

УДК 537.226
ББК 22.379.3
М 22
М.О. Мамчуев

**Фазовый переход «диэлектрик-металл»
в массивных щелочно-галлоидных кристаллах**

(Рецензирована)

Аннотация

В рамках метода функционала плотности проведен расчет давления всестороннего сжатия, при котором происходит «металлизация» диэлектрика. Построена модель диэлектрической и металлизированной фазы ионного кристалла. Давление металлизаций рассчитано для массивных щелочно-галлоидных кристаллов при температуре 0° К.

Ключевые слова: фазовый переход «диэлектрик-металл», метод функционала плотности, реконструктивные фазовые переходы в экстремальных условиях высоких давлений.

В последние 20-25 лет достигнут существенный прогресс в изучении свойств кристаллов, подвергнутых сверхвысокому давлению. Для ряда веществ удалось установить последовательность структурных переходов (B1-B2, $\alpha \Rightarrow \beta \Rightarrow \alpha$), электронные переходы типа «диэлектрик-металл» (металлизация). Металлизация – электронный переход изолятор-металл (переход первого рода) с увеличением плотности вещества. Металлизация вещества под давлением многократно экспериментально и теоретически исследовалась. Металлизация вещества была обнаружена у широкого круга веществ: ионные кристаллы, оксиды, силикатные стекла, сульфиды и кристаллы инертных газов, полупроводниковые кристаллы. Галогениды щелочных металлов являются простейшими представителями ионных кристаллов. При нулевом внешнем давлении стабильной является структура типа NaCl (B1), затем, при достижении точки полиморфного превращения, осуществляется фазовый переход к структуре типа CsCl (B2 – структура), в малой окрестности давления металлизации $p_{мет}$ термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз равны, при дальнейшем увеличении давления более стабильной становится металлизированная фаза. Переход диэлектрика в металлизированное состояние произойдет когда кристалл будет сжат до такой степени, что сравняются термодинамические потенциалы обеих фаз

$$\begin{aligned} G_1(T, p) &= E_1 - TS_1 + pV_1 \\ &\Rightarrow G_1(T, p) = G_2(T, p). \end{aligned} \quad (1)$$
$$G_2(T, p) = E_2 - TS_2 + pV_2$$

В случае абсолютного нуля температуры ($T=0$ К) система (1) существенно упрощается

$$E_1(V_1) + pV_1 = E_2(V_2) + pV_2. \quad (2)$$

Из уравнения (2), если известны функции $E_1(V_1)$ и $E_2(V_2)$, легко находится давление и удельные объемы обеих фаз в точке перехода.

В данной работе для расчета давления всестороннего сжатия, при котором должна происходить «металлизация» диэлектрика, используется электронно-статистическая модель в формализме метода функционала плотности [1-2].

Модель решетки диэлектрической фазы ионного кристалла. При описании термодинамики фазы ионного кристалла будем исходить из модели идеальной кристаллической решетки, имеющей структуру типа CsCl (B2 – структура), состоящей из точечных зарядов разного знака. Температуру будем считать равной абсолютному нулю. Термодинамический потенциал ионной решетки имеет вид:

$$G_1(R) = U_{B1}(R) - \frac{\alpha_\mu}{R} + pV_1, \quad (3)$$

где $\alpha_\mu = 1,747558$ – постоянная Маделунга B2 – структуры; $U_{B1}(R)$ – потенциал парного взаимодействия ионов, рассчитанный самосогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [2]. В работе [1] термодинамический потенциал (3) ионного кристалла был построен с учетом взаимодействия ионов семи координационных сфер

$$U_{B1}(R) = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R), \quad (4)$$

где $a_k = \frac{R_k}{R_1}$ – отношение радиусов k -й и первой координационных сфер, N_k – число ближайших соседей в k -й координационной сфере. Итак, окончательно перепишем (3) с учетом (5), представив предварительно давление p в виде

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad (5)$$

$$G_1(R) = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - \frac{\alpha_\mu}{R} - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right]. \quad (6)$$

Модель металлизированной фазы ионного кристалла. При нулевом внешнем давлении стабильной является структура типа NaCl (B1), затем, при достижении точки полиморфного превращения, осуществляется фазовый переход к структуре типа CsCl (B2 – структура), в малой окрестности давления металлизации $p_{мет}$ термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз равны, при дальнейшем увеличении давления более стабильной становится металлизированная фаза. В дальнейшем, говоря о фазе (1), будем иметь в виду диэлектрическую фазу со структурой типа CsCl, а под фазой (2) будем понимать металлизированное состояние кристалла.

Для расчета термодинамического потенциала металлизированной фазы используется (для объемной части) модель Гомбоша [3], удовлетворительно описывающая свойства щелочных металлов. Модель Гомбоша позволяет записать энергию решетки металла (отнесенную к паре атомов) в виде:

$$U_m = -0.0772Z - \frac{0.9Z^2 + 0.516Z^{4/3}}{R_m} + \frac{1.105Z^{5/3}}{R_m^2} + \frac{3Z(Zr_0^2/6 - 5r_0^2/32\pi)}{R_m^3} + \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} C_a r_0^3 \frac{Z^{4/3}}{R_m}, \quad (7)$$

где Z – валентность металла; R_m – расстояние между ближайшими соседями, r_0 – граничный радиус иона в металле; постоянная в модели Гомбоша $C_a = 0.738$.

Объемная часть термодинамического потенциала фазы (2) при $P \neq 0$ записывается в виде

$$G_2 = N(U_m - \frac{\partial U_m}{\partial V_m} V_m), \quad (8)$$

где N – число пар ионов разного знака в исходном кристалле. Таким образом, давление металлизации можно определить из условия

$$G_1 = G_2. \quad (9)$$

Минимизируя термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз и определяя межионные расстояния при данном внешнем давлении, в результате решения на ЭВМ уравнения (9) были определены давления «металлизации» для ряда щелочно-галогидных кристаллов. Результаты расчета для массивных образцов представлены в таблице 1, в которой также приведены для сравнения значения давлений полиморфного В1 – В2 перехода (структура типа NaCl – структура типа CsCl), который также осуществляется при всестороннем сжатии кристалла в области килобарных давлений [1-2]. Также в таблице проведено сравнение результатов с данными ряда работ, посвященных расчету давления металлизации ионных кристаллов [5-8].

Таблица.

Давления «металлизации» массивных образцов щелочно-галогидных кристаллов.

Кристалл	$p(V1-V2)$ кбар. [1-2]	$p_{мет}$, Мбар Данная работа	$p_{мет}$, Мбар Жданов– Поляков [5]	$p_{мет}$, Мбар Feldman [6]	$p_{мет}$, Мбар McMahan [7]	$p_{мет}$, Мбар Бацанов [8]
LiF	300	27	-	-	-	7,5
LiCl	149	20	-	14	-	2,9
LiBr	100	18	-	-	-	2,2
NaF	154	22	-	-	-	4,2
NaCl	138	15	1,3	11	13	2
NaBr	45	12	1,7	16	-	1,6
KF	89	9	0,8	-	17	2,7
KCl	29	6	0,5	4	10	1,4
KBr	29	5	-	-	-	1,1
RbF	34	2	-	-	-	2,3
RbCl	17	2	-	-	-	1,2
RbBr	14	1,5	-	-	-	0,97

Примечания:

1. Карпенко С.В., Мамчуев М.О. Фазовый переход «диэлектрик - металл» в ионных кристаллах при всестороннем сжатии. Фундаментальные исследования. 2006. № 4. С.11-14.
2. Карпенко С.В., Мамчуев М.О. Фазовый переход «диэлектрик – металл» в массивных и наноразмерных диэлектриках. Сборник материалов второй международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва. 2007. С.123-126.
3. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: Иностран. лит-ра. 1951. 270 с.
4. Кобелева Р.М., Гельчинский Г.Р., Ухов В.Ф. // ФММ. 1978. Т. 45. № 1. С. 25-32.
5. Жданов В.А., Кучин В.А., Поляков В.В. // Известия ВУЗов. Физика. 1973. № 3. с. 57-62.
6. Feldman J.L., Klein B.M., Mehl M.J. // Phys. Rev. B. 1990. v. 42. p. 2752-2760.
7. McMahan A.K. // Phys. Rev. B. 1984. v. 29. p. 5982-5988.
8. Бацанов С.С. // Журнал неор. химии. Т.36. 1991. № 9. С. 2243-2249.