Лекція 9

Фазові переходи метал - діелектрик. Перехід Мотта.

У низці перехідних сполук спостерігається наступне явище: зі збільшенням температури відбувається стрибок провідності, що може досягати багатьох порядків величини. Одне з можливих пояснень полягає в тому, що зі збільшенням температури змінюється величина постійної ґратки, переходячи певне порогове значення, за якого локалізовані електрони стають делокалізованими. Таке пояснення було запропоноване Моттом як таке, що може пояснити різке зростання провідності. Приймаючи до уваги, що варіації тиску також можуть змінювати постійну ґратки, можна прийти до висновку, що різке зростання провідності у таких сполуках при досягненні певного критичного значення тиску також можна пояснити механізмом Мотта.

Невілл Френсіс Мотт (1905 - 1996рр.)

Розглянемо, притримуючись рамок достатньо простої моделі, можливість реалізації переходу Мотта, не цікавлячись, яким саме способом зміни постійної ґратки (або, власне, густини електронногогазу) [1].

Нехай спочатку речовина знаходиться у стані ізолятора. Будемо приймати до уваги, що електрон рухається навколо свого "рідного" іона, знаходячись у його кулонівському полі, а отже, має енергію:

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{p^2}{2m}, \tag{1}$$

де e і m - заряд і маса електрона, p - його імпульс. Оцінимо далі координатну залежність кінетичного доданку в попередній формулі, виходячи із співвідношення невизначеності Гайзенберга

$$pr \sim \hbar, \quad p \sim \frac{\hbar}{r}, \tag{2}$$

звідки

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}. \tag{3}$$

Легко впевнитись, що мінімальне значення енергії досягається, коли радіус орбіти є радіусом Бора a_B:

$$\left.\frac{\partial E}{\partial r}\right|_{r=r_0} = 0, \quad \Rightarrow \quad r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_B, \tag{4}$$

що відповідає мінімальному значенню енергії

$$E = -\frac{e^2}{2a_B} < 0. \tag{5}$$

А це означає, що еектрон знаходиться у зв'язаному стані (локалізованому!) , не є носієм струму, а загальний стан речовини є діелектричним станом.

Картина має дещо інший вигляд, якщо врахувати, що в електронному газі кулонівська взаємодія може бути сильно ерановaною. Ми з подібною ситуацією вже стикалися, коли розглядали елементарні збудження в плазмі. Нагадаємо тут безпосередньо, як таке екранування може бути враховане.

Розглянемо слібкий потенціал $e\varphi$, прикладений до системи електронів, і розглянемо відгук на цей потенціал електронного газу. Нехай прикладений потенціал індукує поправку до густини електронів $\delta\rho = e\varphi\rho(\varepsilon_F)$, де $\rho(\varepsilon_F)$ - густина станів на поверхні Фермі. У правильності виразу для $\delta\rho$ легко впевнитись, якщо звернути увагу на наступні виладки:

$$\delta\rho = n(e\varphi) - n(0) = \tag{6}$$

$$= \sum_{\mathbf{p},\sigma}\left\{\frac{1}{\{\exp\beta[\varepsilon(\mathbf{p}) - e\varphi - \mu] + 1\}} - \frac{1}{\{\exp\beta[\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu] + 1\}}\right\} \approx -\sum_{\mathbf{p},\sigma} e\varphi \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{p}}},$$

де $f_{\mathbf{p}}$ - рівноважний розподіл Фермі (електрони ж є ферміонами!):

$$f_{\mathbf{p}} = \vartheta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}}), \tag{7}$$

причому на поверхні Фермі, як ми вже знаємо з теорії Фермі - рідини,

$$\mu = \varepsilon_F, \tag{8}$$

де ε_F - енергія Фермі. З урахуванням останньої формули маємо

$$\delta\rho \approx -\sum_{\mathbf{p},\sigma} e\varphi \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{p}}} = e\varphi \sum_{\mathbf{p},\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) = e\varphi\rho(E_f). \tag{9}$$

У свою чергу, потенціал φ повинен задовольняти рівняння Пуассона

$$\Delta\varphi = 4\pi e(\rho_0 + \delta\rho), \tag{10}$$

де $\delta\rho$ дається виразом (9), а ρ_0 - незбурена густина числа частинок:

$$\rho_0 = \delta(\mathbf{r}). \tag{11}$$

Якщо в рівнянні Пуассона перейти до фур'є - компонентів у відповідності з формулою

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{q}), \tag{12}$$

то далі легко пприйти до наступного виразу для фур'є - компоненти $\varphi(\mathbf{q})$

$$\varphi(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e}{q^2 + \frac{1}{r_D^2}}, \tag{13}$$

де введено до розгляду так званий радіус Дебая r_D:

$$r_D^2 = \frac{1}{4\pi e^2 \rho(\varepsilon_F)}, \tag{14}$$

що є характерисикою просторового масштабу екранування кулонівської взаємодії в електронному газі. У цьому легко впевнитись, якщо за допомогою формули (12) здобути вираз для потенціалу $\varphi(\mathbf{r})$, використовуючи (13):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \tag{15}$$

Як відомо, дебаївський радіус екранування залежить від рівноважної концентрації електронів у відповідності з виразом

$$\frac{1}{r_D^2} = \frac{6\pi e^2 n}{\varepsilon_F} \sim n^{1/3}, \tag{16}$$

звідки витікає, що при $n \to 0$ екранування також пропадає. Зауважимо, що в металах радіус екранування Дебая має порядок радіуса Бора, тобто, $r_D \sim 10^{-8} cm$.

Якщо підставимо формулу (15) до (3), здобудемо наступний вираз для енергії:

$$E = -\frac{e^2}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}. \tag{17}$$

Як видно з цього виразу, екранування послаблює енергію зв'язку, і за певних значень радіуса Дебая може відбутися делокалізація електрона, а значить і переходи Мотта із діелектричного до металічного стану. Точку переходу можна віднайти знову із задачі на мінімум енергії, див. (4). Умова рівноваги в системі може бути записана в вигляді:

$$E = \frac{a_B e^2}{2r_0^2}\frac{r_0 - r_D}{r_0 + r_D}, \tag{18}$$

де $r_0 \sim a_B$ повинен бути знайдений із розв'язання наступного трансцендентного рівняння:

$$\exp\left(-\frac{r_0}{r_D}\right) = \frac{a_B}{r_0}\frac{r_D}{r_0 + r_D}. \tag{19}$$

Як легко бачити з (18), при $r_0 > r_D$ енергія стає позитивною, тобто зв'язаного стану електрона більше не існує, і система делокалізується, тобто, переходить до металічного стану. Умову делокалізації ($r_0 > r_D$) з урахуванням визначення радіуса Бора можна записати також наступним чином:

$$n^{1/3} a_B > \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \approx \frac{1}{4}. \tag{20}$$

Таким чином, при зростанні густини електронів до величини, коли на кожний електрон припадає сфера з радіусом порядку радіуса Бора, система переходить із стану ізолятора до стану провідника, тобто, відбувається перехід Мотта.

Завдання для самостійної роботи.

1. Виходячи з формул (12), (13), здобути вираз (15), що визначає залежність потенціалу від координат.
2. Розв'язати задачу мінімізації енергії електрона з урахуванням екранування кулонівської взаємодії. Здобути вирази (18) - (20).

Допоміжна література.

1. В.Ф.Елесин, В.А. Кашурников. Физика фазовых переходов. Учебное пособие. МФТИ, 1997.