

Природа запрещенной щели и переход изолятор–металл под давлением

© Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: zero@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2001 г.)

Исследовано поведение ширины запрещенной щели и энергетических зон сжатого кристалла изолятора. Энергия зоны проводимости в центрах граней зоны Бриллюэна при увеличении сжатия сначала растет, а затем резко падает, что приводит к схлопыванию запрещенной щели и переходу изолятор–металл (ИМ). Предлагается модель механизма перехода, трактуемого как переход $21/2$ рода. На основании неэмпирических расчетов валентных зон и зон проводимости под давлением сделаны предсказания сжатия и давления ИМ перехода в неоне. Предложена упрощенная модель, пригодная для расчета металлизации более сложных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант № QSU 082067).

В последние 15–20 лет был достигнут существенный прогресс в изучении свойств кристаллов, подвергнутых сверхвысокому давлению. Это обусловлено тем, что экспериментальные исследования вещества при высоких давлениях стали выполняться на установках, содержащих ячейки с алмазными наковальнями (DAC) [1]. Таким способом могут быть достигнуты давления в несколько мегабар с сохранением точности измерений.

Для ряда веществ удалось установить последовательность структурных переходов, характер магнитных превращений, а также обнаружить электронные переходы типа изолятор–металл (металлизация). Объектом исследований является широкий круг веществ, в том числе ионные кристаллы, оксиды, силикатные стекла, металлы, а в последнее время и кристаллические структуры, образованные инертными атомами. Исследование металлизации в сжатых кристаллах инертных газов (КИГ) вызывает особый интерес, поскольку они являются передающими давление средами в экспериментальных установках и остаются прозрачными в оптическом диапазоне при мегабарных давлениях. На примере цезия было впервые детально прослежено изменение характера химической связи в области давлений $p < 0.1$ Mbar [2].

Прогресс в технологии DAC повлек за собой и существенную коррекцию в величинах металлизации. Например, для Xe металлизация изменялась от 0.33 [3] до 1.32 [4] и 1.5 Mbar [5]. Расчеты зонной структуры, которые велись одновременно, предсказывали давление металлизации Xe в широком интервале от 0.82 до 2.0 Mbar [4]. Авторы, как правило, сами указывали на источники этого расхождения (muffin-tip приближение в APW потенциале, локальный обмен, базис и др.). Подобные расчеты для Ne предсказывают металлизацию от 10 до 1300–1500 Mbar [6–8]. Различие величин в два порядка нельзя отнести на счет приближений, скорее это свидетельствует о неприменимости используемых подходов. Эти подходы имеют в своей основе статистическое приближение (подобное приближению Томаса–

Ферми) для обменно-корреляционного потенциала, хорошо обоснованное только для кристаллов с большим количеством электронов в атоме. В последние годы вещества, содержащие элементы с малым атомным номером Z , выделяют в особый класс — low- Z -материалы. К ним относятся твердый неон, водород, гелий, их твердые растворы и др. [1]. low- Z -материалы привлекают внимание при исследованиях в области высоких давлений, поскольку они сильно сжимаемы, что обеспечивает большое изменение межатомного расстояния, и имеют простую электронную структуру.

Как происходит переход, в каких точках энергетический интервал запрещенных состояний обращается в нуль, при каких сжатиях и давлениях — эти вопросы в принципе и нужно решить в процессе теоретического исследования. Здесь необходимы достаточно точные зонные расчеты, адекватные в условиях больших статистических сжатий.

Поэтому для исследования зонной структуры и уравнения состояния [9] (и в конечном счете металлизации) необходимо выбирать расчетные методы, отвечающие следующим требованиям: 1) не содержащие подгоночных параметров; 2) не содержащие приближений для кристаллического потенциала, которые трудно проконтролировать при изменении давления; 3) использующие функциональный базис, пригодный при любых сжатиях вплоть до сжатия металлизации; 4) не подразумевающие условия малости интегралов перекрытия базисных локализованных орбиталей.

В качестве такого базового метода целесообразно выбрать метод Хартри–Фока. Он четко сформулирован, достаточно точен и не слишком сложен для реализации на современных компьютерах.

Зонные расчеты обычно выполняются при $T \neq 0$ и в пренебрежении электрон-фононным взаимодействием. Учет ангармонических эффектов ($T \neq 0$) и электрон-фононного взаимодействия, вообще говоря, выходит за рамки адиабатического приближения и описывает эф-

факты неадиабатичности взаимодействия квазичастиц. В дальнейшем в этой статье авторы не будут рассматривать влияния многочастичных эффектов на зонную структуру.

В данной работе пойдет речь о результатах расчета зонной структуры неона под давлением. Теория расчета зон проводимости изложена в [10–12], а валентных зон — в [13]. Здесь мы исследуем применимость при высоких давлениях таких методов, как модифицированные ранее авторами методы Хартри–Фока [12] и модифицированный в [14] метод дырочных зон. В рамках одноэлектронной теории металлизация может быть трактована как электронно-топологический переход (см. [15]).

Цель настоящей работы — получение ответов на три основных вопроса. 1) Какую роль в зонах играют слагаемые высших порядков (выше первого) по интегралу перекрытия? 2) Насколько важен точный расчет энергий заполненных зон в формировании кристаллического потенциала? 3) Как объяснить микроскопический механизм перехода изолятор–металл с точки зрения зонной картины?

Нами рассчитывалось поведение зон и запрещенной щели в различных моделях, в том числе упрощенных по сравнению с полным кластерным подходом [10,16]. Поиск упрощенных моделей обусловлен громоздкостью точных кластерных расчетов. Статья построена по следующему плану. В разделе 1 изложены результаты расчетов зонной структуры твердого неона. В разделе 2 обсуждается поведение зонных щелей с ростом сжатия. В разделе 3 предлагается механизм, приводящий к металлизации. В заключительном разделе обсуждаются результаты работы.

1. Зонная структура

В методе Хартри–Фока используется точный (одночастичный) гамильтониан кристалла. Это особенно важно при расчетах зон под давлением, поскольку та или иная модель для кристаллического потенциала, справедливая при нормальном давлении, может стать неприменимой при больших давлениях. Единственное приближение, сделанное в методе Хартри–Фока, состоит в выборе пробной функции в виде одного (или нескольких) детерминанта, построенного из одноэлектронных функций. Для кристалла, состоящего из атомов с заполненными оболочками, можно, не теряя общности, ограничиться однодетерминантным приближением [17]. Дырочные зоны определяются по аналогии с методом Хартри–Фока, как разность энергий $2L-1$ и $2L$ электронных систем.

Теория зонной структуры, которой пользовались авторы, подробно изложена в [10–13]. Приведем лишь уравнения и выражения для потенциалов дырочных зон и зон проводимости. Нелинейная система уравнений

Хартри–Фока имеет вид

$$\sum_{s'}^M [\delta_{ss'}(\varepsilon_s - E_{kv}) + V_{ss'}(\mathbf{k}; \{c\})] c_{s'v} = 0, \quad (1)$$

где ε_s — энергия электрона изолированного атома, E_{kv} — искомая зонная энергия, $c_{sv}(\mathbf{k})$ — искомые вариационные параметры,

$$V_{ss'}(\mathbf{k}; \{c\}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{n}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{n})] V_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}}, \quad (2)$$

кристаллический одночастичный потенциал, в котором

$$V_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}} = S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}} \varepsilon_s + [V_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}}]_{\text{LCAO}} + [\Delta V^{(1)}[\mathcal{R}]]_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}} + [\Delta V^{(2)}[\mathcal{R}; \{c\}]]_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}}. \quad (3)$$

Здесь $S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}}$ — интеграл перекрытия орбиталей s и s' атомов \mathbf{l} и \mathbf{n} ; второе слагаемое — потенциал метода LCAO с учетом обмена между электронами разных атомов. Поправки $\Delta V^{(1)}$ и $\Delta V^{(2)}$ зависят от перекрытия орбиталей через матрицу

$$\mathcal{R} = I - (I + S)^{-1/2}, \quad (4)$$

где I — единичная матрица, S — матрица интегралов перекрытия с элементами $S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{n}}$. Кристаллический потенциал метода дырочных зон с кластерным разложением (СЕНВ)¹ содержит те же слагаемые, что и потенциал метода Хартри–Фока (3), кроме последнего слагаемого $\Delta V^{(2)}$.

Для расчета зон проводимости (или энергии избыточного электрона) используется уравнение

$$\sum_{\mathbf{g}'} [E_{k\mathbf{c}} \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} - H_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}] a_{\mathbf{g}'}(\mathbf{k}) = 0, \quad (5)$$

где \mathbf{g}' — вектор обратной решетки, $a_{\mathbf{g}'}(\mathbf{k})$ — искомый параметр. Кристаллический потенциал метода OPW имеет вид

$$H_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_C(|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|) + V_{\text{ex}}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}') + V_{\text{PK}}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}'). \quad (6)$$

$$V_C(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2 \Omega_0 (\rho(\mathbf{q}) - Z)}, \quad (7)$$

где V_C — форм-фактор потенциала кулоновского взаимодействия избыточного электрона с остальными электронами кристалла, m^* — масса зонного электрона, Ω_0 — объем электронной ячейки, ρ — Фурье-компонента

¹ Методы расчета зон проводимости (OPW) и дырочных зон с использованием кластерного разложения [17] (cluster expansion) обозначены как СЕОРВ [10] и СЕНВ [13].

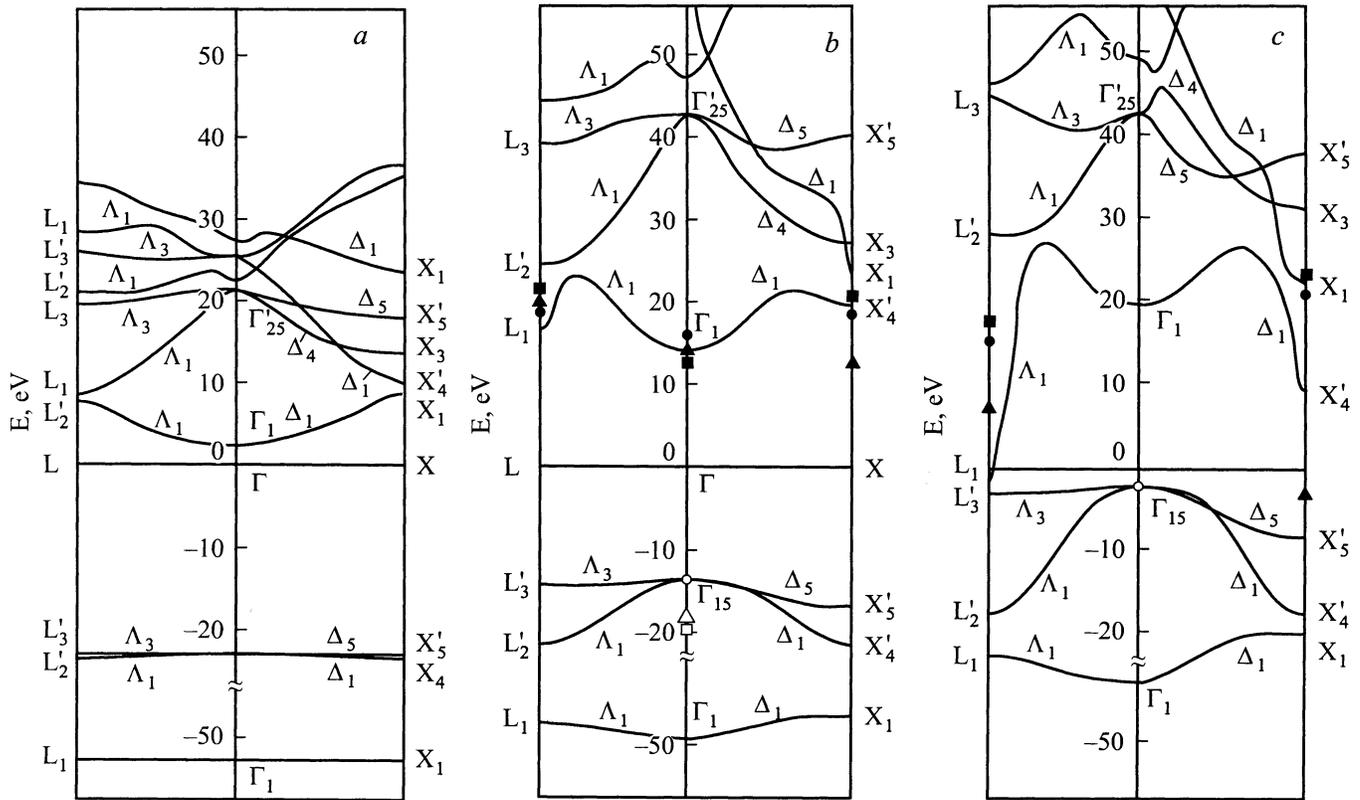


Рис. 1. Зонная структура неона при сжатиях $\Delta V/V_0 = 0$ (a), 0.7 (b) и 0.77 (c). Сплошные линии — энергии, рассчитанные в модели 3. Темные символы — энергия зон проводимости в моделях: квадрат — 1a, треугольник — 2a, кружок — 3a. Светлые символы — энергия валентных зон в моделях: квадрат — 1, треугольник — 2, кружок — 3.

распределения электронной плотности в кристалле,

$$V_{ex}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = -\frac{e^2}{2\pi^2} \sum_s \int k^{-2} dk \left\{ I_s^*(\mathbf{q}-\mathbf{k}) I_s(\mathbf{q}'-\mathbf{k}) - \left[I_s^*(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \sum_{s'} I_{s'}(\mathbf{q}'-\mathbf{k}) \mathcal{R}_{s's}^*(\mathbf{q}'-\mathbf{k}) + \text{h.c.} \right] + \sum_{s's''} I_{s'}^*(\mathbf{q}-\mathbf{k}) I_{s''}(\mathbf{q}'-\mathbf{k}) \mathcal{R}_{s's}(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \mathcal{R}_{s''s}^*(\mathbf{q}'-\mathbf{k}) \right\}, \quad (8)$$

V_{ex} — форм-фактор потенциала обменного взаимодействия, V_{PK} — форм-фактор потенциала Филлипса–Клейнмана, равный

$$V_{PK}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{ss'} \sum_v c_{sv} (E_{kv} - E_{kv}) c_{s'v}^* \left\{ I_s^*(\mathbf{q}) I_{s'}(\mathbf{q}') - \left[I_s^*(\mathbf{q}) \sum_t I_t(\mathbf{q}') \mathcal{R}_{ts'}(\mathbf{q}') + \text{h.c.} \right] + \sum_{t't'} I_t^*(\mathbf{q}) I_{t'}(\mathbf{q}') \mathcal{R}_{ts}(\mathbf{q}) \mathcal{R}_{t's'}^*(\mathbf{q}') \right\}, \quad (9)$$

$I_s(\mathbf{q})$ и $\mathcal{R}_{ts}(\mathbf{q})$ — Фурье-образы атомных орбиталей $\phi_{ls} = |ls\rangle$ и элементов матрицы \mathcal{R} соответственно,

$$I_s(\mathbf{q}) = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}) d\mathbf{r},$$

$$\mathcal{R}_{ts}(\mathbf{q}) = \sum_{l \neq 0} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{l}) \mathcal{R}_{ls}^{l0} + \mathcal{R}_{ls}^{00}, \quad \mathcal{R}_{ts}(\mathbf{q}) = \mathcal{R}_{sl}^*(\mathbf{q}).$$

В потенциал Филлипса–Клейнмана метода СЕОРВ (9) входят коэффициенты волновых функций $c_{sv}(\mathbf{k})$ и энергии E_{kv} заполненных зон кристалла. В стандартном методе OPW $c_{sv} = \delta_{sv}$, $E_{kv} = \varepsilon_s$ (ε_s — энергия изолированного атома) и $\mathcal{R} = 0$ ($S = 0$), т.е. оставлено только первое слагаемое. Решая секулярные уравнения систем с одноэлектронным потенциалом в приближении двухчастичных, трехчастичных и т.д. кластеров [17], можно получить зонную энергию электрона (СЕОРВ [10]) и дырки (СЕНВ [13]) в каждом методе с требуемой точностью.

На рис. 1 приведена зонная структура как заполненных зон (энергия отрицательная), так и зоны проводимости (энергия положительная) неона в симметричных направлениях зоны Бриллюэна при различных сжатиях — от нуля до сжатия, близкого к металлизации.

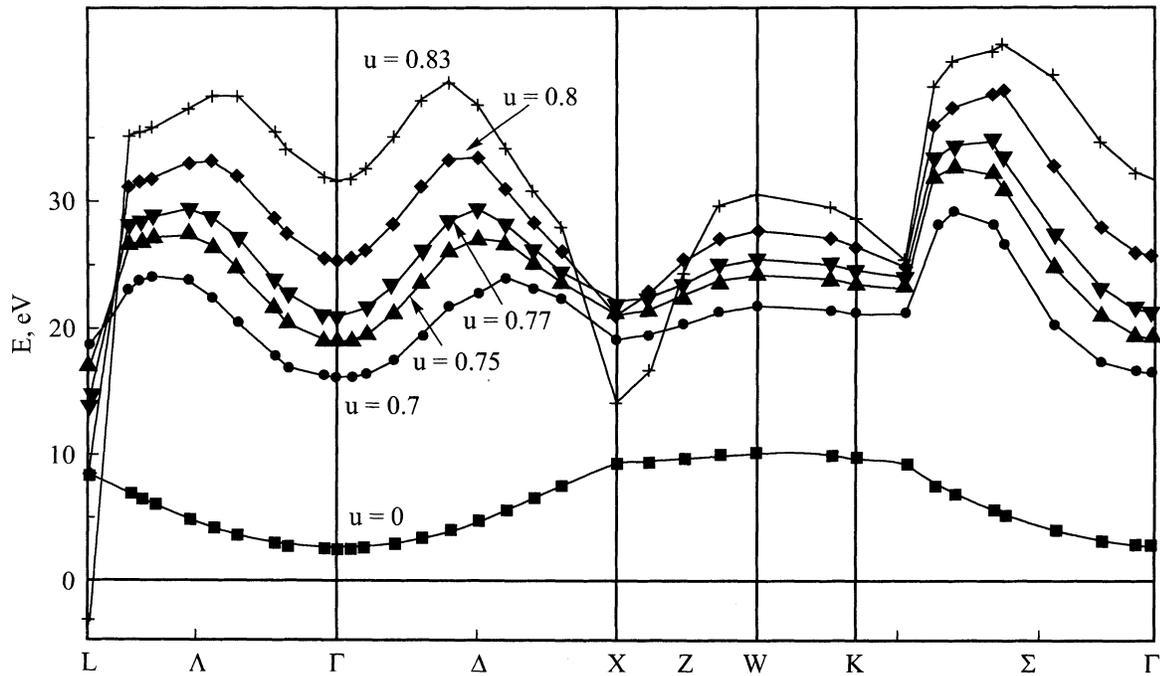


Рис. 2. Теоретически рассчитанные дисперсионные кривые неона при различных степенях сжатия $u = \Delta V/V_0$.

Исследование было проведено в нескольких моделях, использующих различные наборы управляющих параметров — интегралов перекрытия S : 1) стандартными методами LCAO (заполненные зоны) и OPW (зоны проводимости) без ортогонализации атомных функций ($S = 0$) (модель 1); 2) методами СЕНВ [13] и СЕОРВ с ортогонализацией атомных функций в первом порядке по S (модель 2); 3) методами СЕНВ и СЕОРВ с ортогонализацией атомных функций в приближении двухчастичных кластеров (two particle clusters — TPC [10]), что означает выборочное суммирование всего ряда по S (модель 3).

Во всех трех моделях в потенциал Филлипса–Клейнмана подставлялись волновые функции и энергии, рассчитанные в соответствующей модификации метода СЕНВ (модели 1–3), либо атомные (модели 1а–3а).

Для несжатого кристалла зонная структура типична для изолятора (рис. 1, а). Две нижшие из заполненных зон (невырожденные) образованы в основном $1s$ - и $2s$ -электронами и имеют при $\mathbf{k} = 0$ симметрию s -состояний изолированного атома (на рис. 1 дана $2s$ -зона). При сжатии $u = \Delta V/V_0 \leq 0.9$ $1s$ -зона практически не отличается по энергии от $1s$ -уровня атома неона (-891.18 eV). Верхняя заполненная зона происходит в основном от $2p$ -уровней.

От заполненных зон отделены запрещенной щелью (при $\mathbf{k} = 0$ в точке Γ эта щель называется фундаментальной) зоны проводимости: $3s$ -подобная нижняя (имеет одну ветвь), затем $3p$ -подобная (две ветви — дважды вырожденная и невырожденная). При малых сжатиях нижняя зона проводимости имеет почти параболическую

форму с $m^* = 0.82m_e$ (m_e — масса электрона). Зоны проводимости обладают сильной дисперсией даже в несжатом кристалле и существенно перекрываются между собой по шкале энергий.

Экспериментальное значение фундаментальной щели $E_g(\Gamma)$ в неоне при атмосферном давлении равно 21.4 eV [18], а рассчитанное в третьей модели равно 25.32 eV. Различие связано с использованием одноэлектронного приближения, завышающего зонную щель. В [19] была оценена энергия поляризации кристалла дыркой при расчете зонной структуры несжатого неона, $E = 0.75$ eV, с учетом поляризации $E_g(\Gamma) = 24.57$ eV.

На рис. 1, б, с символами обозначены результаты расчетов зон проводимости в симметричных точках зоны Бриллюэна в трех моделях (1а–3а), использующих в потенциале Филлипса–Клейнмана энергии электронов изолированного атома. Наибольший разброс энергий, полученных в разных моделях, наблюдается в точке X. При всех сжатиях можно заметить следующую закономерность: ортогонализация в первом порядке по S понижает $E(X'_4)$ по сравнению со стандартным методом OPW — на 25% при $u = 0.7$ и на 130% при $u = 0.77$. Однако учет кластерного разложения снова повышает $E(X'_4)$.

Исследуем влияние энергий заполненных зон на формирование зон проводимости в методе OPW. Подстановка энергий заполненных зон в потенциал Филлипса–Клейнмана (в модели 3) понижает $E(X'_4)$ более чем на 50% при $u = 0.77$ (по сравнению с результатом модели 3а). В отличие от модели 3 в моделях 1 и 2 использование блоховских функций и энергий заполнен-

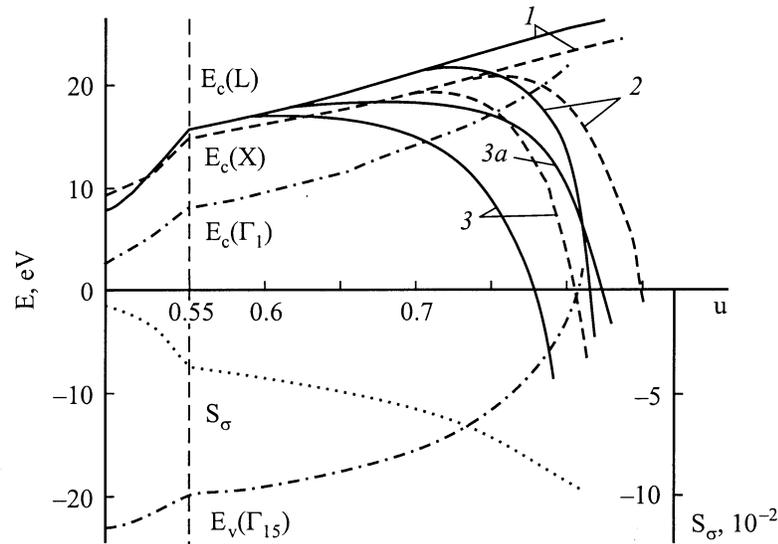


Рис. 3. Энергия нижних зон проводимости и верхней заполненной зоны неона в зависимости от сжатия. Сплошной линией обозначены энергии $E_c(L)$ в моделях 1–3, 3a; штриховой — $E_c(X)$ в моделях 1–3; штрих-пунктирной — $E_v(\Gamma_{15})$ (метод СЕНВ) и $E_c(\Gamma_1)$ (результаты всех моделей совпадают с графической точностью), пунктирной — наибольший интеграл перекрытия S_σ (см. правую шкалу).

ных зон в потенциале Филлипса–Клейнмана приводит к увеличению энергий зон проводимости (по сравнению с результатами моделей 1a и 2a).

Как видно из рис. 1, различие расчетных моделей проявляется при больших сжатиях — в окрестности точки металлизации кристалла. Это дает возможность исследовать роль приближения точечного остова и кластерного разложения на формирование зонной структуры, а также влияние энергий заполненных зон на поведение зон проводимости под давлением. Расчет показал, что из перечисленных эффектов вклад кластерного разложения — наибольший.

На рис. 2 представлены результаты расчетов нижних зон проводимости неона во всех симметричных точках и направлениях зоны Бриллюэна. Эти зоны рассчитаны с применением кластерного разложения (с учетом всех порядков по S) в модели 3a. Из рисунка видно, что схлопывание запрещенной щели может произойти только в точках L и X (центрах граней ЗБ), где энергия понижается с ростом сжатия. В остальных точках (Γ, K, W, U) энергия (с следовательно, и щель) растет с ростом сжатия. Эти результаты подтверждают прежние оценки [19].

2. Поведение зонных щелей вблизи металлизации

Поскольку переход изолятор–металл (ИМ) трактуется как схлопывание запрещенной щели, рассмотрим подробно поведение актуальных зон и изменение щели между зонами валентных и пустых состояний.

На рис. 3 приведены энергии верхних валентных зон $E_v(\Gamma)$ в точке Γ и нижней зоны проводимости E_c в точках Γ, X, L (последние в различных моделях, см. раздел 2). Если энергии $E_v(\Gamma)$ и $E_c(\Gamma)$ растут с ростом сжатия $u = \Delta V/V_0$, то энергии $E_c(X)$ и $E_c(L)$ резко падают, начиная с $u \sim 0.6$ в моделях 2, 3 (но не в модели 1). Видно, что в модели 1 вообще нет перехода ИМ, в модели 3 — сжатие перехода ИМ u_m минимально, и она, по-видимому, наиболее адекватно описывает сжатие перехода (u_m — сжатие, при котором происходит металлизация). Этот же вывод еще более нагляден на рис. 4. Опять наименьшему u_m отвечает модель 3. Сжатие перехода ИМ в модели 3 $u_m = 0.78 \pm 0.01$, что очень близко к оценке [19] $u_m = 0.77 \pm 0.02$ (обозначено символом u_1 на рис. 4). Другие расчеты сжатия перехода (u_2 [6] и u_3 [8]) дают большие значения сжатий перехода ИМ. Вычисленное нами в различных моделях сжатия металлизации неона u_m укладывается в интервал 0.80 ± 0.03 . Это исключает элемент случайности в определении точки металлизации и подтверждает надежность и достоверность расчетов.

Таким образом, сжатие металлизации в зонной теории вычисляется довольно точно, разброс сжатий составляет 1–3%. Однако в силу быстрого (почти экспоненциального) роста давления с ростом сжатия определение p затруднено. С этим связана проблема расчета уравнения состояния кристалла, пригодного при высоких давлениях [9].

Характерной чертой является резкое уменьшение энергии нижних зон проводимости с ростом сжатия (рис. 3 и 4). Причиной, вызывающей это уменьшение энергии избыточного электрона, является расталкивание нижних ветвей зоны проводимости (ветвей Λ_1 и Δ_1 ,

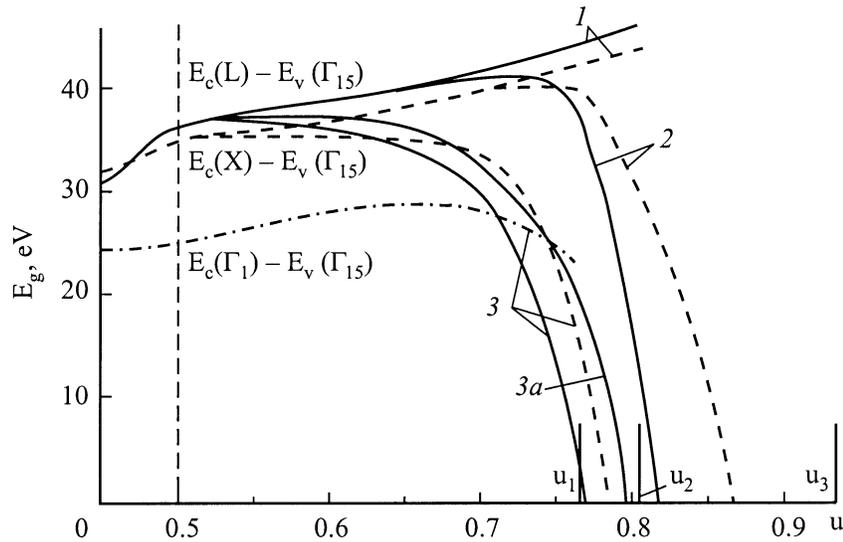


Рис. 4. Зонные щели неона между точками L , X , Γ зоны Бриллюэна в зависимости от сжатия. Сплошные линии — не прямые щели $E_c(L) - E_v(\Gamma_{15})$ в моделях 1–3, 3а; штриховые — $E_c(X) - E_v(\Gamma_{15})$ в моделях 1–3; штрих-пунктирная — прямая щель $E_c(\Gamma_1) - E_v(\Gamma_{15})$ в модели 3. Вертикальные линии — рассчитанные сжатия металлизации: u_1 — [19], u_2 — [6], u_3 — [8].

см. рис. 1, b, c). В результате энергия этих ветвей в точках L и X резко понижается, тогда как в остальных точках зоны Бриллюэна (Γ , W , K , U) энергия по-прежнему растет с ростом сжатия. Схлопыванию не прямой щели $E(L, X) - E(\Gamma)$ способствует также быстрый подъем верхней валентной зоны в точку Γ (рис. 3). Сам эффект опускания зон проводимости в точках L и X не зависит от модели расчета зон. Но величина сжатия перехода чувствительна к выбору модели. Так, в модели, учитывающей только $S_\sigma \neq 0$ в первом порядке, переход происходит в точке X (а не L), а при $S \equiv 0$ металлизация вообще отсутствует (рис. 3 и 4).

3. Механизм перехода изолятор–металл в неоне

Структура форм-фактора потенциала в секулярном уравнении в первом порядке по интегралу перекрытия S и в точной кластерной теории (сравнить потенциалы в [10] и [19]) позволяет утверждать, что в точной теории роль членов, содержащих матрицу перекрытия \mathcal{R} , будет возрастать с приближением волнового вектора \mathbf{k} к границе зоны. Большие различия между результатами расчетов вблизи границы ЗБ с $S \equiv 0$ и в первом порядке по S не указывает на необходимость учета членов высших порядков по S (матрицы \mathcal{R} и P слабо отличаются от S). Это различие обязано своим происхождением смешиванию двух нижних зон проводимости, сильно возрастающему с давлением форм-фактором V (рис. 5). Этот эффект наиболее велик на границе зоны Бриллюэна. Покажем это на примере ГЦК решетки.

Из результатов расчетов кривых дисперсии $E_{\mathbf{k}c}$ видно, что существенной чертой поведения зон при больших

сжатиях является возникновение минимума в симметричных направлениях на границе зоны Бриллюэна в точках L и X для ГЦК решетки. С ростом сжатия $\Delta V/V_0$ кривые $E_{\mathbf{k}c}$ поднимаются, но с различной скоростью. При этом нижняя зона проводимости на границе ЗБ относительно понижается, и в конце концов часть этой зоны (около точек L и X) перекрывается по энергии с частью валентной зоны, сосредоточенной вокруг точки Γ , что и означает переход изолятор–металл. Такая ситуация может возникнуть при двух различных обстоятельствах. Во-первых, нижняя и следующая зоны проводимости могут быть отделены друг от друга щелью и минимумом

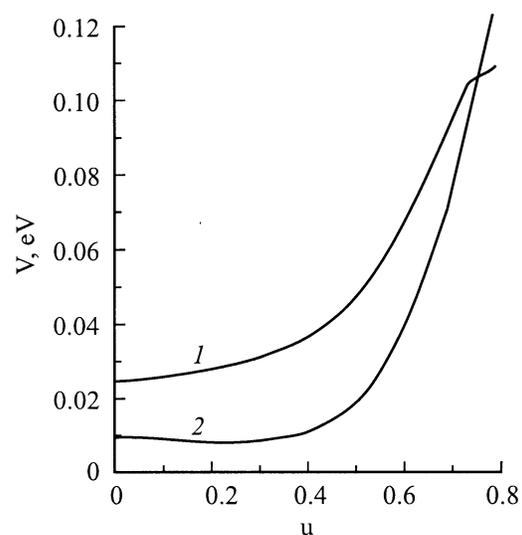


Рис. 5. Зависимость форм-факторов потенциалов от сжатия $u = \Delta V/V_0$. 1 — $V_L = V(\mathbf{k} + (-1, -1, -1); \mathbf{k})$ при $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$; 2 — $V_X = V(\mathbf{k} + (-2, 0, 0); \mathbf{k})$ при $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$.

в точке L (или X) возникает в нижней зоне независимо от поведения следующей зоны. Во-вторых, две нижние зоны проводимости имеют одну симметрию и растут при сжатии с различной скоростью, причем низшая „догоняет“ следующую и минимум нижней зоны есть часть следующей, растущей медленнее.

Рассмотрим подробнее вторую возможность. Покажем на простой двухзонной модели, что эта ситуация обладает общностью и реализуется не только (в ГЦК фазе) для неона, но и всегда, когда есть зоны, „движущиеся“ с различной скоростью.

Расчеты показывают [2], что расталкивание зон имеет место в сжатом металлическом цезии. Здесь расталкивание зон происходит в точках X и L зоны Бриллюэна ОЦК решетки расчета и приводит также к переходу 2.5 рода. Но в отличие от неона этот переход не является переходом изолятор–металл [15].

Для конкретности будем говорить о точке L . Систему уравнений для зон проводимости под давлением (см., например, [20]) можно свернуть до второго порядка, т.е. эффективно учесть только две волны с $g = 0$ и $\mathbf{g} = \pi/2(111)$. Пусть „свернутый“, избыточный за счет давления потенциал, смешивающий эти зоны, есть

$$V = V(u) - V(0). \quad (10)$$

Система уравнений имеет вид (в ат. единицах)

$$\left(\frac{1}{2} \mathbf{k}^2 - E\right) a_{\mathbf{k}} + V a_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} = 0,$$

$$V^* a_{\mathbf{k}} + (1/2(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 - E) a_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} = 0. \quad (11)$$

В результате решения секулярного уравнения этой системы найдем для нижней зоны проводимости вблизи металлизации в приближении больших сжатий $V \geq E_s$ (E_s — щель между первой и второй зонами проводимости)

$$E_{c1} = E_0 - V - ax^4 + bx^2, \quad (12)$$

где E_0 — эффективное значение энергии нижней зоны проводимости в точке L ; $x = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_L|$ — волновое число вдоль направления [111]. Величины a и b легко получить, всегда $a > 0$.

Из (12) видны два следствия: 1) вблизи точки металлизации коэффициент $b \approx a(p_0 - p)$, где p_0 — некоторое давление порядка давления переход изолятор–металл; 2) свободный член (12) $E_0 - V$ является функцией давления p (или сжатия), уменьшается с ростом давления (так как растет потенциал V , см. рис. 5) и может стать отрицательным. Кривая $E_c(x)$ (12) описывает эволюцию нижней зоны проводимости с ростом p от кривой с одним максимумом в точке L (при малых $p < p_0$) до кривой с двумя максимумами на направлении Λ в точках $\mathbf{k}_M = \mathbf{k}_L \pm \sqrt{b/2a}$ и минимумом в точке L . Механизм перехода не связан с учетом S и имеет универсальный характер, хотя учет S существенно влияет на величину сжатия (или давления) металлизации.

Обратим внимание, что в этой модели в точке L плотность состояний в зоне проводимости имеет особенность $|p_0 - p|^{1/4}$ [21], отличную от особенностей Ван–Хова $|p_0 - p|^{1/2}$. Указанное обстоятельство может послужить экспериментальным подтверждением той или иной модели зон проводимости.

4. Обсуждение результатов

Рассмотрим, как количественно проявляется учет кластерного разложения Абаренкова–Антоновой для ортогонализующей матрицы (СЕ) на примере сжатого неона. Вначале исследуем влияние СЕ на базис локализованных функций.

В приближении двухчастичных кластеров [17] ортогонализированные атомные орбитали $\chi_{\mathbf{s}}$ строятся из неортогональных атомных орбиталей $\phi_{\mathbf{s}}$ как

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{s}} &\equiv \phi_{\mathbf{s}} - \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'} \sum_{s'} \phi_{\mathbf{l}s'} \mathcal{R}[\mathbb{I}']_{s's}^{\mathbf{l}1} - \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'} \sum_{s'} \phi_{\mathbf{l}s'} \mathcal{R}[\mathbb{I}']_{s's}^{\mathbf{l}l'} \\ &= \phi_{\mathbf{s}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'} \sum_{s'} \phi_{\mathbf{l}s'} S_{s's}^{\mathbf{l}1} + \frac{3}{8} \sum_{s'} \phi_{\mathbf{l}s'} (S^2)_{s's}^{\mathbf{l}l'} + O(S^3), \end{aligned} \quad (13)$$

где $\mathcal{R} = I - (I + S)^{-1/2}$, \mathbf{l} и \mathbf{l}' — векторы прямой решетки, индекс s нумерует орбитали изолированного атома. Ортогонализация с учетом СЕ (первая строка в (13)) отличается от ортогонализации в первом порядке по S (слагаемое $\sim S$ во второй строке в (13)): а) заменой $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l'}$ $\rightarrow \frac{1}{2} S^{\mathbf{l}l'}$ в недиагональном блоке матрицы \mathcal{R} (т.е. при $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$); б) наличием диагональных блоков $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l} \sim S^2 + O(S^4)$, которые не учитываются при ортогонализации в первом порядке по S .

Для неона вклад кластерного разложения в элементы недиагонального блока $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l'}$ мал (1–2% при $u = 0-0.8$). Это обусловлено малостью самих интегралов перекрытия в неоне по сравнению с другими КИГ [12]. Соотношение между диагональным и недиагональным блоками примерно одинаково (величины $\mathcal{R}_{ss}^{\mathbf{l}l}$, составляют 25–30% от $\mathcal{R}_{ss}^{\mathbf{l}l}$, при $u \sim 0.7-0.8$) для всех КИГ. Существуют случаи, например при расчете экситонных состояний, когда в базис требуется включить возбужденные состояния электронов атома. Тогда интегралы перекрытия велики даже для неона ($S_{3s2p} = -0.0503$, $S_{3s3s} = 0.527$) при $u = 0$ [22] и необходимость в кластерном разложении становится очевидной.

Хотя при небольших сжатиях ($u < 0.5$) $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l}$ меньше $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l'}$ на порядок, уже при $u \sim 0.75$ величина диагонального блока составляет $\approx 25\%$ от недиагонального. Кроме того, большие величины $\mathcal{R}^{\mathbf{l}1}$ в (13) умножаются на малые „хвосты“ функций, центрированных на соседних узлах, а меньшие $\mathcal{R}^{\mathbf{l}l}$ — на функцию $\phi_{\mathbf{s}}$, центрированную на том же узле. Поэтому оба блока вносят сравнимые вклады в функцию χ . Та же закономерность наблюдается и в матрице плотности твердого тела.

Оценим влияние СЕ на зону проводимости. Особенность состоит в том, что дисперсионные кривые зависят от СЕ через элементы матрицы $\mathcal{R}_{s,s'}(\mathbf{k})$, стоящие в кристаллическом потенциале (6). Эти кривые сдвинуты от кривых, полученных в нижайшем приближении по S , на величину, не зависящую от волнового вектора \mathbf{k} и растущую со сжатием. Она равна

$$\delta_{s,s'} = \mathcal{R}_{s,s'}(\mathbf{k}) - S_{s,s'}(\mathbf{k}) \approx \sum_{\mathbf{h}} \mathcal{R}[\mathbf{h}0]_{s,s'}^{00}, \quad (14)$$

\mathbf{h} — вектор прямой решетки. Однако в уравнениях метода OPW $\mathcal{R}_{s,s'}$ встречается умноженной на функции волнового вектора, и вклад в зонные энергии зависит от точки зоны Бриллюэна. Наибольший вклад кластерное разложение вносит в точках X, L зоны Бриллюэна при сжатиях, начиная с $u \sim 0.7$ (рис. 1).

Уточнение метода OPW (5) с помощью ортогонализации атомных орбиталей и кластерного разложения (СЕОРW) выявляет проблему, связанную с линейной зависимостью базиса OPW, что приводит к появлению паразитных корней. Мерой линейной зависимости базиса OPW является величина детерминанта Грама — детерминанта матрицы, построенной из интегралов перекрытия различных OPW [23]. Использование кластерного разложения уменьшает величину детерминанта Грама на 1–2 порядка при $u = 0.7–0.8$ (в окрестности точки металлизации), способствуя появлению паразитных корней. Их можно избежать в более грубых моделях (например, при $S = 0$), но эти модели не дают гарантии правильного определения сжатия металлизации. В связи с этим необходимо, зная признаки паразитных корней [24], отличать их от решений, имеющих физический смысл.

Учет кластерного разложения при расчете только зон проводимости приводит к повышению зонных энергий и увеличению запрещенных щелей. Учет СЕ при расчете заполненных зон приводит к уменьшению зонных щелей. Кроме того, использование рассчитанных с СЕ энергий заполненных зон в потенциале Филлипса–Клеймана (модель 3) приводит к понижению энергий зон проводимости, причем этот эффект максимален в центре грани ЗБ (рис. 1). Конкуренция указанных трех тенденций дает сжатие металлизации $u = 0.78 \pm 0.01$ в модели 3.

Обсудим возможность создания упрощенных моделей, пригодных для расчета свойств сложных кристаллов, а именно моделей со следующими упрощениями: 1) ортогонализация волновых функций в первом порядке по S ; 2) возможность подстановки энергий электронов изолированных атомов вместо энергий электронов заполненных зон в потенциал Филлипса–Клеймана.

Зависимость от интегралов перекрытия при изменении межатомного расстояния явно присутствует в матрицах \mathcal{R} и P и неявно в вариационных параметрах S_α и энергии дырочных зон E_k , которые рассчитываются отдельно при каждом давлении. В таблице приведено влияние вариации S на значение энергии в центре ЗБ

Влияние вариации S_σ на значения энергии в симметричных точках зоны Бриллюэна при различных сжатиях

$\Delta V/V_0$	0.6	0.7	0.75
$ S_\sigma $	0.043	0.064	0.079
$ \Delta S_\sigma $	0.002	0.003	0.004
ξ	4.6	4.7	5
η_Γ	0.20	0.26	0.29
η_X	4.12	11.90	39.54
η_L	4.69	18.29	67.93
η_K	0.44	2.38	4.42
η_W	0.59	0.98	1.19
dE_Γ/dS	0.35	0.467	0.55
dE_X/dS	-10.55	-16.45	-7.425
dE_L/dS	-10.30	-11.13	-7.45
dE_K/dS	1.60	-7.17	-9.58
dE_W/dS	2.20	3.13	-3.25

Примечание. E_Z — энергия зоны проводимости в точке Z . $\eta_Z = \frac{|E_Z(S+\Delta S) - E_Z(S)|}{E_Z(S)} \cdot 100\%$, $\xi = \frac{\Delta S_\sigma}{S_\sigma} \cdot 100\%$. Значения энергии даны в eV, η и ξ — в %, S_σ — безразмерны.

(точка Γ) и на границах (точки X, L, K, W). При сжатии $\Delta V/V_0 = 0.6$ видно, что изменения S_σ на несколько процентов вносят изменения в энергию такого же порядка в высокосимметричных точках X, L на границе ЗБ и на порядок меньше в центре ЗБ и в менее симметричных точках K и W . При $\Delta V/V_0 = 0.75$ изменение энергии составляет уже десятки процентов (40 в точке X и 68% в L), оставаясь таким же незначительными в точках Γ, K, W, U . Из последних пяти строчек таблицы видно, что при подходе к металлизации значения производных dE/dS уменьшаются, оставаясь в точках X и L отрицательными.

Возрастание роли перекрытия волновых функций на границе зоны Бриллюэна вызывает сомнение в правомерности ограничения в теории низшим порядком по S . Однако, учитывая, что структура форм-фактора потенциала в зависимости от перекрытия совершенно одинакова в низшем порядке по S и в точной кластерной теории (сравнить потенциалы в [19] и в [10–12]), нет оснований усложнять теорию введением членов высших порядков по S для описания перехода диэлектрик–металл как в неоне, так и в более сложных кристаллах. Как и в упрощенной модели [19], расчет в более точной модели 3a подтвердил индифферентность точек Γ, K, W, U к изменению интегралов перекрытия. Что касается замены энергий валентных зон в потенциале Филлипса–Клеймана на атомные уровни, то расчет (в моделях с буквой „а“ и без нее) показывает, что величина сжатия перехода меняется незначительно.

Таким образом, результаты расчетов однозначно показывают, что сжатие перехода не чувствительно к деталям моделей, однако давление перехода изолятор–металла в силу экспоненциального характера уравнения состояния чрезвычайно чувствительно и для неона, по нашим расчетам, может составить от 3 до 10 Mbar [9].

Расчет в более точной модели $3a$ для симметричных направлений зоны Бриллюэна несет еще одну смысловую нагрузку. Он показывает верхнюю границу сжатия металлизации в использованном нами методе Хартри–Фока. Сжатие металлизации $u_m = \Delta V/V_0 = 0.83$, полученное в данной модели, все же значительно отличается от сжатий металлизации $u_m > 0.94$ [7,8].

В [7,8] рассчитывались зонная структура и металлизация Ne под давлением. В [7] решались уравнения Кона–Шэма с обменно-корреляционной поправкой для однородного электронного газа и с поправкой на самодействие электрона. В жесткий остов включились $1s$ -электроны атомов. Потенциал, создаваемый ими, учитывался в muffin-tin (MT) приближении. Энергии и волновые функции $1s$ -электронов считались равными атомным. При нормальном давлении рассчитанная в [7] прямая щель (19.5 eV) оказалась близкой к экспериментальной — 21.4 eV [18]. Однако давление металлизации оказалось аномально большим ($p_m = 1580$ Мбар, $u_m = \Delta V/V_0 = 0.98$). Автор [7] объясняет столь высокое давление металлизации: а) следствием MT-приближения; б) недостаточностью приближения жесткого остова; в) возможными структурными фазовыми переходами под давлением, не рассмотренными в [7].

Первые два объяснения были опровергнуты в работе [8], где MT-приближение не делалось, а электроны не разделялись на остовные и валентные. Использовались приближение локальной плотности Кона–Гаспара–Шэма для обмена и разработанный автором ранее метод линейной комбинации орбиталей гауссова типа. Полученное значение давления металлизации $p_m = 1340$ Мбар автор [8] не считает аномальным для случая Ne и объясняет: а) схлопыванием более далеких по главному квантовому числу зон (каждая зона считается образованной единственной электронной оболочкой атома); б) сильным отталкиванием между $1s$ -электронами при сближении атомов, что делает кристалл Ne „жестким“.

Общим для работ [7,8] является использование неконтролируемого при высоких давлениях приближения локальной плотности для обменного потенциала. На наш взгляд, именно этим и объясняются аномально высокое p_m в [7,8] и близость результатов расчетов.

Наш расчет с нелокальным обменным потенциалом не дает аномально высокого давления металлизации для неона, а согласуется с [6] (10 Мбар) и отвечает критерию Герцфельда [25], который предсказывает для всего ряда КИГ $u_m \sim 0.8$, что для Хе было подтверждено экспериментально. Это является основанием для того, чтобы считать, что методы, основанные на статистическом приближении, могут быть неприменимы для кристаллов с малым атомным номером Z (low- Z -материалов), в том числе и легких кристаллов.

Авторы благодарят В.Г. Барьяхтара за интерес к работе и обсуждение результатов, а также своих коллег за помощь в расчетах.

Список литературы

- [1] R.J. Hemley, H.K. Mao. In: Encyclopedia of Applied Physics. V. 18, VCH Publishers, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69569 Weinheim, Germany (1997). P. 555.
- [2] S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B10**, 8, 3237 (1974).
- [3] D.A. Nelson, A.L. Ruoff. Phys. Rev. Lett. **42**, 6, 383 (1982).
- [4] K.A. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss. Phys. Rev. Lett. **62**, 6, 665 (1989).
- [5] R. Reichlin, K.I. Brister, A.K. McMahan, M. Ross, S. Martin, V.K. Vohra, A.L. Ruoff. Phys. Rev. Lett. **62**, 6, 669 (1989).
- [6] N.H. March. In: Advances in high pressure research. Vol. 3 / Ed. by R.S. Bradley. Academic Press., N.Y. (1969). P. 241.
- [7] J. Hama. Phys. Lett. **A105**, 6, 303 (1984).
- [8] J.C. Boettger. Phys. Rev. **B33**, 8, 6788 (1986).
- [9] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **43**, 5, 981 (2001).
- [10] Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ТМФ **106**, 3, 498 (1996).
- [11] E. Troitskaya, Yu. Eremeichenkova, E. Zarochentsev. Condens. Matter Phys. **8**, 157 (1996).
- [12] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. ФТТ **40**, 8, 1434 (1998).
- [13] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. МфиНТ **21**, 5, 3 (1999).
- [14] В.К. Срибная, К.Б. Толпыго. ФНТ **6**, 3, 366 (1980).
- [15] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **30**, 8, 2367 (1988).
- [16] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. ФТТ **20**, 2, 565 (1978).
- [17] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991). 450 с.
- [18] U. Rossler. In Rare gas solids / Ed. by M.L. Klein, J. Venables. Acad. Press, N.Y. (1975).
- [19] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **27**, 11, 1212 (1985).
- [20] V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals. Ed. Gordon & Breach, London (1999). 317 p.
- [21] Проблемы физической кинетики и физики твердого тела. Сб. науч. тр. / Отв. ред. А.Г. Ситенко. АН УССР. Ин-т теорет. физ. Наук. думка, Киев (1990). С. 176.
- [22] В.К. Срибная, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **20**, 6, 1688 (1978).
- [23] V.V. Dyakin, B.I. Reser, V.P. Shirokovskii. Phys. Stat. Sol. (b) **50**, 459 (1972).
- [24] B.I. Reser, V.V. Dyakin. Phys. Stat. Sol. (b) **87**, 41 (1978).
- [25] K.F. Herzfeld. Phys. Rev. **29**, 701 (1927).