

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ИЗОЛЯТОР И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МЕТАЛЛ–АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

А. А. Ликальтер

*Институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 1996 г.

Рассмотрено основное состояние примесных атомов металла (натрия) в жидком аммиаке, близкое к сольватированному состоянию свободных электронов. Показано, что критическая точка растворимости, лежащая на металлической стороне перехода металл–изолятор, определяется кулоновским взаимодействием ионов и электронов в перекрывающихся примесных состояниях, классически доступные сферы которых образуют бесконечный перколяционный кластер. Оценена перколяционная проводимость по примесным состояниям, оценка согласуется с экспериментальными данными вблизи критической точки растворимости.

1. ВВЕДЕНИЕ

Растворы металлов в жидком аммиаке, в течение долгого времени привлекавшие внимание исключительным многообразием наблюдаемых эффектов, относятся к еще мало теоретически изученным неупорядоченным электронным системам. С точки зрения теории, интерес представляют не только уникальные свойства металл–аммиачных растворов, но и те общие закономерности, которые определяют поведение казалось бы совсем разных физических систем. В разбавленных растворах с концентрацией металла меньше 1% атомы почти полностью диссоциированы на ионы и сольватированные электроны. Особый интерес представляет возможность наблюдения при повышении концентрации непрерывного перехода от слабопроводящего электролита до металлического раствора с проводимостью выше $10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Сильная вариация свойств объединяет металл–аммиачные растворы с другими электронными системами, испытывающими переход металл–неметалл. Ближе всего они лежат к расширенным металлам и сильнолегированным полупроводникам [1].

Аналогия с полупроводниками основана на высокой диэлектрической проницаемости жидкого аммиака, благодаря которой атомы металла могут образовывать примесные электронные состояния, радиус которых больше расстояния между молекулами растворителя. В отличие от полупроводников примесные состояния в аммиаке мало изучены, поскольку основную роль в разбавленных растворах играют сольватированные электроны. Локализация сольватированных электронов является причиной того, что разбавленные металл–аммиачные растворы по многим свойствам аналогичны электролитам [2]. Однако, как и сильнолегированные полупроводники, в которых примесные состояния перекрываются [3], концентрированные растворы имеют металлические свойства.

Замечательно, что растворы некоторых металлов, в частности натрия, позволяют наблюдать фазовый переход с расслоением на металлическую и диэлектрическую фа-

зы различной концентрации. Как давно замечено, этот переход, заканчивающийся в критической точке растворимости, аналогичен конденсации атомов металла [4]. Отмечалась также связь фазового перехода с переходом металл-изолятор [5]. Металлическая электропроводность в критической точке растворимости натрий-аммиачных растворов показывает, что вблизи этой точки в равновесии могут находиться две металлические фазы с различными плотностями растворенного металла.

Недавно развитая теория плазменных критических точек металлов основана на том, что они находятся вблизи точки перехода металл-неметалл [6, 7]. Поэтому для них характерно металлическое состояние с сильной электрон-ионной связью, которое описывается на основе модели виртуальной атомной структуры. В частности, положение плазменных критических точек определяется взаимодействием виртуальных атомов, перекрывающихся своими электронными оболочками. Следует ожидать, что критические точки растворимости металлических растворов также определяются взаимодействием между перекрывающимися примесными состояниями.

Несмотря на кажущуюся очевидность приведенных аналогий, металл-аммиачные растворы имеют свои особенности, делающие их теоретическую трактовку более сложной. К ним относятся, в частности, частотная дисперсия и нелинейность диэлектрической проницаемости, вызванные соответственно инерцией дипольных молекул и насыщением их поляризации вблизи ионов. В этой статье мы оценим параметры примесных состояний и распространим теорию плазменной критической точки на металл-аммиачные растворы.

План статьи следующий. В разд. 2 вводится диэлектрическая модель электронного раствора, с помощью которой описывается критическая точка растворимости. В разд. 3 описывается модель примесных состояний, играющих главную роль в связи с перколяционным переходом металл-изолятор. В разд. 4 представлена теория проводимости в окрестности точки перехода и дано сравнение с экспериментальными данными. В разд. 5 дается заключение.

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРА

Диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака, связанная с электронной поляризацией молекул, измеренная на оптических частотах, равна примерно 2. Высокая диэлектрическая проницаемость при низких частотах, достигающая 22, обусловлена, главным образом, ориентацией постоянных диполей молекул аммиака. Благодаря инерционности молекул осуществляется своеобразное самовоздействие электрона, описываемое (вне области преимущественной локализации) асимптотической потенциальной энергией $-(\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})e^2/r$, где e — заряд электрона, ϵ_∞ и ϵ_0 — соответственно оптическая и статическая диэлектрические проницаемости [8]. Соответствующая асимптотика для примесного состояния, получающаяся добавлением потенциальной энергии электрона в поле иона $-e^2/\epsilon_0 r$, есть просто

$$u = -e^2/\epsilon_\infty r. \quad (1)$$

Радиус классически доступной сферы в потенциале (1) равен

$$R_a = e^2/\epsilon_\infty I, \quad (2)$$

где I — энергия связи примесных состояний.

Характерным параметром является доля объема классически доступных сфер

$$\zeta = \frac{4\pi}{3} R_a^3 n = \left(\frac{R_a}{R_s} \right)^3, \quad (3)$$

где n — плотность атомов металла, R_s — радиус сферы Вигнера–Зейтца

$$R_s = (4\pi n/3)^{-1/3}.$$

Виртуальная структура перекрывающихся примесей в металлических растворах предполагается в интервале между порогом перколяции $\zeta \approx 1/3$ (идентифицирующимся с точкой перехода металл–изолятор) и случайной плотной упаковкой сфер $\zeta \approx 2/3$.

Взаимодействие между перекрывающимися примесными состояниями в перколяционном кластере характеризуется кулоновским параметром связи

$$\Gamma = e^2/\epsilon_e R_s T, \quad (4)$$

где T — температура. Так как это взаимодействие определяется областью преимущественной локализации электронов, в параметр связи входит статическая диэлектрическая проницаемость. Эффективная величина диэлектрической проницаемости ϵ_e , как уже отмечалось выше, отличается от ее макроскопического значения из-за насыщения поляризации дипольных молекул вблизи ионов.

Еще один безразмерный параметр — отношение температуры к потенциалу ионизации — не является независимым, так как выражается через уже введенные ζ и Γ . В частности, для критической точки растворимости из формул (2)–(4) следует соотношение

$$\frac{T_c}{I} = \frac{\epsilon_\infty \zeta_c^{1/3}}{\epsilon_e \Gamma_c}, \quad (5)$$

где индексом c отмечены критические параметры. Предполагая подобие плазменных критических точек, следует ожидать, что безразмерные параметры ζ_c и Γ_c являются универсальными. Отношение же T_c/I не универсально, согласно (5) оно зависит от отношения диэлектрических проницаемостей.

Используя известные значения параметров $\zeta_c \approx 0.365$ и $\Gamma_c \approx 17$ [7, 9], из формул (2) и (3) выразим критическую плотность

$$n_c = 2.92 \cdot 10^{19} (\epsilon_\infty I)^3, \quad (6)$$

а из (5) — критическую температуру

$$T_c = 0.0425 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_e} I, \quad (7)$$

I и T_c измеряются в эВ, а n_c — в см⁻³.

Подставляя плотность, соответствующую критической концентрации $x_c = 0.0415$, и критическую температуру $T_c = 230$ К [10], из (6) можно оценить энергию связи $I = 1.665$ эВ, а из (7) — эффективную величину диэлектрической проницаемости $\epsilon_e = 6.9$. Энергия связи примесных состояний оказывается близкой к энергии связи сольватированного электрона. Эта оценка подтверждается ниже расчетом для простой модели примесных состояний.

Рассмотрим, чем объясняется относительно малая эффективная диэлектрическая проницаемость. Прежде всего, минимальный масштаб, на котором эта величина может иметь смысл, больше или порядка среднего расстояния между молекулами

$$R_0 = (4\pi N/3)^{-1/3},$$

где N — плотность молекул. На таких расстояниях поле ионов достаточно велико для насыщения поляризации. Вектор поляризации дипольных молекул в поле иона равен

$$P = \chi \mathcal{E} = \frac{\varepsilon_e(r) - \varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{e}{\varepsilon_e(r)r^2}, \quad (8)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость диполей, \mathcal{E} — напряженность электрического поля иона, $\varepsilon_e(r)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость, которая при насыщении поляризации становится функцией расстояния от иона. Величина насыщения поляризации определяется выражением

$$P = dN, \quad (9)$$

где $d = 0.58ea_B$ — дипольный момент молекулы аммиака, a_B — радиус Бора. Приравнявая (8) и (9) и решая уравнение относительно $\varepsilon_e(r)$, получим

$$\varepsilon_e(r) = \frac{\varepsilon_\infty}{1 - r^2/R_d^2}, \quad R_0 < r < R_d, \quad (10)$$

где R_d — радиус насыщения поляризации,

$$R_d = \sqrt{\frac{e}{4\pi dN}}.$$

Схематически диэлектрическая проницаемость представляется формулой (10) там, где $\varepsilon_e(r)$ меньше макроскопического значения, и равна ε_0 на больших расстояниях (рис. 1). Однако для использования в уравнениях электростатики ее следует предварительно усреднить по пространству. Поскольку потенциал иона представляется интегралом от $e/\varepsilon_e(r)r^2$, усреднение диэлектрической проницаемости в ячейке Вигнера-Зейтца выполняется по закону

$$\frac{1}{\varepsilon_e} = \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_s} \right)^{-1} \int_{R_0}^{R_s} \frac{dr}{\varepsilon_e(r)r^2}.$$

Для условий в критической точке растворимости усреднение дает $\varepsilon_e \approx 9$, что находится в разумном согласии с приведенной выше оценкой по критическим параметрам. Итак, вследствие насыщения поляризации средняя диэлектрическая проницаемость, определяющая взаимодействие между примесными состояниями в перколяционном кластере, примерно втрое меньше макроскопической величины, так что трактовка критической точки растворимости, основанная на подобии с плазменными критическими точками металлов, самосогласованна.

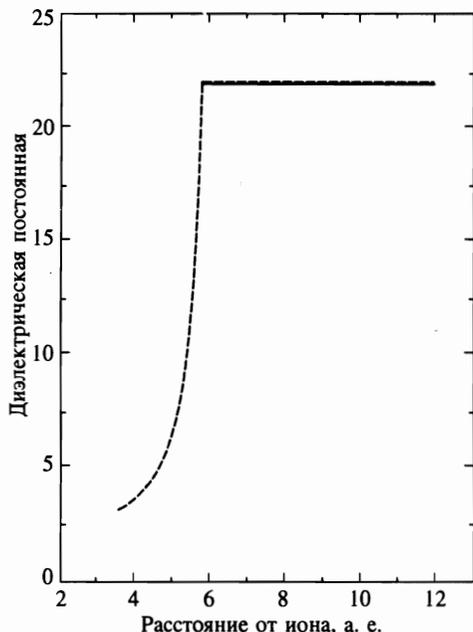


Рис. 1. Эффективная диэлектрическая проницаемость, учитывающая насыщение поляризации дипольных молекул на малых расстояниях от иона. Радиус насыщения поляризации $R_d = 5.72a_B$

3. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Для более детального анализа примесных состояний выберем псевдопотенциал Хайне–Абаренкова (постоянный внутри ионной сердцевины), который воспроизводит уровень энергии свободного атома [11]. В аммиачном растворе ионная сердцевина примесного атома немного меньше молекулярной ячейки, а кулоновский потенциал вне сердцевины уменьшается обратно пропорционально диэлектрической проницаемости. С учетом поля поляризации постоянных диполей растворителя, индуцированной электронным облаком примеси, псевдопотенциал принимает вид

$$U = \begin{cases} -e^2/R_c, & r < R_c, \\ - [1/\epsilon_e + (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_e)\nu(r)] e^2/r + C, & r > R_c, \end{cases} \quad (11)$$

где множитель $\nu(r)$ описывает отличие электрического потенциала электронного облака от кулоновского потенциала, постоянная C определяется условием непрерывности.

Потенциал электронного облака удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\varphi) = \frac{4\pi e\psi^2(r)}{\epsilon_e}, \quad (12)$$

где $\psi(r)$ — волновая функция электрона. Так как зависимость потенциала от распределения заряда имеет интегральный характер, в это уравнение можно подставить достаточно простую пробную ψ -функцию. В частности, используем псевдодолговолновую функцию, отличную от нуля только вне ионной сердцевины:

$$\psi(r) = \frac{B}{\sqrt{4\pi}} e^{-kr}, \quad r > R_c, \quad (13)$$

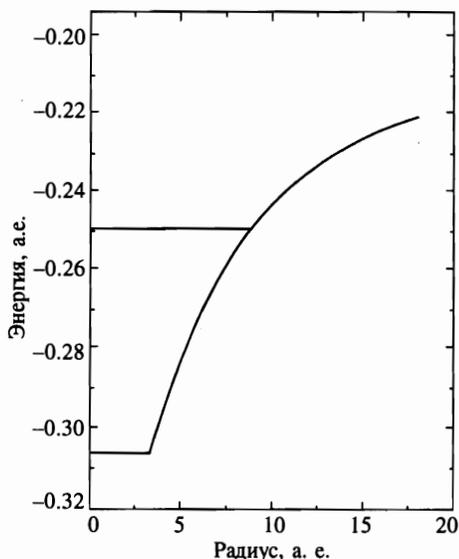


Рис. 2. Псевдопотенциал и примесный уровень $E = -0.2492$ а.е., полученные из решения уравнения Шредингера. Радиус ионного острова $R_c = 3.265a_B$

где

$$k = \sqrt{2mI/\hbar^2},$$

m — электронная масса, \hbar — постоянная Планка, B — нормировочный множитель,

$$B = 2k^{3/2} \exp(kR_c) / \sqrt{1 + 2kR_c + 2k^2R_c^2}.$$

Решение уравнения Пуассона имеет вид

$$\varphi = -e\nu(r)/\epsilon_e r, \quad (14)$$

где

$$\nu(r) = 1 - \frac{1 + kr}{1 + 2kR_c + 2k^2R_c^2} \exp[-2k(r - R_c)]. \quad (15)$$

Вблизи классически доступного радиуса псевдопотенциал, определенный формулами (11) и (15), близок к кулоновскому потенциалу (рис. 2).

Примесный уровень определяется уравнением Шредингера (в атомных единицах)

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + 2(E - U)\chi = 0, \quad (16)$$

где $\chi = rR(r)$, $R(r)$ — радиальная волновая функция, E — энергия, и граничными условиями

$$\chi(0) = 0, \quad z = \frac{d \ln \chi(\infty)}{dr} < 0.$$

Решение для области сердцевинки дает дополнительное граничное условие

$$z(R_c) = \kappa \operatorname{ctg}(\kappa R_c), \quad \kappa = \sqrt{2(E + 1/R_c)}. \quad (17)$$

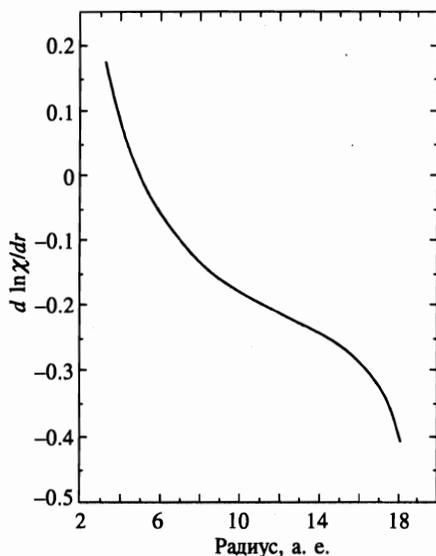


Рис. 3. Численное решение для логарифмической производной псевдovolновой функции $z = d \ln \chi / dr$. Примесный уровень заключен между двумя близкими значениями энергии, для которых $z(r)$ при больших r расходится с отрицательным (на рисунке) или положительным (не показано) знаками

Во внешней области удобно решать вместо (16) эквивалентное нелинейное уравнение первого порядка [12]

$$\frac{dz}{dr} + z^2 + 2(E - U) = 0. \quad (18)$$

Примесный уровень заключен в промежутке между близкими значениями энергии, при которых $z(r)$ расходится на больших расстояниях с положительным и отрицательным знаками (рис. 3). Энергия связи, довольно мало чувствительная к варьированию параметров (в частности, активной диэлектрической проницаемости), равна 1.53 эВ, что согласуется с оценкой по критической точке растворимости. Практически, однако, нужна гораздо более высокая точность, в частности, энергия связи примесных состояний должна быть больше, чем энергия связи сольватированных состояний (для которых нормировка по экспериментальным оптическим спектрам дает 1.6 эВ [1]).

4. ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

В окрестности точки перехода металл–изолятор проводимость обусловлена диффузией электронов между перекрывающимися классически доступными сферами виртуальных примесных состояний. Вместе с ними диффундируют и сольватированные электроны. Принимая, что классически доступный радиус сольватированных состояний близок к примесным, с точки зрения перколяции они будут рассматриваться как эквивалентные. За исключением последнего, переход металл–неметалл полностью аналогичен перколяционному переходу в примесных полупроводниках [13]. Точка перехода соответствует порогу перколяции классически доступных сфер электронов. Энергия Ферми смешанных примесных (сольватированных) состояний с непрерывным энергетическим спектром зависит от близости к точке перехода. С приближением к этой

точке отношение энергии Ферми к температуре стремится к нулю, так что возбуждения примесей (сольватированных электронов) описываются бoльцмановской статистикой. Проводимость ниже этой точки обусловлена тепловым возбуждением электронов на уровень перколяции, т. е. имеет активационный характер. Не повторяя заново всех рассуждений [13], мы приведем здесь основные соотношения, необходимые для описания перколяционной проводимости.

Модифицированная формула Друде имеет вид

$$\sigma = e^2 n_e \tau \vartheta / m, \quad (19)$$

где n_e — плотность валентных электронов, $\tau = l/v_T$ — время релаксации, $l \approx R_s$ — минимальная длина свободного пробега при рассеянии на примесях, $v_T = \sqrt{8T/\pi m}$ — средняя тепловая скорость, ϑ — фактор локализации.

Частичная локализация электронов связана со щелью подвижности, определенной двумя параметрами Δ_k (абсолютной и относительной щелями),

$$\Delta_k = I - \frac{e^2}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{4\pi n}{3\zeta_k} \right)^{1/3} \quad (k = 1, 2). \quad (20)$$

где $\zeta_1 \approx 1/3$ и $\zeta_2 \approx 2/3$. Первая и вторая щели определяют энергии возбуждения, ниже которых подвижность соответственно равна нулю и меньше минимальной газокинетической.

На неметаллической стороне перехода фактор локализации является экспоненциально убывающей функцией первой щели подвижности:

$$\vartheta = \frac{T(F_1 - F_2)}{\Delta_2 - \Delta_1} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\Delta_1 T}}{\Delta_2 - \Delta_1} \exp\left(-\frac{\Delta_1}{T}\right), \quad (21)$$

$$\Delta_2 > \Delta_1 \gg T,$$

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

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

На металлической стороне перехода

$$\vartheta = \frac{3T/2 - \Delta_1 - TF_2}{\Delta_2 - \Delta_1} \approx \frac{3T/2 - \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1}, \quad (22)$$

$$\Delta_1 \leq 0, \quad \Delta_2 \gg T.$$

Согласно (22), в металлическом состоянии фактор локализации стремится к единице при ширине щели $\Delta_2 \sim T$.

Возрастание фактора локализации на металлической стороне перехода сопряжено с ростом энергии Ферми и вырождением электронов. Энергия Ферми смешанных примесных состояний равна

$$\varepsilon'_F = \hbar^2 k_F^2 \vartheta^2 / 2m, \quad k_F = (6\pi^2 n_i / g_a)^{1/3}, \quad (23)$$

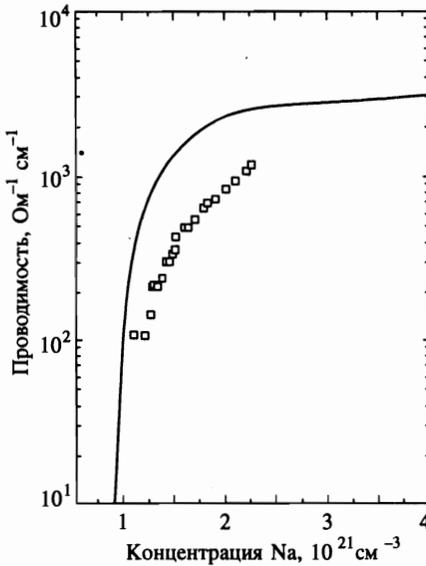


Рис. 4. Зависимость проводимости аммиачного раствора от концентрации натрия при критической температуре растворимости $T_c = 230$ К. Точки — эксперимент [10], линия — данные настоящей работы. Точка перехода металл–изолятор лежит немного ниже 10^{21} см $^{-3}$. Энергия связи примесных состояний $I = 1.665$ эВ. Нормировочный параметр для проводимости при высоких концентрациях $\gamma = 0.25$

где $k_F = mv_F/\hbar$ — волновой вектор Ферми делокализованных валентных электронов, v_F — скорость Ферми, g_a — статистический вес примесного уровня, штрих указывает на отличие от электронного газа. Для вырожденных электронов время релаксации в формуле Друде есть

$$\tau = l/v'_F, \quad v'_F = v_F\vartheta. \tag{24}$$

Подставляя формулы (24) в (19) и сокращая фактор локализации, получим минимальную металлическую проводимость

$$\sigma = \frac{e^2 n_e l}{m v_F}. \tag{25}$$

Таким образом, для вырожденных электронов проводимость фактически уже не имеет перколяционного характера. Следовательно, свободный пробег относительно примесного рассеяния становится больше расстояния между примесными атомами. Минимальный в смысле Иоффе–Регеля свободный пробег

$$l \sim \hbar/\Delta p, \tag{26}$$

где Δp — квантовая неопределенность импульса. При достаточно высокой температуре мерой неопределенности импульса может служить средний тепловой импульс mv_T , а минимальным пробегом будет тепловая длина волны. Тогда из (19) получим

$$\sigma \approx \frac{e^2 n_e}{k_F m v_T} \approx \frac{e^2 n_e R_s}{m v_T}. \tag{27}$$

Таким образом, с точностью до численного коэффициента порядка единицы, такой же была бы проводимость в больцмановском случае при свободном пробеге R_s . С этой точностью формулы (19)–(22) для перколяционной проводимости можно непосредственно

экстраполировать на область вырождения электронов на металлической стороне перехода металл–изолятор.

Однако в предельном случае сильного вырождения (при достаточно низкой температуре или высокой концентрации) неопределенность импульса может выражаться лишь через импульс Ферми, т.е. $\Delta p = \gamma m v_F$, где γ — коэффициент. Согласно (26), свободный пробег при сильном вырождении $l \sim 1/\gamma k_F$. Схематически будем считать, что переход между случаями умеренного и сильного вырождения происходит в точке, где $v_T = \gamma v_F$, так что Δp изменяется непрерывно. Тогда, используя условие сшивки с экстраполированными бoльцмановскими формулами, получим

$$l = R_s/\gamma. \quad (28)$$

Таким образом, параметр γ можно определить как обратную длину свободного пробега в пределе сильного вырождения, отнесенную к расстоянию между примесями. При использовании этого параметра, определяющего проводимость значительно выше точки перехода металл–неметалл, нет необходимости явно учитывать рассеяние электронов в жидком аммиаке.

Перколяционная проводимость натрий-аммиачных растворов различной концентрации сравнивается с экспериментальными данными на рис. 4, из которого следует качественное согласие теории с экспериментом.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворы металлов в аммиаке, являющиеся уникальным примером электронных растворов с сольватированными электронами, содержат атомы металла в примесных состояниях, роль которых возрастает при увеличении концентрации. Перекрытие классически доступных сфер примесных и сольватированных состояний отвечает за переход металл–изолятор. Несмотря на качественные различия между металл-аммиачными растворами и примесными полупроводниками или расширенными металлами, переходы металл–изолятор в них имеют одинаковую перколяционную природу и описываются универсальной теорией.

Переход металл–изолятор в металл-аммиачных растворах оказывает влияние на фазовый переход, аналогичный фазовому переходу жидкость–газ в чистых металлах. Параметры критической точки растворимости определяются кулоновским взаимодействием ионов и электронов в перекрывающихся примесных состояниях, причем эффективная диэлектрическая проницаемость, ослабляющая это взаимодействие, существенно меньше ее макроскопической величины из-за насыщения поляризации дипольных молекул вблизи ионов. Аналогия между плазменными критическими точками использована для оценки энергии связи примесных состояний. Эта оценка подтверждается решением уравнения Шредингера для простой модели примесных состояний. Перколяционная проводимость по примесным состояниям около точки перехода металл–изолятор также согласуется с экспериментом. В целом согласованность различных оценок подтверждает данную интерпретацию электронной структуры металл-аммиачных растворов в окрестности точки перехода металл–изолятор.

Литература

1. J. C. Thompson, *Electrons in liquid ammonia*, Clarendon Press, Oxford (1976).
2. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ **26**, 293 (1954).
3. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* Наука, Москва (1979).
4. K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5046 (1958).
5. N. F. Mott, *Metal-insulator transition*, Taylor & Fransis, London (1991).
6. А. А. Ликальтер, УФН **162**, 119 (1992).
7. А. А. Likalter, Phys. Rev. B **53**, 4386 (1996).
8. J. Jortner, J. Chem. Phys. **30**, 839 (1959).
9. А. Ликальтер, Х. Шнайденбах, Письма в ЖЭТФ **63**, 850 (1996).
10. F. Noll, W.-C. Pilgrim, and R. Winter, Zeit. Phys. Chem. N. F. **156**, 303 (1988).
11. N. F. Ashcroft and J. Lekner, Phys. Rev. **145**, 83 (1966).
12. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, Наука, Москва (1966).
13. А. А. Ликальтер, ЖЭТФ **107**, 1996 (1995).