

PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.Е. Горбенко<sup>1,2</sup>, Е.П. Троицкая<sup>2</sup>, В.В. Чабаненко<sup>2</sup>

## КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ СОСТОЯНИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ. КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

<sup>1</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: e\_g81@mail.ru

*Дан краткий обзор предыдущих исследований атомных и электронных свойств кристаллов при высоких давлениях на базе метода Хартри–Фока и модели К.Б. Толыго. Это позволило провести неэмпирические расчеты энергетических спектров и упругих свойств Ne, Ar, Kr и Xe в актуальной области давлений – обращения в нуль фундаментальной щели. Обсуждается проблема устойчивости ГЦК-решетки. Сформулированы критерии образования нового состояния вещества под действием давления.*

### 1. Введение

В последние 15–20 лет был достигнут существенный прогресс в изучении свойств кристаллов, подвергнутых сверхвысокому давлению [1].

Для ряда веществ удалось установить последовательность структурных переходов, характер магнитных превращений, а также обнаружить электронные переходы типа диэлектрик–металл (металлизация). На примере цезия было впервые детально прослежено изменение характера химической связи в области давлений  $p < 0.1$  Мбар [2].

Важность задачи теоретического *ab initio* описания состояния вещества при сверхвысоких давлениях несомненна, поскольку только при совместном использовании экспериментальных и теоретических достижений можно понять как строение вещества, так и ход протекающих в нем процессов и, следовательно, прогнозировать образование нового состояния в реальных твердых телах.

Целью теоретических исследований являются: 1) обоснование возможности получения новых материалов с новыми физическими и химическими свойствами с помощью высокого давления; 2) создание методов теоретиче-

ского исследования материалов в условиях высокого давления для прогнозирования свойств в основном состоянии (ground-state properties) в трудноизмеримых областях; 3) количественное исследование на основе полученных энергетических спектров систем квазичастиц в твердом теле термодинамических, упругих свойств изучаемых материалов при механических напряжениях.

В настоящей работе сформулирован критерий образования нового состояния под действием давления на языке зонной теории, теории упругости и динамической теории кристаллических решеток.

## 2. Критерий перехода изолятор–металл (металлизации)

Неэмпирические зонные расчеты, адекватные в условиях больших сжатий, были выполнены в [3–5] на базе модифицированного авторами метода Хартри–Фока. 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) (см. рис. 1 в [4]). Предлагается модель механизма перехода, трактуемого как переход  $2^{1/2}$  рода. На основании неэмпирических расчетов валентных зон и зон проводимости под давлением сделаны предсказания сжатия и давления ИМ-перехода в неоне.

Показано, что условием металлизации является обращение в нуль непрямой щели  $E(L) - E(\Gamma_{15})$  (либо  $E(X) - E(\Gamma_{15})$ ) для ГЦК-структуры. Таким образом, мы, следуя работам [4,5], принимаем, что критерием металлизации является обращение в нуль фундаментальной щели

$$E(L) - E(\Gamma_{15}) = 0, \quad (1)$$

где  $E(L)$ ,  $E(X)$  – энергии в точках  $L$  и  $X$  зоны Бриллюэна, которые соответствуют энергии «дна» зоны проводимости,  $E(\Gamma_{15})$  – энергия в точке  $\Gamma$ , соответствующая «потолку» валентной зоны (подробнее см. обозначения в [4,5]).

Зонные расчеты [3–5] выполнены при  $T = 0$  и в пренебрежении электрон-фононным взаимодействием. Учет электрон-фононного взаимодействия, вообще говоря, выходит за рамки адиабатического приближения и описывает эффекты неадиабатичности [6]. Под эффектами неадиабатичности будем понимать влияние колебаний решетки на зоны кристалла.

При исследовании влияния электронно-колебательного взаимодействия на величину щели неадиабатичность проявляется двояко. Прежде всего при учете колебаний решетки переопределяется смысл величин валентной зоны  $E_{kv}$  и зоны проводимости  $E_{kc}$ . Это связано с тем, что неадиабатическими становятся электроны в слоях  $\sim \hbar\omega_D$  ( $\omega_D$  – дебаевская частота), расположенных вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

Во-вторых, из-за межзонных  $v \leftrightarrow c$ -переходов, индуцированных фононами, меняется величина запрещенной щели при всех  $\mathbf{k}$ . Подчеркнем, что эф-

фекты электронно-колебательного типа (как и ангармонические) также могут зависеть от температуры, особенно при низких  $T$ , хотя имеют место и при  $T = 0$ . Поскольку ангармонические эффекты (вызванные фонон-фононным взаимодействием) в основном проявляются при высоких температурах, целесообразно отдельное рассмотрение электронно-колебательного спектра.

Итак, критерием металлизации будем считать следующее условие

$$E(L) - E(\Gamma_{15}) + \Delta E(L) - \Delta E(\Gamma_{15}) - \delta E_q = 0, \quad (2)$$

где  $\Delta E$  – поправки к зонным энергиям,  $\delta E_q$  – изменения щели, обусловленные электронно-колебательным взаимодействием.

Помимо указанных выше неадиабатических вкладов в величину фундаментальной щели, а следовательно, и в давление перехода, определенный вклад вносят многоэлектронные эффекты, которые здесь рассматривать не будем. Неадиабатические эффекты рассмотрим ниже в п. 4.

### 3. Упругие свойства КИГ. Фазовые переходы

Исходя из общей теории устойчивости кристаллов, можно предположить, что при приближении к структурному фазовому переходу в точке перехода и после нее модули упругости могут претерпевать заметные изменения. Для фазовых переходов второго рода в рамках феноменологической теории можно показать, как будут изменяться модули упругости под действием различных деформаций. Для рассматриваемых структурных фазовых переходов первого рода такой теории не существует, и информацию о поведении модулей упругости при структурном переходе и вблизи него можно получить с помощью неэмпирических расчетов [6].

В работах [7,8] для всего ряда сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) были проведены неэмпирические исследования уравнения состояния  $p = p(v)$  и упругих модулей Браггера  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , Фукса  $B_{11}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{44}$  и Бирча  $B_{11}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{44}$  в приближении ближайших и вторых соседей с предложенным нами потенциалом [9,10].

На рис. 2 в [8] показано поведение сдвигового модуля  $B_{33}$  в зависимости от давления для КИГ. Хорошо видно, что упругие модули  $B_{33}$  ксенона с повышением сжатия уменьшаются до нуля в районе сжатия  $\Delta V/V_0 = 0.7$  ( $\Delta V$  – разность объема  $V_0$  при  $p = 0$  и объема  $V$  при соответствующем сжатии). Это говорит о необходимости фазового перехода в ксеноне под давлением. В самом деле, такой переход был экспериментально обнаружен в [11]. Он представляет собой переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при  $p = 0.75$  Mbar перед металлизацией, происходящей при  $\Delta V/V_0 = 0.7$  (1.5 Mbar) [12].

Таким образом, сформулирован критерий образования новой фазы на языке теории упругости (см. также ниже формулу (5)).

**4. Динамика решетки КИГ при высоких давлениях.  
Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки**

В работах [12–16] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояний атомов.

Основной результат, полученный при исследовании фононных частот КИГ в симметричных точках и направлениях волнового вектора при высоких давлениях: при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$  происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (т.  $X$ , направление  $\Delta$ ), так и с поперечными (тт.  $K$ ,  $W$ , направление  $\Sigma$ ). Размягчение продольных и поперечных мод для всего ряда Ne–Xe проиллюстрировано в [17–19] впервые.

Сжатие  $\Delta V/V_0 = 0.7$  в нашей модели соответствует следующим давлениям, GPa: 136.6 (для Ne), 287.8 (Ar), 212.7 (Kr), 128.6 (Xe). Это значение выбрано потому, что определяет для указанных кристаллов область фазового перехода изолятор–металл, когда  $E_G \rightarrow 0$  [4,7].

При сжатиях  $\Delta V/V_0 > 0.7$  появляются мнимые частоты, которые свидетельствуют об абсолютной неустойчивости ГЦК-решетки. При известном ГЦК–ГПУ-переходе в Xe [11,12] ГЦК-решетка становится энергетически менее выгодной, чем ГПУ, но остается еще устойчивой. Здесь мы рассмотрим случай, когда ГЦК-решетка становится абсолютно неустойчивой, т.е. когда исчезает минимум ее потенциальной энергии (см., напр., [6]).

Условие устойчивости решетки кристалла относительно механических воздействий состоит в следующем: необходимо, чтобы ее энергия представляла собой положительно определенную квадратичную форму при разложении деформации в ряд по параметрам. Известно, что энергия решетки при однородной деформации является квадратичной формой модулей упругости  $C_{ik}$  и решетка устойчива относительно однородной деформации, если

$$\frac{1}{2} C_{\alpha\beta} u_{\alpha} u_{\beta} > 0, \quad (3)$$

и относительно неоднородной деформации, если

$$\frac{1}{2} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_{\alpha}^q u_{\beta}^{-q} > 0, \quad (4)$$

где  $D_{\alpha\beta}$  – динамическая матрица,  $u_i$  – параметр деформации.

Чтобы кубическая решетка была устойчива относительно однородной деформации, необходимо выполнение условий

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \quad \text{или} \quad C' > 0, \\ C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{или} \quad B > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае произвольной деформации условие (4) эквивалентно требованию положительности квадрата фононных частот. Мнимость частоты означает, что смещения атомов решетки под действием малой деформации будут экспоненциально (а не периодически) изменяться со временем. Для потенциальной энергии кристалла размягчение «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов возле положения равновесия, абсолютная неустойчивость – вырождению минимума в прямую, мнимость частоты – образованию максимума энергии.

Следовательно, возникновение отрицательных квадратов фононных частот (невыполнение неравенства (4)) является критерием образования нового состояния на языке динамической теории кристаллических решеток. Это явление получило название «размягчение» фононных мод.

Количественный учет неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяет сделать вывод, что структурная нестабильность и появление «мягкой моды» в кристаллах с сильной связью обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которое можно описать динамической теорией кристаллической решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек атомов.

## 5. Вывод

Таким образом, в данной статье предложен обзор методов теоретического исследования материалов в условиях высокого давления для прогнозирования свойств в основном и возбужденном состояниях в трудноизмеримых областях. Это позволило определить критерии и механизмы образования новых состояний с новыми физическими и химическими свойствами с помощью высокого давления.

Развитая теория конкретно применена к расчету свойств КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) и проведено сравнение с существующими экспериментальными и теоретическими результатами [4–8, 17–19].

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. 555–571.
2. *S.G. Louie, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B10**, 3237 (1974).
3. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **27**, 2474 (1985).
6. *V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals, Gordon&Breach, London (1999).
7. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
8. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
9. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).

10. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
11. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
12. К.А. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
13. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
14. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1971).
16. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
17. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).

*Е.Е. Gorbenko, Е.П. Troitskaya, V.V. Chabanenko*

#### CRITERIA OF FORMATION OF NEW STATES UNDER HIGH PRESSURE. INERT-GAS CRYSTALS

A short review of previous studies of atomic and electronic properties of crystals under high pressure done with the attraction of Hartree–Fock method and K.B. Tolpygo model is given. It has become possible to do nonempirical calculations of Ne, Ar, Kr and Xe energy spectra and elastic properties in the actual pressure range, where the fundamental gap goes to zero. The problem of fcc lattice stability is discussed. Criteria are formulated for the formation of a new state of the substance under pressure.