

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД "ДИЭЛЕКТРИК - МЕТАЛЛ" В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

Мамчуев М.О., Карпенко С.В.

НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик

sv_karpenko@mail.ru

Переход "диэлектрик–металл" под действием высокого давления в кристаллах имеет место в основном в результате усиливающегося взаимодействия между атомными валентными орбиталями, которое уширяет энергетические зоны и в конечном итоге предельно сужает энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости.

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), состоящую из точечных зарядов разного знака [1]. Температуру будем считать равной абсолютному нулю. Термодинамический потенциал ионной решетки имеет вид

$$G_{B2}(R) = U_{B2}(R) - \frac{a_m}{R} + pV_1, \quad (1)$$

где $a_m = 1.76268$ – постоянная Маделунга B2-структуры; $U_{B2}(R)$ – потенциал парного взаимодействия ионов, рассчитанный самосогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [2]. В работах [1, 3] термодинамический потенциал ионного кристалла был построен с учетом взаимодействия ионов семи координационных сфер. В уравнение для термодинамического потенциала кристалла малого размера необходимо добавить член, описывающий поверхностную энергию кристалла:

$$G_{B2} = G_{B2}^{(об)} + G_{B2}^{(пог)}. \quad (2)$$

Здесь $G_{B2}^{(об)}$ – объемная часть термодинамического потенциала, $G_{B2}^{(пог)} = 4pr^2 kS$ – поверхностная часть термодинамического потенциала, S – поверхностная энергия; r – радиус «кристаллического зерна»; k – численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от идеальной сферической (в случае идеального сферического кристалла $k = 1$). В данной работе мы использовали метод предложенный Темроковым и Задумкиным для расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов [2]. Суть метода заключается в том, что кристалл разбивается на плоские сетки и суммирование в выражении для поверхностной энергии производится по совокупности таких сеток.

Итак, термодинамический потенциал диэлектрической фазы ионного кристалла записывается следующим образом:

$$G_{Bi} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{\int}{V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{a_m^{(i)}}{R^{(i)}} + 2pr^2 kn_0 (hkl) \sum_i (b^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)} \quad (3)$$

Модель металлизированной фазы ионного кристалла. При нулевом внешнем давлении структура типа NaCl (B1) является стабильной. 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. Далее, упоминая первую фазу, будем иметь в виду диэлектрическую фазу со структурой типа CsCl, а под второй фазой – металлизированное состояние кристалла. В расчетах предполагалось, что для первой фазы поверхность имеет огранку (110) с минимальным значением поверхностной энергии. Расчет ее термодинамического потенциала проводился по формуле (3) для случая $T = 0$ К.

При вычислении термодинамического потенциала металлизированной фазы используется (для объемной части) модель Гомбоша [4], удовлетворительно описывающая свойства щелочных металлов, а также модель "желе" [4] для расчета поверхностного вклада в потенциал.

Объемная часть термодинамического потенциала второй фазы при $p \neq 0$ записывается как

$$G_{mV} = N(U_m - \frac{\partial U_m}{\partial V_m} V_m). \quad (4)$$

Для полного термодинамического потенциала кристалла кубической формы с учетом (3) и (4) получим следующее выражение:

$$G_2 = G_{mV} + AN + 6d_m^2 s_m N,$$

G_{mV} -объемная часть термодинамического потенциала второй фазы при $p \neq 0$, s_m - поверхностная энергия металлизированной фазы, рассчитываемая по формуле, полученной в модели "желе" [4] без учета вклада ионной подрешетки и дискретности ионов, A – потенциал родства электрона хлору, d_m – сторона куба кристалла во второй фазе.

Давление металлизации можно определить из условия равенства термодинамических потенциалов диэлектрической и металлизированной фаз

$$G_1 = G_2 \quad (5)$$

Минимизируя термодинамические потенциалы фаз и определяя межионные расстояния при данном внешнем давлении, в результате решения уравнения (5) на ЭВМ были определены давления «металлизации» для ряда щелочно–галоидных кристаллов. Результаты расчета для массивных образцов демонстрируют хорошее согласие наших результатов с экспериментальными данными. Для всех исследованных кристаллов наблюдается значительное возрастание давления металлизации с уменьшением размера кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.

1. Карпенко С.В., Винокурский Д.Л., Кяров А.Х., Темроков А.И. // Поверхность. 2003. № 7. С.96.
2. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно–статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука. 1982, 104 С.
3. Карпенко С.В., Винокурский Д.Л., Кяров А.Х., Темроков А.И.// Доклады РАН. 2001. Т. 381. № 6. С. 756.
4. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.