \quad (16)$$

Свободную энергию решетки представим в виде ряда

$$\frac{\partial F_p}{\partial u} = \operatorname{sh} \lambda u [\alpha - \beta \operatorname{th}^2 \lambda u + \gamma \operatorname{th}^4 \lambda u], \quad (17)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — некоторые коэффициенты разложения.

Полная свободная энергия системы имеет вид

$$F = F_{эл} + F_p. \quad (18)$$

Используя (15) — (18), получаем

$$\frac{\partial F}{\partial u} = \text{sh } \lambda u [a - b \text{th}^2 \lambda u + c \cdot \text{th}^4 \lambda u]. \quad (19)$$

В металлической фазе

$$a \equiv a_m = \alpha - \frac{\chi}{\pi} \left( \ln \frac{2B_0}{kT} + 1 \right), \quad (20)$$

где  $\chi \equiv 4NB_0\lambda$ ; в полупроводниковой фазе

$$a = \alpha - 0,745\chi f, \quad b = \beta - 0,413\chi f, \quad c = \gamma - 0,218\chi f. \quad (21)$$

Ограничиваясь линейным членом по  $T$  в разложении  $f$ , приходим к соотношениям

$$a = a_0 + 0,745\chi m\xi, \quad b = b_0 + 0,413\chi m\xi, \quad c = c_0 + 0,218\chi m\xi, \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha - 0,745\chi, \quad b_0 = \beta - 0,413\chi, \quad c_0 = \gamma - 0,218\chi, \quad m = \\ &= \frac{4G}{kT_{кр}} \exp \left\{ -\frac{2G}{kT_{кр}} \right\}, \quad \xi = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Формулы (18) — (23) определяют полную свободную энергию.

Подгоночными параметрами теории являются  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  в формуле (17). Их можно определить, используя три уравнения, которые мы получаем следующим образом. Из условия обращения в нуль коэффициента  $a_m$  в (20), в критической точке  $T_{кр}$  получаем первое уравнение:

$$T_{кр} = \frac{2B_0}{k} \exp \{ 1 - \pi\alpha/\chi \}. \quad (24)$$

Уравнение для параметра порядка, следующее из формулы

$$\frac{\partial F}{\partial u} \Big|_{\pi} = 0,$$

имеет вид

$$a - b \text{th}^2 \lambda u + c \text{th}^4 \lambda u = 0. \quad (25)$$

Это уравнение позволяет найти ширину запрещенной зоны  $E_g(T)$  при  $T \leq T_{кр}$ . Из условия перехода в металлическое состояние (исчезновение локального минимума на зависимости  $F(u)$ ) находим

$$b^2 - 4ac = 0. \quad (26)$$

Это уравнение определяет температуру перехода в металлическую фазу. Уравнения (24) — (26) являются уравнениями для определения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  в (17). По данным работ [1—3, 12], температура ФПМП  $T_{кр} = 340$  К, скачок ширины запрещенной зоны  $E_{g0} = 0,6$  эВ, ширина зоны в металлическом состоянии  $E_0 = 1,14$  эВ, ширина петли гистерезиса  $\Delta T = 3$  К, расстояния между атомами ванадия в металлической и полупроводниковой фазах:  $r_0 = 2,88$  Å,  $r_1 = 2,65$  Å,  $r_2 = 3,12$  Å, концентрация атомов ванадия  $N = 7 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Используя эти данные, из (6), (24) — (26) находим:  $u_0 = (r_0 - r_1)/r_0 = 0,084$ ;  $B_0 = E_0/4 = 0,285$  эВ;

$$\lambda = \frac{1}{u_0} \ln \left[ \frac{E_{g0}}{E_0} + \sqrt{\left( \frac{E_{g0}}{E_0} \right)^2 + 1} \right] = 6,007; \quad \alpha = 6,07 \cdot 10^{23} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}; \quad \beta = 2,5 \cdot 10^{24} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}, \quad \gamma = 5,4 \cdot 10^{24} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Одноосное и гидростатическое

давления ( $S_c$  и  $p$ ) меняют такие параметры системы, как концентрация атомов ванадия и расстояние между атомами ванадия  $r_0$ . Расчет приводит к следующим формулам:

$$\frac{\partial T_{кр}}{\partial S_c} = -\frac{T_{кр}}{E} \left[ (6-\lambda) + \frac{\pi\alpha_1}{\chi} (2\sigma + 6 - \lambda) \right], \quad (27)$$

$$\frac{\partial T_{кр}}{\partial p} = \frac{3T_{кр}}{E} (2\sigma - 1) \left[ 1 + \frac{\pi\alpha_1}{\chi} \right] (6 - \lambda), \quad (28)$$

$$\frac{\partial E_g}{\partial S_c} = -\frac{1}{E} \left[ E_g (6 - \lambda) + \frac{E_0 P(t) \chi}{2(1-t^2)^{3/2} tx} (6 - 2\sigma - \lambda) \right], \quad (29)$$

$$\frac{\partial E_g}{\partial p} = \frac{3}{E} (2\sigma - 1) \left[ E_g + \frac{E_0 P(t) \chi}{2(1-t^2)^{3/2} tx} \right] (6 - \lambda), \quad (30)$$

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} = -\frac{E_g}{T_{кр}} \frac{1}{2(1-t^2)} \sqrt{\frac{P(t) \chi \pi T_{кр}}{2a_0 \Delta T}} - \alpha_1 E \frac{\partial E_g}{\partial S_c}, \quad (31)$$

где

$P(t) = 0,745 - 0,413t^2 + 0,218t^4$ ,  $t = th \lambda u$ ,  $\chi = \sqrt{b^2 - 4ac}$ ,  $E$  — модуль Юнга  $VO_2$  вдоль оси  $C$ ,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $\alpha_1$  — коэффициент теплового расширения вдоль оси  $C$ .

Проведем численные оценки и сравнение с экспериментом по формулам (27) — (31). Используя значение  $E = 3,8 \cdot 10^{11}$  дин·см<sup>-2</sup>;  $\sigma = 0,17$ ;  $\alpha_1 = 6,4 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>, получаем (в скобках даны экспериментальные результаты из работы [12]):  $\partial T_{кр}/\partial S_c = -1,18 \cdot 10^{-9}$  ( $-1,2 \cdot 10^{-9}$ ) К·см<sup>2</sup>·дин<sup>-1</sup>,  $\partial T_{кр}/\partial p = 6,17 \cdot 10^{-11}$  ( $6 \cdot 10^{-11}$ ) К·см<sup>2</sup>·дин<sup>-1</sup>,  $\partial E_g/\partial T = -4,3 \cdot 10^{-4}$  ( $-8,1 \cdot 10^{-4}$ ) эВ·К<sup>-1</sup>.

Предлагаемая модель позволяет также сделать теоретические предсказания относительно зависимости ширины запрещенной зоны от одноосного и гидростатического давлений. Используя (29), (30), получаем для соответствующих коэффициентов:  $\partial E_g/\partial S_c = -4,18 \cdot 10^{-13}$  эВ·см<sup>2</sup>·дин<sup>-1</sup>,  $\partial E_g/\partial p = 4 \cdot 10^{-14}$  эВ·см<sup>2</sup>·дин<sup>-1</sup>.

Мы видим, таким образом, что предлагаемая здесь модель фонового ангармонизма в пайерлсовской теории ФПМП в  $VO_2$  в состоянии с единой точки зрения объяснить зависимости и численные значения параметров ФПМП в  $VO_2$ , наблюдаемые экспериментально.

Авторы благодарят С. А. Ахманова и В. Ф. Киселева за интерес к работе и полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. [2] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М., 1979. [3] Paquet D., Leroux-Hugon P. //Phys. Rev. 1980. B22. P. 5284. [4] Борисов Б. С., Корецкая С. Т., Мокеров В. Г. и др. //ФТТ. 1970. 12, № 8. С. 2209. [5] Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М., 1956. [6] Adler D., Brooks H. //Phys. Rev. 1967. 155. P. 826. [7] Adler D., Feinleib J., Brooks H., Paul W. //Phys. Rev. 1967. 155. P. 851. [8] Аронов А. Г., Кудинов Е. К. //ЖЭТФ. 1968. 55. С. 1344. [9] Zylberstein A., Mott N. F. //Phys. Rev. 1975. B11. P. 4383. [10] Goodenough J. V., Hong H. Y. //Phys. Rev. 1973. B8. P. 1323. [11] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М., 1967. [12] Larry A., Paul W., Ladd L. A. //Solid State Comm. 1969. 7. P. 425.

Поступила в редакцию  
28.06.88