

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

537.311.33

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК

(по материалам I Всесоюзной конференции по фазовым переходам металл—диэлектрик, Москва, июнь 1972 г.)

**В. А. Алексеев, Е. Г. Максимов, Я. Г. Пономарев,
Д. И. Хомский**

В последнее время проблема фазовых переходов металл — диэлектрик (М — Д) привлекает к себе огромное внимание многих исследователей как у нас в стране, так и за рубежом. Это внимание обусловлено важностью этой проблемы как в практическом плане, а именно возможностью создания на основе переходов металл — диэлектрик множества технических приборов и устройств, так и в принципиальном научном отношении. Изучение фазовых переходов металл — диэлектрик позволяет уточнить и более ясно осознать влияние различных физических явлений на формирование электронных спектров веществ.

Проблема фазовых переходов металл — диэлектрик обсуждалась в последние годы на ряде конференций. Такие конференции, в частности, состоялись в США в 1968 г. и во Франции в 1970 г. Летом 1972 г., с 21 по 23 июня, в Московском государственном университете состоялась I Всесоюзная конференция по фазовым переходам металл — диэлектрик, организованная Академией наук СССР и МГУ. Конференция привлекла большое внимание ученых как в нашей стране, так и за рубежом и собрала очень представительный состав участников. Кроме ученых, представивших многие институты нашей страны, в ней приняли участие ученые из Польши, ГДР, Англии, США и Швейцарии. Программа конференции охватывала следующий круг проблем:

- 1) переходы металл — диэлектрик в веществах с узкой запрещенной зоной и влияние на них электрических и магнитных полей;
- 2) переходы металл — диэлектрик в соединениях переходных и редкоземельных металлов;
- 3) переходы металл — диэлектрик в жидких и неупорядоченных системах;
- 4) проблема металлического водорода.

Если три первые проблемы являются традиционными для конференций такого рода, то проблема металлического водорода впервые, по-видимому, оспаривалась на конференции по переходам металл — диэлектрик. Включение этого вопроса в повестку дня конференции было, безусловно, оправдано как тем интересом, который вызывает сама эта проблема в последнее время, так и тем обстоятельством, что это действительно один из примеров фазовых переходов металл — диэлектрик, расчету которого и попыткам экспериментального обнаружения посвящаются все больше работ.

Одним из весьма представительных (как по количеству докладов, так и по важности поднятых в них проблем) был первый раздел конференции, посвященный переходам металл — диэлектрик в полупроводниках с узкой запрещенной зоной и полуметаллах. В этих веществах уже сравнительно слабые внешние воздействия (давление, магнитное поле) могут привести к существенному изменению энергетического спектра: к пересечению зон и захлопыванию щели, инверсии зон и т. д. При этом, как и вообще при переходах М — Д, существенным может оказаться кулоновское взаимодействие электронов.

Теоретически уже в первых работах^{1,2} был предсказан скачкообразный характер перехода полуметалл — полупроводник у полуметалла с малой концентрацией электронов и дырок ($n = p$) при изменении параметров решетки с помощью внешних воздействий и при достаточно низких температурах. Более реалистическая модель перехода полуметалл — полупроводник была предложена Келдышем и Копаевым³. Диэлектрическая фаза в этой модели должна наблюдаться при $T \lesssim E_B$ (E_B — энергия связи

электронно-дырочной пары). Математическое описание перехода $M - D$ в этой модели формально близко к описанию сверхпроводящего перехода: вводится понятие об электронно-дырочном спаривании и «экситонном конденсате», для плотности которого записывается уравнение самосогласования. Эта аналогия дала ряду авторов основание предположить наличие у этой фазы, называемой часто «экситонный диэлектрик» (ЭД), ряда особых свойств ⁴. И хотя предположение о существовании в этой фазе сверхтеплопроводности оказалось несправедливым, оставались два фактора, отличающие «экситонный диэлектрик» от обычного диэлектрика: во-первых, переход из этой фазы в металлическую оказывался переходом II рода, и, во-вторых, когерентный характер волновой функции основного состояния ЭД приводил к выводу о наличии в этой фазе дополнительной ветви коллективных колебаний звукового типа (голдстоуновская мода). В этой связи весьма важный результат получен в доложенной на конференции работе Гусейнова и Келдыша. В ней показано, что учет межзонных перебросов квазичастиц (члены в гамильтониане, соответствующие рождению двух электронов в зоне проводимости и двух дырок в валентной зоне), которыми обычно пренебрегали, приводит к целому ряду изменений в характере фазового перехода и поведения экситонного диэлектрика. В частности, переход становится переходом I рода, снимается фазовое вырождение в системе и в силу этого спектр коллективных возбуждений приобретает щель, исчезающую лишь в отсутствие межзонных перебросов. Таким образом, по всем характеристикам «экситонный диэлектрик» ничем не отличается от обычного, хотя, в зависимости от конкретных деталей, соответствующие скачки при переходе $M - D$ могут, вообще говоря, быть достаточно малы и трудно обнаружимы. Роль же кулоновского взаимодействия для перехода $M - D$, как и взаимодействия с фононами, по-прежнему оказывается здесь весьма существенной. Поэтому имеет некоторый смысл сохранить за диэлектриком, получающимся из полуметалла с малым перекрытием зон, название «экситонный диэлектрик», имея в виду существенную роль межэлектронного взаимодействия в его образовании.

В литературе обсуждались возможные «кандидаты» на обнаружение ЭД. Как оказалось, выбор металлов, у которых можно в принципе наблюдать возникновение фазы ЭД в нулевом магнитном поле, крайне затруднен.

По оценкам Жерома, Райса и Кона ⁴, даже у наиболее перспективных материалов — сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ — фаза ЭД в нулевом магнитном поле должна существовать лишь в очень узком интервале температур $0 < T < 0,05$ °К и давлений ($p \approx 10$ кб) при фантастической чистоте материала (концентрация примесей $< 10^{12}$ см⁻³). Не удивительно поэтому, что попытки обнаружить возникновение фазы ЭД у сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ в нулевом магнитном поле не увенчались успехом.

В сильном магнитном поле, как показал Абрикосов, условия наблюдения фазы ЭД у сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ заметно смягчаются по сравнению с вышеприведенным (из-за роста E_B в магнитном поле).

Теоретическое исследование свойств экситонной фазы было проведено Абрикосовым на базе детально изученной автором модели энергетического спектра Bi и сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ для случая, когда магнитное поле направлено по главной оси кристалла. Автором рассмотрены два типа спаривания: а) спаривание электронов с дырками из разных зон; б) спаривание квазичастицы типа частицы с квазичастицей типа античастицы внутри одной электронной группы. В первом случае все электроны и дырки участвуют в спаривании, во втором случае дырки не участвуют в спаривании и остаются свободными. Для обоих типов спаривания при низких температурах и малой концентрации примесей проводимость падает с понижением температуры по закону, близкому к экспоненциальному.

Об экспериментальном обнаружении фазы ЭД в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ в сильном магнитном поле при низких температурах сообщили Брандт и Чудинов. Авторами были использованы чистые полупроводниковые сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ с шириной запрещенной щели порядка нескольких миллиэлектрон-вольт, у которых под действием гидростатического давления в нулевом магнитном поле наблюдается переход полупроводник — полуметалл — полупроводник. Эксперимент позволил авторам привести убедительные данные в пользу того, что в энергетическом спектре исследованных сплавов в определенном интервале давлений возникает щель Δ , растущая с увеличением магнитного поля и связанная с возникновением фазы ЭД. Максимальное значение щели ЭД Δ составило ≈ 7 °К в поле $H = 65$ кэ. Экспериментальные данные, полученные Брандтом и Чудиновым, хорошо согласуются с теорией, развитой Абрикосовым.

Следует отметить, что в некоторых полупроводниках при определенной симметрии может возникать специфическое состояние, характеризующее нулевой щелью и получившее название беспщелевого состояния (БС). Характерным примером материала, в котором реализуется БС, является серое олово. В ряде случаев БС может возникать принудительным образом. Так, в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ и др. БС реализуется при изменении состава сплава или под действием давления. Возникновение БС сопровождается появлением ряда аномалий у различных физических параметров материала (диэлектрическая проницаемость, в частности, имеет особенность при переходе в БС).

Абрикосовым и Бенеславским⁵ было показано, что в наиболее типичных случаях закон дисперсии электронов является либо линейным, либо квадратичным. При этом возникают два качественно различных типа БС. При линейном законе дисперсии в любом направлении волнового вектора эффективная масса m^* обращается в нуль в экстремальной точке $K = K_0$. При квадратичном законе дисперсии ни одно из главных значений эффективной массы не обращается в нуль при $K = K_0$. При этом в окрестности K_0 одночастичное описание оказывается неприменимым.

В докладе Брандта были подведены итоги экспериментального исследования БС, возникающего у различных узкощельных материалов. Специфические для БС свойства должны проявляться при очень низких температурах и у чистых веществ, где термически возбужденные или примесные носители еще недостаточно многочисленны по сравнению с количеством электронов в «особой области».

Наименьшее значение m^* , полученное для сплавов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ вблизи БС, составляет $4 \cdot 10^{-4}$. Аналогичная величина получена для сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$. Уменьшение эффективных масс при подходе к БС сопровождается сильным ростом подвижностей при температурах вблизи абсолютного нуля. Для системы $Hg_{1-x}Cd_xTe$ при переходе в БС электронная подвижность при $T = 4,2$ °К достигает величин $(2-5) \cdot 10^8$ $cm^2/v \cdot сек$, для сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ — $(3-5) \cdot 10^8$ $cm^2/v \cdot сек$.

Переход в БС может реализоваться у полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ в сильном магнитном поле в случае, когда спиновое расщепление больше орбитального. Подобные переходы были исследованы Брандтом и Свистовой.

Тесно связанным с вопросом о переходе М — Д в веществах с узкой щелью является вопрос о самих причинах возникновения в некоторых веществах зонной структуры, характеризующей малыми значениями энергетических щелей или перекрытия зон. В последние годы была осознана существенная роль многочастичных межэлектронных корреляций в формировании электронного спектра полуметаллов и полупроводников с узкой запрещенной зоной. Само существование полуметаллов в группе висмута, как и в сплавах типа $AlVbV$, по-видимому, в принципе не может быть объяснено в рамках традиционной одночастичной схемы, учитывающей лишь взаимодействие электронов с самосогласованным кристаллическим потенциалом.

Проблема формирования электронного спектра полуметаллов была рассмотрена Гордюниным и Горьковым. Им была показана возможность образования электронного спектра полуметаллов типа висмута за счет совместного влияния экситонного диэлектрического спаривания электронов, обусловленного кулоновским межэлектронным взаимодействием, и перестройки решетки, вызванной неустойчивостью фононного спектра. При этом выводе авторы использовали некоторую достаточно специфическую модель электронного спектра металлического «прависмута», обладающего простой кубической решеткой, из которого в результате ряда деформаций решетки возникает полуметаллическое состояние обычного висмута. Эта модель и вызвала наибольшую дискуссию, поскольку для ее оправдания приходится отказаться от теоремы о сохранении полного объема заполнения, доказанной Латтинджером. Авторы привели ряд доводов в пользу своей модели, но вопрос о генезисе и причинах возникновения спектра полуметаллов все еще далек от своего разрешения.

Одним из интереснейших классов веществ, где явления переходов М — Д проявляются наиболее ярко, являются соединения переходных и редкоземельных металлов⁶. Особенности этих веществ обусловлены наличием в них незаполненных d - и f -оболочек, и существенная трудность в интерпретации их свойств, в особенности для соединений переходных металлов, связана с поведением d -электронов: вследствие малого перекрытия соответствующих волновых функций d -электроны имеют промежуточный характер между коллективизированными (делокализованными по всему кристаллу) и локализованными на соответствующих центрах.

Таким образом, кулоновское взаимодействие, приводящее к локализации электронов (моттовский механизм перехода М — Д), является в этих веществах принципиально важным. В этих же соединениях из-за узости соответствующих d -зон взаимодействие электронов с решеткой также оказывается сильным. Добавочным фактором, усложняющим ситуацию, является вырождение d -уровней, а также наличие зоны проводимости, созданной анионными орбиталями и могущей перекрываться с d -зоной. В силу этого расшифровка электронной структуры соединений переходных металлов и ее изменения при переходе М — Д представляет значительные трудности. С этим же связана и трудность при рассмотрении различных механизмов перехода М — Д, так как, вследствие примерного равенства различных энергетических характеристик системы, при переходе М — Д зачастую происходит целый ряд изменений как в чисто электронных характеристиках (локализация электронов, возникновение магнитного упорядочения), так и в решетке. Исследованию этих вопросов с целью выяснить основную причину и механизм переходов М — Д и посвящено большинство работ в этом направлении. При этом разные авторы интерпретируют свои результаты с помощью различных моделей и механизмов перехода. Наиболее популярными из них являются следующие три:

1. Моттовский переход М — Д², вызванный в основном кулоновскими корреляциями и сопровождающийся локализацией электронов на центрах, с появлением

в системе локализованных магнитных моментов. Эти моменты, в свою очередь, могут в дальнейшем упорядочиться, приводя к возникновению той или иной магнитной структуры; в некоторых случаях сам переход $M - D$ может происходить одновременно с возникновением дальнего магнитного порядка.

2. Модель, связывающая переход $M - D$ с искажением решетки, например с удвоением периода. Этот же эффект удвоения периода можно трактовать как образование соответствующих гомеоплярных химических связей (Гуденаф?). В этом случае образование валентных пар приводит к понижению парамагнитной восприимчивости.

3. Модель, приписывающая переход $M - D$ пересечению зон (разных подзон d -зоны или d -зоны с зоной проводимости, имеющей s - или p -характер).

Доклады, представленные на конференции и посвященные изучению переходов $M - D$ в соединениях переходных металлов, могут служить хорошей иллюстрацией той неопределенной ситуации, о которой говорилось выше.

Наиболее детальные результаты получены в работе Мак-Вэна с сотрудниками (D. V. McWhan, M. Maresio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, J. P. Maita), исследовавших структуру и свойства соединений Ti_4O_7 , $V_{1-x}Cr_xO_2$, $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ и фаз Магнели V_nO_{2n-1} . Видимо, в этой работе впервые удалось непосредственно наблюдать локализацию электронов (для Ti_4O_7 — упорядочения ионов Ti^{3+} и Ti^{4+}) при переходе $M - D$, а также детально исследовать смещение катионов, которое, как оказалось, бывает двух типов: с образованием «ковалентной связи» пары металл — металл или со смещением атома металла из центра кислородного октаэдра (типа смещения при сегнетоэлектрическом переходе в $BaTiO_3$). Непосредственное наблюдение локализации электронов на катионах, а также данные об электронной теплоемкости свидетельствуют в пользу моттовского механизма перехода $M - D$, однако многие детали соответствующих явлений остаются непонятными.

Интерпретации данных о свойствах системы $V_{1-x}Cr_xO_2$ и построению модели зонной структуры этого соединения был посвящен доклад Гуденафа (Y. V. Goodenough), исходившего в своем рассмотрении из исследования тенденции к образованию химической связи (связей $V - V$, $V - O$).

Андреанов, Аронов, Смирнова и Чудновский интерпретируют результаты исследования оптического поглощения в V_2O_3 как свидетельствующие в пользу экситонной модели перехода $M - D$, обобщающей решеточную модель Адлера — Брукса⁶.

С точки зрения связи электронных характеристик со структурой решетки объясняют свои очень интересные результаты по непосредственному влиянию электрического поля на переходы $M - D$ в VO_2 и V_2O_3 Валиев, Копаев, Мокеров и Раков; они считают, что электрическое поле влияет на решетку за счет обратного пьезоэффекта.

Данные по теплоемкости NiS в металлической фазе (Андреев, Смирнов и Парфеньева), по мнению авторов, лучше всего объясняются в модели перекрывающихся зон (d -зона, пересекающаяся с зоной проводимости, образованной Zp -электронами серы).

Из сказанного видно, что существуют большие различия в интерпретации данных о переходах $M - D$ в соединениях переходных металлов, и единая точка зрения еще не выработана. По-видимому, это связано с уже отмечавшейся сложностью ситуации (сравнимые значения кинетической энергии или ширины d -зоны, кулоновского взаимодействия, взаимодействия с решеткой), вследствие чего в этих веществах трудно выделить по отдельности тот или иной механизм перехода $M - D$ и, возможно, разные факторы часто действуют совместно.

Теоретическое рассмотрение роли межэлектронных корреляций, важных для d -электронов, проводится чаще всего на модели Хаббарда⁸ — простейшей модели, на которой можно исследовать переход от локализованных электронов к нелокализованным при изменении внешних параметров, таких, как ширина d -зоны. Значительно реже изучалось в этой модели влияние изменения температуры. В работе Булаевского и Хомского термодинамические функции в модели Хаббарда найдены с помощью высокотемпературного разложения; показано, в частности, что для узкой зоны заполнения ионных состояний и переход к нелокализованным электронам с повышением температуры оказываются плавными; переход не является истинным фазовым переходом (если он не сопровождается каким-либо другим изменением в системе, например изменением симметрии решетки). Этот вывод, видимо, является для электронных переходов достаточно общим, так как не удается определить чисто электронный параметр порядка, отличающий металлическую фазу от диэлектрической.

По сравнению с соединениями переходных металлов ситуация в соединениях редкоземельных металлов несколько яснее. В них обычно можно рассматривать f -электроны как локализованные; переходы $M - D$ при этом свидетельствуют обычно об изменении относительного расположения f -уровней и достаточно широкой зоне проводимости. Экспериментальное исследование подобного перехода наиболее активно проводится группой Джаярамана с сотрудниками (A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, J. L. Kirk, K. Vedam). Они, в частности, исследовали оптические свойства SmS под давлением; это позволило совершенно четко обнаружить переход I рода из диэлектрика в металл и связать его с переходом f -электрона в зону проводимости. Определенную

трудность при этом представляет интерпретация магнитных свойств: из данных по магнитной восприимчивости следует вывод, что в металлической фазе валентность иона Sm скорее не 3, а 2,7. Это означает, что f -электрон иона Sm не переходит целиком в зону проводимости, а частично сохраняет f -характер (т. е. в металлической фазе f -уровень лежит непосредственно на ферми-поверхности или чрезвычайно близко к ней).

Помимо халькогенидов Sm, переходы M — D наблюдались также в некоторых магнитных полупроводниках (нестехиометрический EuO или $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$). Особенностью перехода M — D в этих веществах является то, что металлической оказывается низкотемпературная фаза. Наиболее естественное объяснение этого явления заключается в том, что при ферромагнитном упорядочении, возникающем в EuO при понижении температуры, за счет спинового расщепления дно зоны проводимости понижается и может оказаться ниже соответствующих уровней примесей. Такая модель была рассмотрена Балкареем и Бару, причем учитывалось самосогласование (энергетическая щель зависит от магнитного порядка; в свою очередь обменное взаимодействие зависит от величины щели). Авторы делают вывод, что при определенных значениях параметров при понижении температуры возможен переход I рода в ферромагнитный металл. Сходная в принципе модель рассмотрена в работе Нагаева и Григина; переход M — D в ней связывается с кооперативной локализацией электронов вблизи примесей, причем магнитная энергия составляет существенную долю соответствующей энергии связи.

Группа докладов относилась к изучению переходов M — D в неупорядоченных системах, в плазме и в парах металлов. Особенность этих систем связана с необходимостью учета статистического характера параметров, определяющих зонную структуру и электронные свойства этих соединений; это вносит свою специфику и в характеристики переходов M — D⁹.

Одним из классов соединений, где проявляются эти особенности, являются аморфные полупроводники. Интерес к ним особенно возрос в последнее время в связи с широким изучением и практическим использованием явлений динамических переходов M — D под действием импульсов тока или напряжения (эффекты переключения, часто связываемые с именем Овшинского). Основной вопрос, который при этом возникает, заключается в том, является ли переключение в низкоомное металлическое состояние под действием импульса тока просто следствием теплового пробоя, или же эти явления имеют более глубокую электронную природу. Этот вопрос обсуждался Адлером и Капланом (D. Adler, T. Kaplan). Авторы утверждают, что для объяснения наблюдаемых явлений одного теплового механизма недостаточно, но что эффекты переключения хорошо объясняются комбинацией термического и электронного механизмов. Конкретные расчеты, учитывающие геометрию образца, механизм теплоотвода и другие подобные факторы, а также электронные характеристики материала, находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Адлер рассказал также о результатах моделирования процесса проводимости в неупорядоченных системах. Результаты, полученные автором, отличаются, особенно в трехмерном случае, от выводов теории перколяции. В частности, они не обнаруживают резкой границы подвижности (mobility gap), а проводимость нарастает плавно в широком интервале изменения параметров, характеризующих степень неупорядоченности в системе.

Несомненный интерес представляет проблема перехода M — D в металлах при непрерывном изменении плотности металла выше критической точки. К настоящему времени такие переходы изучены на ртути и цезии. Существуют две точки зрения на характер такого перехода. Согласно одной из них, в одновалентном металле (цезии) осуществляется резкий переход моттовского типа в диэлектрическое состояние при уменьшении плотности, в двухвалентной же ртути при возрастании межатомного расстояния происходит возникновение «псевдощели», т. е. резкое уменьшение плотности состояний электронов в той области энергий, где в диэлектрическом состоянии была истинная запрещенная зона¹⁰. Другая точка зрения на переходы M — D в критической области исходит из предположения, что наиболее важную роль в переходной области играют крупномасштабные флуктуации плотности и проводимость определяется миграцией электронов по хорошо проводящим областям с повышенной плотностью — процессам типа перколяции. В этом случае переходы в одновалентных и двухвалентных металлах должны, естественно, иметь сходный характер с зависимостью проводимости от плотности вида $11 \sigma \approx e^{-A/\rho}$. В настоящее время очень трудно сделать определенное заключение об истинной природе этих переходов, так как из-за больших экспериментальных трудностей отсутствуют точные измерения проводимости в цезии, которые охватывали бы всю переходную область.

Для ртути при плотности, большей критической ($\rho > \rho_{кр}$), из температурной зависимости сопротивления при постоянной плотности можно сделать предположение о появлении в этой области «энергии активации» с максимумом ≈ 3 эв при плотности $\rho \approx 7 \text{ e/cm}^3$, которая затем убывает при приближении к критической области. При плотностях, меньших критической, снова появляется энергия активации, которая имеет линейную зависимость от плотности и может быть хорошо объяснена при учете взаимодействия заряженных частиц с нейтралами¹².

В связи с этим представляют интерес работы Дюкера, Росса (L. J. Duckers, R. G. Ross) и Алексева, Веденова, Овчаренко, Рыжкова и Старостина, в которых обнаружены минимум и максимум термо-э. д. с. ртути при плотностях, больших критической. Теоретический расчет термо-э. д. с. в этих областях, проведенный во второй работе, удовлетворительно согласуется с предположением о наличии «энергетической щели» при $\rho > \rho_{кр}$, но остается неясным, какова природа этой щели. Весьма интересна также новая работа Кикоина, Сенченкова, Наурузакова и Гельмана, в которой уравнение состояния ртути установлено довольно чувствительным оригинальным пикнометрическим методом. Эти новые, более точные данные подтвердили отсутствие каких-либо скачков плотности в закритической области. Вновь измеренные критические параметры ртути значительно отличаются от ранее измеренных и намного превосходят пределы указанных ошибок, в особенности по критическому давлению, где вновь измеренное давление отличается от ранних измерений более чем на 180 б. Приведенные параметры критической точки ртути

$$T_{кр} = 1510 \pm 15^\circ \text{C}, \quad p_{кр} = 1700 \pm 30 \text{ б}, \quad \rho_{кр} = 5,9 \pm 0,2 \text{ г/см}^3.$$

Чтобы понять причину столь больших расхождений в значениях критических параметров, определенных в разных работах, надо применить другие методы измерения критического давления ртути, в частности по изменению термо-э. д. с., как это предложил Росс.

В последнее время в литературе обсуждается вопрос о возможном нарушении термодинамической устойчивости при больших параметрах взаимодействия («плазменный фазовый переход») ¹³. По крайней мере в шести разных работах ¹¹ было указано на то, что при параметре взаимодействия $\gamma = (e^2 n_e^{1/3})/T \approx 1$ (γ — отношение потенциальной энергии частицы к кинетической) возможно расхождение системы частиц на две плазменные фазы с разной плотностью. Были некоторые попытки провести численный расчет такой плазмы, но, к сожалению, подобные расчеты являются в достаточной мере подгончкими, что снижает достоверность предсказания.

Стационарные эксперименты по ртути и цезию при этих условиях не дают оснований нам говорить о фазовом переходе около критической области этих металлов. В частности, в работе Ломакина, Фортова по определению уравнения состояния цезия на ударной трубе показано отсутствие каких-либо фазовых превращений с изменением плотности в области плотной плазмы ($\rho < \rho_{кр}$).

Надо отметить, что в сложной области закритического состояния металлов очень трудно ответить на вопрос, существует ли на самом деле потеря термодинамической устойчивости, или не существует, так как мы очень мало еще знаем о многообразных взаимодействиях в этой области, и поэтому вывод о фазовом «плазменном» переходе может быть лишь следствием сильно упрощенной задачи и отражает обычно наблюдаемый переход жидкость — газ в парах металла.

В связи с имеющимися данными по измерению проводимости при понижении плотности представляет интерес вопрос о границах применимости простой теории Займана для жидких металлов, основанной на учете слабого электронного взаимодействия. Этот вопрос был рассмотрен в работе Алексева, Прохоренко, Рыжкова, которые показали, что для ртути проводимость достаточно удовлетворительно описывается этой теорией до плотностей около 11 г/см^3 .

В работе Ветчинкина, Храпака, Якубова была сделана попытка объяснить проводимость ртути достаточно малых плотностей, $\rho \approx 0,3 \rho_{кр}$. По мнению авторов, при этих плотностях следует ожидать возникновения локализованных электронных состояний — электрон, поляризуя облако нейтральных частиц, стабилизирует его, образуя кластер. Вследствие эффекта локализации большого числа электронов в парах ртути при $\rho \sim 0,3 \rho_{кр}$ проводимость резко падает.

В заключение следует еще раз отметить, что имеющиеся экспериментальные данные явно недостаточны и они не позволяют провести четкого различия между возможными механизмами перехода М — Д в парах металлов, а также обосновать какую-либо однозначную теоретическую модель этого перехода.

Большой интерес вызывает проблема металлического состояния водорода, в которое он должен переходить, по оценкам многих исследователей, при давлении порядка 2—3 Мб. Основной интерес к этому переходу связан с возможностью сохранения металлической фазы в метастабильном состоянии при снятии первоначальных больших давлений, а также с возможным переходом этой метастабильной фазы в сверхпроводящее состояние при весьма высоких значениях температуры, порядка 100°K . Проблема расчета свойств водорода представляет крайне сложную вычислительную задачу, и ее обсуждению были посвящены на конференции три доклада.

Очень подробно свойства металлической фазы водорода изучались в работе Кагана, Бровмана, Холаса. В этой работе было показано, что в металлическом состоянии водород обладает очень своеобразной нитевидной структурой. Было показано также наличие метастабильной фазы при нулевом давлении. Возможность перехода этой фазы в сверхпроводящее состояние и температура перехода в этой работе не рассматривались.

Свойства гипотетической гексагональной фазы металлического водорода, которая существует при давлениях, значительно превышающих давление перехода в металлическое состояние, рассматривались Шнейдером (T. Schneider).

Большой интерес участников конференции вызвала работа Иорданского, Вула, Сидоровича и Финкельштейна. Расчеты, проведенные авторами, свидетельствуют о том, что в предыдущих работах трудности расчета металлических свойств водорода были, пожалуй, несколько преуменьшены. В частности, при наличии в системе нитевидного кристалла существенную роль начинают играть межэлектронные корреляции, аналогичные экситонной диэлектрической неустойчивости, и их учет, в отсутствие явных малых параметров, крайне затруднителен. Главный вывод, который можно сделать по этой проблеме, состоит в том, что она тоже очень далека от решения и требуется еще большая теоретическая и экспериментальная работа по исследованию уравнения состояния водорода и свойств его металлической фазы, а также и молекулярной фазы при больших давлениях.

Этот отчет о работе I Всесоюзной конференции по фазовым переходам металл — диэлектрик хочется закончить словами, сказанными заместителем председателя оргкомитета Л. В. Келдышем в его заключительном выступлении: «В первый день конференции мы узнали, что нам пока очень мало известно о причинах возникновения полуметаллических электронных спектров. Во второй день конференции, особенно из подробного доклада Мак-Вэна, выяснилось, что мы очень плохо понимаем причины фазовых переходов металл — диэлектрик в окислах переходных металлов, так же как и в парах металлов. В заключительный день из бурной дискуссии мы выяснили, что мы мало знаем и о переходе водорода из диэлектрического состояния в металлическое. Это дает нам основание надеяться, что на следующей конференции нам еще предстоит узнать много нового и интересного».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 14, 32 (1944).
2. N. F. Mott, Phil. Mag. 6, 287 (1961).
3. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копяев, ФТТ 6, 2791 (1964).
4. D. Jepsen, T. M. Rice, W. Kohn, Phys. Rev. 158, 462 (1967).
5. А. А. Абрикосов, С. Д. Венеславский, ЖЭТФ 59, 1280 (1970).
6. D. Adler, Sol. Stat. Phys. 21, 1 (1968).
7. Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, М., «Металлургия», 1968.
8. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963).
9. Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах, М., «Мир», 1969.
10. N. F. Mott, Phil. Mag. 13, 989 (1966).
11. В. А. Алексеев, А. А. Андреев, В. Я. Прохоренко, УФН 106, 393 (1972).
12. В. А. Алексеев, А. А. Веденов, УФН 102, 665 (1970).
13. K. H. Schromm, Zs. Phys. 165, 336 (1960).