

Индукцированная постоянным электрическим полем гетерофазная структура на поверхности пайерлсовского металла

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

E-mail: semenov@quant.univ.simbirsk.su

(Поступила в Редакцию 29 июня 1999 г.)

Теоретически рассмотрен эффект образования гетероструктуры чередующихся металлической и полупроводниковой фаз в атомных цепочках поверхностного одноатомного слоя пайерлсовского металла, помещенного в перпендикулярное поверхности электростатическое поле. Показано, что увеличение напряженности электрического поля приводит к повышению критической температуры фазового перехода металл–полупроводник на поверхности образца, росту температурного интервала существования гетероструктуры, уменьшению ее пространственного периода и увеличению глубины пространственной модуляции ширины запрещенной зоны электронного спектра.

Система Пайерлса, рассматриваемая в настоящей статье, представляет собой цепочку атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону. В рамках модели Пайерлса теоретически описывается целый ряд явлений, имеющих место в квазиодномерных материалах: фазовый переход металл–полупроводник и происходящий одновременно с ним структурный фазовый переход [1,2]; образование и движение волн зарядовой плотности [3,4]; сдвиг критической температуры фазового перехода металл–полупроводник под давлением [5], при легировании примесями замещения [6–9], аморфизации [2], адсорбции молекул из газовой фазы и т.д. [10]; деформационный эффект при фазовом переходе [11]; фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл [12]; безрезонансная оптическая бистабильность при нарастающем поглощении [13–15]; формирование фотоиндуцированной сверхструктуры с пространственно-модулированной шириной запрещенной зоны электронного спектра [16–18]; появление временных осцилляций параметров системы при облучении [19–21] и т.п.

При приложении к пайерлсовскому диэлектрику постоянного электрического поля, направленного вдоль атомной цепочки, на каждом атоме которой находится по $p \neq 1$ внешних электронов, может наблюдаться фазовый переход в состояние с движущейся волной зарядовой плотности, характеризующееся большой нелинейной электрической проводимостью и периодическими по времени осцилляциями параметров системы [3,22]. Если $p = 1$, такой переход не происходит, но при больших напряженностях электрического поля возможен фазовый переход полупроводник–металл [23].

В настоящей работе рассматривается пленка (либо плоская пластинка), выполненная из пайерлсовского металла таким образом, что атомные цепочки параллельны поверхности пленки. Приложение перпендикулярного пленке внешнего постоянного электрического поля приводит к тому, что число p электронов, приходящихся на один атом цепочки, лежащей на поверхности, становится

отличным от единицы ($\Delta p = p - 1 \neq 0$). В этом случае критические температуры структурного фазового перехода на поверхности T_c и в объеме T_0 различны. Причем, как будет показано далее, при достаточно малых отклонениях p от единицы выполняется неравенство $T_0 < T_c$, и в области температур $T \in (T_0, T_c)$ в поверхностном одноатомном слое пайерлсовского металла формируется одномерная пространственно-периодическая гетероструктура чередующихся металлической и полупроводниковой фаз.

1. Электронный спектр

Электронную часть гамильтониана цепочки атомов в приближении сильной связи запишем в следующем виде [2]:

$$H = \sum_m B_{m,m+1} (a_m^+ a_{m+1} + a_{m+1}^+ a_m), \quad (1)$$

где a_m^+ , a_m — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона на m -м атоме; суммирование в (1) идет по всем N атомам единицы длины цепочки; $B_{m,m+1}$ — интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов.

Для узкозонных систем (в частности, для модели Пайерлса) расстояния $r_{m,m+1}$ между соседними атомами в несколько раз превышают эффективный радиус R атомной волновой функции электрона. В этом случае интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов $B_{m,m+1}$ может быть приближенно записан следующим образом [24]:

$$B_{m,m+1} \sim \exp(-r_{m,m+1}/R), \quad (2)$$

$$r_{m,m+1} = x_{m+1} - x_m, \quad (3)$$

x_m — координата m -го атома вдоль цепочки, которую с учетом возможных структурных искажений запишем в

следующей форме:

$$x_m = mr_0 + \frac{R\xi}{2} \cos(\pi m) + \frac{R\zeta}{2} \cos(qm + \varphi). \quad (4)$$

Здесь r_0 — расстояние между соседними атомами для эквидистантной цепочки в высокотемпературной металлической фазе (когда $\xi = \zeta = 0$), φ — начальная фаза, ξ и ζ — приведенные амплитуды структурных искажений, характеризующих соответственно попарное сближение атомов и образование статической фононной моды с волновым числом $q = 2k_f = \pi p$ ($p \neq 1$), k_f — квазиволновое число Ферми электронов.

Вычисляя с помощью метода канонических преобразований Боголюбова [25] электронный спектр ε_k гамильтониана (1), с учетом (2)–(4) для случая $\zeta = 0$ получаем [13]

$$\varepsilon_k = -2b \operatorname{sign}(\cos k) \sqrt{\cos^2 k + \operatorname{sh}^2 \xi}, \quad (5)$$

где $k = 0, \pm 2\pi/N, \pm 4\pi/N, \dots, \pm\pi$; b — интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов в металлической фазе ($\xi = \zeta = 0$). Фазы волновых функций при записи (1) выбраны таким образом, что b в (5) является положительной величиной. Электронный спектр ε_k , описываемый соотношением (5), имеет запрещенные зоны одинаковой ширины в точках $k = \pm\pi/2$.

В случае $\xi = 0$, когда в системе Пайерлса имеется статический фон с волновым числом $q = p\pi$, для вычисления электронного спектра ε_k гамильтониана (1) проведем разложение интеграла перекрытия (2)–(4) в ряд Тейлора по параметру $\zeta \ll 1$ и ограничимся только теми членами разложения, которые вносят вклад в ε_k с точностью до ζ^2 включительно. Переходя в (1) к коллективным ферминовским операторам вторичного квантования c_k, c_k^\dagger , в соответствии с формулой

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k e^{ikn} \quad (6)$$

получаем

$$H = \sum_k \left(E_k c_k^\dagger c_k + V_{k,k-q} c_k^\dagger c_{k-q} + V_{k,k+q} c_k^\dagger c_{k+q} \right), \quad (7)$$

$$E_k = -2b \left(1 + \frac{\zeta^2}{4} \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right) \right) \cos k, \quad (8)$$

$$V_{k,k\mp q} = \pm ib\zeta \sin \left(\frac{q}{2} \right) \exp(\pm i\varphi) \cos \left(k \mp \frac{q}{2} \right). \quad (9)$$

Используя метод уравнений движения [26], из (7) находим электронный спектр ε_k гамильтониана (1) в неявной форме

$$\varepsilon_k - E_k = \frac{|V_{k,k-q}|^2}{\varepsilon_k - E_{k-q}} + \frac{|V_{k,k+q}|^2}{\varepsilon_k - E_{k+q}}. \quad (10)$$

Электронный спектр ε_k , описываемый соотношением (10), имеет запрещенные зоны одинаковой ширины в точках $k = \pm q/2, \pm(\pi - q/2)$.

В общем случае $\xi \neq 0, \zeta \neq 0$ вдали от точек разрыва $k = \pm\pi/2, \pm q/2, \pm(\pi - q/2)$ спектр ε_k , как следует из уравнений (5), (10), с точностью до квадратичных по ξ и ζ членов определяется соотношением

$$\varepsilon_k = -2b \cos k - \frac{b\xi^2}{\cos k} - \frac{b\zeta^2 \sin(q/2)}{4} \left[2 \left(1 - \sin \frac{q}{2} \right) \cos k + \frac{1}{\sin(k+q/2)} - \frac{1}{\sin(k-q/2)} \right]. \quad (11)$$

Формула (11) справедлива всюду, за исключением малой окрестности точек сингулярности, где первое слагаемое в правой части (11) перестает быть доминирующим.

2. Поведение вблизи критической точки

Свободная энергия электронной подсистемы единицы длины атомной цепочки имеет вид

$$F_e = \mu N p - k_B T \sum_k \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T} \right) \right), \quad (12)$$

где μ — химический потенциал, k_B — постоянная Больцмана. Свободную энергию фононной подсистемы F_p в гармоническом приближении и приближении молекулярного поля [2] запишем следующим образом:

$$F_p = \sum_m \frac{\gamma}{2} (r_{m,m+1} - r_0)^2 = \frac{A\xi^2}{2} + \frac{A\zeta^2 \sin^2(q/2)}{4}, \quad (13)$$

где γ — эффективный коэффициент жесткости кристаллической решетки, $A = \gamma R^2 N$.

Критические температуры T_1, T_c возникновения неустойчивостей металлической фазы (состояния с эквидистантно расположенными атомами в цепочке) по отношению к образованию статических фононных мод с волновыми числами π и $p\pi$ определяются соответственно из следующих уравнений:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right|_{\xi=\zeta=0, T_1} = 0, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2} \right|_{\xi=\zeta=0, T_c} = 0, \quad (15)$$

где $F = F_e + F_p$ — суммарная свободная энергия системы Пайерлса. Подставляя в (14), (15) соотношения (12), (13), с учетом (5), (10), (11) получаем

$$A + 4b^2 \int_{-2b}^{2b} \frac{n(E, T_1) \nu(E)}{E} dE = 0, \quad (16)$$

$$A + \int_{-2b}^{2b} \left[E \left(1 - \cos \left(\frac{\pi \Delta p}{2} \right) \right) + \frac{4b^2 E \cos(\pi \Delta p/2)}{E^2 - \mu^2} \right] \times n(E, T_c) \nu(E) dE = 0, \quad (17)$$

$$\nu(E) = \frac{2N}{\pi\sqrt{4b^2 - E^2}} \quad (18)$$

— плотность электронных состояний гамильтониана (1) в металлической фазе ($\xi = \zeta = 0$),

$$n(E, T) = \left(1 + \exp\left\{\frac{E - \mu}{k_B T}\right\}\right)^{-1} \quad (19)$$

— распределение Ферми–Дирака.

Вычисляя интегралы в (16), (17) с учетом (18), (19), в предположении, что $|\mu_0| < k_B T_0$, приближенно находим критические температуры T_1 и T_c :

$$T_1 = T_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_0}{2k_B T_0}\right)^2 - \frac{1}{12}\left(\frac{\mu_0}{2k_B T_0}\right)^4\right\}, \quad (20)$$

$$T_c = T_0 \exp\left\{\frac{1}{6}\left(\frac{\mu_0}{k_B T_0}\right)^4 + \frac{1}{30}\left(\frac{\mu_0}{k_B T_0}\right)^6\right\}, \quad (21)$$

$$T_0 = \frac{2b}{k_B} \exp\left\{1 - \frac{\pi A}{4bN}\right\} \quad (22)$$

— критическая температура фазового перехода металл–полупроводник в объеме (когда $p = 1$, $\mu = 0$),

$$\mu_0 = 2b \sin(\pi \Delta p / 2) \equiv \pi b \Delta p \quad (23)$$

— химический потенциал в металлической фазе.

Сравнивая выражения (20) и (21), приходим к выводу, что при охлаждении пайерлсовского металла сначала при температуре T_c наступает фазовый переход в состояние с $\xi = 0$, $\zeta \neq 0$ на поверхности образца, а затем при $T = T_0$ в состояние с $\xi \neq 0$, $\zeta = 0$ в объеме.

Зависимость параметра порядка ζ от температуры определяется следующим уравнением:

$$\left.\frac{\partial F}{\partial \zeta}\right|_{\xi=0, \zeta, T} = 0. \quad (24)$$

Подставляя $F = F_e + F_p$ из (12), (13) в (24), в приближении $T_c - T_0 \ll T_0$, $\zeta < \pi|\Delta p|$ для температур $T \in (T_0, T_c)$ получаем

$$\zeta = \frac{2k_B}{b} \sqrt{T_c(T_c - T)}. \quad (25)$$

Из (25) видно, что зависимость $\zeta(T)$ вблизи критической точки T_c имеет вид, характерный для фазовых переходов второго рода.

3. Гетероструктура в поверхностном одноатомном слое

Таким образом, в области температур $T_0 < T < T_c$ на поверхности пайерлсовского металла имеется одноатомный слой, состоящий из параллельно расположенных цепочек, расстояния $r_{m,m+1}$ между соседними атомами

которых в соответствии с (3), (4) определяются соотношением

$$r_{m,m+1} = r_0 - R\zeta \cos\left(\frac{\pi \Delta p}{2}\right) \times \cos\left(\pi \Delta p \left(m + \frac{1}{2}\right) + \varphi\right) \cos(\pi m). \quad (26)$$

В рассматриваемом нами случае $|\pi \Delta p| < k_B T_0 / b \ll 1$ структурные искажения (26) представляют собой пространственно-модулированное попарное сближение атомов в цепочке с пространственным периодом модуляции $\lambda = 2r_0 / |\Delta p|$, значительно превышающим среднее межатомное расстояние r_0 .

Рассмотрим область цепочки, размер которой l удовлетворяет условию

$$r_0 \ll l \ll \lambda. \quad (27)$$

В этой области попарное сближение атомов приближенно можно считать однородным. Тогда гамильтониан (1) диагонализуется точно (5), а ”локальный” электронный спектр, зависящий от координаты x вдоль цепочки, имеет вид

$$\varepsilon_k(x) = -2b \operatorname{sign}(\cos k) \times \sqrt{\cos^2 k + \operatorname{sh}^2 \left[\zeta \cos\left(\frac{\pi \Delta p}{2}\right) \cos\left(\pi \Delta p \left(\frac{x}{r_0} + \frac{1}{2}\right) + \varphi\right) \right]}. \quad (28)$$

Ширина запрещенной зоны E_g электронного спектра (28) определяется соотношением

$$E_g(x) = 4b \operatorname{sh} \left| \zeta \cos\left(\frac{\pi \Delta p}{2}\right) \cos\left(\pi \Delta p \left(\frac{x}{r_0} + \frac{1}{2}\right) + \varphi\right) \right|. \quad (29)$$

Из (29) видно, что при температуре $T \in (T_0, T_c)$ в одноатомном поверхностном слое пайерлсовского металла имеется гетероструктура чередующихся металлической и полупроводниковой фаз с пространственным периодом

$$d = r_0 / |\Delta p|, \quad (30)$$

который обратно пропорционален количеству Δp избыточных электронов на каждом атоме поверхности.

4. Численные оценки и обсуждение

Для проведения численных оценок учтем, что избыточное число электронов $\Delta p = p - 1$ на один атом поверхности, создаваемое электрическим полем напряженности E , определяется следующим приближенным соотношением:

$$|\Delta p| = \frac{Er_0^2}{4\pi q}, \quad (31)$$

где q — заряд электрона. При выводе формулы (31) предполагалось, что характерное расстояние между всеми ближайшими соседними атомами на поверхности

приближенно равно среднему расстоянию r_0 между соседними атомами в цепочке.

Численные оценки проведем для двуокиси ванадия, в объемном образце которой при температуре $T_0 = 340$ К имеет место фазовый переход металл–полупроводник (образование запрещенной зоны на уровне Ферми в одномерной электронной зоне проводимости, сформированной благодаря перекрытию $3d$ -волновых функций атомов ванадия вдоль кристаллической оси C), сопровождающийся попарным сближением атомов ванадия вдоль кристаллической оси C [1].

Положив характерные для VO_2 численные значения параметров [1]: $r_0 \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, $b \approx 0.25$ eV, для $E \approx 4 \cdot 10^7$ V/cm $\approx 1.3 \cdot 10^5$ CGSE из (31), (30), (23), (21), (25), (29) соответственно получаем $|\Delta p| \approx 1.9 \cdot 10^{-2}$, период гетероструктуры $d \approx 1.6 \cdot 10^{-6}$ см, $|\mu_0| \approx 1.7 \cdot 10^{-2}$ eV, температурный интервал существования гетероструктуры на поверхности пайерлсовского металла

$$T_c - T_0 \approx \frac{T_0}{6} \left(\frac{\mu_0}{k_B T_0} \right)^4 \approx 7 \text{ К},$$

максимальное значение параметра порядка $\zeta_0 = \zeta(T = T_0) \approx 3 \cdot 10^{-2}$, максимальное значение ширины запрещенной зоны в центре полупроводникового домена гетероструктуры $E_{g0} = \max\{E_g(T = T_0)\} \approx 3.3 \cdot 10^{-2}$ eV.

В заключение отметим, что для существования рассмотренного в настоящей работе эффекта образования гетероструктуры чередующихся металлической и полупроводниковой фаз в поверхностном одноатомном слое пайерлсовского металла в области температур $T_0 < T < T_c$ принципиальное значение имеет тот факт, что в (21) $T_0 < T_c$. Данный результат является следствием учета нелинейных членов в разложении интеграла перекрытия $B_{m,m+1}(\zeta)$ (2)–(4) по параметру ζ .

Повышение критической температуры T_0 фазового перехода металл–полупроводник на величину $\Delta T \approx 2$ К в пленке двуокиси ванадия в коронном разряде обеих полярностей наблюдалось экспериментально [10]. При этом эффективное однородное электростатическое поле, оцененное по штарковскому сдвигу, имело значение $E \sim 10^8$ V/cm. Таким образом, данный экспериментальный результат подтверждает, в частности, вывод предлагаемой в настоящей работе теории об увеличении температуры T_0 под действием электростатического поля вне зависимости от его полярности.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). С. 28.
- [2] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 2, 263 (1975).
- [3] G. Gruner. Rev. Mod. Phys. **60**, 4, 1129 (1988).
- [4] С.Н. Артеменко, А.Ф. Волков, С.В. Зайцев-Зотов. УФН **166**, 4, 434 (1996).

- [5] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, А.Л. Семенов. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **30**, 5, 52 (1989).
- [6] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, А.Л. Семенов. ФТТ **31**, 10, 261 (1989).
- [7] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, А.Л. Семенов. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **31**, 5, 99 (1990).
- [8] А.Л. Семенов. ФТТ **36**, 7, 1974 (1994).
- [9] А.Л. Семенов, С.В. Сухов. Известия вузов. Физика **6**, 120 (1996).
- [10] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, С.Ю. Поройков, А.Л. Семенов. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **32**, 1, 63 (1991).
- [11] А.Л. Семенов. ФТТ **39**, 5, 925 (1997).
- [12] А.Л. Семенов. ФТТ **40**, 11, 2113 (1998).
- [13] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **111**, 4, 1398 (1997).
- [14] Х. Гиббс. Оптическая бистабильность. Управление светом с помощью света. Мир, М. (1988). С. 108.
- [15] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **114**, 4(10), 1407 (1998).
- [16] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **115**, 4, 1297 (1999).
- [17] K.F. Berggren, V.A. Huberman. Phys. Rev. **B18**, 7, 3369 (1978).
- [18] В.В. Капаев, Ю.В. Капаев, С.Н. Молотков. Микроэлектроника **12**, 6, 499 (1983).
- [19] Ю.В. Капаев, В.В. Меняйленко, С.Н. Молотков. ЖЭТФ **89**, 4(10), 1404 (1985).
- [20] И.М. Суслов. Письма в ЖЭТФ **39**, 12, 547 (1984).
- [21] В.Б. Стопачинский, И.М. Суслов. ЖЭТФ **91**, 1(7), 314 (1986).
- [22] В.Е. Минакова, Ю.И. Латышев, В.А. Волков. Письма в ЖЭТФ **62**, 5, 442 (1995).
- [23] И.В. Криве, А.С. Рожавский. ЖЭТФ **81**, 5(11), 1811 (1981).
- [24] О. Маделунг. Физика твердого тела: локализованные состояния. Наука, М. (1985). С. 144.
- [25] Н.Н. Боголюбов, Н.Н. Боголюбов (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. Наука, М. (1984). С. 282.
- [26] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). С. 38.