

УДК 537.311.322 : 539.893

ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК—МЕТАЛЛ В СЖАТОМ НЕОНЕ

Е. В. Зароченцев, Е. П. Троицкая

На основании проведенных ранее расчетов зонной структуры сжатого неона из первых принципов предлагается теория перехода диэлектрик—металл в этом кристалле. Этот переход трактуется как топологический переход, обусловленный перекрыванием дырочной зоны в центре зоны Бриллюэна и зоны проводимости на ее границах. Обсуждается возможность экспериментальной проверки теории.

Превращение твердых диэлектриков в металлы при больших давлениях экспериментально доказано. Даже такие предельные диэлектрики, как кристаллы инертных газов, испытывают такой переход [1-3]. Экспериментально это установлено для ксенона [1, 2] и водорода [3]. В случае аргона и неона экспериментально переход диэлектрик—металл не установлен, но имеются довольно многочисленные теоретические расчеты [4-9]. Естественно, что в настоящее время судить о наличии такого перехода можно только на основании зонных расчетов величины запрещенной щели в энергетическом спектре. Обычно считается, что кристаллы инертных газов (КИГ) сохраняют структуру ГЦК при сколь угодно больших давлениях, хотя в последнее время появились расчеты, указывающие на возможность структурных переходов [9, 10] под давлением.

Необходимо заметить, что при проведении зонных расчетов обычно делается довольно много приближений для упрощения процедуры счета. Роль этих приближений можно оценить, как правило, только при низких (или даже нулевом) давлениях, но совершенно не исследовано, как эти приближения сказываются на характере зон в экстремальных условиях. Поэтому, на наш взгляд, делать прогнозы на основании подобных расчетов, приводящих к противоречивым результатам не только в величине давления перехода, но и в объяснении микроскопической сущности, неправомерно.

В работах [11, 12] представлены расчеты зонной структуры кристаллического неона при сжатиях до $\Delta V/V_0=0.8$ (что, по нашим оценкам, соответствует давлению до 10 Мбар). Валентные зоны рассчитывались в приближении сильной связи, хотя и нетрадиционным образом [13], и считалось, что при оценке давления перехода изменением их ширины при изменении объема кристалла можно пренебречь. Зоны проводимости рассчитывались методом ОПВ, модифицированным на случай больших изменений объема. Это достигалось учетом перекрывания электронных оболочек атомов друг с другом при вычислении нелокального электронного потенциала. Все расчеты выполнены без единого подгоночного параметра с полным учетом нелокальности потенциалов Филиппса—Клейнмана и обменного. Единственное приближение, используемое в расчетах, заключается в возможности представить функции Ванье валентных зон в виде ортогонализированных к соседям атомных орбиталей.

Валентные (дырочные) зоны также рассчитаны без единого подгоночного параметра. Для исследования валентных зон (речь будет в основном идти о зонах, происходящих от 2р-состояний неона) при различных сжа-

тиях использовался метод, предложенный в [13], основанный на приближении сильной связи с использованием волновых функций изолированного атома, рассчитанных Клименти и Роэtti.

Детальные расчеты и характеристики зонной структуры неона в ГЦК фазе описаны в [12]. Здесь мы (рис. 1) приводим иллюстрирующие дальнейшее изложение зоны, расположенные непосредственно вблизи диэлектрической щели, ширина которой при нормальном давлении была $E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{15}) = 22.97$ эВ, а при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$ $\mathcal{E}_G = E(L_1) - E(\Gamma_{15}) = 12.79$ эВ. Таким образом, под давлением запрещенная щель становится непрямой, поскольку щель $E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{15}) = 23.16$ эВ при $\Delta V/V_0 = 0.7$ и растет с ростом давления. Расчеты показывают, что разность $\mathcal{E}_{G1} = E(X'_4) - E(\Gamma_{15})$ также стремится к нулю с увеличением сжатия и равна 15.51 эВ при $\Delta V/V_0 = 0.7$. Скорости $d\mathcal{E}_G/d(\Delta V/V_0)$ изменения щелей при $\Delta V/V_0 = 0.7$ очень велики и составляют около 2 эВ в точках L и X при обращении щелей \mathcal{E}_{G1} и \mathcal{E}_{G2} в нуль.

Эффективные массы в зоне проводимости изотропны с хорошей точностью, тогда как в валентной зоне они анизотропны и сильно различаются для различных p -зон. В точках L и X зоны проводимости эффективные массы уменьшаются с ростом давления, но остаются ~ 1 (в единицах массы свободного электрона), тогда как эффективные массы дырочных зон различаются у разных ветвей довольно значительно (в 4—5 раз), но также уменьшаются с увеличением сжатия.

В результате проведенного расчета установлено [12], что при сжатиях $\Delta V/V_0 = 0.77 \pm 0.02$ (что соответствует давлению $p_H = 5 \pm 2$ Мбар) резкое опускание зоны проводимости вместе с подъемом валентной зоны приводит к обращению непрямых щелей в нуль, сначала $\mathcal{E}_G = E(L_1) - E(\Gamma_{15})$, а затем $\mathcal{E}_{G1} = E(X'_4) - E(\Gamma_{15})$. В настоящей работе мы дадим теорию перехода неона в металлическое состояние, который оказывается топологическим переходом, похожим на переход $2^{1/2}$ рода Лифшица [14].

Закон дисперсии избыточного электрона $\mathcal{E}_c(\mathbf{k})$ в области волновых векторов, примыкающих к точке L , можно представить в виде

$$\mathcal{E}_c(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_{c0} + \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{LB})^2}{2m_c}, \quad (1)$$

где \mathbf{k}_{LB} — волновой вектор точки L (или X), равный половине соответствующего вектора обратной решетки; m_c — изотропная эффективная масса электрона зоны проводимости в той же точке. Закон дисперсии дырки $\mathcal{E}_{v\alpha}(\mathbf{k})$ представим аналогичным образом

$$\mathcal{E}_{v\alpha}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_{v0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{v\alpha}}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Все величины в (1) и (2) зависят от давления.

В (2) учтено, что в соответствии с расчетами (рис. 1) три дырочные зоны ($\alpha = 1, 2, 3$) вырождены в точке Γ , но имеют разные эффективные массы $m_{v\alpha}$. Если $m_c \sim 1$, то величины $m_{v\alpha}$ колеблются от единицы до десятков.

С ростом сжатия ширина Δ_h валентной зоны растет, сама она поднимается. Центр зоны проводимости (Γ) также поднимается при сжатии, а опускаются, как уже говорилось, значения \mathcal{E}_{c0} в точках L и X . Будем считать, как это следует из расчетов, что обращение щели в нуль наступит в L , т. е. энергетическая щель

$$\mathcal{E}_G = E(L_1) - E(\Gamma_{15}), \quad (3)$$

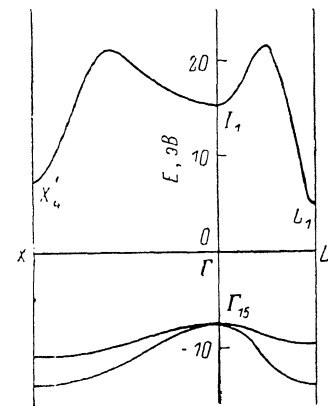


Рис. 1. Зонная структура сжатого до $\Delta V/V_0 = 0.7$ неона.

прежде чем $\mathcal{E}_{c1} = E(X_4) - E(\Gamma_{15})$, обратится в нуль, а при дальнейшем сжатии станет отрицательной. При $\mathcal{E}_c = 0$ неон переходит в металлическое состояние. Схематически ситуация изображена на рис. 2.

Для теоретического анализа перехода используем прежде всего условие постоянства числа частиц при переходе, что эквивалентно (по принципу Паули) равенству числа состояний, освободившихся в валентной зоне, числу состояний, заполняющихся в зоне проводимости (которая уже опустилась под давлением ниже вершины валентной, т. е. $\mathcal{E}_{c0} < \mathcal{E}_{v0}$, поэтому $\mathcal{E}_c < 0$)

$$\delta N_v = \delta N_c. \quad (4)$$

Из законов дисперсии (1), (2) видно, что из-за изотропии масс в зоне проводимости

$$\delta N_c = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} a_c^3. \quad (5)$$

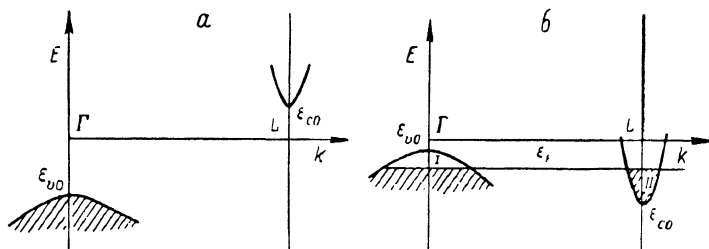


Рис. 2. Схематическое изображение зоны проводимости и валентной зоны неона до (а) и после (б) топологического перехода.

В валентных зонах масса дырок различна, поэтому

$$\delta N_v = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} \sum_{\alpha=1}^3 a_{v\alpha}^3. \quad (6)$$

Радиусы сфер, ограничивающих занятые после перехода состояния в зоне проводимости a_c и освободившиеся валентные $a_{v\alpha}$, должны находиться из условия существования в металлической фазе единого уровня Ферми \mathcal{E}_F . Приравнивая энергии дырок (2) и электронов (1) энергии \mathcal{E}_F , имеем

$$\frac{k^2}{m_{v\alpha}} = \frac{2}{\hbar^2} (\mathcal{E}_{v0} - \mathcal{E}_F), \quad (7)$$

$$\frac{k^2}{m_c} = \frac{2}{\hbar^2} (\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{c0}). \quad (8)$$

Приводя уравнения сфер (7) и (8) к каноническому виду, найдем их радиусы (рис. 2)

$$a_{v\alpha}^2 = \frac{2m_{v\alpha}}{\hbar^2} (\mathcal{E}_{v0} - \mathcal{E}_F), \quad a_c^2 = \frac{2m_c}{\hbar^2} (\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{c0}). \quad (9)$$

Подставляя (5)—(8) в (4), найдем энергию Ферми

$$\mathcal{E}_F = \frac{\mathcal{E}_{v0} + \gamma n^{2/3} \mathcal{E}_{c0}}{1 + \gamma n^{2/3}}, \quad (10)$$

$$\gamma = m_c \left[\sum_{\alpha} m_{v\alpha}^{3/2} \right]^{-2/3}, \quad (11)$$

n — число полостей зоны проводимости или число граней с точкой L . Изменение энергии кристалла при топологическом переходе диэлектрик—

металл по сравнению с его энергией в случае диэлектрика, когда полностью заполнена валентная зона и пуста зона проводимости, есть

$$\delta E = -\frac{2V}{(2\pi)^3} \left[\sum_{\alpha} \int_{\text{I}} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) d^3k - \int_{\text{II}} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) d^3k \right]. \quad (12)$$

Здесь область I — шар радиуса a_{α} , а II — шар радиуса a_c . После интегрирования получим

$$\delta E = \frac{2^{3/2} V}{5\pi^2 \hbar^3} \frac{m_c^{3/2} |\varepsilon_G|^{5/2}}{[1 + \gamma n^{2/3}]^{5/2}} [1 - \gamma n^{2/3}] \vartheta(-\varepsilon_G). \quad (13)$$

Как видно из (13), кристаллу выгодно иметь структуру с возможно большим числом граней зоны Бриллюэна, поскольку $\delta E < 0$. Этому также способствует увеличение значения $\gamma \sim m_c/m_v$. Оценим параметры неона. Величину γ можно оценить, учитывая, что $m \sim \Delta^{-1}$, где Δ — ширина зоны. По расчетам, в точке топологического перехода $\Delta_c \approx 20$ эВ, а $\Delta_v \approx 6$ эВ, так что $\gamma \sim \Delta_v/\Delta_c \sim 1/3$ в неоне. У него же $n=8$ (если переход происходит в точке L) и $n=14$ (если переход происходит в L и X). Поэтому $\gamma n^{2/3} \sim 10$ и, следовательно, δE из (13) отрицательна. Используя δE (13), легко найти добавки к давлению и коэффициенту всестороннего сжатия

$$\delta p = C \left| 1 - \frac{v}{v_M} \right|^{3/2}, \quad \delta B = -\frac{3}{2} C \left| 1 - \frac{v}{v_M} \right|^{5/2}, \quad (14)$$

v — объем элементарной ячейки. Коэффициент C находится из (13)

$$C = \frac{\pi}{2} \left[\frac{1}{\varepsilon_a} \frac{\partial |\varepsilon_G|}{\partial \ln v} \right]_M^{5/2} \frac{(\gamma n^{2/3} - 1)}{[1 + \gamma n^{2/3}]^{5/2}} \frac{\varepsilon_a}{a_M^3}, \quad (15)$$

где $\varepsilon_a = \hbar^2/2m_c (\pi/a_M)^2$; a — постоянная решетки; индекс « M » означает, что величины взяты в точке перехода.

Таким образом, расчеты зонной структуры, проведенные нами и другими авторами, установили сам факт перехода неона в металлическое состояние. Если переход происходит с обращением в нуль непрямой щели, то, как показано выше, он оказывается переходом $2^{1/2}$ рода, и в настоящей работе построена теория такого перехода, которая носит довольно общий характер и не зависит от структуры кристалла при переходе. Видно, что порядок величин δp и δB определяется величиной

$$10 \left(\frac{|\varepsilon_G|}{\varepsilon_a} \right)^{5/2} \frac{\varepsilon_a}{a_M}.$$

Если принять во внимание, что $\varepsilon_a = 10$ эВ, $a_M \sim 2.5$ ат. ед. по нашим оценкам [12], а $|\varepsilon_G|$ положить ~ 1 эВ, то

$$\delta p \sim |\delta B| \sim 0.4 \text{ Мбар}. \quad (16)$$

Это вполне заметная величина, которую можно наблюдать экспериментально.

Имеется еще одна группа экспериментальных величин, в которых может проявиться топологический переход — кинетические коэффициенты. В частности, для рассматриваемого кристалла электропроводность σ представляет собой интеграл от векторной длины свободного пробега l по изоэнергетической поверхности, играющей роль поверхности Ферми, с определенным весовым множителем [15, 16]. Длина свободного пробега l определяется электронной плотностью состояний и имеет при топологическом переходе ту же особенность [14], иными словами

$$l = l_1 + |\varepsilon_G|^{1/2} l_2, \quad (17)$$

где l_1 и l_2 могут иметь только более слабые особенности. Электросопротивление имеет ту же особенность, что и l , т. е.

$$\sigma \sim |\varepsilon_G|^{1/2} \delta(-\varepsilon_G). \quad (18)$$

В области $\varepsilon_G > 0$ в силу полупроводникового характера проводимости σ экспоненциально мало.

Более резкую особенность имеет электронная часть термоэлектрического коэффициента α_e , пропорциональная производной σ по энергии. Как следует из (18),

$$\alpha_e \sim |\varepsilon_G|^{-1/2} \delta(-\varepsilon_G). \quad (19)$$

Таким образом, измерение электропроводности и термоэдс в рассматриваемом случае перехода диэлектрик—металл чрезвычайно чувствительно для определения точки и характера перехода.

Авторы выражают благодарность С. М. Орлу за прочтение рукописи и ценные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Nelson D. A., Ruoff A. L. Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 42, N 6, p. 383—386.
- [2] Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А., Виноградов Б. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 7, с. 400—402.
- [3] Hawke P. S., Burgess T. J., Duerre D. E. et al. Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 41, N 14, p. 993—997.
- [4] March N. H. In: Advanced in high pressure research, ed. R. S. Brandley. Acad. Press, N. Y., 1963, vol. 3, p. 241—253.
- [5] Ross M., McMahan A. K. Phys. Rev. B, 1980, vol. 21, N 4, p. 1658—1664.
- [6] Hama J. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 105A, N 6, p. 303—306.
- [7] Joung D. A., McMahan A. K., Ross M. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 5, p. 5119—5126.
- [8] Boettger J. C. Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, N 8, p. 6788—6791.
- [9] McMahan A. K. Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, N 8, p. 5345—5349.
- [10] Ray A. K., Triekey S. B., Kunz A. B. Sol. St. Commun., 1982, vol. 41, N 4, p. 351—354.
- [11] Troitskaya E. P. Sol. St. Commun., 1981, vol. 52, N 3, p. 321—323.
- [12] Зароченцев Е. В., Троицкая Е. П. ФТТ, 1985, т. 27, № 8, с. 2474—2478.
- [13] Срибная В. К., Толпыго К. Б. ФНТ, 1980, т. 6, № 3, с. 366—370.
- [14] Лифшиц Е. М. ЖЭТФ, 1960, т. 38, № 6, с. 1569—1583.
- [15] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [16] Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 488 с.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
1 марта 1988 г.