

# ПЕРЕХОД РАСШИРЕННОГО ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

*В. Н. Коробенко, А. Д. Рахель\**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 июля 2010 г.

При высоких давлениях (30–100 кбар) и температурах (около 1 эВ) обнаружен переход расширенного жидкого железа в немаetalлическое состояние. Результат получен путем прямого измерения зависимости удельного сопротивления от удельных внутренней энергии и объема. Измерения проведены в диапазоне удельных объемов от кривой плавления до значений в шесть раз больших, чем нормальный удельный объем в твердом состоянии  $V_0$ . Показано, что железо остается металлом вплоть до значений относительного объема  $V/V_0 = 3-4$ , при котором удельное сопротивление достигает величины около 3–4 мкОм·м и практически перестает зависеть от температуры, а длина свободного пробега электронов проводимости уменьшается до величины межатомного расстояния. При  $V/V_0 = 4-5$  наблюдается переход в немаetalлическое состояние, в котором температурный коэффициент сопротивления становится отрицательным и гораздо большим по абсолютной величине, чем в металлическом состоянии.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При понижении плотности жидкие металлы переходят в немаetalлическое состояние [1, 2]. Этот переход проявляется, в частности, в том, что слабая температурная зависимость электропроводности сменяется более резкой, на которой электропроводность растет с температурой. Причиной перехода металл–неметалл является локализация электронов проводимости. Теоретическое описание этого явления представляет собой достаточно сложную и до сих пор не решенную проблему. Каков механизм локализации электронов, как она зависит от температуры и как этот переход влияет на термодинамические функции металла — вот некоторые вопросы, на которые должна ответить теория [3, 4]. Следует отметить, что имеются некоторые качественные соображения о переходе металл–неметалл в таких системах, сформулированные в основном Моттом [3]. Поскольку эти соображения составляют суть многих современных концепций перехода металл–неметалл и будут использоваться в настоящей работе для анализа полученных результатов, представляется разумным их кратко представить.

Во-первых, считается, что переход в немаetalлическое состояние происходит при определенной электронной концентрации  $n_c$ , которая дается соотношением Мотта:  $a_B n_c^{1/3} \approx 0.25$ , где  $a_B$  — эффективный борковский радиус атома. Металлическое состояние, таким образом, возможно только при высокой электронной плотности,  $n > n_c$ . Во-вторых, существенная роль в переходе металл–неметалл отводится беспорядку, или, другими словами, корреляциям в расположении атомов. Для перехода в немаetalлическое состояние необходима не только достаточно низкая электронная плотность, но и вполне определенная степень беспорядка. В-третьих, в окрестности перехода металл–неметалл реализуется предельное состояние металла, в котором длина свободного пробега электронов проводимости  $l$  уменьшается до величины межатомного расстояния  $d$ , а проводимость принимает минимально возможное для металла значение  $\sigma_{mm}$ . Как сформулировано в работе [5], меньшие значения длины свободного пробега в металлическом состоянии невозможны. Четвертое соображение касается самого уровня минимальной металлической проводимости  $\sigma_{mm}$ . Наблюдения перехода металл–неметалл в системах с относительно высокой электронной плотностью дают для обратной

\*E-mail: rakhel@rakhel.msk.ru

величины  $\sigma_{mm}^{-1}$  диапазон значений 2–3 мкОм·м [6]. При меньшей электронной плотности или большей степени беспорядка, чем в этом предельном состоянии, уровень Ферми  $E_F$  оказывается ниже порога подвижности  $E_c$ , который отделяет локализованные состояния в энергетическом спектре от состояний, обладающих свойством проводить ток. При этом считается, что порог подвижности возникает в области значений энергии, где плотность состояний достаточно низка и реализуются условия для перехода Андерсона. Температурная зависимость электропроводности в области локализации ( $E_F < E_c$ ) имеет вид [3]

$$\sigma = \sigma_{mm} \exp[-(E_c - E_F)/kT]. \quad (1)$$

Эксперименты на жидкой ртути и щелочных металлах [1, 2] показали, что переход металл–неметалл, который вызывается в этих системах понижением плотности, не совпадает с переходом жидкость–пар и действительно представляет собой некоторое самостоятельное явление. Характерная плотность перехода для ртути оказалась выше критической плотности, а для щелочных металлов — сопоставима с критической плотностью перехода жидкость–пар. Следует отметить, что признаков перехода первого рода (скачков) для перехода металл–неметалл не обнаружено.

Как связан переход металл–неметалл со структурой металла, его валентностью и энергией связи в конденсированном состоянии, пока не совсем ясно, поскольку необходимые измерения были выполнены только на нескольких легкоплавких металлах и в узком диапазоне давлений и температур.

Для обнаружения перехода металл–неметалл в расширенном жидком металле необходимо измерять какую-нибудь величину, характеризующую его «металличность» (например, электропроводность) в широком диапазоне плотности. Чтобы исключить влияние перехода жидкость–пар на эти измерения, давление в образце должно быть выше критического давления этого перехода. Поскольку критические точки большинства металлов лежат при  $T \sim 10$  кК и  $P \sim 10$  кбар [7], такие измерения не могут быть выполнены при помощи стационарных методов [1, 2]. Несмотря на то что было предпринято немало попыток провести измерения при высоких температурах и давлениях с использованием динамических методов, в подавляющем большинстве работ не удавалось удовлетворительно решить две задачи: однородно нагреть образец и обеспечить достаточно полную диагностику процесса. Как оказалось, эти задачи удается вполне удовлетворительно

решить при помощи методики импульсного джоулева нагрева [8–10], дополненной измерениями давления [11, 12].

В настоящей работе эта методика использовалась для определения зависимости удельного сопротивления расширенного жидкого железа от удельного объема и удельной внутренней энергии. Измерения проведены в области состояний, которая на плоскости  $(P, V)$  лежит гораздо выше области фазового перехода жидкость–пар и отвечает достаточно широкому диапазону удельного объема. Анализ зависимостей удельного сопротивления от удельной внутренней энергии вдоль изохор позволил выяснить, как меняется температурный коэффициент сопротивления жидкого железа при понижении плотности. Мы обнаружили, что с увеличением удельного объема этот коэффициент, будучи вначале положительным, уменьшается до нуля и, наконец, становится отрицательным, что и рассматривается здесь как главное свидетельство перехода в неметаллическое состояние. Другими признаками перехода металл–неметалл в расширенном железе могут служить близость значения удельного сопротивления в окрестности перехода к величине  $\sigma_{mm}^{-1}$  для стандартного металла, а также обращение в нуль температурного коэффициента сопротивления в состоянии, для которого  $l \approx d$ . Отличие перехода металл–неметалл в расширенном жидком железе от ранее изученных переходов в ртути и щелочных металлах заключается в том, что он наблюдается в переходном металле и при очень высокой температуре (порядка  $10^4$  К). Можно констатировать, что мы реализовали переход металл–неметалл в газообразном железе, в котором электронная подсистема еще вырождена, но корреляции в ионной подсистеме из-за высокой температуры и низкой плотности значительно ослаблены.

## 2. МЕТОДИКА ОДНОРОДНОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА

Суть применявшейся методики заключается в следующем. Широкая полоска тонкой металлической фольги плотно зажимается между двумя плоскими пластинами сапфира и нагревается импульсом электрического тока. Выбраны такие геометрические размеры системы и форма импульса тока, что распределения температуры и плотности в образце остаются достаточно однородными, а сам образец испытывает 5–10-кратное тепловое расширение под давлением 20–100 кбар. Условия однородного нагре-

ва подробно обсуждаются в работах [8–10]. В общих чертах они заключаются в следующем. При длительности эксперимента  $t \sim 1$  мкс и толщине фольги  $D \sim 10$  мкм скин-эффект практически не влияет на однородность электрического поля по сечению образца. Неоднородность температуры, связанная с отводом тепла через поверхность образца в холодные пластины сапфира, оказывается малой ввиду кратковременности эксперимента и низкой теплопроводности контактного клеявого слоя микронной толщины между нагреваемым металлом и сапфиром. Однородность плотности обеспечивается тем, что акустическое время, равное отношению толщины образца к величине скорости звука в металле, оказывается гораздо меньшим, чем характерное время изменения мощности нагрева. При этом высокое давление поддерживается за счет относительно большой толщины пластин сапфира (1–5 мм). Наконец, одномерность теплового расширения образца (в направлении оси  $x$ , показанной на рис. 1) связана с тем, что толщина образца на 2 порядка меньше его ширины и длины, а плоская форма образца и пластин сапфира тщательно контролируются. Фотография типичной экспериментальной сборки для эксперимента по однородному импульсному нагреву представлена на рис. 1.

В экспериментах с железом брались полоски фольги толщиной 30 мкм, шириной 3–6 мм и вместе с пластинкой рубина (толщиной 380 мкм, шириной 10 мм и длиной 10 мм) помещались между двумя полированными пластинами сапфира (толщиной от 1.5 мм до 5 мм). Рубиновая пластинка использовалась для измерения давления. Методика измерения давления основана на измерении сдвига линии люминесценции рубина под действием давления и подробно описана в работах [11, 12]. Экспериментальная сборка тщательно склеивалась. При этом толщина слоя эпоксидного клея между образцом и пластинами не превышала 3 мкм. На стороне рубиновой пластинки, обращенной к поверхности фольги, нанесено многослойное диэлектрическое зеркало толщиной около 2 мкм. Это зеркало позволяет уменьшить тепловое излучение образца, которое является помехой, и увеличить сигнал люминесценции рубина. Кроме того, оно позволило определить, что поверхность рубина в процессе наших измерений не плавилась, так как коэффициент отражения зеркала менялся слабо. Нагрев образцов проводился путем разряда конденсаторной батареи (см. рис. 2). В эксперименте измерялись временные зависимости тока через образец  $I(t)$  и падения напряжения на его длине  $U(t)$ . Активное падение напряжения на

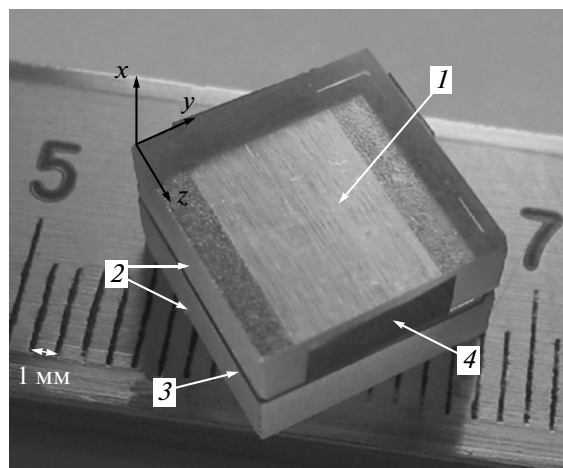


Рис. 1. Фотография типичной экспериментальной сборки. Показан отрезок алюминиевой фольги (1), который вместе с рубиновой пластиной (3) помещен между двумя сапфировыми пластинами (2). Элементы сборки склеены эпоксидной смолой. Во время эксперимента загнутые концы полоски фольги (на фотографии виден только один конец — 4) прижимаются к плоским латунным электродам. Ток течет вдоль оси  $z$ , а образец испытывает тепловое расширение преимущественно в направлении оси  $x$

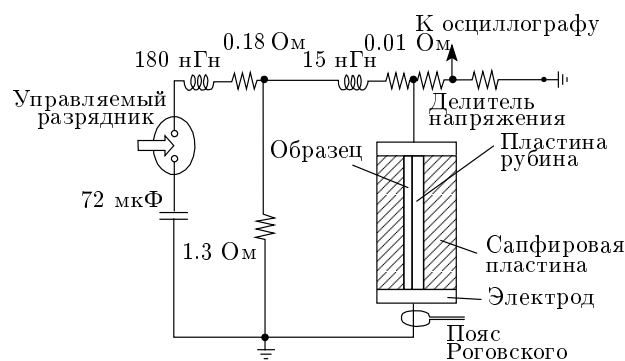


Рис. 2. Схема разрядной цепи, а также диагностики тока и напряжения

образце вычислялось по формуле

$$U_R = U(t) - L_f \frac{dI(t)}{dt}, \quad (2)$$

где  $L_f$  — индуктивность фольги и небольшого участка цепи вблизи верхнего электрода. Сопротивление  $R$  образца и рассеянное на единицу массы тепло  $q$  вычислялись по формулам

$$R(t) = U_R(t)/I(t), \quad (3)$$

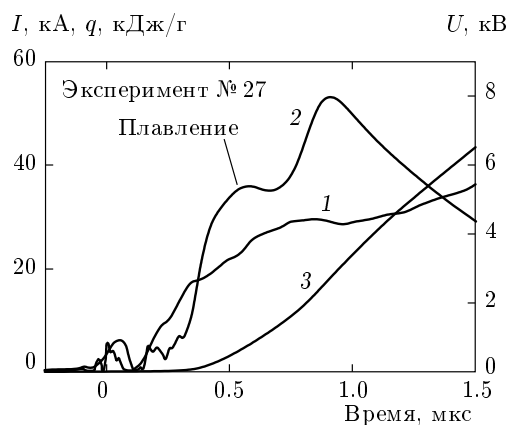


Рис. 3. Временные зависимости тока через образец железа (1), активного напряжения на нем (2) и рассеянного в образце тепла (3). Стрелкой отмечен характерный излом на временной зависимости напряжения, связанный с завершением плавления образца

$$q = \int_0^t I(t')U_R(t') dt' / M \tag{4}$$

( $M$  — масса образца). Типичные временные зависимости этих величин показаны на рис. 3.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Из измеренной временной зависимости давления вблизи образца определялся его объем как функция времени. Расширение образца может быть рассчитано в общем случае путем решения обратной задачи о движении плоского поршня в среде с известным уравнением состояния, когда давление на поршне есть заданная функция времени. Уравнение состояния сапфира в пределах упругой деформации ( $P < 125$  кбар) известно в настоящее время с высокой точностью. При этом можно пренебречь различием в механических свойствах сапфира и рубина ввиду малой концентрации примеси хрома в рубине. В случае изэнтропической односторонней деформации это уравнение состояния может быть представлено как связь между давлением  $P$  и плотностью  $\gamma$  в виде

$$P = \frac{B}{n} \left[ \left( \frac{\gamma}{\gamma_0} \right)^n - 1 \right], \tag{5}$$

где  $\gamma_0$  — нормальная плотность сапфира, а коэффициент  $B$  и показатель степени  $n$  определены путем подгонки по данным работы [13]:  $B = 499.0$  ГПа,

$n = 3.0$  (для  $\gamma_0 = 3.985$  г/см<sup>3</sup>). Следует отметить, что разница между давлением, рассчитанным по формуле (5) и из соотношений Ренкина–Гюгонио, и эмпирической зависимостью между скоростью ударной волны и массовой скоростью [13], оказывается менее 0.1% во всей области упругой деформации сапфира. Вместе с тем, формула (5) оказывается более удобной для аналитического решения задачи.

В течение интервала времени, пока волна разрежения, возникающая при отражении от свободной поверхности сапфировой пластины волны сжатия, созданной расширяющимся образцом, не достигнет поверхности образца, смещение границы раздела железо–сапфир может быть рассчитано аналитически [11]. Когда отраженная от свободной поверхности волна начинает возмущать движение образца, объем можно рассчитать путем численного интегрирования уравнений движения.

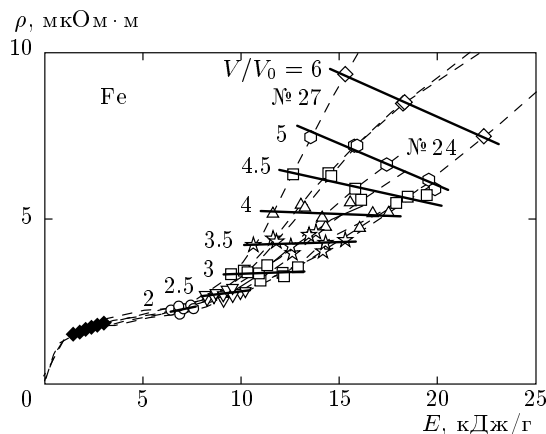
Измерив давление и вычислив объем образца, можно затем вычислить работу, производимую образцом над пластинами сапфира. Внутренняя энергия образца есть, очевидно, разница между рассеянным в образце теплом (4) и этой работой. Удельное сопротивление вычислялось по формуле

$$\rho = R(t)D(t)H/L, \tag{6}$$

где  $R(t)$  — измеренное сопротивление образца,  $D(t)$  — его толщина,  $H$  и  $L$  — ширина и длина образца (считаются постоянными). Таким образом, наши измерения позволяют получить зависимость удельного сопротивления от удельного объема и удельной внутренней энергии, а также зависимость внутренней энергии от давления и удельного объема (калорическое уравнение состояния).

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 4 представлена зависимость удельного сопротивления железа от удельной внутренней энергии и объема. Этот результат получен в серии из 12 экспериментов, в которых варьировались темп нагрева, геометрические размеры образца и толщина пластин сапфира. Значки отмечают значения удельного сопротивления для восьми фиксированных значений относительного объема  $V/V_0$ , где  $V_0$  — удельный объем железа при нормальных условиях ( $V_0 = 0.127$  см<sup>3</sup>/г [14]). Штриховые линии показывают изменение удельного сопротивления для некоторых экспериментов. В частности, отмечены зависимости для опыта № 24, в котором достигалось динамическое давление около 100 кбар, и опыта № 27 с



**Рис. 4.** Удельное сопротивление железа как функция удельной внутренней энергии для восьми фиксированных значений относительного объема  $V/V_0$ , светлые символы — наши измерения, жирные линии — линейные аппроксимации наших данных (цифры — значения относительного объема), штриховые линии — зависимости, полученные для конкретного эксперимента, темные ромбы — данные работы [15], полученные при фиксированном давлении  $P = 2$  кбар

минимальным давлением для этой серии (30 кбар). Как видно на рисунке, наши измерения хорошо согласуются с данными работы [15], полученными для жидкой фазы вблизи точки плавления на изобаре  $P = 2$  кбар. Отметим, что максимальное значение относительного объема, достигнутое в работе [15], равно 1.42. Другие литературные данные при таких и больших значениях объема отсутствуют. Погрешность измерения удельного сопротивления, заявленная в работе [15], составляет  $\pm 4\%$ , а внутренней энергии  $\pm 2\%$ . Наша погрешность для энергии не превышает  $\pm 7\%$ , а для удельного сопротивления  $\pm 6\%$ . Если учесть, что характерное время измерений для наших экспериментов почти в 100 раз короче, то достигнутый уровень погрешности наших измерений следует признать удовлетворительным. В наших экспериментах в интервале значений внутренней энергии 1–10 кДж/г давление непрерывно росло. При значении энергии 3 кДж/г в эксперименте № 24 давление достигало 25 кбар, а в эксперименте № 27 оно было около 10 кбар. Эффект давления на зависимостях, представленных на рис. 4, выражается прежде всего в том, что зависимость для эксперимента № 24 лежит ниже, чем зависимость для эксперимента № 27, для которого динамическое давление было самым низким при всех значениях внутренней энергии. Однако эффект давления при зна-

чениях энергии ниже 8 кДж/г находится в пределах погрешности измерений.

Согласно оценкам [7], критическое давление железа равно 8.25 кбар, а относительный объем в критической точке  $V_c/V_0 = 3.9$ . Поскольку даже для эксперимента № 27 в интервале объемов  $V/V_0 = 3–5$  давление составляло 20–25 кбар, наши данные отвечают заведомо однофазному состоянию железа, в том смысле что расслоение системы на фазы жидкость–пар исключено. Наши измерения, таким образом, выполнены при сверхкритических давлениях в диапазоне плотности от точки плавления до значений примерно в 2 раза ниже критической плотности. Поскольку энергия сублимации железа равна 7.4 кДж/г [14], состояния на изохорах  $V/V_0 \geq 3$  относятся скорее к газу, чем к жидкости. При значениях объема  $V/V_0 > 6$  погрешность наших измерений сильно возрастает ввиду возрастания неоднородности нагрева (эффекты запаздывания возрастают с увеличением толщины образца) и неоднородности теплового расширения образца (нужно учитывать расширение образца вдоль осей  $y$  и  $z$  на рис. 1) и поэтому данные для этих значений объемов не приводятся.

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на рис. 4, удельное сопротивление монотонно растет при понижении плотности. При этом особый интерес представляет знак температурного коэффициента сопротивления  $\zeta_V = (\partial\rho/\partial T)_V$ . Очевидно, что знак  $\zeta_V$  совпадает со знаком производной  $(\partial\rho/\partial E)_V$ , поскольку

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\rho}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

а теплоемкость  $c_V = (\partial E/\partial T)_V$  есть величина положительная. Из рис. 4 следует, что этот коэффициент положителен на изохорах  $V/V_0 = 2.0, 2.5$  и обращается в нуль в интервале  $V/V_0 = 2.5–4.5$ . Поскольку погрешность в определении наклона изохор в этом интервале достигает 100%, для более точной оценки относительного объема, при котором температурный коэффициент сопротивления  $\zeta_V$  обращается в нуль, мы построили зависимость  $\zeta_V(V/V_0)$  в интервале значений  $V/V_0 = 2–6$ . Как оказалось, эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией, а полученная линия пересекается с осью абсцисс при  $V/V_0 \approx 3.3$ . Как видно на рис. 4, при значениях относительного объема  $V/V_0 \geq 4.5$  температурный коэффициент сопротивления становится

отрицательным и гораздо большим по абсолютной величине, чем при  $V/V_0 \leq 4$ .

Изохоры удельного сопротивления, представленные на рис. 4, подобны кривым постоянного состава для интерметаллидных соединений и сплавов в области перехода металл–неметалл [6]. Температурные зависимости удельного сопротивления таких систем в металлическом состоянии хорошо описываются формулой шунтирующего сопротивления:

$$\rho^{-1} = \rho_{id}^{-1} + \rho_{sh}^{-1}, \quad (7)$$

где  $\rho_{id}$  — удельное сопротивление металла, линейно возрастающее с температурой, а  $\rho_{sh}$  — удельное сопротивление, отвечающее минимальной длине свободного пробега (пределу Иоффе–Регеля). Из соображений, представленных во Введении,  $\rho_{sh} \equiv \equiv (\sigma_{mm})^{-1}$ . В работе [16] эта формула получена в предположении, что для рассеяния электронов имеется некоторая максимальная частота столкновений. Если существование предельной длины свободного пробега,  $l \approx d$ , обычно обосновывается тем, что волновая функция электронов проводимости может быть представлена как суперпозиция плоских волн только при условии, что длина волны де Бройля превышает длину свободного пробега, то существование предельной частоты столкновений пока не вполне обосновано. Как следует из рис. 4, для железа  $\rho_{sh} \approx 4$  мкОм·м, что близко к величине, принимаемой для стандартного металла (2–3 мкОм·м) [6]. Необходимо еще раз отметить, что ввиду относительно малой величины производной  $(\partial\rho/\partial E)_V$  в интервале  $V/V_0 = 3$ –4, погрешность в определении  $\rho_{sh}$  достигает 1 мкОм·м. Таким образом, положительный коэффициент температурного расширения железа достоверно зафиксирован нами только при относительном объеме 2.5 и ниже. Для интерметаллических соединений и сплавов температурная зависимость удельного сопротивления при высоких температурах насыщается (температурный коэффициент сопротивления обращается в нуль), а удельное сопротивление стремится к значению  $\rho_{sh}$ . В наших экспериментах такого насыщения не наблюдается, что, по-видимому, связано с тем, что достигнутые температуры были недостаточно высоки. Покажем, что для изохоры  $V/V_0 = 3$ , где температурный коэффициент сопротивления близок к нулю, длина свободного пробега электронов проводимости действительно уменьшается до величины межатомного расстояния. Оценку проведем, воспользовавшись формулой Друде для проводимости:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m} \tau, \quad (8)$$

где  $n_e$  — концентрация электронов проводимости,  $e$  — заряд электрона,  $m$  — его масса, а  $\tau$  — время релаксации импульса в электронной подсистеме. Для сильно вырожденной системы  $\tau = ml/\hbar k_F$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка, а  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$  — волновой вектор электрона на уровне Ферми. Концентрация электронов проводимости выражается через концентрацию ионов  $n_i$  соотношением  $n_e = z n_i$ , где  $z$  — число электронов проводимости на атом. В работе [17] показано, что эффективная валентность железа в металлическом состоянии, рассчитанная путем учета как  $s$ -, так и  $d$ -состояний, равна 1.21. В результате мы получаем, что длина свободного пробега  $l$  становится равной среднему межатомному расстоянию при значении относительного объема  $V/V_0 \approx 3$ . При этом межатомное расстояние в жидкости  $d$  мы определяли, рассматривая атомы как твердые шары, которые имеют плотную случайную упаковку [18],

$$\frac{\pi}{6} d^3 n_i = 0.63.$$

Согласно экспериментам [19], для ртути вплоть до точки перехода металл–неметалл положение первого максимума парной корреляционной функции остается неизменным. Это означает, что при понижении плотности расстояние между ближайшими соседями не меняется, а уменьшается координационное число. Если предположить, что при понижении плотности железа расстояние между ближайшими атомами также не меняется вплоть до точки перехода металл–неметалл, то длину свободного пробега  $l$  следует сравнивать с межатомным расстоянием в твердом теле  $d_0$ , а не с межатомным расстоянием однородно расширяющейся жидкости. Равенство  $l = d_0$  для железа достигается при объеме  $V/V_0 = 7$ . Таким образом, согласно приведенным выше оценкам, длина свободного пробега электронов проводимости равна межатомному расстоянию в интервале  $V/V_0 = 3$ –7. Это вполне согласуется с результатами наших измерений, которые показывают, что температурный коэффициент сопротивления обращается в нуль и удельное сопротивление достигает величины  $\rho_{sh}$  в интервале  $V/V_0 = 3$ –4, а при больших объемах наблюдается температурная зависимость вида (1), т. е. осуществляется переход в неметаллическое состояние.

Как следует из таблицы, для других жидких металлов, в которых наблюдался переход в неметаллическое состояние, не очень важно, какое из расстояний  $d$  или  $d_0$  использовать в оценке удельного объема, отвечающего пределу Иоффе–Регеля. Причиной столь большой неопределенности в оцен-

Таблица. Некоторые параметры, необходимые для оценки точки перехода металл–неметалл

	$n_0, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$d_0, \text{ \AA}$	$z$	$k_F, 10^8 \text{ см}^{-1}$	$V_{IR}/V_0$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$V_{GH}/V_0$	$V_{nm}/V_0$
Fe	8.5	2.48	1.21	1.45	3–7	8.4	3.0	4.8
Al	6.0	2.86	3.0	1.75	2.0–2.2	6.8	1.7	2.7
Hg	4.1	3.01	2.0	1.34	1.17–1.18	5.0	0.86	1.4
Cs	0.85	5.34	1.0	0.63	1.9–2.1	59.2	2.3	3.7

Примечание:  $n_0$  — концентрация атомов в твердом теле при нормальных условиях,  $d_0$  — расстояние между ближайшими соседями при нормальных условиях,  $z$  — число электронов проводимости на атом,  $k_F$  — волновой вектор, отвечающий уровню Ферми,  $V_{IR}/V_0$  — относительный объем железа, при котором достигается предел Иоффе–Регеля (приведенный диапазон объемов отвечает условиям  $l = d$  и  $l = d_0$ ),  $V_{GH}/V_0$  — относительный объем в точке металлизации по критерию Голдхаммера–Херцфельда (9),  $V_{nm}/V_0$  — минимальный объем в диэлектрическом состоянии.

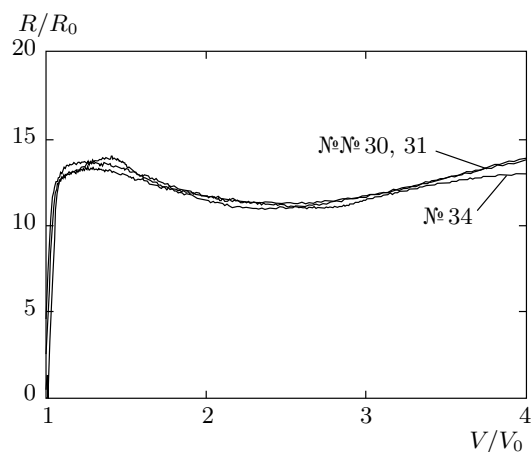


Рис. 5. Относительное сопротивление расширенного железа как функция относительного объема для трех экспериментов с различным уровнем давления. К моменту, когда  $V/V_0 = 4$ , для эксперимента № 34 давление достигало 100 кбар, а для экспериментов №№ 30, 31 оно не превышало 40 кбар

ке этого объема для железа является очень слабая зависимость его удельного сопротивления от плотности. Чтобы показать это, на рис. 5 приводится зависимость относительного сопротивления образцов железа от относительного объема. Поскольку относительное сопротивление образца  $R/R_0$  ( $R_0$  — его исходное сопротивление) обратно пропорционально произведению  $\sigma V$ , почти постоянное значение относительного сопротивления в металлическом состоянии означает, что удельное сопротивление прямо пропорционально объему и практически не зависит от температуры. Если воспользоваться формулой

(8), то видно, что в металлическом состоянии после плавления время релаксации  $\tau$  остается практически постоянным. Таким образом, можно констатировать, что для железа предположение о существовании предельной частоты столкновений представляется вполне разумным.

Существует еще один критерий перехода металл–неметалл, широко используемый в литературе и доказавший свою предсказательную силу. Он основан на использовании формулы Лоренца–Лоренца для диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  диэлектрика:

$$\epsilon = \frac{1 + 8\pi n_i \alpha / 3}{1 - 4\pi n_i \alpha / 3},$$

где  $\alpha$  — поляризуемость атома диэлектрического вещества,  $n_i$  — концентрация атомов. Эта формула показывает, что при определенной концентрации возникает «диэлектрическая катастрофа» — знаменатель обращается в нуль. Условие

$$\frac{4}{3} \pi n_i \alpha = 1 \tag{9}$$

носит название критерия металлизации Голдхаммера–Херцфельда. Если концентрация атомов достигает величины, определяемой условием металлизации (9), то поляризуемость диэлектрика  $(\epsilon - 1)/4\pi$  обращается в бесконечность, а это означает, что валентные электроны более не принадлежат определенным атомам, а удаляются на макроскопические расстояния. В таблице приведены значения относительного объема в точке металлизации  $V_{GH}/V_0$ , рассчитанные по формуле (9). Значения поляризуемостей атомов были взяты из работы [20]. Видно, что значения  $V_{GH}/V_0$  неплохо согласуются с величинами  $V_{IR}/V_0$ , полученными из условия Иоффе–Регеля.

На формулу (9) можно смотреть с несколько иной точки зрения. Если считать, что атом имеет характерный радиус  $a$ , определяемый его поляризуемостью,  $a^3 = \alpha$ , то условие (9) означает, что в металлическом состоянии атомы занимают весь объем, т. е. сильно перекрываются. Как известно, твердые шары при случайной плотной упаковке имеют коэффициент упаковки  $\eta \approx 0.63$  [18]. Естественно предположить, что при плотности, отвечающей такой упаковке, вещество будет еще диэлектриком, так как атомы еще сохраняют свою «индивидуальность». При большей плотности часть шаров будет «раздавлена» и наступит металлизация. В таблице в последнем столбце приведены значения относительного объема, отвечающего максимальной плотности в диэлектрическом состоянии. Как следует из анализа наших и литературных данных, для приведенных в таблице металлов при такой плотности действительно обнаруживаются признаки неметаллического поведения.

Обсудим в заключение вопрос о влиянии температуры на переход металл–неметалл. Как известно, металл отличается от неметалла тем, что его энергетический спектр не содержит щели вблизи уровня Ферми. Поскольку щель может быть достаточно узкой, установить, является ли вещество металлом или нет, можно только при  $T = 0$ . Высокие температуры сглаживают качественное различие между металлом и неметаллом, и поэтому необходимо разъяснить, какое отношение наши измерения имеют к переходу металл–неметалл. Иногда, для того чтобы сделать заключение о характере энергетического спектра системы, проводится экстраполяция данных к  $T = 0$ . Наши измерения удельного сопротивления на изохорах не могут быть экстраполированы к низким температурам по простой причине: при низких давлениях имеется область фазового перехода жидкость–пар, внутри которой есть область абсолютной неустойчивости системы. Таким образом, мы не можем «закалить» наши состояния в окрестности перехода. С другой стороны, нет сомнений в том, что после плавления железо осталось в металлическом состоянии. Температура Ферми для объема  $V/V_0 = 3$  составляет 4 эВ (при  $z = 1.21$ ), что гораздо выше температуры металла, которая по нашим оценкам для минимальных значений внутренней энергии на этих изохорах составляет около 1 эВ. Следовательно, электронная подсистема еще достаточно вырождена. Далее, мы убедились в том, что удельное сопротивление расширенного жидкого железа при этих объемах очень слабо зависит от температуры и определяется плотностью. Таким образом, можно

предположить, что влияние температуры сводится в основном к ослаблению корреляций между ионами.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя разработанную нами ранее импульсную методику, мы провели прямые измерения удельного сопротивления железа при высоких давлениях (30–100 кбар) и температурах (около 1 эВ). Эти давления значительно превышают давление железа в критической точке перехода жидкость–пар, что позволило осуществить непрерывный переход из жидкого металлического состояния в газообразное неметаллическое состояние, минуя область фазового перехода жидкость–пар и окрестность критической точки, где сжимаемость велика и динамические методы нагрева непригодны. Мы обнаружили, что при тепловом расширении железа вплоть до 2.5 начальных объемов его температурный коэффициент сопротивления сохраняет положительный знак, а при расширении в 4.5 раза этот коэффициент становится отрицательным. При этом абсолютная величина отрицательного коэффициента значительно превышает его значения в металлическом состоянии. Мы оценили значение удельного объема, при котором температурный коэффициент удельного сопротивления обращается в нуль. В итоге, можно утверждать, что при температуре  $T \sim 1$  эВ вблизи значения  $V/V_0 = 3-4$  в расширенном железе отчетливо наблюдается переход металл–неметалл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00304-а), а также в рамках программы П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях» Президиума РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. K. Kikoin and A. P. Senchenkov, *Fiz. Met. Metalloved.* **24**, 843 (1967).
2. F. Hensel, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 97 (1998).
3. N. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 909 (1984).
4. Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **14**, 32 (1944).
5. А. Р. Регель, В. М. Глазов, *Физические свойства электронных расплавов*, Наука, Москва (1980).
6. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, Наука, Москва (2003).



7. V. E. Fortov and I. T. Yakubov, *Physics of Non-ideal Plasmas*, 1<sup>st</sup> ed., World Scientific, Singapore (2000).
8. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Int. J. Thermophys.* **20**, 1259 (1999).
9. V. N. Korobenko, A. D. Rakhel, A. I. Savvatimskiy, and V. E. Fortov, *Plasma Phys. Rep.* **28**, 1008 (2002).
10. V. N. Korobenko, A. D. Rakhel, A. I. Savvatimski, and V. E. Fortov, *Phys. Rev. B* **71**, 014208 (2005).
11. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **75**, 064208 (2007).
12. J. Cle'rouin, P. Noiret, V. N. Korobenko, and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **78**, 224203 (2008).
13. L. M. Barker and R. E. Hollenbach, *J. Appl. Phys.* **41**, 4208 (1970).
14. *Таблицы физических величин. Справочник*, под ред. И. К. Киикоина, Атомиздат, Москва (1976).
15. R. S. Hixson, M. A. Winkler, and M. L. Hodgdon, *Phys. Rev. B* **42**, 6485 (1990).
16. M. Gurvitch, *Phys. Rev. B* **24**, 7404 (1981).
17. E. Esposito, H. Ehrenreich, and C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **18**, 3913 (1978).
18. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
19. K. Tamura and I. Masanori, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R337 (2001).
20. P. Schwerdtfeger, in: *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*, ed. by G. Maroulis, Imp. Coll. Press, London (2006), p. 1.