1971 г. Октябрь *Том 105, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.311.33

ПЕРЕХОД ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ *)

Н. Мотт

В 1930 г. А. Вильсон [1] впервые применил квантовую механику к объяснению существующего в природе различия между металлическими и неметаллическими кристаллами. В предложенной им модели движение электронов в обоих типах кристаллов описывается «протяженными» волновыми функциями $\psi_k = u_k(x)\, e^{ikx}$, которые остаются конечными во всем объеме кристалла. Разрешенные уровни энергии электронов образуют полосы, разделенные запрещенными полосами (энергетическими щелями). Если все полосы заполнены или пусты, вещество будет неметаллом — изолятором или полупроводником. Число состояний в первой полосе для гранецентрированной или объемноцентрированной структуры вдвое больше числа атомов. Поэтому теория Вильсона предсказывает, что для двухвалентных элементов при плавном изменении параметра решетки a должен произойти резкий переход из неметаллического состояния в металлическое при таком значении a, когда исчезает энергетическая щель и заполненная полоса начинает перекрываться с пустой. Для некоторых двухвалентных металлов щель снова появляется при дальнейшем повышении давления [2]. Недавно Мак-Уон, Райс и Шмидт [3] наблюдали этот эффект на иттербии при высоком давлении, когда он стал полупроводником. Этот эффект следовало бы назвать «вильсоновским переходом».

К сожалению, не существует возможности плавно менять a и наблюдать, что будет происходить при переходе между металлическим и неметаллическим состояниями, поскольку при повышении давления может иметь место скачкообразное изменение объема кристалла, так что критическое значение a, которое мы обозначим a_0, может оказаться в области неустойчивости структуры. Лифшиц и Каганов [4] привели соображения в пользу того, что попадание a_0 в область неустойчивости может быть частым случаем. Эти соображения иллюстрируются рис. 1, на котором изображена зависимость свободной энергии F от объема кристалла V. Если при $V = V_0$ существуют свободные носители заряда (перекрывание энергетических полос), то, согласно [4], энергия уменьшается на величину, пропорциональную $(V_0 - V)^{5/2}$ при малых значениях этой разности. Это изменяет вид кривой $F(V)$, как показано на рис. 1, и в результате величины объемов между значениями A и B на рис. 1 нельзя наблюдать из-за скачка V. Мы будем называть эту область «необнаружимой».

Модель Вильсона предсказывает переход для двухвалентных атомов и в других случаях, когда кристаллическая структура приводит к заполненным и пустым энергетическим полосам. Де Бур и Фервей [5] первыми

*) N. F. Mott, The Metall — Non-Metall Transition, Comments on Solid State Phys. 2 (6), 183 (1970). Перевод В. И. Рыдника.

заметили, что, когда это не имеет места, теория может давать ошибочные качественные результаты, в частности когда разрешенные полосы энергии узки. Теория, например, предсказывает, что NiO и CoO, с 8 и 7 электронами на атом в $3d$-полосе, должны быть металлами. Пайерлс [6] отметил, что это ошибочное заключение следует приписать игнорированию в модели Вильсона энергии межэлектронного взаимодействия e^2/r_{12}. Мотт [7] показал, что кубическая решетка из одноэлектронных атомов с достаточно большими значениями a при учете межэлектронного взаимодействия должна была бы отвечать диэлектрику и что в этом случае при $a=a_0$ должен был бы происходить скачкообразный переход между металлическим и неметаллическим состояниями («моттовский переход»). Кон [8] дал формальное доказательство того, что при больших значениях a вещество должно находиться в неметаллическом состоянии.

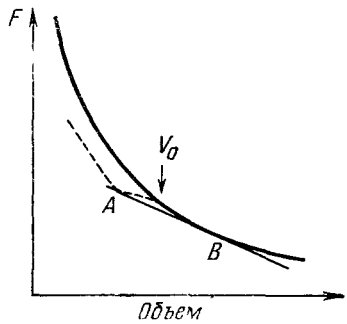

Рис. 1. Зависимость свободной энергии F от объема V, предложенная в работе [4].

Сплошной линией показано понижение свободной энергии при появлении носителей; AB —«необнаружимая», или двухфазная область.

Цель нашего обзора состоит в том, чтобы рассмотреть современное состояние вопроса о переходе металл — неметалл (ПМН) и проанализировать имеющиеся экспериментальные данные по этому вопросу. С самого начала можно сказать, что поведение вещества при $a = a_0$, по-видимому, *недоступно* экспериментальному изучению по той причине, которая была указана в связи с рис. 1. Однако можно исследовать поведение *неупорядоченного* ансамбля одноэлектронных центров в легированных полупроводниках в зависимости от величины a и таким путем наблюдать ПМН. Согласно Рогачеву [9], подобные условия можно получить, создавая освещением высокие концентрации электронов и дырок в неметалле.

При построении теории явления можно, однако, рассматривать, что происходит в кристалле и при непрерывном изменении параметра решетки. Существует несколько способов такого рассмотрения. Простейший из них заключается в следующем. Возьмем совокупность одноэлектронных атомов с большим значением a и слабой антиферромагнитной связью. Если их энергия ионизации равна I, а электронное сродство E, то энергия, необходимая для переноса электрона из одного атома в другой удаленный атом, составляет $I - E$. Лишний или недостающий электрон можно рассматривать как носитель тока. Например, если лишний электрон принадлежит атому i, находящемуся в узле a_i, то волновую функцию всей системы можно записать в виде $\Psi_i\,(q_1, q_2, \ldots, q_{N+1})$ и собственные состояния системы — в виде

$$\sum_i \Psi_i \exp(ika_i). \tag{1}$$

Для кубического образца энергия такого состояния имеет вид

$$W(k) = -2w(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

где w — интеграл перекрывания. При этом ширина полосы равна $2J$, где $J = 2zw$ для координационного числа z. Аналогичная полоса шириной $2J'$ будет и для дырок. Таким образом, энергия ε_2 образования пары носителей равна

$$\varepsilon_2 = I - E - J - J'. \tag{2}$$

При уменьшении параметра решетки a величины J и J' возрастают; ПМН имеет место, когда ε_2 обращается в нуль.

Из этой модели следует, что:

1) при переходе антиферромагнитная связь очень сильна и *сохраняется в металлическом состоянии*;

2) на металлической «стороне» перехода вещество представляет собой полуметалл с малым количеством носителей n- и p-типов;

3) при $a \to a_0$ плотность состояний $N(E_F)$ на поверхности Ферми стремится к нулю.

Изменения в структуре энергетических полос в зависимости от a можно проиллюстрировать с помощью рис. 2, на котором также показана энергия ε_2, определенная соотношением (2).

Хаббард [10] записал гамильтониан, в котором параметрами являются полная ширина полосы J и энергия внутриатомных взаимодействий W (рис. 2); он получил структуру полос, показанную на рис. 2, и нашел значение J/W (равное 1,2) для перехода. Некоторые из приводимых далее результатов, в частности соотношение (3), получены с помощью этого гамильтониана.

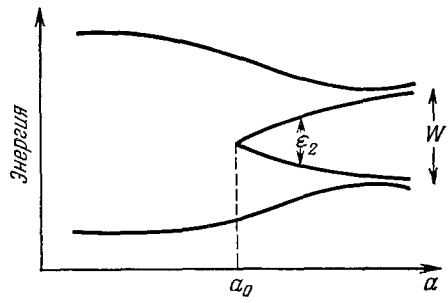

Рис. 2. Зависимость ширины полосы от параметра решетки a для квазичастиц [10].

Описанный подход сходен с подходом Слейтера [11], который в 1951 г. отметил, что в антиферромагнитной сверхструктуре полоса могла бы расщепляться на две подполосы, каждая содержащая один электрон на атом, и тем самым могла бы приводить к состоянию изолятора *). Ширина щели при этом, как и выше, дается соотношением (2). С нашей точки зрения слейтеровский подход допустим, если считать, что щель *не исчезает* выше точки антиферромагнитного превращения; например, NiO обнаруживает малое изменение проводимости при этой температуре.

Другой подход к задаче был сделан Моттом [7, 12, 13] и Моттом и Тузом [14], предположившими, что при $T = 0$ не может существовать малого числа свободных носителей с волновой функцией (1). Это связано с тем, что электрон и дырка, притягиваясь друг к другу с потенциальной энергией $-e^2/\varkappa r$, будут всегда образовывать связанное состояние с энергией связи $\sim m^* e^4/2\hbar^2\varkappa^2$, приводящее к диэлектрическому состоянию. Поэтому Мотт постулировал *скачкообразное* изменение плотности n носителей и предположил, что n должно либо быть равно нулю, либо быть достаточно большим, чтобы в экранированном поле $(e^2/\varkappa r)\exp(-qr)$ не возникало связанных состояний. Это условие приводит к известному соотношению для «моттовского перехода»

$$n^{1/3} a_{\text{H}} \sim 0{,}25, \qquad a_{\text{H}} = \hbar^2\varkappa/me^2, \tag{3}$$

хорошо оправдывающемуся в экспериментах с легированными полупроводниками [15]. Здесь $\varkappa$ — диэлектрическая постоянная среды. В точности те же соображения применимы к электронам и дыркам, созданным «вильсоновским переходом»: при малом числе электронов и дырок они должны были бы объединяться в экситоны, так что и в этом случае n как будто должно меняться скачкообразно.

*) В работе [11a] указывается, что ведутся основанные на этой модели количественные расчеты свойств NiO и CoO, в том числе исследуется и вопрос об отсутствии металлической проводимости.

Далее, следуя уже упомянутой работе Кона [8], нужно считать, что существует область a, в которой $n = 0$, так что проводимость σ (при $T = 0$) должна в точке $a = a_0$ меняться от нуля до бесконечности (для кристалла). Однако меняется ли n скачком, как того требуют вышеприведенные соображения, все еще не ясно. Существуют некоторые свидетельства того, что скачка не происходит. Например, эксперимент показывает, что такие вещества, как V_2O_3, на металлической «стороне» перехода являются полуметаллами. Может вообще оказаться, что скачка не существует. Но если это так, то из вышесказанного вытекает, что диэлектрическая проницаемость $\varkappa$ в точке перехода должна стремиться к *бесконечности*. Мотт и Дэвис [16], используя аргументацию Кона [17], показали, как это может произойти.

Эта аргументация такова. Как мы уже установили, при малой концентрации электронов и дырок они должны были бы объединяться в пары. Такой эффект представляет собой несколько более сложный пример той способности разреженного электронного газа к «кристаллизации», на которую впервые обратил внимание Вигнер [18] в 1939 г. К настоящему времени исследованию вопроса об «экситонном изоляторе», т. е. о поведении электронно-дырочного газа малой плотности, посвящена большая литература. Однако теоретические расчеты, например, двухвалентного или одновалентного металла вблизи точки перехода показывают, что при этом поведение плазмонов или магнонов должно быть весьма похожим на то, что имеет место в металлическом хроме. В терминах модели Хартри — Фока это означает расщепление зоны Бриллюэна, приводящее, скажем, к тому, что во внутренней зоне будет n_1 дырок, а во внешних зонах — n_1 электронов. По мере дальнейшего стремления отношения a/a_0 к единице амплитуда плазмонов и магнонов будет возрастать, а вместе с ней и расщепление, так что n_1 будет уменьшаться. Кон отметил, что раньше, чем n_1 обратится в нуль, должна произойти новая конденсация, которая вызовет появление новых магнонов и дальнейшее расщепление зоны, теперь уже с меньшими плотностями n_2 электронов и дырок. В результате возникнет бесконечная последовательность таких событий, и при $a \approx a_0$ поверхность Ферми окажется окруженной большим числом плоскостей в k-пространстве, отделенных друг от друга очень узкими щелями.

Привлекательной стороной этой модели является то, что в ней $\varkappa \to \infty$ при $a \to a_0$; это, как показали Мотт и Дэвис, следует из *узости* энергетических щелей.

Однако, к сожалению, весьма вероятно то, что все это нельзя обнаружить на опыте, поскольку описанные явления попадают в интервал «необнаружимости», отмеченный на рис. 1. Тогда перед нами остается альтернатива: либо пытаться наблюдать ПМН в диэлектрике как фазовый переход первого рода при изменении давления, либо изучать поведение *неупорядоченного* ансамбля доноров в полупроводнике, помещенном в электрическое поле, когда параметр a можно регулировать изменением концентрации примесей. Тогда тонкие особенности перехода будут наверняка смазаны. Начнем рассмотрение со второй из указанных возможностей.

Фрицше [19] первым экспериментально определил для легированных полупроводников энергию активации ε_2, соответствующую удалению электрона из одного атома донора и его переносу в другой атом с образованием отрицательно заряженного центра. В настоящей работе ε_2 отождествляется с величиной $I - E - J - J'$. Ее зависимость от a для германия приведена на рис. 3. Из этого графика видно, что $\varepsilon_2 \to 0$ с уменьшением a. Мы полагаем, что такую зависимость можно объяснить следующим образом.

Сильно связанные антиферромагнитным взаимодействием магнитные моменты должны существовать как на неметаллической, так и *на металлической* «сторонах» перехода. Существование этих моментов в сильно легированных «металлических» полупроводниках некоторое время назад постулировал Тоязава [20] с целью объяснить наблюдаемое отрицательное магнитосопротивление; однако Тоязава приписал их возникновению флуктуациям плотности носителей. Мы же будем полагать, что они существуют во всем объеме, причем для большинства их локальные уровни, отвечающие противоположной ориентации магнитных моментов, существенно отличаются по энергии; при этом включение магнитного поля должно было бы создавать большой эффект.

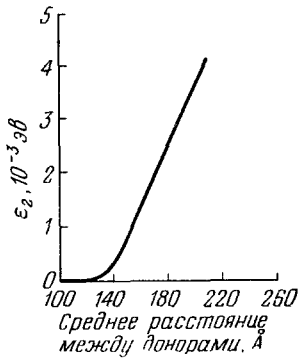

Рис. 3. Зависимость энергии активации от a для германия n-типа [16].

Тогда в терминах модели Хартри — Фока каждый электрон будет двигаться в поле, потенциал которого зависит от направления его спина и случайным образом меняется от атома к атому. Эта существенная неупорядоченность поля должна оказывать сильное влияние на электропроводность. Из работ Андерсона [21] и Мотта [22] известно, что уровни в таком случае могут быть локальными в одной области энергий и нелокальными в другой (отделенной от нее энергией E_c) и что, если граница Ферми располагается в области нелокальных уровней (зоне проводимости), проводимость будет осуществляться термически активированными носителями. Таким образом [16], «моттовский переход», показанный на рис. 3, можно трактовать как «андерсоновский переход». Чтобы убедиться в этом, можно показать, что вблизи перехода ε_2 должно меняться [23] как $(a - a_0)^{3/2}$. Мы используем тот аргумент, что радиальная протяженность состояния должна по соображениям размерности меняться как

$$r \sim \frac{\hbar}{[m(E_F - E_c)]^{1/2}}$$

и, когда r велико, энергия активации носителей должна быть обратно пропорциональна r^3, поскольку число состояний, в которые может перепрыгнуть электрон, пропорционально r^3, а значит, наименьшая возможная энергия $\sim r^{-3}$. Тогда энергию активации можно записать в виде $\varepsilon_3 (r_0/r)^3$, где ε_3 — средняя энергия активации носителей (согласно Миллеру и Абрахамсу [24]), а r_0 — среднее расстояние между узлами решетки. Тогда зависимость ε_2 от $(E_F - E_c)^{3/2}$ подразумевает зависимость ε_2 от $(a - a_0)^{3/2}$, что очень хорошо согласуется с рис. 3.

Все эти соображения позволяют поставить вопрос, случаен ли успех соотношения (3) в предсказании условий ПМН. Это может быть и так, однако же (3) приводит почти к тому же значению $n^{1/3}a_H$, что и работа Хаббарда [10]. Это соотношение применимо также к легированным материалам с высокой диэлектрической постоянной, таким, как $SrTiO_3$, которые ведут себя как металлы уже при очень малой концентрации примесей. Тогда возникает вопрос, когда в соотношении (3) следовало бы использовать большую диэлектрическую постоянную среды. Условия, при которых это необходимо, обсуждались автором в работе [25]; нам думается, что, используя формулу (3), можно давать качественную интерпретацию экспериментальных данных.

Другой весьма интересный случай описан Рогачевым [9]; он показал, что германий с высокой концентрацией оптически возбужденных эксито-

нов обнаруживает металлические свойства. Результаты Рогачева приведены на рис. 4. «Переход» происходит при удивительно низкой концентрации экситонов ($\sim 5\cdot10^{15}$ $см^{-3}$) по сравнению с концентрацией доноров $\sim 10^{17}$ $см^{-3}$. Это выглядит так, как если бы сначала образовалось металлическое состояние невырожденного электронного газа. В таком случае средний свободный пробег носителей обратно пропорционален n, так

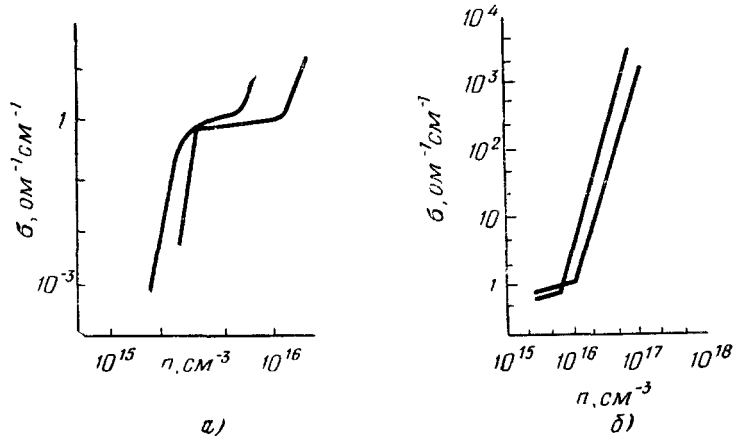

Рис. 4. Зависимость электропроводности освещенного германия от концентрации электронно-дырочных пар [9]: *а*) 1,7° К; *б*) 4,2° К.

что проводимость от n не зависит. При более высоких концентрациях ($> 10^{16}$ $см^{-3}$) газ вырождается, и если сопротивление по-прежнему определяется электронно-дырочным рассеянием, то проводимость должна следовать [26] обычному закону T^2.

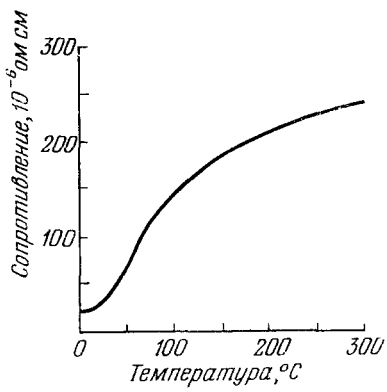

Рис. 5. Зависимость электросопротивления V_2O_3 от температуры при давлении 26 *кбар* [27].

Обратимся теперь к неметаллам. Наибольший интерес среди них представляют кристаллы VO_2, V_2O_3 и NiS, в которых ПМН обнаруживается при повышении *температуры*. Можно отметить, что теорий этого явления, пожалуй, не меньше, чем авторов работ. В своем обзоре я ограничусь только случаем V_2O_3, поскольку недавние эксперименты многое здесь прояснили. Прежде всего, эти опыты показали, что низкотемпературная полупроводниковая фаза антиферромагнитна [27] с моментом $1{,}2\mu_Б$. При температуре перехода магнитный порядок исчезает; это говорит о том, что антиферромагнетизм V_2O_3 отличается от такового для хрома. Удельный объем в металлической фазе уменьшается на 1,4—3%, так что температуру перехода можно понизить повышением давления; при давлении 26 *кбар* Мак-Уон и Райс [28] нашли, что металлическая фаза остается устойчивой вплоть до наинизших исследованных температур. Зависимость электросопротивления от температуры при этом давлении показана на рис. 5. При низких температурах сопротивление меняется как T^2; это и ожидалось для полуметалла, когда оно в основном вызвано электронно-дырочными столкновениями, хотя и высказывает-

ся предположение [27], что оно может быть связано со спиновыми флуктуациями.

Замедление роста сопротивления при температурах порядка комнатной говорит об очень низкой температуре вырождения и тем самым — о высокой эффективной массе носителей; это последнее совершенно необходимо предположить, считая «движущей силой» ПМН энтропию электронов в металлической фазе. Столь высокая эффективная масса носителей может быть приписана образованию поляронов.

Здесь мы, вероятно, имеем дело с «моттовским переходом»; энергия ε_2 (см. рис. 3), составляющая для NiO примерно 4 *эв*, здесь порядка $\sim 0{,}5$ *эв* и обращается в нуль при уменьшении объема решетки на 3%. Кривая для свободной энергии должна быть подобна показанной на рис. 1, так что при изменении давления имеет место скачок объема. Удивительным представляется тот факт, что ионы V^{3+} (двухвалентные) в неметаллическом состоянии имеют магнитный момент всего лишь 1,2 $\mu_Б$; Зайнэмон [29] предположил, что в этом случае нарушается правило Хунда для связи и что один электрон на атом входит в связь без магнитного момента, возникающего вследствие того, что в структуре корунда ионы располагаются попарно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (Lnd.) **A133**, 458 (1931).
2. B. I. Halperin, T. H. Rice, Solid State Phys. **21**, 116 (1968).
3. D. B. McWhan, T. H. Rice, P. H. Schmidt, Phys. Rev. **177**, 1063 (1969).
4. И. М. Лифшиц, И. М. Каганов, УФН **78**, 411 (1963).
5. J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. (Lnd.) **49**, 59 (1937).
6. R. Peierls, ibid (замечание в дискуссии).
7. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (Lnd.) **A62**, 416 (1949).
8. W. Kohn, Phys. Rev. **133**, 171 (1964).
9. А. А. Рогачев, Труды IX Межд. конференции по физике полупроводников (Москва, 1968 г.), Л., «Наука», 1968, стр. 406.
10. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (Lnd.) **A277**, 237 (1964).
11. а) J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951); б) J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, Phys. Rev. **184**, 672 (1969).
12. N. F. Mott, Phil. Mag. **6**, 257 (1961).
13. N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
14. N. F. Mott, W. D. Twose, Adv. Phys. **10**, 107 (1961).
15. M. N. Alexander, D. F. Holcomb, Rev. Mod. Phys. **40**, 815 (1968).
16. N. F. Mott, E. A. Davis, Phil. Mag. **17**, 1269 (1968).
17. W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **19**, 439 (1967).
18. E. P. Wigner, Trans. Farad. Soc. **34**, 678 (1938).
19. H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids **6**, 69 (1968).
20. Y. Toyazawa, J. Phys. Soc. Japan **17**, 579 (1902).
21. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
22. N. F. Mott, Phil. Mag. **17**, 1259 (1968).
23. N. F. Mott, Phil. Mag. **22**, 7, 903 (1970).
24. A. Miller, E. Abrahams, Phys. Rev. **120**, 745 (1960).
25. N. F. Mott, Phil. Mag. **20**, 1 (1969).
26. W. G. Baber, Proc. Roy. Soc. (Lnd.) **A158**, 383 (1937).
27. R. M. Moon, 15th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, J. Appl. Phys. **41** (4) (1970); см. также: D. B. McWhan, T. H. Rice, J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett. **23**, 1384 (1969).
28. D. B. McWhan, T. H. Rice, Phys. Rev. Lett. **22**, 807 (1969).
29. Z. Zinamon, частное сообщение; Z. Zinamon, N. F. Mott, Rept. Progr. Phys. **33**, 881 (1970).