

## Н. ПЕРЕХОДЫ МОТТА

Согласно модели твердого тела, в которой электроны считаются независимыми, идеальный кристалл с нечетным числом электронов на элементарную ячейку всегда должен быть металлом. Однако это утверждение оказывается неверным для окислов многих переходных металлов, что и было установлено экспериментально де Буром и Вервеем в 1937 г. Например, кристалл  $\text{CoO}$  оказался полупроводником, а не металлом, хотя в нем число электронов на элементарную ячейку — нечетное. В ряде работ, появившихся в 1949 г., Мотт <sup>1)</sup> ввел гипотезу, согласно которой пространственная решетка водородоподобных атомов не обязательно образует металл, но может оказаться и диэлектриком (или полупроводником). Согласно этой гипотезе простая кубическая решетка водородных атомов при абсолютном нуле будет металлом лишь в том случае, если постоянная решетки меньше некоторого критического значения  $a_c$ , которое по ранней оценке Мотта равно

$$\text{где } a_c \approx 4,5a_0, \quad (\text{Н.1})$$

$$a_0 = e\hbar^2/me^2 \quad (\text{Н.2})$$

— радиус первой боровской орбиты атома водорода в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . При значениях постоянной решетки, больших критического ( $a > a_c$ ), кристалл будет диэлектриком. Сейчас имеется достаточно много экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу именно такого представления о характере перехода металл — диэлектрик. Мы рассмотрим три теоретических соображения относительно таких переходов.

Рассмотрим два атома водорода в вакууме, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из одного атома, называемая энергией ионизации, равна  $E_I = me^4/2\hbar^2 = 13,60$  эВ. При присоединении электрона к другому атому энергия выделяется, она называется энергией электронного сродства; обозначим ее через  $E_B$ . Величина  $E_B = 0,77$  эВ. Экспериментальные значения  $E_B$  приведены в табл. 3.4. Таким образом, энергия, необходимая для возникновения полярного состояния  $E_p$  (энергия образования полярного состояния), в случае водорода равна разности указанных энергий:

$$E_p = E_I - E_B = 13,60 - 0,77 = 12,83 \text{ эВ.} \quad (\text{Н.3})$$

Из Приложения F, где было рассмотрено приближение сильной связи в применении к вопросу об образовании энергетических зон в металле простой кубической структуры, мы знаем, что энергия основного состояния электрона в зоне проводимости меньше, чем энергия электрона в  $1s$ -состоянии в свободном атоме, на величину  $E_h$ :

$$E_h = 6\gamma, \quad (\text{Н.4})$$

<sup>1)</sup> Обзор работ по этому вопросу дан в работах Мотта [11], поведение окислов переходных металлов обсуждается в статье Остина и Мотта [12]. Примерами кристаллов, в которых переход металл — диэлектрик наблюдается при повышении температуры, могут служить  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiS}$  и  $\text{NbO}_2$ . Труды конференции, посвященной переходам металл — диэлектрик, опубликованы в *Rev. Mod. Phys.* **40**, 673 (1968). (Заметим, что значение интеграла перекрытия, приведенное Моттом в его первых работах, по-видимому, должно быть удвоено.)

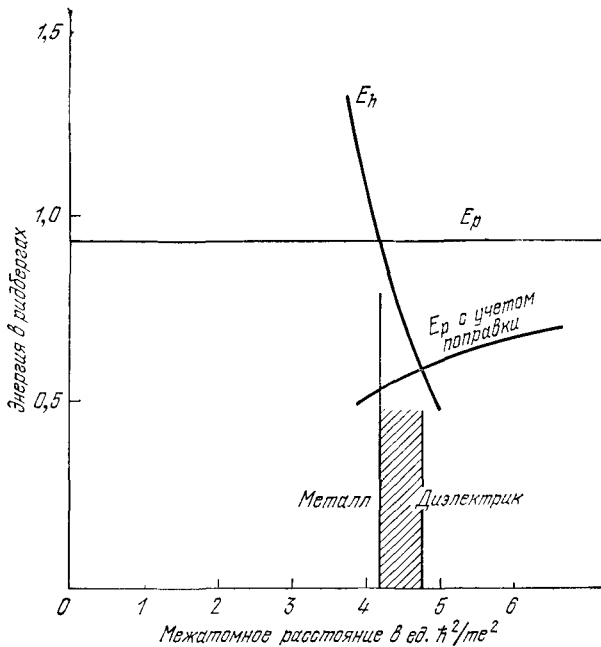


Рис. Н.1. Зависимость от межатомного расстояния энергии перескока  $E_h$  и энергии образования полярного состояния  $E_p$  в случае двух атомов водорода в основном состоянии. Величина  $E_p$  принята равной 12,83 эВ. Величина  $E_h$  вычислялась для простой кубической решетки из атомов водорода. Учет энергии кулоновского притяжения в паре электрон — дырка (т.е. ион  $H^-$  и протон) уменьшает энергию образования полярного состояния  $E_p$ . Заштрихованная область значений  $a$  соответствует диэлектрическому состоянию твердого тела, в котором, однако, существуют подвижные электронно-дырочные пары (экситонный диэлектрик).

где  $\gamma$  — энергия, обусловленная перекрытием волновых функций соседних атомов. Величину  $E_h$  часто называют *энергией перескока*. В случае двух атомов водорода, находящихся на расстоянии  $a$ , для энергии перекрытия (см., например, формулу (42.12) в книге Полнига и Уилсона [5]) имеем:

$$\gamma = 2 \left( \frac{me^4}{2\hbar^2} \right) \left( 1 + \frac{a}{a_0} \right) e^{-a/a_0}. \quad (\text{Н.5})$$

Гипотеза Мотта состоит в том, что кристалл будет металлом, если энергия перескока  $E_h$  будет больше, чем энергия образования полярного состояния, т.е. если  $6\gamma > E_p$ . Применение этого критерия иллюстрируется графиком на рис. Н.1. Если пренебречь  $E_B$  по сравнению с  $E_I$  в выражении (Н.3), то критерием перехода может служить выполнение соотношения:

$$12 \left( 1 + \frac{a}{a_0} \right) e^{-a/a_0} = 1. \quad (\text{Н.6})$$

Рассматривая (Н.6) как уравнение для  $a$  и решая это уравнение относительно  $a$ , получим:

$$a_c \approx 4,1a_0 \quad (\text{Н.7})$$

Это значение близко к значению  $a_c \approx 4,2a_0$ , которое получается, если считать, что значение  $E_p$  определяется соотношением (Н.3).

Энергия образования полярного состояния будет меньше, если электрон, удаляемый из атома, переходит затем к соседнему атому. Энергия  $E_p$ , с поправкой на образование такой пары электрон — дырка, будет иметь значение

$$E_p(a) = E_p - \frac{e^2}{a} = E_p - \frac{e^2}{a_0} \frac{a_0}{a}, \quad (\text{Н.8})$$

где

$$\frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 2 \text{ Ry}. \quad (\text{Н.9})$$

Кривая, соответствующая этой энергии, также показана на рис. Н.1. Легко заметить, что она пересекается с кривой  $E_h$  при  $a \approx 4,8a_0$ . В области значений  $a$  между  $4,2a_0$  и  $4,8a_0$  в диэлектрике могут, по-видимому, существовать связанные пары электрон — дырка, обладающие подвижностью. Такой диэлектрик называют иногда *экситонным диэлектриком* (экситоны рассмотрены в гл. 18).

Для меди оценка энергии образования полярного состояния  $E_p$  дает величину 2 эВ; соответствующая оценка энергии перескока  $E_h$  дает величину 6 эВ. Величина отношения  $E_p/E_h \approx 1/3$  вполне совместима с тем фактом, что медь, естественно, ведет себя как металл.

**Экранирование электронно-дырочных пар.** Переход металл — диэлектрик можно рассматривать и с другой точки зрения. Мы можем исходить из металлического состояния и «раздвигать» решетку водородоподобных атомов до тех пор, пока твердое тело не станет диэлектриком. Предположим, что изменения в системе начинаются с того, что электроны проводимости металла образуют с ионами связанные состояния. Мы увидим, что эта задача связана с проблемой экранирования кулоновского взаимодействия другими электронами проводимости: при уменьшении плотности кристалла могут образовываться связанные состояния, и поэтому металл становится диэлектриком.

Экранированная потенциальная энергия электронно-дырочной пары или же пары электрон — протон дается выражением (8.25):

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} e^{-\lambda r}, \quad (\text{Н.10})$$

где

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F} = \frac{4me^2 n_0^{1/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \approx \frac{4n_0^{1/3}}{a_0}. \quad (\text{Н.11})$$

Здесь использовано выражение для энергии Ферми:  $\epsilon_F = (\hbar^2/2m) (3\pi^2 n_0)^{2/3}$ .

Известно (см. [14]), что потенциал (Н.10) приводит к образованию связанных состояний электронов в поле фиксированного положительного заряда  $e$  при условии, что

$$\lambda < 1/a_0. \quad (\text{Н.12})$$

Если принять во внимание (Н.11), то неравенство (Н.12) примет вид:

$$\frac{4n_0^{1/3}}{a_0} < \frac{1}{a_0^2};$$

или, поскольку  $n_0 = 1/a^3$ , мы получим диэлектрик, когда

$$a > 4a_0. \quad (\text{Н.13})$$

Видно, что полученное этим путем условие весьма близко к результату (Н.8).

**Модель экситонного состояния Нокса.** Экситоны в полупроводниках с непрямой энергетической щелью рассмотрел Нокс (см. его книгу [15]). Энергия образования экситона равна  $E_g - E_B$ , где  $E_B$  — энергия связи экситона. Для водородной модели экситона (см. гл. 18) имеем:

$$E_B = \mu e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2, \quad (\text{Н.14})$$

где  $\mu$  — приведенная масса электронно-дырочной пары, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (\text{Н.15})$$

а  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Для непрямой энергетической щели величины  $\mu$  и  $\epsilon$  мало чувствительны к ширине щели, но они сильно от нее зависят в случае прямой энергетической щели. Разумно предположить, что под действием давления ширина  $E_g$  непрямой щели может уменьшиться и стать сколь угодно малой, тогда как  $E_B$  остается конечной величиной. Когда  $E_g$  станет меньше  $E_B$ , энергия, необходимая для образования экситона, окажется отрицательной и нормальное основное состояние кристалла по отношению к образованию экситонов будет неустойчивым.

## І. ВЕКТОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ С ИМПУЛЬСОМ ПОЛЯ, КАЛИБРОВОЧНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И КВАНТОВАНИЕ ОРБИТ

Это приложение включено в книгу, во-первых, потому, что нелегко найти в литературе достаточно хорошее описание магнитного векторного потенциала, и, во-вторых, потому, что нам оно необходимо для изложения теории сверхпроводимости. Может показаться загадочным, что гамильтониан частицы в магнитном поле имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \left( \mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + Q\phi, \quad (\text{I.1})$$

где  $Q$  — заряд,  $M$  — масса,  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал,  $\phi$  — электростатический (скалярный) потенциал [вывод формулы для  $\mathcal{H}$  дается ниже, см. (I.18)]. Выражение (I.1) справедливо как в классической, так и в квантовой механике. Поскольку статическое магнитное поле не изменяет кинетической энергии частицы, может показаться неожиданным, что в гамильтониане входит векторный потенциал магнитного поля. Однако, как мы увидим ниже, это легко объяснить, поскольку импульс  $\mathbf{p}$  представляет собой сумму двух членов: первый член — это знакомое нам количество движения,

$$\mathbf{p}_{\text{kin}} = M\mathbf{v}, \quad (\text{I.2})$$