УДК 536.631

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК

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

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Теоретически исследовано влияние примесей замещения на температуру фазового перехода металл—полупроводник с учетом диагональных и недиагональных матричных элементов оператора возмущения. Проведено сравнение с экспериментом.

В ряде работ было исследовано влияние примесей Nb, Mo, W на фазовый переход металл—полупроводник (ФПМП) в двуокиси ванадия [1]. Эти примеси, замещающие атомы ванадия в кристаллической решетке VO_2, снижают критическую температуру ФПМП T_c, причем $\partial T_c/\partial y \approx -1200$ К, где $y=N_1/N$, N_1 — концентрация узлов, занятых примесными атомами, N — концентрация атомов ванадия в беспримесном VO_2. В работе [2] предполагается, что примесь искажает электронный спектр кристалла. Это в свою очередь приводит к сдвигу T_c. Расчет, проведенный при учете только диагональных матричных элементов оператора возмущения примеси, дает значение коэффициента $\partial T_c/\partial y \approx -680$ К, которое в два раза меньше экспериментального. В настоящей работе мы проводим строгий учет как диагональных, так и недиагональных матричных элементов оператора возмущения H_1, обусловленного введением примесных атомов замещения. Диагональные элементы H_1 соответствуют изменению электронной энергии узла с примесью, недиагональные — вероятности перескока электрона с примесного атома на соседние. В настоящей работе показано, что вклад недиагональных элементов H_1 сравним с вкладом диагональных, и для хорошего согласия с экспериментом требуется одновременный учет их обоих.

Рассмотрим ФПМП в беспримесной системе. При переходе в полупроводниковую фазу в электронном спектре образуется запрещенная зона $E_g=2\theta u$ [2, 3], где θ — константа электрон-фононного взаимодействия, u — параметр порядка ФПМП. В металлической фазе $u=0$, в полупроводниковой $u>0$.

Плотность свободной энергии системы F, зависящую от u, разобьем на две составляющие: $F(u)=F_{el}(u)+F_0(u)$, где F_{el} — плотность свободной энергии электронной подсистемы [4], F_0 — часть свободной энергии, обусловленная вкладом решетки:

$$F_{el}=\mu N_0-kT\int_{-\infty}^{\infty}\rho(E)\ln\left[1+\exp\left\{\frac{\mu-E}{kT}\right\}\right]dE, \tag{1}$$

$$F_0=\frac{Au^2}{2}, \tag{2}$$

μ — химический потенциал, N_0 — концентрация электронов в зоне, $\rho(E)$ — плотность электронных состояний зоны, $A=\frac{\partial^2 F_0}{\partial u^2}(0)$ — коэффициент при первом ненулевом члене разложения $F_0(u)$. Плотность состояний $\rho(E)$ в приближении двухуровневой системы (ДС) имеет вид

$$\rho(E)=N_0[\delta(E-\theta u)+\delta(E+\theta u)], \tag{3}$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция. В случае наполовину заполненной зоны N_0 в (1) и (3) совпадают. Подставляя (3) в (1) и дифференцируя $F=F_0+F_{el}$ по u, находим уравнение для параметра порядка ФПМП:

$$\operatorname{th}\frac{\theta u}{2kT}=\frac{Au}{N_0\theta}. \tag{4}$$

Отсюда получаем температуру T_0 ФПМП в беспримесной системе:

$$T_0=\frac{N_0\theta^2}{2Ak}. \tag{5}$$

Рассмотрим теперь влияние примеси на ФПМП. Электронная часть гамильтониана одномерного кристалла в приближении сильной связи имеет вид [3]

$$H=H_0+H_1=\sum_n \varepsilon_n a_n^+ a_n+\sum_n B_{n,n+1}(a_n^+ a_{n+1}+a_{n+1}^+ a_n)+H_1, \tag{6}$$

где ε_n — электронная энергия узла n; $B_{n,n+1}$ — интеграл перескока между узлами n и $n+1$; a_n^+, a_n — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона на n-м узле, H_1 — гамильтониан примеси.

Пусть примесный атом узла l изменяет электронную энергию узла l на величину ε, а интеграл перескока электронов с узла l на два ближайших соседа — на величину b. Тогда матричные элементы H_1 записываются в виде

$$\langle m|H_1|n\rangle=\varepsilon\delta_{n,l}\delta_{m,l}+b\sum_{i=l\pm1}(\delta_{n,i}\delta_{m,l}+\delta_{n,l}\delta_{n,i}), \tag{7}$$

где $|n\rangle$ — волновая функция электрона, локализованного в узле n.

Запишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$(E-H_0)\psi=H_1\psi, \tag{8}$$

где E, ψ — собственное значение и собственная функция. Отсюда получаем

$$(1-GH_1)\psi=0, \tag{9}$$

где $G=(E-H_0)^{-1}$ — функция Грина, которая в узельном представлении имеет вид [5]

$$G_{l,l'}=\frac{1}{N_0}\sum_p \frac{\exp\{i(R_l-R_{l'})p\}}{E-E(p)}. \tag{10}$$

Здесь $E(p)$ — дисперсионная зависимость для электронов в безпримесном кристалле, R_l — координата узла l. Условием существования нетривиального решения (9) ($\psi\neq0$) является равенство нулю соответствующего определителя. Отсюда с учетом (7) получаем

$$\begin{vmatrix} 1-bg_{-1} & -b(g_0+g_{-2})-\varepsilon g_{-1} & -bg_{-1} \\ -bg_0 & 1-b(g_1+g_{-1})-\varepsilon g_0 & -bg_0 \\ -bg_1 & -b(g_2+g_0)-\varepsilon g_1 & 1-bg_1 \end{vmatrix}=0, \tag{11}$$

где введено обозначение $g_{l-l'}\equiv G_{l-l',0}(E)=G_{l,l'}(E)$. Для ДС из (10) находим

$$g_0=\frac{E}{E^2-(\theta u)^2}\equiv\frac{1}{x},\quad g_1=\frac{E}{\pi(E^2-(\theta u)^2)},\quad g_2=0. \tag{12}$$

Расписывая определитель (11), с учетом (12) получаем

$$x^2-\left(e+\frac{4b}{\pi}\right)x-b^2\left(2-\frac{1}{\pi^2}\right)=0. \tag{13}$$

Решение уравнений (12), (13) имеет вид

$$E_{1,2}^{\pm}=\frac{x_{1,2}}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{x_{1,2}}{2}\right)^2+(\theta u)^2}, \tag{14}$$

где

$$x_{1,2}=\left(\frac{\varepsilon}{2}+\frac{2b}{\pi}\right)\pm\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{2}+\frac{2b}{\pi}\right)^2+b^2\left(2-\frac{1}{\pi^2}\right)}. \tag{15}$$

Таким образом, атом примеси замещения отщепляет четыре уровня от ДС (14). Каждый из четырех уровней дважды вырожден по спину. Уровни $E_1^{\pm}$ при $b\to0$ переходят в примесные уровни модели Костера—Слэтера [2, 5]. Уровни $E_2^{\pm}$ стремятся к $\pm\theta u$ при $b\to0$. Они отщеплены от ДС значительно меньше уровней $E_1^{\pm}$ и описы-

вают эффективное размытие подзон, обусловленное изменением интеграла перескока $B_{n,\,n+1}$.

С учетом (14) плотность электронных состояний примесного кристалла принимает вид

$$\rho(E)=N_0(1-4y)[\delta(E-\theta u)+\delta(E+\theta u)]+2N_0 y\sum_{i=1,2}[\delta(E-E_i^+)+$$

$$+\delta(E-E_i^-)]. \qquad (16)$$

Подставляем (16) в (1), дифференцируем $F=F_0+F_{el}$ по u и получаем уравнение для параметра порядка ФПМП. Из него в линейном приближении по y находим температуру T_c ФПМП в системе с примесями:

$$T_c=T_0\left[1-2y\left(2-\sum_{i=1,2}\frac{2kT_0}{x_i}\,\mathrm{th}\left(\frac{x_i}{2kT_0}\right)\right)\right]. \qquad (17)$$

При $|b|\sim|\varepsilon|\gg kT_0$ или $|b|>|\varepsilon|\gg kT_0$ из (17) приближенно получаем

$$\frac{\partial T_c}{\partial y}\approx-4T_0. \qquad (18)$$

Проведем оценки и сравнение с экспериментом. В VO_2 $T_0=340$ К, тогда из (18) $\partial T_c/\partial y\approx-1360$ К. Учитывая небольшой вклад деформационного механизма, который приводит к сдвигу T_c, пропорциональному $\partial T_c/\partial y\approx100$ К [2], получаем хорошее соответствие с экспериментальным значением $(\partial T_c/\partial y)_{exp}\approx-1200$ К [1].

Таким образом, в настоящей работе проведен полный учет влияния примесей замещения на критическую температуру T_c ФПМП, обусловленного вкладом как диагональных, так и недиагональных матричных элементов оператора возмущения, соответствующего примесному атому. Получено хорошее согласие теоретических результатов с экспериментальными.

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

ЛИТЕРАТУРА

[1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. [2] Емельянов В. И., Левшин Н. Л., Семенов А. Л.//ФТТ. 1989. **31**, № 10. С. 261. [3] Емельянов В. И., Левшин Н. Л., Семенов А. Л.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1989. **30**, № 5. С. 52. [4] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. [5] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. Т. 1.

Поступила в редакцию
19.02.90