

## ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК – МЕТАЛЛ

*Н.С.Лидоренко, Э.Л.Нагаев*

Кристаллы, обнаруживающие фазовый переход первого рода изолятор – металл, могут находиться в промежуточном состоянии, в котором обе фазы перемешаны друг с другом. В частности, этим можно объяснить некоторые особенности поведения материалов со смешанной валентностью.

Как известно, некоторые материалы могут находиться в гетерофазном состоянии, в котором различные фазы перемешаны друг с другом (например, промежуточное состояние сверхпроводников [1], ферро-антиферромагнитное состояние вырожденных магнитных полупроводни-

ков [2]). Ниже будет показано, что у материалов, обнаруживающих фазовый переход изолятор — металл, тоже возможно промежуточное состояние, в котором проводящая и изолирующая фазы перемешаны друг с другом. Как и в магнитных полупроводниках, оно обусловлено зарядением областей различных фаз относительно друг друга, что приводит к отрицательности поверхностной энергии  $\alpha$  раздела фаз, делающей термодинамически выгодным их смешение.

Действительно,  $\alpha$  складывается из части  $\alpha_e$ , обусловленной перемещением электронов через границу раздела фаз, в результате чего на ней возникает двойной электрический слой, и части  $\alpha_0$ , обусловленной остальными физическими факторами. Величина  $\alpha_e$  всегда отрицательна, так как перемещение электронов через границу происходит лишь потому, что это термодинамически выгодный процесс. Она определяется разностью работ выхода электрона  $W$  в металлической и изолирующей фазе, которая может быть сдвинута легированием на  $0,1 - 1$  эВ. Величина же  $\alpha_0$  положительна и нечувствительна к легированию. Сумма  $\alpha_e + \alpha_0$  может быть отрицательной даже в чистом кристалле, или же она может быть сделана таковой путем его легирования.

Имеются экспериментальные данные [3, 4], свидетельствующие о появлении включений высокопроводящей фазы существенно ниже точки  $T_t$  перехода  $VO_2$  из изолирующего в высокопроводящее состояние. Однако нужны дополнительные исследования для доказательства того, что эти включения не обусловлены неоднородностью образцов. Гипотеза о промежуточном состоянии изолятор — металл объясняет также, почему кристаллы  $SmS$  при  $T \rightarrow 0$  и давлениях выше 10 кбар обладают казалося бы, взаимоисключающими свойствами: высокой электронной теплоемкостью при низкой электропроводности (см. обзор [5]).

Вместо того, чтобы вычислять  $\alpha_e$ , вычислим изменение свободной энергии системы  $F$  при образовании ниже  $T_t$  металлической сферы радиуса  $R$  внутри полупроводниковой фазы. Без учета перехода зарядов свободная энергия должна возрасти на величину  $\delta F_0$  за счет увеличения ее объемной части  $\delta f$  на единицу объема, поверхностной энергии  $\sim \alpha_0$  и энергии деформации решетки (последняя величина в изотропной модели вычисляется как в [6]):

$$\delta F_0 = \frac{4\pi}{3} R^3 g + 4\pi R^2 \alpha_0,$$

$$g = \delta f + \frac{E \omega^2}{9(1 - \sigma)}, \quad (1)$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $E$  — модуль Юнга,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $\omega$  — относительное изменение объема при фазовом переходе.

Изменение свободной энергии  $\delta F_e$ , обусловленное переходом электронов из одной фазы в другую, будет вычислено в частном случае кристалла с большой концентрацией донорной примеси  $n$ . Считается, что  $W > 0$ . Тогда электроны всех доноров, лежащих внутри шарового слоя  $R < r < R_W$ , переходят из полупроводниковой фазы в металлическую. Радиус  $R_W$  следует найти из условия минимума  $\delta F_e$ .

Будем считать, что  $R$  значительно превышает тот минимальный радиус  $R_m$ , при котором внутри сферической потенциальной ямы глубины  $W$  появляется уровень, но что  $R$  сравним с радиусом экранирования в высокопроводящей фазе  $R_s$ . Условие  $R_s \gg R_m$  хорошо выполняется, если высокопроводящая фаза — полуметалл, в частности, для  $VO_2$ , в котором концентрация носителей  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [7]. Тогда естественно аппроксимировать избыточную электронную плотность в сфере  $n_d$  константой. Вычисляя энергию электростатического взаимодействия зарядов подобно тому, как это сделано в [4], получаем при условии, что перешедший в сферу заряд  $Q$  велик по сравнению с зарядом  $Q_0$  доноров внутри ее

$$\delta F_e = \frac{Q^2}{2R\tilde{\epsilon}} - \frac{Q}{e} W, \quad \frac{1}{\tilde{\epsilon}} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{5\epsilon_0}, \quad (2)$$

$$Q = \frac{4\pi}{3} ne(R_W^3 - R^3) = -\frac{4\pi}{3} n_d e R^3; \quad Q_0 = \frac{4\pi}{3} ne R^3,$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — соответственно диэлектрические проницаемости высоко- и низкопроводящей фазы. Поправка к поверхностной энергии за счет квантования движения перешедших в сферу электронов, оцененная с использованием результатов [4], оказывается здесь пренебрежимо малой.

Минимизируя полное изменение свободной энергии  $\delta F = \delta F_0 + \delta F_e$  по  $Q = Q(R_W)$  и  $R$ , получаем из (1), (2) их оптимальные значения

$$\delta F = -\frac{4\pi}{3} (K-1)^2 (2K+1) \frac{\alpha_0^3}{g^2},$$

$$R = \frac{\alpha_0}{g} (K-1), \quad Q = \frac{WR\tilde{\epsilon}}{e}, \quad K = \left[ 1 + \frac{W^2 \tilde{\epsilon} g}{8\pi e^2 \alpha_0^2} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Таким образом, если выполнены условия  $R \gg R_m$ ,  $Q \gg Q_0$ , образование высокопроводящей сферы, действительно, понижает свободную энергию системы. При понижении температуры, т. е. с ростом  $g$ , радиус  $R$ , заряд  $Q$  и выигрыш в свободной энергии ( $-\delta F$ ) уменьшаются. При  $R \approx R_m$  возникновение сферы заведомо термодинамически невыгодно.

Коль скоро образование единственной сферы затрагивает только область кристалла радиуса  $R_W$ , при  $\delta F < 0$  весь кристалл должен разбиться на области с размерами  $\sim R_W$ , внутри каждой из которых расположена высокопроводящая область радиуса  $\sim R$ , т. е. кристалл должен находиться в неоднородном состоянии, промежуточном между высоко- и низкопроводящим. Если степень термической ионизации примеси мала,  $W$  не зависит от  $n$ . Тогда  $R$  и  $Q$  (3) тоже не зависят от  $n$ , а  $R_W$  (2) убывает с ростом  $n$ , т. е. число включений высокопроводящей фазы растет с  $n$ .

Чтобы доказать реалистичность промежуточного состояния, оценим  $R$  и  $Q$  при  $T_c$ , используя типичные значения параметров  $W = 1$  эВ,  $\alpha_0 = 10$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\omega = 0,01$ ,  $E = 2 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $\sigma = 0,3$ ,  $\epsilon_0 = 5$ ,  $\epsilon = 30$  (например, у  $VO_2$  компоненты тензора  $\epsilon$  равны 19 и 39 [8]). Тогда из (3) получается:  $R = 30A$ ,  $Q/\epsilon = 30$ , т. е. действительно;  $R \gg R_m \sim a$ , и при  $n \lesssim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> выполнено неравенство  $Q \gg Q_0$ . В значении  $R = 30A$ , во всяком случае, не противоречит оценке сверху  $R < 3000A$ , полученной экспериментально для  $VO_2$  [3].

Следует подчеркнуть, что предположение о значительной концентрации дефектов нужного типа (доноров при  $W > 0$ , акцепторов при  $W < 0$ ) было сделано выше только для обеспечения максимальности  $|W|$ . В принципе, промежуточное состояние возможно и в нелегированных кристаллах, хотя для них  $|W|$  и меньше. В последнем случае легирование примесями одного знака повышает, а другого знака — понижает стабильность промежуточного состояния. Естественно, может оказаться, что ни в чистом, ни в легированных кристаллах такое состояние невозможно вообще, т. е. при любой практически достижимой степени легирования  $a > 0$ . В этом случае легирование теми примесями, которые уменьшают  $|W|$ , приводит к еще одному своеобразному эффекту: оно повышает  $a$ , а, следовательно, затрудняет образование зародышей новой фазы при фазовом переходе первого рода. Ситуация здесь противоположна обычной, когда введение дефектов облегчает образование новой фазы.

Научно-производственное  
объединение "Квант"

Поступила в редакцию  
10 мая 1979 г.

### Литература

- [1] А.А.Абрикосов. ЖЭТФ, 32, 1442, 1957.
- [2] Э.Л.Нагаев. Физика магнитных полупроводников., М., изд. Наука, ГРФМЛ, 1979.
- [3] Ю.М.Гербштейн, Т.В.Смирнова, Е.И.Теруков, Ф.А.Чудновский. ФТТ, 18, 503, 1976.
- [4] К.А.Валиев, В.Г.Мокеров, В.В.Сарайкин, А.Г.Петрова. ФТТ, 19, 1537, 1977.
- [5] С. Varma. Rev. Mod. Phys., 48, 219, 1976.
- [6] В.Д.Махно, Э.Л.Нагаев. ФТТ, 20, 83, 1978.
- [7] А. Barker Jr, H. Verleur, H. Guggenheim. Phys. Rev. Lett., 17, 1286, 1966.
- [8] A. Zylberzteijn, B. Pannetier, P. Merenda. Phys. Rev. Lett., A, 54, 145, 1975.