

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД И МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИДКОГО СЕЛЕНА

*А. А. Ликальтер**

*Институт теоретической и прикладной электродинамики,
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 2001 г.

В жидком селене наблюдаются переходы изолятор–металл разного типа, вызванные нагревом выше температуры плавления при давлении порядка десятков килобар и сжатием при критической температуре до давления около 1.1 кбар. Металлизация при давлениях порядка десятка килобар интерпретируется как исчезновение локальной запрещенной зоны вследствие размытого структурного перехода (плавления полимерных цепей), описываемого уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Переход изолятор–металл при сверхкритических температурах обусловлен перколяцией перекрывающихся электронных оболочек (классически доступных сфер) виртуальных атомов в молекулах Se_2 , остающихся после распада цепей. Найден порог перколяции в такой системе, существенно повышающийся вследствие спаривания виртуальных атомов. Вычислена термически активированная проводимость в окрестности перколяционного перехода, которая сравнивается с имеющимися экспериментальными данными.

PACS: 71.23.An, 71.30.+h, 72.80.Cw

1. ВВЕДЕНИЕ

Селен входит в группу хорошо изученных элементов с низкой температурой кипения — металлов и полупроводников, которые в окрестности критических точек имеют значительную проводимость, свидетельствующую о существовании неидеальной плазмы. Нагретые до критической температуры ртуть и цезий показывают при расширении более или менее резкое уменьшение проводимости, обусловленное переходом металл–изолятор. Полупроводник селен при плавлении, нагреве и сжатии демонстрирует, напротив, переход в металлическое состояние, а в целом — гораздо более сложное поведение, чем металлические элементы. Известно, что существенную роль в этом играет распадающаяся полимерная структура жидкого селена [1]. В этой связи переход изолятор–металл в жидком селене, показывающий эффект локальной структуры, приобретает особый интерес. Экспериментальная информа-

ция, однако, ограничена, так как в распадающейся полимерной структуре трудно выделить экспоненциальную температурную зависимость проводимости, отличающую изолятор (полупроводник) от металла.

Свойства полупроводников, существенно образом связанные с наличием запрещенной энергетической зоны, могут радикально изменяться при структурных превращениях (заметим, например, что германий и кремний при плавлении превращаются в металлы, хотя в аморфной фазе — это полупроводники [2]). При давлениях выше 36 кбар селен, подобно германию и кремнию, плавится в металлическую жидкость. При меньших давлениях в результате плавления образуется полупроводящая жидкость, которая после размытого фазового перехода при более высокой температуре превращается в металлическую [3]. Переход изолятор–металл может быть связан с распадом локальной (мезоскопической) упорядоченной структуры с запрещенной зоной, которая ответственна за свойства материала в целом [4] (обзор теоретических представлений о переходе изолятор–металл см., например, в [5–7]). Известно, что в жидком селене вблизи точки плавления полимерные

*E-mail: likalter@alec.msk.ru

цепи состоят из 10^5 – 10^6 атомов¹⁾, но с ростом температуры максимальная длина цепей быстро сокращается [8]. Если предположить, что при температуре размытого фазового перехода полимерная структура исчезает, то переход изолятор–металл можно считать следствием этого структурного перехода. Значение структуры подчеркивается также тем, что жидкий селен металлизуется будучи расширенным ниже плотности аморфной фазы, в то время как твердый — только при достаточно сильном сжатии.

При критической температуре фазового перехода жидкость–газ ($T_c = 1888$ К, $p_c = 365$ бар, $\rho_c = 1.85$ г/см³ [9]) минимальная металлическая проводимость около $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ достигается при давлении значительно большем критического [10, 11], но много меньшем, чем вблизи линии плавления. В этой области фазовой диаграммы переход изолятор–металл является следствием перекрытия электронных оболочек при увеличении плотности. Механизм этого перколяционного перехода в целом такой же, как в окрестности критических точек металлических элементов, однако есть и существенные особенности, обусловленные многоэлектронной валентной *s*–*p*-оболочкой и молекулярной структурой селена. Таким образом, в разных областях фазовой диаграммы имеются два различных перехода изолятор–металл, один из которых вызван нагревом и распадом полимерной структуры, а другой — сжатием молекулярной жидкости. Эти переходы, однако, смешиваются в области пересечения при температуре около полутора тысяч градусов и давлении несколько килобар.

Вблизи линии кипения жидкий селен представляет собой полупроводник с преобладающей дырочной проводимостью [12], определяющейся шириной энергетической щели, которая известна из измерений края оптического поглощения [13] (исключая окрестность критической точки, где спектральное окно прозрачности закрывается, но низкая проводимость показывает, что имеется энергетическая щель). С ростом температуры при постоянном давлении проводимость экспоненциально возрастает, достигая максимума ниже критической температуры, где энергетическая щель увеличивается вследствие расширения быстрее, чем растет температура²⁾. Этот максимум проводимости является характерным для жидкого полупроводника и резко кон-

трастирует с поведением металлов, проводимость которых монотонно убывает. Однако известные модели полимерного расплава (см., например, [14]) не объясняют такого поведения жидкого селена.

С другой стороны, прямое моделирование электронной структуры распадающихся полимерных цепей и перколяционного перехода изолятор–металл вызывает большие трудности, связанные с квантовым характером задачи и необходимостью учета достаточно большого числа частиц. В области высоких плотностей и температур, где остаются лишь короткие цепи, используется комбинированный метод молекулярной динамики и функционала электронной плотности для системы из нескольких десятков атомов. Моделирование показывает, что при температуре порядка критической распределение цепей по числу атомов превращается в пик, максимум которого соответствует димерам Se_2 , и что димеры определяют диффузию [15, 16]. Очевидно, однако, что для моделирования перколяционного перехода в такой системе ограничиться несколькими десятками атомов невозможно.

Данная работа преследует двоякую цель. Во-первых, мы интерпретируем структурный переход в жидком селене как завершающую фазу двухступенчатого плавления, на которой происходит распад (плавление) полимерных цепей. Во-вторых, мы изучим переход изолятор–металл при сжатии двухатомной молекулярной жидкости, который рассматривается как перколяция классически доступных сфер виртуальных атомов в молекулах. Будет показано, что молекулярная структура приводит к значительному повышению пороговой плотности по сравнению с хорошо известной перколяционной задачей сфер (в отсутствие спаривания) и существенно влияет на электронные свойства жидкости. В частности, повышение порога сильно влияет на активированную перколяционную проводимость, которую можно сравнить с имеющимися экспериментальными данными.

План изложения следующий. Во втором разделе обсуждается размытый фазовый переход, наблюдаемый при нагреве жидкого селена. В третьем — рассматривается перколяционная задача для классически доступных сфер виртуальных атомов в молекулах. В четвертом — анализируется перколяционная проводимость жидкого селена. Наконец, пятый раздел — заключение.

Общий анализ экспериментальных данных в контексте переходов изолятор–металл в различных жидкостях приведен в нашем обзоре [17].

¹⁾ В отличие от серы, полимеризующейся в λ -точке выше температуры плавления.

²⁾ Вопреки мнению, что вблизи критической точки щель закрывается [12], максимум проводимости возможен лишь вследствие увеличения щели с ростом температуры.

2. ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПУЧКОВ И МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

Селен представляет собой полупроводник с энергетической щелью около 2 эВ, встречающийся в аморфной, стеклообразной, моноклинной и гексагональной модификациях с плотностью, меняющейся от 4.2 г/см^3 в аморфной до 4.8 г/см^3 в гексагональной. При давлениях ниже 36 кбар селен плавится в полимерную жидкость, состоящую, как и аморфная фаза, из макроскопически длинных деформированных атомных цепей, упакованных в пучки [1]. При высоких давлениях ввиду макроскопического размера плотноупакованных полимерных цепей распад полимерной структуры на димеры Se_2 при дальнейшем нагревании имеет характер размытого фазового перехода (плавления цепей в пучках), происходящего в сравнительно узком температурном интервале. Подразумевается, что в пучках расплавленных цепей димеры могут перемешиваться, обеспечивая текучесть, а с другой стороны, это фактически и означает распад полимерных цепей.

Валентность атомов в цепочках равная 2 в точности соответствует двум неспаренным спином электронной конфигурации $4s^2 4p^4$ селена, так что за исключением концов цепочек все валентности оказываются насыщенными, как это типично для полупроводников. Основываясь на локальной упорядоченности полимерной структуры, жидкий и аморфный селен обычно рассматривают как полупроводник с локальной запрещенной зоной между заполненной валентной зоной, образованной несвязывающими поперечными p -орбиталями, занятыми парами электронов с противоположными спинами, и зоной проводимости. Плавление полимерных пучков при высоких давлениях приводит к исчезновению запрещенной зоны и, следовательно, к переходу селена в металлическое состояние. Это проявляется при относительно небольшом нагреве в резком увеличении проводимости жидкости до величины характерной для металлов. В пределах ширины структурного перехода длина полимерных цепей, характеризующая масштаб упорядоченности, непрерывно уменьшается, а запрещенная зона исчезает, когда эта длина уменьшается до микроскопического масштаба.

Таким образом, металлизация жидкого селена при нагреве обусловлена размытым структурным фазовым переходом (рис. 1). В области, где этот переход ответвляется от линии плавления ($T_{br} = 900 \text{ К}$, $p_{br} = 36 \text{ кбар}$ [3]), имеются твердая и жидкая полупроводящие фазы и жидкая металлическая фаза, а при больших давлениях селен



Рис. 1. Фазовая диаграмма селена: BF — линия перехода изолятор–металл по данным [3] и [25], соответствующая минимальной металлической проводимости около $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

плавится в металлическую жидкость, подобно полупроводникам кремнию и германию. Представление о плавлении полимерных пучков подкрепляется анализом экспериментальных данных, основанным на уравнении фазового равновесия Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}, \quad (1)$$

где p — давление, T — температура, q — теплота плавления полимерного пучка, v_2 и v_1 — соответственно, удельные объемы металлической и полупроводящей жидких фаз. По имеющимся данным вблизи точки ответвления переход в димерную жидкость сопровождается небольшим уменьшением объема расплава, $v_2 - v_1 \approx -0.03/\rho$, объясняющим отрицательный знак производной $dp/dT \approx -7 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{К}$ [3] на линии фазового равновесия. Заметим, что отрицательный знак этой производной соответствует аномальному плавлению, вызываемому как нагревом, так и сжатием (встречающемуся у обыкновенного льда). Подставляя численные значения в уравнение (1), найдем

теплоту плавления полимерных пучков $q \approx 45$ Дж/г (0.074 эВ на молекулу Se_2).

С другой стороны, эффективную теплоту плавления полимерного пучка можно выразить через теплоемкость $c_p(T)$, которая должна иметь максимум в области перехода,

$$q = \int c_p(T) dT = \langle c_p \rangle \Delta T, \quad (2)$$

где $\langle c_p \rangle$ — средняя теплоемкость в области перехода. Обратное, используя измеренную ширину перехода $\Delta T \approx 50$ К и скрытую теплоту, найденную с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса, из (2) можно оценить среднюю теплоемкость $\langle c_p \rangle \approx 0.9$ Дж/г·К ($8.5k_B$ /атом, где k_B — постоянная Больцмана), что более чем в два раза превышает теплоемкость аморфного селена. Очевидно, значительное возрастание теплоемкости связано с диссоциацией макромолекул.

Оставляя изучение свойств полупроводящего полимерного расплава для дальнейшего, отметим, что при достаточно низкой плотности исчезновение упорядочения приводит к переходу в диэлектрическую молекулярную жидкость, в которой остается энергетическая щель. Ближе к переходу в металлическое состояние, где термическая ионизация плохо определена вследствие перекрытия электронных оболочек, роль энергетической щели переходит к щели подвижности [18]. Отметим уже здесь, что в критической точке щель подвижности достигает полувольта электронвольт, т. е. не слишком сильно отличается от ширины запрещенной зоны жидкого селена вблизи линии плавления. Теория перехода изолятор–металл в окрестности критической точки, из которой, в частности, следует указанная оценка, рассматривается более подробно в следующих разделах.

3. ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД ИЗОЛЯТОР–МЕТАЛЛ

Область металлического жидкого селена на фазовой p – T -диаграмме ограничена со стороны низких температур линией плавления макромолекул, а со стороны низких давлений — переходом металл–изолятор вследствие расширения. На линии кипения вплоть до критической точки селен сохраняет полупроводящие свойства [12]. Минимальная металлическая проводимость равная примерно $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ достигается при нагреве жидкости до критической температуры и сжатии до давления

почти в три раза большего, чем критическое. Подчеркнем еще раз, что при критической температуре переход в металлическое состояние происходит при плотности, которая значительно меньше плотности аморфного селена, так что отсутствие упорядоченной структуры проявляется здесь самым радикальным образом.

Особенности перколяционного перехода изолятор–металл в селене связаны с молекулярной структурой. Заметим, что потенциал ионизации молекулы Se_2 , составляющий 8.88 эВ, меньше потенциала ионизации атома селена. Таким образом, при образовании молекулы энергия связи валентных электронов уменьшается³⁾, что указывает на существенное отталкивание между электронными оболочками. В этом случае электронные состояния предпочтительнее описываются слабо перекрывающимися атомными орбиталями Гайтлера–Лондона, которые (в отличие, например, от молекулярных орбиталей) учитывают сильную межэлектронную корреляцию с самого начала. Радиус слабо перекрывающихся классически доступных сфер атомов, внутри которых экранируются остаточные ионы, практически не меняется и определяется потенциалом остаточного иона и минимальной внутренней энергией виртуального атома $-I$, где $I = 9.752$ эВ — потенциал ионизации. Это позволяет рассматривать виртуальные атомы в молекулах как составные элементы перколяционных кластеров.

В атоме селена валентные электроны с большими главными квантовыми числами распределены, в основном, вблизи границы классически доступной сферы. Учитывая, что для многоэлектронной оболочки самосогласованный потенциал в этой области может отклоняться от кулоновского, и вводя соответствующую поправку, запишем классически доступный радиус в виде [17]

$$R_a = \frac{e^2}{I - \varepsilon_i}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, $\varepsilon_i \approx 0.8$ эВ — поляризационное сродство к электрону остаточного иона (оцененное по сродству к электрону изоэлектронного атома мышьяка). Формула (3) дает классически доступный радиус $R_a \approx 1.6 \text{ \AA}$, а длина связи в молекуле селена, $d = 2.17 \text{ \AA}$ [19] лишь на треть меньше суммы радиусов двух атомов. Таким образом, перекрытие классически доступных сфер (рис. 2) достаточно

³⁾ Это имеет место также для слабосвязанных щелочных и некоторых других димеров, например, йода.

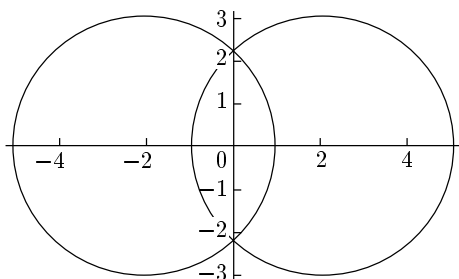


Рис. 2. Перекрывающиеся классически доступные сферы виртуальных атомов в молекуле селена. Расстояния по осям даны в атомных единицах (радиусах Бора)

мало, для того чтобы представление о виртуальных атомах в молекулах имело смысл.

Характерным параметром перколяционной задачи является доля объема классически доступных сфер

$$\zeta_0 = \frac{4\pi}{3} R_a^3 n_a, \quad (4)$$

где n_a — плотность числа виртуальных атомов. В атомном газе порог перколяции достигается, когда эта доля составляет около одной трети. Спаривание виртуальных атомов приводит, однако, к изменению порога перколяции. Определим среднее координационное число B как среднее число виртуальных атомов с центрами в координационной сфере радиуса $2R_a$, построенной вокруг центрального атома. В идеальном молекулярном газе

$$B = 1 + 4\zeta_0, \quad (5)$$

где единица в правой части соответствует связи со вторым атомом молекулы, а второй член — связям с атомами, принадлежащими соседним молекулам (по одной связи на молекулу⁴). Используем принцип инвариантности координационного числа задачи сфер на пороге перколяции, которое отвечает за связность и локальную структуру бесконечного кластера. Подставляя в (5) известную из расчетов по методу Монте-Карло пороговую величину $B_{pc} = 2.7$ для идеального газа перекрывающихся сфер (см., например, [20]), получим пороговую долю классически доступного объема

$$\zeta_{pc}^{(2)} = \frac{B_{pc} - 1}{4} = 0.425, \quad (6)$$

где верхним индексом 2 обозначена величина, относящаяся к двухатомному газу. Заметим, что в хоро-

⁴) Мы пренебрегаем маловероятным случаем связи с двумя атомами одной молекулы.

шо известной перколяционной задаче перекрывающихся сфер пороговая доля их объема составляет $\zeta_{pc}^{(1)} = B_{pc}/8 = 0.3375$. Значит, согласно (6), спаривание повышает порог на 25%.

Для молекулярных цепочек порог повышается еще сильнее. Хотя в случае длинных полимерных цепей перколяция возможна уже при координационном числе близком к 2, металлическая проводимость возникает, как предполагается, лишь когда длинные цепи распадаются, а координационное число возрастает до порога микроскопической перколяции (в атомной системе). Таким образом, в широком смысле принцип инвариантности порогового координационного числа определяет структурно-перколяционный переход, связанный с определенным изменением в локальной структуре. Для цепочек, состоящих из k атомов, вместо формулы (5) имеем

$$B = \frac{2(k-1)}{k} + \frac{8\zeta_0}{k}, \quad (7)$$

где первый член в правой части соответствует среднему координационному числу в цепочке, а второй — связям с атомами, принадлежащими соседним молекулам. Используя пороговое координационное число B_{pc} для атомной системы, получим

$$\zeta_{pc}^{(k)} = \frac{kB_{pc}}{8} - \frac{k-1}{4}. \quad (8)$$

При $k = 1$ и 2 формула (8) дает приведенные выше значения порога, соответственно, для атомной и для двухатомной жидкостей. При $k = 3$ найдем $\zeta_{pc}^{(3)} = 0.5125$, что уже близко к доле объема классически доступных сфер при плотности аморфного селена. Таким образом, переход изолятор–металл фактически возможен лишь при почти полной диссоциации цепочек. Если среднее число атомов в цепочке и долю объема классически доступных сфер рассматривать как функции температуры и давления, $k(p, T)$ и $\zeta_0(p, T)$, то уравнение (7) определит линию перехода в плоскости p – T .

Рассмотрим теперь задачу о перколяции в двухатомной жидкости, учитывая отталкивание между виртуальными атомами. Приписывая атомам твердые ядра диаметром d , равным межатомному расстоянию в молекуле, и учитывая эффект исключенного объема, запишем координационное число в виде

$$B = 1 + 4[\zeta_0 - A(c)\eta]F(\eta), \quad (9)$$

где $F(\eta)$ — фактор плотности в свободном объеме Карнагана–Старлинга [21],

$$F = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3},$$

$\eta = \pi d^3 n_a / 6$ — степень упаковки твердых ядер. В формуле (9) вычитаемое $A(c)\eta$ с коэффициентом $A(c)$, зависящим от относительного радиуса твердых ядер $c = d/2R_a$, учитывает исключенный объем вокруг молекулы, один из атомов которой помещен в центр координационной сферы. Прямое вычисление исключенного объема дает при $c < 1/2$

$$A(c) = 27/16,$$

а при $1/2 < c < 1$

$$A(c) = \frac{27}{16} - \left(1 - \frac{1}{2c}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{c} + \frac{3}{4c^2}\right).$$

Подставляя в выражение (9) формулу $\eta = c^3 \zeta_0$ и пороговую величину координационного числа, получим алгебраическое уравнение, определяющее ζ_{pc} (для краткости, здесь и ниже верхний индекс 2, соответствующий двухатомным молекулам, опускаем) как неявную функцию относительного диаметра твердых ядер c . График функции $\zeta_{pc}(c)$ показан на рис. 3. В широком интервале значений относительного размера ядер $c < 0.8$ (и, в частности, для селена, где $c \approx 2/3$) значение этой функции практически совпадает с оцененной выше величиной порога (6) в идеальном газе⁵⁾. Для сравнения на рис. 3 показаны результаты аналогичного вычисления в отсутствие спаривания [17] и имеющиеся для этого случая данные моделирования по методу Монте-Карло [22], подтверждающие принцип инвариантности порогового координационного числа.

Как следует из проведенного сравнения, спаривание приводит к существенному повышению перколяционного порога по сравнению с атомной жидкостью. Используя формулы (3), (4) и (6), легко оценить, что точка перколяционного перехода соответствует плотности около 3.2 г/см³, т. е. примерно на 25% меньше плотности аморфного селена. Поскольку активированная перколяционная проводимость, как будет показано в следующем разделе, сильно зависит от расстояния до порога, оценка порога может быть косвенно подтверждена экспериментом.

Давление в точке перехода оценим с помощью скейлингового уравнения критической изотермы:

$$\frac{p}{p_c} - 1 = A \left(\frac{\rho}{\rho_c} - 1 \right)^\delta, \quad (10)$$

⁵⁾ Помимо отталкивания, взаимодействие виртуальных атомов в перколяционном кластере включает усредненное многочастичное обменное притяжение, которое слабо зависит от конфигурации и, как предполагается, не влияет на порог перколяции.

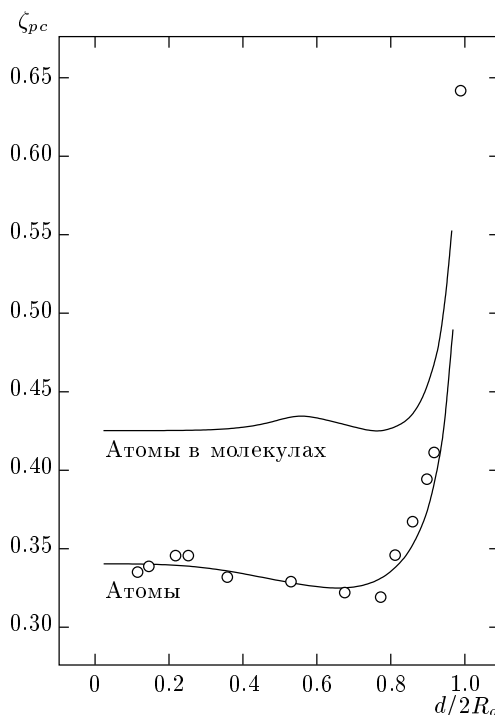


Рис. 3. Порог перколяции перекрывающихся оболочек в зависимости от относительного диаметра твердых ядер для виртуальных атомов в молекулярной жидкости и в атомной жидкости [17] (точки — моделирование по методу Монте-Карло [22])

где $\delta \approx 5$ — универсальный критический индекс, $A \approx 8.71$ — амплитуда, найденная по экспериментальным данным, полученным в [9]. Подставляя оцененную выше плотность в точке перехода в формулу (10), получим давление перехода около 1.1 кбар, т. е. почти в три раза больше критического.

4. ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

В макроскопически большом перколяционном кластере молекулы (и виртуальные атомы) являются уже не отдельными частицами, а составными частями электронно-ионной плазмы. Поскольку в перколяционном кластере экранировка остаточных ионов валентными электронами становится коллективной, валентные электроны частично свободны. Поэтому смешанные состояния виртуальных атомов имеют непрерывный спектр внутренней энергии, включающей энергию возбуждения свободного движения в заэкранированном потенциале остаточного иона.

В задаче о перколяции удобно принять за начало

отсчета основной уровень однократного остаточного иона. Тогда минимальная внутренняя энергия виртуального атома с одноэлектронным возбуждением равна [18]

$$E_p = -I + \varepsilon_p, \quad (11)$$

где $\varepsilon_p = p^2/2m$ — энергия асимптотически свободного движения электрона, p — асимптотический импульс, m — масса электрона. Перенормированная энергия Ферми смешанных состояний виртуальных атомов, зависящая от близости к точке перехода, равна

$$\varepsilon'_F = \hbar^2 k_F^2 \vartheta^2 / 2m, \quad (12)$$

где

$$k_F = (3\pi^2 z n_a)^{1/3} \quad (13)$$

— волновой вектор Ферми электронного газа, $z = 6$ — число валентных s - и p -электронов атома селена, имеющих близкие радиусы классически доступных сфер и рассматриваемых как эквивалентные, $\vartheta \leq 1$ — ренормировочный множитель (фактор локализации), определяющийся относительной частотой перехода электронов между виртуальными атомами. Перенормированная энергия Ферми ε'_F и волновой вектор

$$k'_F = k_F \vartheta \quad (14)$$

переходят в соответствующие величины для однородного электронного газа в пределе, когда частота перехода электронов соответствует свободному пролету между атомами, т. е. фактор локализации стремится к единице⁶⁾. Как будет видно, вблизи точки перехода металл–изолятор энергия Ферми уменьшается при понижении температуры быстрее, чем температура, поэтому возбуждение виртуальных атомов описывается бoльцмановской статистикой.

В окрестности перколяционного перехода электроны перекрывающихся валентных s - p -оболочек, которые могут переходить между виртуальными атомами, обеспечивают надбарьерную прыжковую проводимость. Аналогично зонной проводимости, наличие которой зависит от заполнения валентной зоны, перколяционная прыжковая проводимость зависит от заполнения s - p -оболочек. Поскольку переходы возможны лишь на свободные места в этих оболочках, частота переходов пропорциональна произведению числа валентных электронов z на число свободных мест (дырок). Пусть число дырок равно

$8 + \varepsilon - z$, где $8 + \varepsilon$ — максимальное число заполнения s - p -оболочек в смешанных состояниях, которое может отличаться от максимального z в свободных атомах на малую величину ε . Определим эффективное число валентных электронов z_e , пропорциональное частоте переходов и удовлетворяющее условиям $z_e(1) = z_e(8) = 1$ для атомов с минимальным и максимальным числами электронов в s - p -оболочках. Чтобы удовлетворить этим условиям надо выбрать $\varepsilon = 1$, тогда получим

$$z_e = \frac{1}{8} z (9 - z). \quad (15)$$

Определенное таким образом эффективное число электронов имеет слабый максимум в зависимости от z , а в случае селена оно близко к 2, т. е. совпадает с числом дырок в валентных s - p -оболочках свободного атома.

Перколяционная проводимость описывается модифицированной формулой Друде с фактором локализации [18]

$$\sigma = \frac{e^2 n_a z_e \tau \vartheta}{m}, \quad (16)$$

где τ — время релаксации. В случае бoльцмановской статистики минимальное время релаксации равно

$$\tau = \frac{R_s}{v_T}, \quad (17)$$

где $R_s \approx (4\pi n_a/3)^{-1/3}$ — среднее межатомное расстояние, $v_T = (8T/\pi m)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость. При бoльшей плотности в случае почти свободных вырожденных электронов время релаксации

$$\tau = \frac{l}{v_F}, \quad (18)$$

где v_F — скорость Ферми, $l = R_s/\gamma$ — длина свободного пробега, найденная при плотности, где фактор локализации обращается в единицу, $\gamma \leq 1$ — параметр, соответствующий обратной величине относительной длины свободного пробега. Для непрерывной интерполяции используем формулу (17) при $v_T > \gamma v_F$ и формулу (18) в противоположном случае, $v_T < \gamma v_F$ (подчеркнем, однако, что точка сопряжения этих формул не имеет отношения к переходу от бoльцмановского случая к вырожденному, который определяется фактором локализации).

Частичная локализация электронов, описываемая ϑ -фактором, связана с тем, что ниже порога перколяции имеется щель подвижности Δ_{pc} , а в более широкой области — мягкая щель Δ_{cp} , где подвиж-

⁶⁾ Формулы (12), (13) заменяют выражение [18] для перенормированной энергии Ферми через статистический вес основного уровня, которое удовлетворяет этому условию только для s -электронов.

ность не достигает величины, соответствующей минимальной длине свободного пробега,

$$\Delta_k = I - \varepsilon_i - e^2 \left(\frac{4\pi n_a}{3\zeta_k} \right)^{1/3} \quad (k = pc, cp), \quad (19)$$

где ζ_{pc} определена формулой (6), а $\zeta_{cp} \approx 0.74$ соответствует плотной упаковке классически доступных сфер. На краю щели подвижность обращается в нуль как обратная корреляционная длина [6] и описывается степенной функцией

$$\vartheta(\varepsilon_p) = \left(\frac{\varepsilon_p - \Delta_{pc}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \right)^\nu, \quad \varepsilon_p < \Delta_{cp}, \quad (20)$$

где $\nu \approx 0.9$ — критический индекс корреляционной длины перколяционных кластеров [23]. Фактор локализации получается усреднением функции $\vartheta(\varepsilon_p)$ (продолженной на интервал $\varepsilon_p > \Delta_{cp}$, где она приравнивается единице) по бoльцмановскому распределению виртуальных атомов; при этом для упрощения ν можно заменить на единицу. На неметаллической стороне перехода фактор локализации экспоненциально зависит от температуры

$$\begin{aligned} \vartheta &= \frac{T(F_{pc} - F_{cp})}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \approx \\ &\approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(\Delta_{pc}T)^{1/2}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \exp\left(-\frac{\Delta_{pc}}{T}\right), \end{aligned} \quad (21)$$

где функции F_k представляются комбинациями неполных гамма-функций $\Gamma(m, x)$

$$F_k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}, \frac{\Delta_k}{T}\right) - \frac{\Delta_k}{T} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{\Delta_k}{T}\right) \right],$$

а вторая часть формулы (21) соответствует пределу $\Delta_{cp} > \Delta_{pc} \gg T$. Таким образом, ниже точки перехода щель подвижности играет роль энергии активации перколяционной проводимости.

На металлической стороне перехода щель подвижности является виртуальной, $\Delta_{pc} \leq 0$, а фактор локализации сохраняет лишь слабую температурную зависимость

$$\vartheta = \frac{\frac{3}{2}T - \Delta_{pc} - TF_{cp}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \approx \frac{\frac{3}{2}T - \Delta_{pc}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}}. \quad (22)$$

Вторая часть формулы (22) соответствует пределу $\Delta_{cp} \gg T$. Из этой формулы следует, что в точке перехода, где энергия активации проводимости равна нулю, фактор локализации пропорционален T . Следовательно, энергия Ферми пропорциональна T^2 , т. е., как уже было отмечено выше, убывает быстрее, чем температура. Согласно формулам

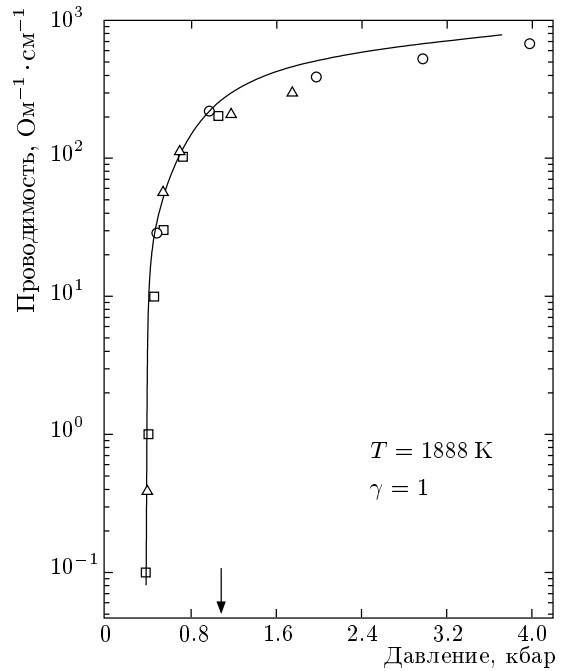


Рис. 4. Перколяционная проводимость расширенного жидкого селена как функция давления на критической изотерме. Давление при переходе изолятор–металл около 1.1 кбар (показано стрелкой). Экспериментальные точки: \square — данные [10, 11] (см. также рис. 1 в [9]), \circ — [25], \triangle — [1]

(19) и (22), при увеличении плотности, когда ширина мягкой щели Δ_{cp} становится порядка температуры, фактор локализации стремится к единице. В результате увеличения энергии Ферми, на металлической стороне перехода появляется вырожденное распределение электронов (хотя сам фактор локализации почти всегда можно вычислять с использованием бoльцмановской статистики [24]).

Проводимость селена на критической изотерме в зависимости от давления, вычисленная с помощью формул (15)–(22) и уравнения состояния (10), показана на рис. 4. Наилучшее согласие с экспериментальными данными [1, 25] при больших давлениях достигается при выборе наибольшего возможного значения параметра $\gamma = 1$, соответствующего минимальной величине свободного пробега электронов, равной среднему расстоянию между виртуальными атомами. Ввиду резкой зависимости проводимости от давления вблизи перколяционного перехода, хорошее согласие с экспериментом может служить косвенным подтверждением справедливости формулы (6), определяющей положение точки перехода. В критической точке вычисление дает прово-

димность около $0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, также согласующуюся с экспериментальным значением [9]. Отметим, что вертикальный ход проводимости в зависимости от давления вблизи критической точки обусловлен расходимостью сжимаемости, а не переходом изолятор–металл, который соответствует давлению почти в три раза большему критического.

В заключение отметим положительный знак термоэлектрического коэффициента селена, сохраняющийся во всей области измерений [1]. В случае электронно-дырочной проводимости положительный знак соответствует более высокой подвижности дырок [12]. Однако вблизи перехода изолятор–металл валентные электроны становятся частично свободными, так что тепловая генерация электронов и дырок плохо определена. Таким образом, вопрос о знаке термоэлектрического коэффициента, связанный со знаком основных носителей, еще остается открытым. Острота этого вопроса отчасти сглаживается тем, что термоэлектрический коэффициент пропорционален разности между химическим потенциалом и взвешенной средней энергией электронов проводимости [26], которая также может менять знак. Дополнительные данные при более высоких температурах и плотностях, где термоэлектрический коэффициент может менять знак на отрицательный, а также измерение числа Холла могли бы пролить свет на эту проблему.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход жидкого селена в металлическое состояние вблизи линии плавления и в окрестности критической точки имеет разную природу. Вблизи линии плавления этот переход вызван распадом полимерной структуры, ответственной за локальную запрещенную зону. Поэтому линия перехода изолятор–металл, ответвляющаяся от линии плавления, описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса, как размытый фазовый переход первого рода. Так как при высоких давлениях более или менее резкий распад полимерной структуры жидкого селена при нагреве подтверждается наблюдениями, связь между распадом этой структуры и металлизацией можно рассматривать как экспериментальный факт.

С другой стороны, металлизация молекулярной жидкости, образующейся при распаде полимерных цепей, возможна лишь в случае перекрытия электронных оболочек, т. е. при достаточно высокой плотности. В соответствии с этим переход изоля-

тор–металл при сжатии в окрестности критической точки интерпретируется как перколяция слабоперекрывающихся классически доступных сфер спаренных виртуальных атомов в димерах селена. Как показано, молекулярная структура приводит к существенному повышению порога перколяции по сравнению с атомной жидкостью и тем большому, чем больше длина молекулярных цепочек. Тем не менее энергия активации перколяционной проводимости исчезает, когда плотность еще ниже, чем плотность полупроводящего аморфного селена. В точке перехода, соответствующей на критической изотерме давлению около 1.1 кбар, жидкий селен превращается в молекулярный металл с проводимостью выше $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Активированная перколяционная проводимость обусловлена надбарьерными прыжками электронов, эффективное число которых в расчете на атом равно числу дырок в s - p -оболочках атома селена. Проводимость описывается модифицированной формулой Друде, учитывающей частичную локализацию электронов. Значительно выше точки перехода, где локализация уже несущественна, экспериментальные данные соответствуют свободному пробегу электронов, равному среднему межатомному расстоянию. Перколяционная проводимость описывает экспериментальные данные на критической изотерме в широком интервале давлений, в котором проводимость изменяется на четыре порядка величины.

Переход изолятор–металл возможен лишь при почти полной диссоциации полимерных цепочек, когда локальная структура соответствует критическому значению координационного числа. В области, где линия перколяционного перехода переходит в линию плавления макромолекул, два типа перехода изолятор–металл становятся тождественными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-02-16254, 00-15-96529).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fischer and R. W. Schmutzler, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, ed. by E. Gerlach and P. Grosse, Springer Ser. Solid State Science **13**, 225 (1979).
2. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electron Processes in Noncrystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979) [рус. перевод Н. Ф. Мотт, И. А. Дэвис, *Элек-*

- тронные процессы в некристаллических материалах*, Мир, Москва (1992)].
3. В. В. Бражкин, Р. Н. Волошин, С. В. Попова, Письма в ЖЭТФ **50**, 392 (1989); В. В. Бражкин, частное сообщение.
 4. J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge (1979) [рус. перевод М. Зиман, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982)].
 5. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, London, Taylor & Francis (1991).
 6. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
 7. M. J. Hirsch, *Comments Cond. Mat. Phys.* **13**, 249 (1987).
 8. W. W. Warren, Jr., and R. Dupree, *Phys. Rev. B* **22**, 2257 (1980).
 9. S. Hosokawa, T. Kuboi, and K. Tamura, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 120 (1997).
 10. H. Hoshino, R. W. Schmutzler, and F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 27 (1976).
 11. H. Hoshino, R. W. Schmutzler, W. W. Warren, Jr., and F. Hensel, *Philos. Mag.* **33**, 255 (1976).
 12. W. W. Warren, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **250–252**, 506 (1999).
 13. S. Hosokawa and K. Tamura, *J. Non-Cryst. Solids* **205–207**, 261 (1996).
 14. F. Yonezawa, H. Ohtani, and T. Yamaguchi, *J. Non-Cryst. Solids* **250–252**, 510 (1999).
 15. F. Shimojo, K. Hoshino, M. Watabe, and Y. Zempo, *J. Phys.: Cond. Matt.* **10**, 1199 (1998).
 16. F. Shimojo, K. Hoshino, Y. Zempo, and M. Watabe, *J. Non-Cryst. Solids* **250–252**, 542 (1999).
 17. А. А. Ликальтер, *УФН* **170**, 831 (2000).
 18. А. А. Ликальтер, *ЖЭТФ* **94**, 157 (1988).
 19. Г. Герцберг, К.-П. Хьюбер, *Константы двухатомных молекул*, Мир, Москва (1984).
 20. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
 21. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
 22. A. L. Bug, S. A. Safran, G. S. Grest, and I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1896 (1985).
 23. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor & Francis, Philadelphia (1991).
 24. А. А. Ликальтер, *ЖЭТФ* **107**, 1996 (1995).
 25. V. A. Alekseev, V. G. Ovcharenko, and Yu. F. Ryzhkov, *J. de Phys.* **41**, C8-89 (1980) (and missed Figures, private communication by V. A. Alekseev).
 26. А. А. Ликальтер, in *Transport and Optical Properties of Nonideal Plasma*, ed. by G. A. Kobzev, I. T. Yakubov, and M. M. Popovich, Plenum Press, New York and London (1995).