

УДК 536.631

©1994

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

А. Л. Семенов

В рамках модели Пайерлса рассмотрено влияние примесей замещения на критическую температуру фазового перехода металл-полупроводник. Проведено количественное сравнение с экспериментом для двуокиси ванадия.

Экспериментальные результаты показывают, что легирование существенно влияет на критическую температуру T_c фазового перехода металл-полупроводник (ФПМП) [1]. В частности, в двуокиси ванадия введение примесей замещения типа Nb, Mo, W приводит к снижению T_c . Коэффициент сдвига $\partial T_c / \partial x = -1200$ К не зависит от вида примеси. Здесь $x = N_1/N$; N_1, N — соответственно концентрации атомов примеси в VO_2 и ванадия в беспримесном кристалле. Для примесей типа Cr, Fe, Ga, Al коэффициент сдвига $\partial T_c / \partial x > -1200$ К и зависит от вида примеси. Например, легирование Cr незначительно повышает критическую температуру T_c ФПМП ($\partial T_c / \partial x > 0$).

В работах [2,3] в рамках двухуровневого приближения плотности электронных состояний построена теория сдвига критической температуры ФПМП. В настоящей работе проводится обобщение предложенной в [2,3] модели на случай конечной ширины зон. Результаты теории хорошо согласуются с экспериментальными данными по ФПМП в двуокиси ванадия.

1. ФПМП в чистом кристалле VO_2

Кристаллическая структура VO_2 позволяет рассматривать его как квазиодномерный кристалл. Зона проводимости в металлическом состоянии образуется благодаря перекрытию волновых функций $3d$ -состояния атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [1]. Гамильтониан системы в приближении сильной связи запишем в следующей форме [4]:

$$H = H_0 + H_p = \sum_n B_{n,n+1} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + H_p, \quad (1)$$

где n — номер узла в цепочке атомов ванадия; $B_{n,n+1}$ — резонансный интеграл перекрытия волновых функций соседних узлов; a_n^+, a_n — операторы рождения и уничтожения электрона на n -м узле. Первый

член в (1) описывает процессы перехода электронов между соседними узлами, второй член представляет собой гамильтониан решетки.

При попарном сближении атомов ванадия в пепочке коэффициент $B_{n,n+1}$ для узкой зоны можно записать в виде [5]

$$B_{n,n+1} = B_0 e^{(-1)^n \xi}, \quad (2)$$

где $4B_0 = E_0$ — ширина зоны проводимости в металлическом состоянии, ξ — отношение изменения расстояния между соседними атомами при их попарном сближении к эффективному радиусу атомной волновой функции $3d$ -состояния.

Используя метод канонических преобразований [6], электронную часть гамильтониана (1) с учетом (2) приведем к диагональному виду

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^\dagger \alpha_k, \quad (3)$$

где

$$k = 0, 2\pi/N, \dots, 2\pi(N-1)/N,$$

$\alpha_k^\dagger, \alpha_k$ — коллективные фермиевские операторы вторичного квантования; ε_k — электронный спектр, для которого в случае $|\xi \operatorname{tg} k| \ll 1$ справедливо соотношение

$$\varepsilon_k = 2B_0 \left(\cos(k) + \frac{\xi^2}{2 \cos(k)} \right). \quad (4)$$

Свободную энергию единицы объема системы запишем в виде [7]

$$F = \mu N - 2\kappa T \sum_k \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \varepsilon_k}{\kappa T} \right\} \right) + F_p, \quad (5)$$

где μ — химический потенциал; N — концентрация электронов в зоне проводимости, равная концентрации атомов ванадия; κ — постоянная Больцмана; T — температура; F_p — свободная энергия решетки.

Критическая температура T_0 ФПМП в беспримесном кристалле определяется из условия потери устойчивости металлического состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \Big|_{\xi=0} \neq 0. \quad (6)$$

Первое уравнение в (6) заведомо справедливо, так как $F_p(\xi)$ — четная функция. Из второго уравнения (6) с учетом (4), (5) получаем

$$A + \frac{2B_0 N}{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(1 + \exp \left\{ \frac{2B_0 \cos(p) - \mu}{\kappa T_0} \right\} \right) \cos(p) \right]^{-1} dp = 0, \quad (7)$$

где

$$A = (\partial^2 F / \partial \xi^2) \Big|_{\xi=0}.$$

Решая (6), находим критическую температуру T_0 ФПМП

$$T_0 = \frac{\pi B_0}{2\kappa} \exp \left\{ 1 - \frac{\pi A}{4B_0 N} \right\}. \quad (8)$$

2. ФПМП в VO₂ с примесями

Пусть примесный атом замещает атом ванадия, находящийся в узле l . Будем считать, что при этом меняется только энергия электрона в узле l на величину ε (одноузельная модель Костера-Слэтера [8]). Тогда в гамильтониан (1) следует добавить оператор H_1 , матричные элементы которого в узельном представлении имеют вид

$$\langle n | H_1 | m \rangle = \varepsilon \delta_{nl} \delta_{ml}. \quad (9)$$

Здесь $|m\rangle$ — вектор состояния электрона, находящегося в узле m . Гамильтониан примеси H_1 изменяет электронный спектр (4). Новый вид дисперсионной зависимости E_p определяется из уравнения Костера-Слэтера [8]

$$\sum_k \frac{1}{E_p - \varepsilon_k} = \frac{N}{\varepsilon}. \quad (10)$$

Анализ уравнения (10) с учетом (4) показывает, что введение примесного атома практически не меняет вида дисперсионной зависимости (4) [8]. При этом k пробегает значения

$$K = 0.2\pi/(N-1), \dots, 2\pi(N-2)/(N-1). \quad (11)$$

Кроме того, от зоны отщепляется дважды вырожденный по спину локальный уровень E

$$E = \text{sign}(\varepsilon) \sqrt{(2B_0)^2 + \varepsilon^2} \left(1 + \frac{\varepsilon^2 B_0^2 (B_0^2 + \varepsilon^2) \xi^2}{4[(2B_0)^2 + \varepsilon^2]^{5/2}} \right). \quad (12)$$

С учетом (4), (11), (12) из уравнения (6) получаем соотношение для определения критической температуры T_c ФПМП в системе с примесями (ср. с (7))

$$A + \frac{2B_0(N-N_1)}{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(1 + \exp \left\{ \frac{2B_0 \cos(p) - \mu}{\kappa T_c} \right\} \right) \cos(p) \right]^{-1} dp +$$

$$+ 2N_1 \left[1 + \exp \left\{ \frac{E - \mu}{\kappa T_c} \right\} \right]^{-1} \frac{\text{sign}(\varepsilon) \varepsilon^2 B_0^2 (B_0^2 + \varepsilon^2)}{[(2B_0)^2 + \varepsilon^2]^{5/2}} = 0, \quad (13)$$

где $\mu = \text{sign}(\varepsilon) \pi B_0 N_1 / N$ находится из условия квазинейтральности. Решение уравнения (13) имеет вид

$$T_c = T_0 \exp \left\{ \frac{-\pi x}{4B_0(1-x)} \left[\frac{A}{N} - \frac{\varepsilon^2}{4B_0} (1 - \text{sign}(\varepsilon)) \right] + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi B_0 x}{\kappa T_0} \right)^2 \right\}. \quad (14)$$

Проведем численные оценки и сравнение с экспериментом. Известно, что примеси Nb, Mo, W в полупроводниковой фазе отдают электрон

соседнему атому ванадия [1]. Поэтому для них $\varepsilon > 0$. Тогда из уравнения (14) с учетом (8) получаем

$$\frac{\partial T_c}{\partial x} \Big|_{x \ll 1} = T_0 \left[\ln \left(\frac{2\kappa T_0}{\pi B_0} \right) - 1 \right]. \quad (15)$$

Подставляя в (15) характерные для VO_2 значения $T_0 = 340$ К, $B_0 = 0.3$ eV [1], находим $\partial T_c / \partial x = -1258$ К, что близко к экспериментальному результату $\partial T_c / \partial x = -1200$ К. Отличие может быть объяснено деформацией ячейки кристалла при легировании [2].

Примеси типа Ст, Fe, Ga, Al в полупроводниковой фазе забирают электрон у соседнего атома ванадия [1]. Поэтому для них $\varepsilon < 0$. Тогда из уравнения (14) видно, что коэффициент $\partial T_c / \partial x$ возрастает по сравнению со случаем $\varepsilon > 0$ и при $\varepsilon < -\sqrt{2B_0 A / N}$ становится положительным. Этот результат также находится в согласии с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Емельянов В.И., Левшин Н.Л., Семенов А.Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10 С. 261-264.
- [3] Емельянов В.И., Левшин Н.Л., Семенов А.Л. // Вестник МГУ. Сер. 3. 1990. Т. 31. № 5. С. 99-101.
- [4] Емельянов В.И., Левшин Н.Л., Семенов А.Л. // Вестник МГУ. Сер. 3. 1989. Т. 30. № 5. С. 52-56.
- [5] Маделунг О. Физика твердого тела: локализованные состояния. М.: Наука, 1985. 184 с.
- [6] Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. М.: Наука, 1984. 384 с.
- [7] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
- [8] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 569 с.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Ульяновский филиал

Поступило в Редакцию
6 декабря 1993 г.