

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ**Химическая локализация**

В.Ф. Гантмахер

На основании анализа экспериментальных данных показано, что, несмотря на большую концентрацию валентных электронов, в системах, состоящих только из атомов металлических элементов, в принципе возможен переход металл–изолятор. Для того чтобы такой переход произошел, должны возникнуть устойчивые конфигурации атомов, которые бы служили глубокими потенциальными ямами-ловушками для валентных электронов, захватывающими десятки электронов каждого. По существу это означает распад трехмерной металлической среды на систему одинаковых квантовых точек. В зависимости от параметров в этой системе либо появляются делокализованные электроны (металл), либо нет (изолятор). Уровень беспорядка — один из таких параметров. Обсуждаются два типа материалов с такими свойствами: жидкые бинарные сплавы двух металлических компонент и термодинамически стабильные квазикристаллы.

PACS numbers: 71.23.–k, 71.30.+h, 72.15.Rn

Содержание

1. Введение (1283).
 2. Интерметаллические комплексы в двухкомпонентных расплавах (1285).
 3. Модель со структурным беспорядком (1287).
 4. Квазикристаллы (1289).
 5. Заключение (1292).
- Список литературы (1293).

1. Введение

Зонная теория металлов с ее концепцией перекрытия энергетических зон не объясняет, а, скорее, описывает металлические свойства вещества. Фундаментальная причина существования металлического состояния заключается в том, что в изолированном металлическом атоме валентные электроны расположены близко к верхнему краю потенциальной ямы, так что в конденсированном состоянии возмущение со стороны соседних металлических атомов приводит к делокализации валентных электронов. С такой точки зрения деление элементов на металлы и металлоиды обусловлено строением атомов; металлы сосредоточены в левом нижнем углу таблицы Менделеева, а граница между металлами и металлоидами, проходящая по диагонали таблицы, размыта и весьма условна. Транспортные свойства химических веществ и материалов, являющихся смесью атомов металлов и металлоидов, зависят от различных

факторов. Выбрав какой-то из них в качестве управляющего параметра, можно осуществить переход металл–изолятор.

Самой распространенной моделью, описывающей переход металл–изолятор, является модель Андерсона [1], в которой переход есть следствие беспорядка. В этой модели рассматривается периодическая решетка прямоугольных ям различной глубины. Уровни в ямах разбросаны в интервале значений энергии W , и плотность уровней в этом интервале предполагается постоянной. Благодаря хвостам волновых функций $\exp(-r/\lambda)$, существует перекрытие волновых функций электронов, локализованных на соседних ямах. Если расстояние между соседними ямами $r_{12} \gg \lambda$, то интеграл перекрытия

$$J \sim \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 d^3r \sim J_0 \exp\left(-\frac{r_{12}}{\lambda}\right) \quad (1)$$

мал и его малость определяется множителем $\exp(-r_{12}/\lambda)$. По аналогии с атомом водорода длину λ часто называют боровским радиусом.

В принципе возможны два предельных случая. Каждый электрон может сидеть в своей яме; так будет, например, если ямы хоть и разные, но все очень глубокие. С другой стороны, все электроны могут быть делокализованы, так что каждому электрону доступна любая яма. Например, если все ямы одинаковые или почти одинаковые, то волновые функции электронов — это блоховские волны.

Параметром задачи является отношение двух энергий: ширины полосы W и интеграла перекрытия J . Утверждение Андерсона звучит так: для появления делокализованных состояний, т.е. для реализации металлической проводимости, требуется выполнение условия

$$\frac{J}{W} \geq \left(\frac{J}{W}\right)_{\text{crit}}. \quad (2)$$

В.Ф. Гантмахер. Институт физики твердого тела РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (096) 522-29-42. Факс (096) 524-97-01
E-mail: gantm@issp.ac.ru

Статья поступила 17 мая 2002 г.

При критическом значении отношения J/W делокализованные состояния появляются в центре зоны при $\epsilon = 0$, дальнейшее увеличение отношения J/W приводит к постепенному расширению слоя делокализованных состояний.

Подставив в (2) оценку (1) для интеграла перекрытия и заменив r_{12} на среднее расстояние между центрами $n^{-1/3}$, получим условие перехода

$$\lambda n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_A W}{J_0} \right)^{-1}, \quad c_A = \left(\frac{J}{W} \right)_{\text{crit}}. \quad (3)$$

Выберем величину W в качестве меры беспорядка и рассмотрим плоскость (W, n) . Будем считать значение боровского радиуса λ постоянным. Беспорядок, создаваемый путем смещения атомов, имеет некоторый верхний предел. Этот предел достигается, когда корреляции между положениями атомов вообще отсутствуют. Обозначим его W_{\max} . Этот предел сводит плоскость возможных состояний до полосы (см. рис. 1). Сплошная линия на этой полосе — это кривая переходов (3), справа от которой расположены состояния изолятора, а слева — металла. Беспорядку W_{\max} на кривой переходов соответствует концентрация n_{\max} . Возникает вопрос, каковы концентрации электронов n в реальных металлах и сплавах по сравнению с n_{\max} . Если $n > n_{\max}$, то никаким беспорядком не удастся реализовать переход Андерсона. Конечно, величина W может считаться количественной мерой беспорядка лишь весьма условно. Поэтому диаграмма на рис. 1 носит иллюстративный характер. Тем не менее вопрос существует и ответить на него могут только эксперименты.

Движущей пружиной перехода металл–изолятор может быть не только беспорядок, но и межэлектронное взаимодействие. Тогда он называется переходом Мотта [2]. Его принципиальное отличие от перехода Андерсона в том, что он происходит при фиксированном уровне беспорядка. Когда металлических атомов очень мало, то даже если их выстроить внутри изолятора в сверхре-

шетку, так что никакого беспорядка не будет вообще, то материал все равно останется изолятором. Сделать его металлом можно, лишь увеличив n . Практически изменять концентрацию электронов n , поддерживая неизменными амплитуду и характерные длины случайного потенциала, невозможно, так же, как и наоборот — невозможно изменять параметры случайного потенциала, поддерживая концентрацию n постоянной. Поэтому на практике разграничить переходы Андерсона и Мотта обычно не удается. Однако наличие двух принципиально разных возможных причин переходов металл–изолятор следует иметь в виду.

Критерий перехода Мотта можно записать в виде, очень похожем на уравнение (3):

$$\lambda n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_M U}{J_0} \right)^{-1}, \quad (4)$$

с той лишь разницей, что в него вместо W входит энергия Хаббарда U , описывающая электростатическое отталкивание двух электронов на одном центре, а вместо константы c_A появляется другая численная константа c_M . Линия переходов Мотта (4) на рис. 1 описывается горизонтальной прямой, расположенной тем выше, чем меньше λ . Линии (3) и (4) пересекаются в точке $W_0 = (c_M/c_A)U$. Пока беспорядок большой, $W > W_0$, переходы металл–изолятор контролируются им и происходят вдоль линии (3). Малый беспорядок $W < W_0$ несуществен, потому что за счет межэлектронного взаимодействия локализация происходит при концентрациях n , больших, чем те, что следуют из (3).

Существуют десятки примеров экспериментальной реализации переходов металл–изолятор. Но все они относятся к системам, в которых металлические атомы разбавлены неметаллическими атомами, не склонными отдавать электроны в общее пользование (см. рис. 2, взятый из работы [3]). Когда появилась техника получения аморфных металлов, абсолютно разупорядоченных материалов на базе металлических сплавов, казалось, что в них тоже будут обнаружены переходы металл–изолятор. Однако при огромном разнообразии таких сплавов их удельное сопротивление никогда не превышает значения $\rho^* \approx 200–400$ мкОм см [4].

При заданной концентрации n носителей в металле, $n = k_F^3/3\pi^2$ максимальное сопротивление получается при минимально возможном значении l_{\min} длины свободного пробега l , определяемом через фермиевский волновой вектор k_F соотношением $l_{\min} \approx k_F^{-1}$. Тогда с точностью до численных коэффициентов

$$\rho = \frac{\hbar k_F}{ne^2 l} \simeq \frac{\hbar}{e^2} k_F^{-1} (k_F l)^{-1} \lesssim \rho^* \equiv \frac{\hbar}{e^2} k_F^{-1} = \frac{\hbar}{e^2} n^{-1/3}. \quad (5)$$

Полагая среднее расстояние между атомами в конденсированной среде $a \approx 3$ Å, можно ввести электронную концентрацию стандартного металла

$$n^* = a^{-3} \approx 4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (6)$$

Максимальное сопротивление металла с такой концентрацией носителей получается при длине пробега $l \approx l_{\min}$ порядка среднего расстояния между носителями $(n^*)^{-1/3}$ и примерно равной ему длины де-бройлевской волны k_F^{-1} :

$$\rho^* \approx \frac{\hbar}{e^2} (n^*)^{-1/3} \approx (200–400) \text{ мкОм см}. \quad (7)$$

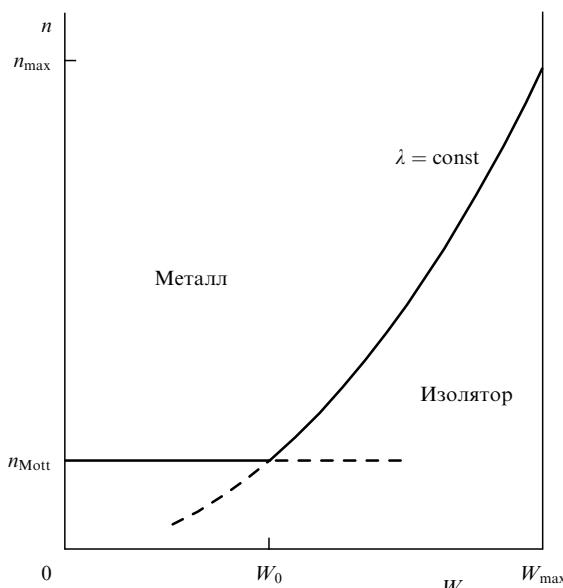


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая возможность существования верхнего предела электронных концентраций, допускающих переход Андерсона при увеличении беспорядка.

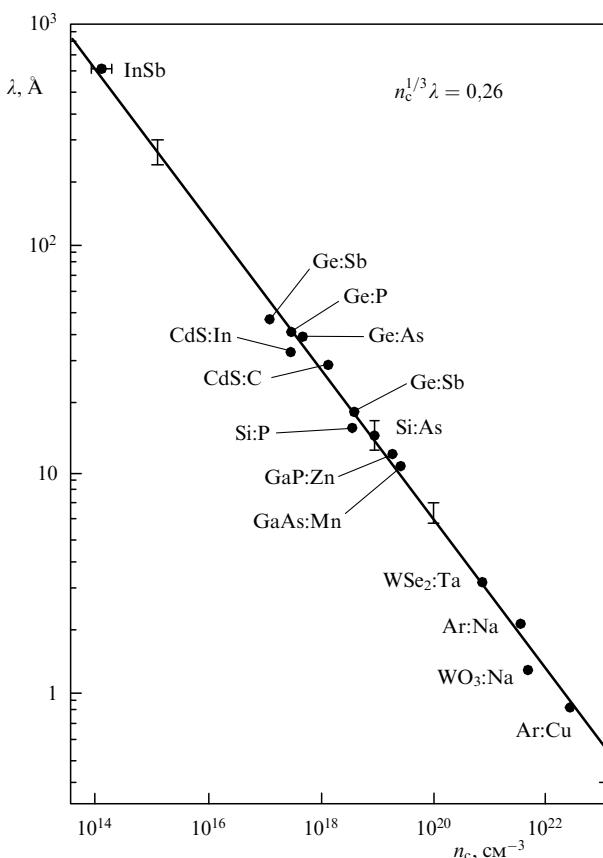


Рис. 2. Корреляция между критической концентрацией носителей и эффективным боровским радиусом при переходах металл–изолятор в 15 различных материалах. Для всех материалов, данные о которых использованы на графике, величины λ и n_c определялись независимо из разных экспериментов [3].

Сопротивление практически всех аморфных металлов как раз порядка ρ^* . Оказывается, что в конденсированных средах, состоящих только из металлических атомов (они называются металлическими сплавами), рост беспорядка сам по себе к локализации не приводит. Создавая в сплаве максимальный беспорядок, мы лишь подводим его к крайней черте. Для того чтобы произошел переход, требуется дополнительно заменить часть металлических атомов на атомы металлоидов, уменьшив таким образом концентрацию n делокализованных электронов до критического значения.

Введение атомов металлоидов может оказаться вдвое эффективным в том смысле, что концентрация металлических атомов не всегда однозначно определяет концентрацию n делокализованных или "потенциально делокализуемых" электронов. Если атомы металла и металлоида могут образовывать устойчивые химические молекулы, то металлические электроны уходят на химические связи; из неглубокой потенциальной ямы металлического атома они переходят в гораздо более глубокую яму молекулы и поэтому остаются локализованными, невзирая на окружение этой молекулы. Поэтому эффективная электронная концентрация n , которая должна влиять на положение материала на фазовой диаграмме металл–изолятор, уменьшается еще и потому, что возникают химические связи.

Имея в виду блокирование части "потенциально свободных" валентных электронов химическими свя-

зями, можно сформулировать следующий вопрос: "Нельзя ли сконструировать глубокие потенциальные ямы, используя только металлические атомы, что превратило бы в изолятор материал, в котором нет атомов металлоидов и который должен быть металлом со стандартной концентрацией (6)?" Экспериментальный материал, собранный в этой статье, показывает, что это возможно.

2. Интерметаллические комплексы в двухкомпонентных сплавах

Уже давно известно, что удельное сопротивление жидкого сплава двух очень хороших металлов может меняться во много раз, даже на порядки, в зависимости от относительной концентрации двух компонент, достигая максимума при некотором рациональном отношении атомных концентраций, типа 1 : 1 или 1 : 3, или 1 : 4 [5, 6]. Для получения подобных данных нужно уметь при фиксированной температуре измерять сопротивление в зависимости от концентрации компонент сплава. Описание соответствующих экспериментальных установок можно найти в [7] и [8].

На рисунке 3 приведены результаты измерений сопротивления сплава Na–Pb при температуре 725 °C, выполненных в работе [8]. Видно, что соотношение концентраций Na : Pb ~ 4 : 1 явно выделено. Добавка 20 % Pb увеличивает сопротивление по сравнению с чистым Na почти в 20 раз. При этом значение сопротивления в максимуме получилось порядка максимально возможного сопротивления ρ^* стандартного металла. Примерно так же ведет себя и система Li–Pb.

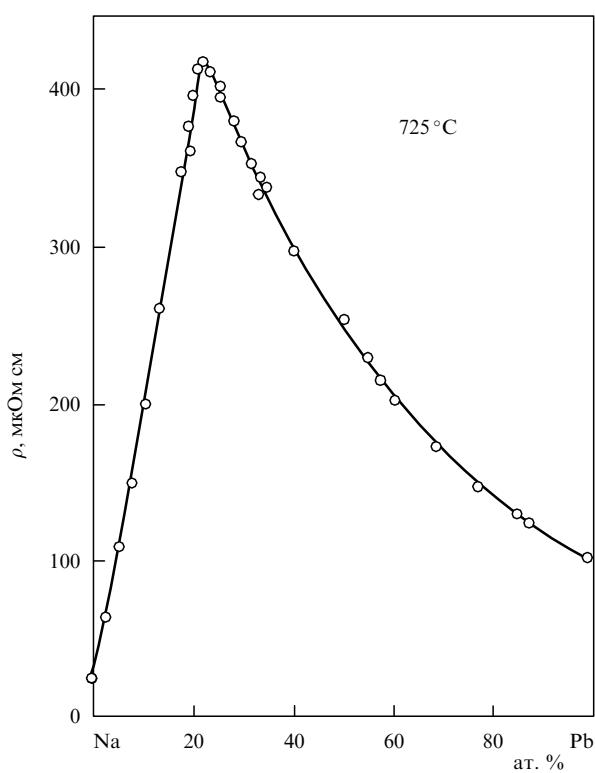


Рис. 3. Сопротивление сплавов системы Na–Pb при температуре 725 °C. Максимум достигается при концентрации свинца $C_{\text{Pb}} = 20$ %, когда возникают устойчивые конфигурации PbNa_4 [8].

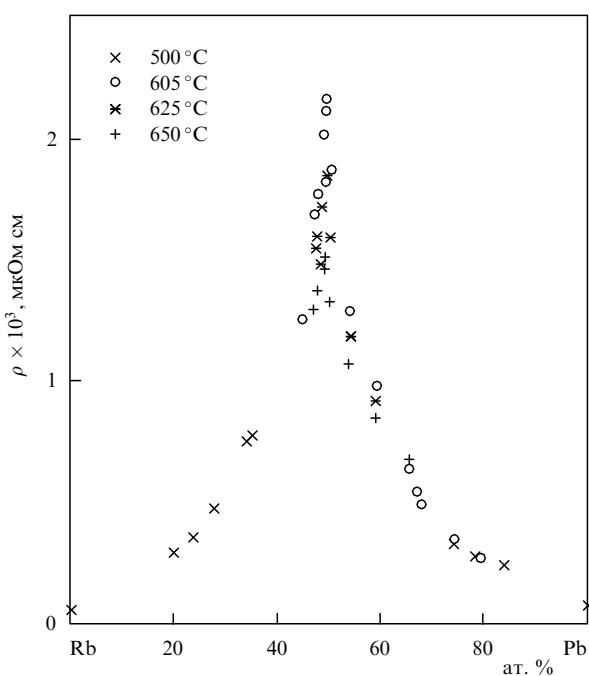


Рис. 4. Сопротивление расплавов системы Rb–Pb при различных температурах [9]. Максимум достигается при концентрации свинца $C_{\text{Pb}} = 50\%$; устойчивыми являются конфигурации Pb_4Rb_4 .

Замена Li и Na на более тяжелые щелочные металлы — K, Rb или Cs приводит к существенному изменению диаграммы концентрация—сопротивление. Для примера на рис. 4 приведена диаграмма для системы Rb–Pb, взятая из работы [9]. Положение максимума на диаграмме сместились к другому рациональному отно-

шению концентраций компонент $\text{Rb} : \text{Pb} \sim 1 : 1$, а значение сопротивления в максимуме стало в несколько раз больше. Оно уже на порядок превышает максимальное сопротивление (7) стандартного металла (6). Как видно из обзорных графиков на рис. 5, точно так же ведут себя и расплавы щелочных металлов с другим четырехвалентным металлом — оловом [10]. При этом в расплавах на основе Cs реализуются еще большие значения удельного сопротивления.

Большие значения сопротивления означают, что вблизи соответствующих отношений концентраций расплав перестает быть стандартным металлом в том смысле, что часть носителей в нем каким-то образом связана, а оставшаяся эффективная концентрация $n_{\text{eff}} \ll 4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (ср. (6)). Действительно, для системы Rb–Pb величина $\rho \approx 2200 \text{ мкОм см}$ раз в 10 больше максимального значения для стандартного металла $\rho^* \approx 200–400 \text{ мкОм см}$. Согласно формулам (5), (7), отсюда следует, что в расплаве число свободных носителей не больше, чем $10^{-2}–10^{-3}$ от обычного числа носителей в стандартном металле.

Из рациональных соотношений концентраций компонент следует, что рост сопротивления связан с образованием комплексов, в которых оказывается заперта основная часть электронов. Положение максимума в расплавах на основе Li и Na с несомненностью указывает на существование в расплаве комплексов Na_4Pb и Li_4Pb . На валентных оболочках пяти входящих в такой комплекс атомов имеется восемь электронов. По-видимому, они группируются в одну устойчивую внешнюю оболочку иона Pb^{4-} , а четыре щелочных иона располагаются вокруг, удерживаемые кулоновскими силами. Они создают барьер, благодаря которому восемь электронов на внешней оболочке Pb удерживаются внутри

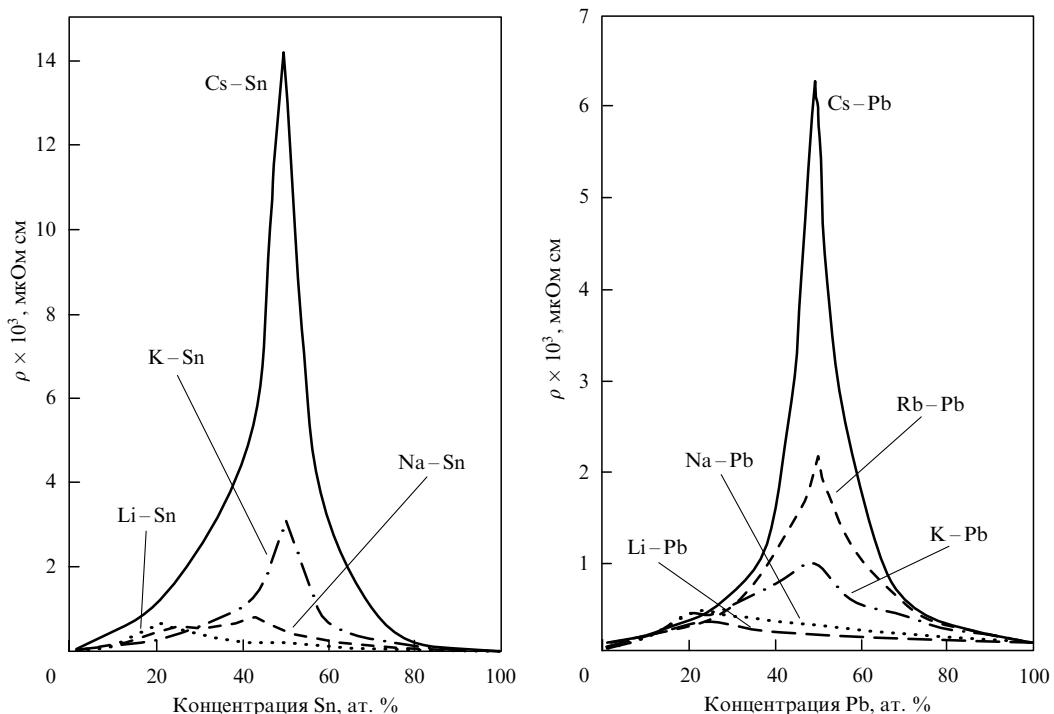


Рис. 5. Обзорные графики сопротивления расплавов систем Sn–B и Pb–B (B — щелочной металл). Сопротивление сплавов с Li и сплава Pb–Na имеет максимум при $C_A = 20\%$ ($A = \text{Pb}, \text{Sn}$); сопротивление сплава Sn–Na имеет два максимума при $C_{\text{Sn}} \approx 25\%$ и 45% ; все остальные имеют максимум при $C_A = 50\%$ [10].

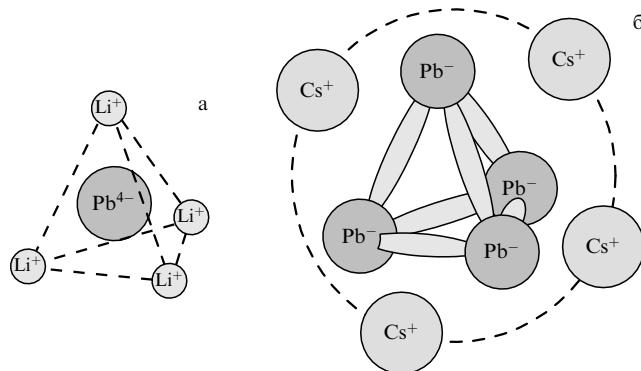


Рис. 6. (а) Ионные конфигурации из атомов Pb или Sn и легких щелочных металлов Li или Na; (б) то же с участием атомов тяжелых щелочных металлов K, Rb или Cs.

этой электрически нейтральной атомной конфигурации и не участвуют в проводимости (рис. 6а).

Увеличение размеров щелочных атомов приводит к качественному изменению образующихся комплексов, но способность этих комплексов служить электронными ловушками лишь усиливается. Эти структуры известны. Они называются структурными единицами Зинтля по имени немецкого химика, предложившего в 1930-х годах принцип формирования ионных конфигураций [11]. Если электрон перейдет с щелочного атома на атом Pb, то у иона Pb^{1-} на внешней оболочке окажется пять электронов, как у атома P или As. Последние, как известно, образуют в газовой фазе тетраэдрические молекулы P_4 или As_4 . При этом вблизи каждого атома из четырех атомов молекулы оказывается по восемь электронов: пять своих и по одному из ковалентных связей с каждым из трех соседей в тетраэдре. Ионы Pb^{1-} образуют такие же тетраэдры, а суммарный электрический заряд $-4e$ такого тетраэдра компенсируется примыкающими к нему четырьмя ионами щелочного металла. Аналогично, ионы Sn^{1-} образуют тетраэдры (Sn_4)⁴⁻, обрамленные четырьмя щелочными ионами. Структурная единица

$$A_4B_4, \quad A = Pb, Sn, \quad B = K, Rb, Cs \quad (8)$$

и является конфигурацией, в которой оказываются запертыми 20 валентных электронов (рис. 6б).

Аналогично ведут себя бинарные расплавы щелочных металлов с некоторыми другими металлами. Абсолютным чемпионом с точки зрения образования эффективных электронных ловушек является изоатомный расплав двух совершенно идеальных металлов: щелочного Cs и благородного Au. Как видно из рис. 7, образование комплексов в расплаве уменьшает проводимость на 4 порядка [12]. Она становится сравнимой с проводимостью расплава солей ($3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ у CsAu и $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ у расплава соли CsCl).

3. Модель со структурным беспорядком

Вопросы о том, где, когда, какие и сколько конфигураций Зинтля образуется в металлическом расплаве и каковы энергии связи этих конфигураций, относятся к компетенции квантовой химии и химической термодинамики. Поскольку расплавы по определению находятся при

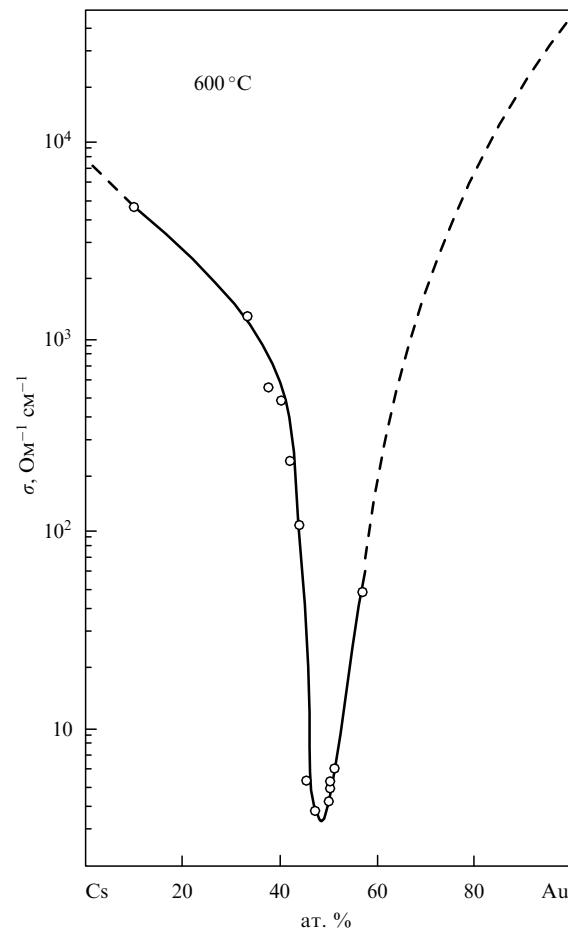


Рис. 7. Проводимость расплавов системы Cs–Au при температуре 600°C [5, 12].

высокой температуре, кривые на рис. 4 или 7 не следует считать демонстрациями переходов металл–изолятор. Для того чтобы ввести эти материалы в круг объектов, описываемых теорией переходов металл–изолятор, их следовало бы закалить, превратив в стекло. Тогда, например, из низкотемпературных зависимостей транспортных характеристик, вероятно, можно было бы получить количественные параметры электронных ловушек. На сегодняшний день попыток закалки таких расплавов с целью исследования их низкотемпературных свойств неизвестно.

Вместе с тем, несомненно, что при стехиометрических концентрациях компонент происходит локализация. Поэтому кажется весьма уместным использование при обсуждении имеющихся экспериментов тех понятий и моделей, которые разработаны для описания переходов металл–изолятор.

Выше упоминалась самая распространенная модель регулярно расположенных ям различной глубины, модель Андерсона. Каждая яма образуется за счет потенциала примесного атома, донора или акцептора. Для того чтобы уровни в ямах занимали непрерывную полосу, ямы должны располагаться на фоне каких-нибудь плавных случайных полей, например, электрических полей заряженных доноров и акцепторов при частичной компенсации примесей (см. [13, гл. 3]). Такое расширение уровня в полосу можно назвать классическим (рис. 8).

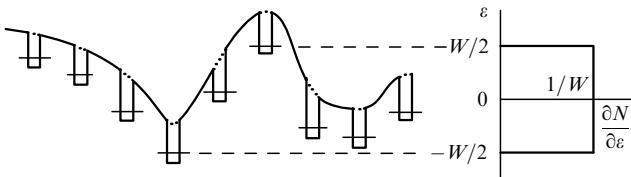


Рис. 8. Вариант реализации модели Андерсона: периодически расположенные, исходно одинаковые потенциальные ямы на фоне плавного случайного потенциала. Справа — модельная плотность состояний.

Альтернативой модели Андерсона для описания перехода в системе невзаимодействующих электронов при изменении беспорядка является модель со структурным беспорядком. В этой модели случайный потенциал устроен из одинаковых, но хаотично расположенных ям, в каждой из которых имеется уровень E_0 :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (9)$$

причем беспорядок определяется хаотичностью множества векторов \mathbf{R}_i , а классические случайные поля отсутствуют. Несмотря на одинаковость ям, в этой модели уровень E_0 тоже расширяется в полосу, но происходит это за счет квантового взаимодействия ям вследствие перекрытия их волновых функций [14].

Разобьем все ямы на пары ближайших соседей. Если в такой паре расстояние между ямами r_{12} , то, поскольку ямы резонансные, т.е. невозмущенные значения энергии уровней у них одинаковые, из-за перекрытия хвостов волновых функций уровни превращаются в два общих расщепленных уровня с энергиями

$$E_{1,2} = E_0 \pm \varepsilon_{\text{res}}, \quad \varepsilon_{\text{res}} = J_0 \frac{\exp(-r_{12}/\lambda)}{r_{12}} \quad (10)$$

и с обобществленными волновыми функциями

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \pm \varphi_2), \quad (11)$$

выраженными через невозмущенные волновые функции φ_1 и φ_2 . В J_0 , как и в λ , входят конкретные характеристики ямы, диэлектрическая проницаемость материала, эффективная масса электрона и т.д. Вследствие расщепления (10) оба уровня $E_{1,2}$ уже не являются резонансными по отношению к другим соседним уровням, и их взаимодействие с ними будет приводить к существенно меньшим сдвигам энергии

$$\Delta\epsilon \sim \exp\left(-\frac{2r_{s,t}}{\lambda}\right), \quad s \text{ или } t \neq 1, 2. \quad (12)$$

Как видно из рис. 9, где резонансные пары показаны пунктирными эллипсами, разбить на резонансные пары можно далеко не все центры. Например, яма 2, будучи ближайшим соседом ямы 3, может иметь своим ближайшим соседом яму 1, так что $r_{12} < r_{23}$. В этой тройке наибольшими будут резонансные сдвиги ε_1 и ε_2 , а сдвиг ε_3 будет нерезонансным и существенно меньшим, так как $\varepsilon_3 \propto \exp(-2r_{23}/\lambda)$. На рисунке 9 показаны две такие конфигурации, одна тройка и одна четверка, в которой $r_{12} < r_{23} < r_{34}$. Но и в тройках, и в более сложных конфигурациях из четырех и более ям всегда имеется по

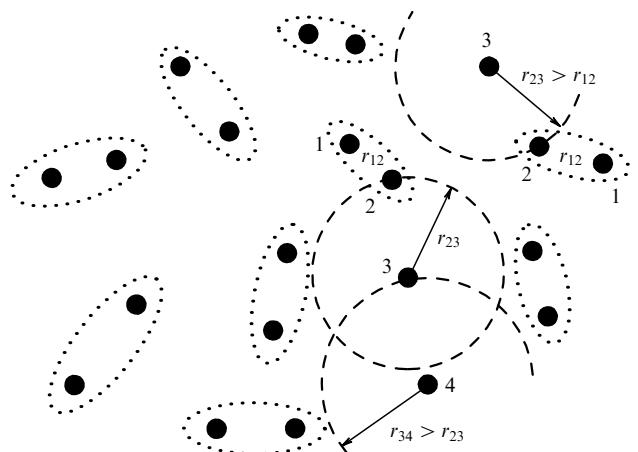


Рис. 9. Случайное расположение примесных ям. Пары ближайших соседей помечены пунктирными эллипсами. Центры с индексом 3, примыкая к парам, ямы в которых помечены индексами 1 и 2, образуют с ними тройки. Одна из троек входит в состав четверки.

крайней мере одна резонансная пара с наименьшим расстоянием между ямами и наибольшим сдвигом уровней [14]. Поскольку характерная ширина Δ получающейся в результате функции плотности состояний определяется резонансными парами ям, а среднее расстояние между ямами равно $n^{-1/3}$, то из (10) следует

$$\Delta \approx J_0 n^{1/3} \exp\left(-\frac{n^{-1/3}}{\lambda}\right). \quad (13)$$

Хвост плотности состояний при $|\epsilon| \gg \Delta$ получается за счет пар аномально близко расположенных ям с $r_{12} \ll n^{-1/3}$, состояния при малых $|\epsilon| \ll \Delta$ — за счет нерезонансных и уединенных ям ([14]; см. также [13, гл. 2]). Из соотношения (13) видно, что основным параметром в модели структурного беспорядка, как и в модели Андерсона, является отношение длины затухания λ к среднему расстоянию $n^{-1/3}$ между ямами¹.

Переход металл–изолятор в области

$$n^{1/3} \lambda \sim 1 \quad (14)$$

в модели структурного беспорядка теоретически исследован гораздо менее детально, чем в модели Андерсона, и, по-видимому, только численно (см., например, [16]). Однако он в этой модели, несомненно, существует. Поскольку ионные ловушки — конфигурации Зинтля изначально все являются одинаковыми, модель структурного беспорядка представляется для них более подходящей. Каждая конфигурация A_4B_4 из (8) является почти сферической ямой для $4 \times 4 + 4 = 20$ валентных электронов, которые располагаются внутри нее на последовательных уровнях энергии [17]. Входящая в параметр (14) длина затухания λ относится, вообще говоря, к верхнему из занятых уровней. Электроны на более глубоких уровнях вообще не просачиваются наружу из ямы. Это уменьшает на порядок концентрацию "потенци-

¹ В крайнем металлическом пределе $\lambda n^{1/3} \gg 1$, когда все электроны делокализованы, а потенциал (9) заэкранирован и является лишь источником рассеяния, этот потенциал используется в дифракционной теории электронного транспорта в жидкостях металлах (см. [15]).

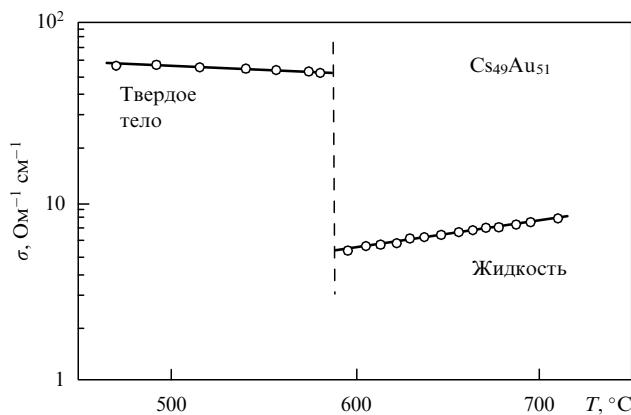


Рис. 10. Проводимость сплава Cs–Au с 51% Au как функция температуры в жидком и твердом состояниях [5, 7].

циально делокализуемых" электронов и облегчает переход металл – изолятор.

Таким образом, количество электронов и структура уровней в ионной ловушке определяют, во сколько раз уменьшается концентрация n в параметре (14) модели структурного беспорядка, а форма ямы $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ определяет величину λ . Но в модели структурного беспорядка управляющим параметром может быть и величина корреляций на множестве векторов \mathbf{R}_i : увеличивая корреляции, можно превратить это множество из хаотического в регулярное. Результат представлен на рис. 10, где показано изменение сопротивления почти стехиометрического сплава CsAu при кристаллизации [5, 7]. При этом большинство ям становятся резонансными, имеющими одинаковых и одинаково расположенных соседей. Хаотичность расположения ям частично сохраняется только в меру нестехиометрии и наличия кристаллических дефектов и межкристаллитных границ. Следствием роста числа резонансных ям является частичная делокализация и десятикратный рост проводимости кристалла по сравнению с расплавом. Однако, как видно из рис. 10, проводимость кристаллического CsAu все равно осталась раз в 50 меньше, чем предельная проводимость $1/\rho^*$ стандартного металла (7). При этом не ясно, в какой мере и как она зависит от отклонений от стехиометрии, количества дефектов, температуры и т.д.

4. Квазикристаллы

Введение трансляционной симметрии — не единственный способ установления дальних корреляций на множестве векторов \mathbf{R}_i . Другим способом является установление квазикристаллического дальнего порядка [18].

Трансляционная симметрия, всегда имеющаяся в кристаллах, допускает существование осей симметрии только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Вместе с тем нетрудно себе представить, что из всевозможных локальных конфигураций небольшого количества атомов $A_nB_mC_p$ определенных элементов A , B и C конфигурация с наименьшей энергией может иметь иные оси симметрии, например, оси 5-го порядка. Тогда формирование кристалла из материала состава $A_nB_mC_p$ может происходить по-разному. Иногда в жертву приносится оптимальная локальная симметрия, и образуется кристалл с иной конфигурацией ближайших соседей у каждого атома, а проигрыш в энергии локальных конфигураций

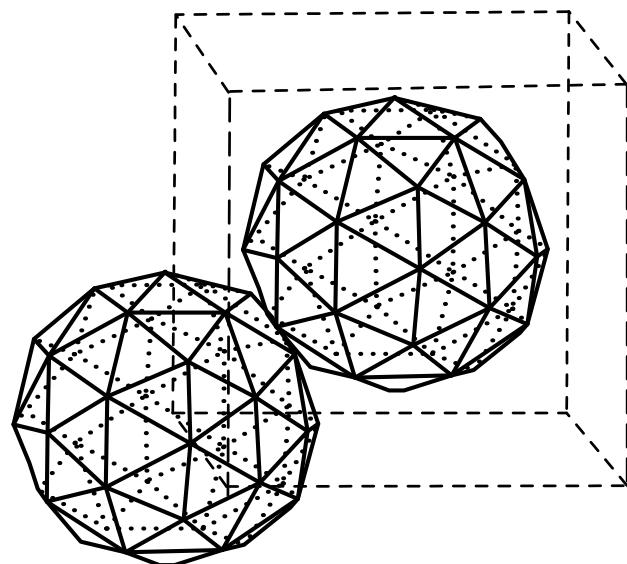


Рис. 11. Близкая к объемноцентрированной кубической кристаллической упаковке икосаэдротов Макея, содержащих более 50 атомов каждый, в кристаллическом сплаве α (AlMnSi) — аппроксимант квазикристалла [19].

компенсируется выигрышем за счет трансляционной симметрии. Существует, однако, и другая возможность. Расположим оптимальные конфигурации из $n + m + p$ атомов в узлах какой-либо кристаллической решетки, например, объемноцентрированного куба, как на рис. 11; тогда проигрыш в энергии возникнет за счет рассогласования иискажений на стыках этих конфигураций, где ближний порядок окажется заведомо не оптимальным. Тем не менее у некоторых веществ существуют именно такие кристаллические структуры. Они называются кристаллическими аппроксимантами или кристаллическими прототипами квазикристаллов [19].

Оказывается, однако, что можно вообще отказаться от трансляционной симметрии, плотно заполняя пространство оптимальными конфигурациями. Принципиально такую возможность демонстрирует покрытие Пенроуза в нижней части рис. 12: плоскость плотно, без пропусков и перекрытий, покрывается ромбами двух типов, с острыми углами $2\pi/5$ и $\pi/5$. Эти ромбы изображены на рисунке вверху слева. Поскольку при покрытии они примыкают друг к другу заранее помеченными вершинами, правильно заданные функции на ромбах $F(\mathbf{r})$ при стыковке ромбов не испытывают разрывов, образуя непрерывную апериодическую функцию, отдельные участки которой повторяются на плоскости бесконечное количество раз. Сверху справа на рис. 12 показано в масштабе 1 : 2 расположение вершин ромбов. Из-за отсутствия трансляционной симметрии в нем довольно трудно усмотреть наличие корреляций. Однако дальний порядок в системе имеется: ромбы располагаются на плоскости вполне определенным, хотя и неоднозначным, способом.

Квазикристаллы устроены по этому же принципу. Между оптимальными конфигурациями с осями симметрии высокого порядка вставляются в качестве согласующих прокладок конфигурации, минимизирующие потери энергии на стыках. Получающаяся конструкция не имеет трансляционной симметрии, но обладает дальним по-

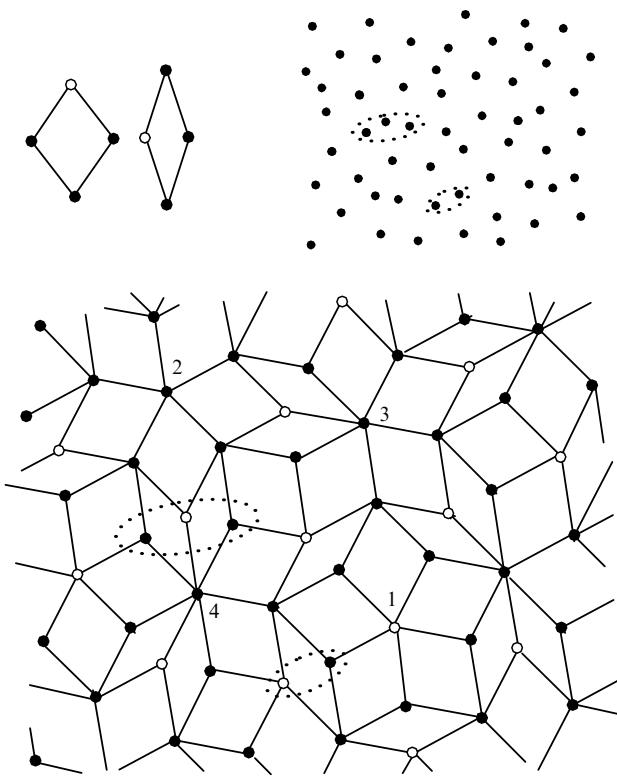


Рис. 12. Покрытие Пенроуза. Внизу: покрытие плоскости без зазоров и перекрытий двумя сортами ромбов, изображенных вверху слева — с одинаковыми сторонами a и с острыми углами, соответственно, $2\pi/5$ и $\pi/5$ (вершины, помеченные белыми кружками, в покрытии примыкают друг к другу). Вверху справа: множество вершин ромбов изображенного внизу фрагмента покрытия в масштабе 1 : 2. Хотя каждый из узлов 1–4 имеет ближайших соседей только на расстояниях a , конфигурации соседей у них принципиально различны (см. текст). Пунктиром выделены резонансная пара близко расположенных узлов и компактно расположенная тройка.

рядком. Сейчас уже известно много семейств таких материалов. Большинство из них является металлическими сплавами в том смысле, что состоит только из металлических атомов: Al–Mn, Ga–Mg–Zn, Al–Cu–Fe, Al–Pd–Re и т.д. Локальная базисная конфигурация при этом может быть довольно сложной. Например, в квазикристаллах состава Al–Pd–Mn она состоит из трех вставленных друг в друга оболочек [20], содержащих в общей сложности 51 атом (рис. 13).

Квазикристаллы идентифицируют и исследуют в основном методом дифракции рентгеновских лучей, так же, как и обычные кристаллы. Фурье-образ любой функции координат в идеальном кристалле, например, плотности $\varrho(\mathbf{r})$, представляет собой сумму бесконечного количества узких пиков, в идеале δ -функций:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \varrho_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{qr}). \quad (15)$$

Совокупность векторов \mathbf{q} образует решетку в \mathbf{q} -пространстве, обладающую той же симметрией, что и исходная решетка атомов. Каждому узлу этой обратной решетки соответствует брэгговский рефлекс на лаузограмме кристалла. Рефлексы тем острее, чем совершеннее кристалл.

Брэгговские рефлексы не являются исключительным свойством кристаллов. В качестве фурье-образа можно изначально взять ряд (15), в котором множество вектор-

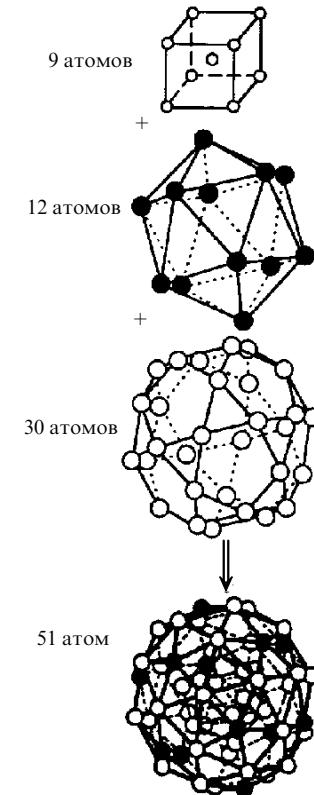


Рис. 13. Последовательные оболочки из атомов в псевдоикосаэдре Макея, являющемся базовым элементом структуры квазикристалла Al–Pd–Mn; суммарное число атомов — 51 [20].

ров \mathbf{q} не обладает трансляционной симметрией, и из него получить обратным фурье-преобразованием функцию $\varrho(\mathbf{r})$ тоже без трансляционной симметрии. Фурье-образами квазикристаллов являются именно такие ряды. При этом ширина брэгговских рефлексов по-прежнему определяется несовершенством структуры: отклонениями локальных конфигураций от идеальной, сбоями дальнего порядка из-за примесей, вакансий и т.п. Чем острее брэгговские рефлексы, тем ближе квазикристалл к идеальному.

В металлических монокристаллах существует корреляция: чем выше качество лаузограммы у монокристаллов какого-то определенного вещества, тем меньше их остаточное сопротивление ρ . Эта корреляция отражает волновую природу электронов; улучшение условий распространения рентгеновской волны сопровождается уменьшением рассеяния блоховской волны. В квазикристаллах все происходит ровно наоборот: отжиг, повышающий качество лаузограммы, одновременно увеличивает электросопротивление. Сами значения удельного сопротивления при этом очень велики [18]. Например, в квазикристаллах системы Al–Cu–Ru они достигают при 4 К значений порядка 30 мОм см. Это примерно в 100 раз больше, чем значение ρ^* , оцениваемое из концентрации валентных металлических электронов n по формуле (5).

Наиболее ярко свойства изолятора проявляются в системе Al–Pd–Re, в которой удельные сопротивления при 4 К устойчиво получаются порядка 200–300 мОм см [18]. Слитки этого сплава получают дуговой плавкой смеси очень чистых Al, Pd и Re в атмосфере чистого аргона. Сплав становится икосаэдрическим квазикри-

сталлом после отжига в вакууме при 980 °С в течение 24 часов. Однако и после этого он остается чувствительным к более низкотемпературному отжигу при 600 °С. Такой отжиг в течение 1–2 часов может удвоить или даже утроить сопротивление при 4 К при неизменном качестве или незначительном улучшении лаургаммы.

Температурные зависимости проводимости для квазикристаллов Al₇₀Pd_{22,5}Re_{7,5} можно описать в точном соответствии с существующими рецептами описания проводимости в окрестности переходов металл–изолятор в обычных средах. На рисунке 14 проводимости в различных состояниях показаны как функции $T^{1/3}$ (четыре нижние кривые) или $T^{1/2}$ (три верхние кривые) [21, 22]. Для того чтобы различать образцы, а также различные состояния одного образца, полученные при низкотемпературном отжиге, в качестве параметра можно выбрать значение σ_{10} проводимости при 10 К (масштабы горизонтальных осей на рис. 14 выбраны так, что при этой температуре обе шкалы совпадают, как и при $T = 0$).

Как видно из рис. 14, для всех измеренных функций $\sigma(T)$ линейная экстраполяция в выбранных шкалах позволяет определить значение $\sigma(0)$ (ср. [23]). Для трех

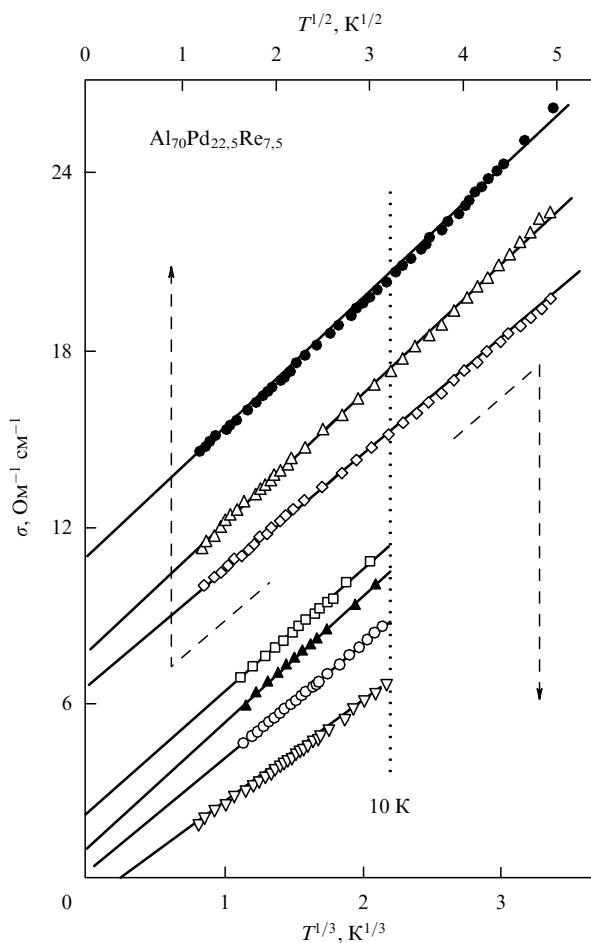


Рис. 14. Температурные зависимости проводимости квазикристаллов Al₇₀Pd_{22,5}Re_{7,5}, спрямляющиеся при аргументе $T^{1/3}$ в непосредственной близости к переходу металл–изолятор (нижние четыре состояния) и при аргументе $T^{1/2}$ в глубине металлической области (верхние три состояния). Состояния можно маркировать, например, по величине удельной проводимости σ_{10} при температуре 10 К. (Данные из работы [21].)

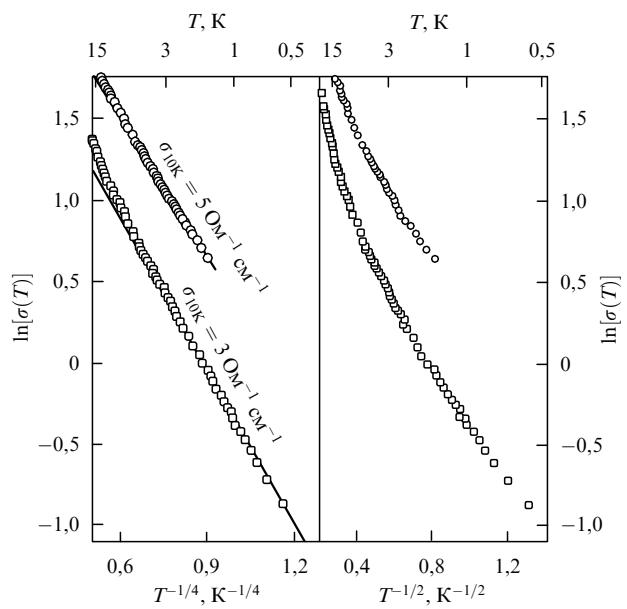


Рис. 15. Закон Мотта для проводимости квазикристаллов Al₇₀Pd_{22,5}Re_{7,5}, находящихся в области изолятора (проводимости при 10 К равны 5 и 3 Ом⁻¹ см⁻¹). Температурные зависимости спрямляются только тогда, когда $\ln \sigma$ построен как функция $T^{-1/4}$ [27].

верхних состояний с $\sigma(0) \gtrsim 6$ Ом⁻¹ см⁻¹ можно считать выполненным соотношение

$$\Delta\sigma \simeq \sigma_{10} - \sigma(0) \lesssim \sigma(0). \quad (16)$$

Это позволяет считать для них температурозависящую часть проводимости квантовой поправкой [24]. Именно поэтому зависимость $\sigma(T)$ спрямляется в осях $(T^{1/2}, \sigma)$. Для четырех нижних состояний с $\sigma_{10} \lesssim (12-14)$ Ом⁻¹ см⁻¹ соотношение (16) меняется на противоположное. Это означает, что эти состояния находятся в критической окрестности перехода металл–изолятор. Именно поэтому зависимости $\sigma(T)$ для этих состояний построены как функции $T^{1/3}$ и спрямляются при таком построении [24, 25]:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma(T) - \sigma(0) \propto T^{1/3}. \quad (17)$$

Именно такой должна быть эволюция функции $\sigma(T)$ в критической области в окрестности перехода металл–изолятор (см., например, [26]).

Соответствие обычному поведению сохраняется и для более высокоомных состояний. Из описанных экстраполяций следует, что переход металл–изолятор происходит при $\sigma(10 \text{ K}) \equiv \sigma_{10} \simeq 9$ Ом⁻¹ см⁻¹ (белые кружки на рис. 14). У состояний с меньшими значениями σ_{10} низкотемпературный транспорт должен реализовываться при помощи прыжковой проводимости. То, что это так, иллюстрирует рис. 15, взятый из работы [27]. Из графика видно, что проводимость высокоомных квазикристаллов Al₇₀Pd_{22,5}Re_{7,5} следует закону Мотта

$$\ln \sigma \sim T^{-1/4}, \quad (18)$$

т.е. эти квазикристаллы являются изоляторами. Степень $T^{-1/4}$ означает, что плотность состояний электронного спектра в окрестности ферми-уровня имеет постоянное значение, отличное от нуля.

Таким образом, все происходящее с квазикристаллами $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$ при низкотемпературном отжиге, улучшающем условия распространения электромагнитных рентгеновских волн, полностью соответствует картине переходов металл–изолятор при уменьшении параметра $n^{1/3}\lambda$.

Хотя тенденция роста удельного сопротивления при сужении брэгговских рефлексов характерна для многих семейств квазикристаллов, переход металл–изолятор наблюдался пока только в системе Al–Pd–Re. Максимальные значения удельного сопротивления при 4 К в системах Al–Cu–Fe, Al–Cu–Ru и Al–Cu–Mn на один–два порядка меньше, чем в Al–Pd–Re. Следует отметить при этом, что они все равно превышают в 10–100 раз значение ρ^* из формулы (7).

Постараемся понять, как же устроен изолятор $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$. Структура высокоомных квазикристаллов наиболее подробно изучена на примере системы $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_8$, которая отличается от $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$ лишь заменой Mn на изовалентный Re. Можно считать, что количественные характеристики этих квазикристаллов практически одинаковы.

Итак, основой структуры квазикристаллов $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_8$ ($\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$) являются высокосимметричные, близкие к сферической конфигурации из 51 атома (см. рис. 13). Согласно дифракционным данным, плотность атомов в этих веществах близка к $6 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Поскольку атомы переходных элементов забирают часть из трех валентных электронов алюминия, оставшаяся часть "потенциально металлических" электронов составляет чуть меньше двух на атом, т.е. около 10^{23} см^{-3} . Для того чтобы вещество с такой гигантской концентрацией электронов было изолятором, нужно поместить электроны в глубокие потенциальные ямы–ловушки. В интерметаллидных бинарных расплавах ловушками были конфигурации (8), в квазикристаллах — высокосимметричные конфигурации рис. 13, в которых имеются уровни примерно для 90 бывших валентных электронов [20]. Покинуть ловушку при благоприятных обстоятельствах могут 1–2 электрона с верхних уровней. Поэтому электронная концентрация изначально понижается на 2 порядка, после чего уже можно оперировать более или менее стандартными моделями переходов металл–изолятор.

В нулевом приближении положение уровней во всех атомных конфигурациях–ловушках одинаковое. Если бы конфигурации были расположены периодически, то в соответствии с зонной теорией эти уровни превратились бы в зоны и электроны с верхнего уровня могли бы делокализоваться. Но в квазикристалле есть много вариантов расположения соседних конфигураций по отношению к данной. Каждому варианту окружения, согласно модели структурного беспорядка, соответствует свой сдвиг электронных уровней данной конфигурации. Поясним это на примере покрытия Пенроуза, для чего обратимся к рис. 12. Расстояние от данного узла до соседнего может быть равно стороне ромба a , малой диагонали узкого ромба $a_1 = 0,62a$ и малой диагонали широкого ромба $a_2 = 1,18a$. Но вариантов окружения, определяющего сдвиг уровня конкретного узла, очень много. Например, узлы с соседями на наименьшем расстоянии a_1 могут стоять резонансными парами, либо тройками. Узлы 1 и 2 имеют каждый 5 соседей на расстоянии a , но при этом у узла 1 все 5 соседей входят в

резонансные пары или в компактные тройки с попарными расстояниями $a_1 < a$, а узел 2 ни одного такого соседа не имеет; узел 3 имеет 6 соседей на расстоянии a , но 3 из них входят в компактную тройку; узел 4 имеет 7 соседей на расстоянии a , но 6 из них составляют две компактные тройки, и т.д. В результате один уровень, изначально одинаковый во всех конфигурациях–узлах, превращается в зону. А являются ли состояния в этой зоне локализованными или нет, зависит от параметра (14), в котором величина λ определяет длину затухания волновой функции вне конфигурационной ямы.

Специфически низкие значения проводимости, характерные для $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$, по–видимому, обусловлены конкретным сочетанием параметров конфигурационной ямы, которое сделало длину затухания λ меньшей, чем в других квазикристаллах. При низкотемпературном отжиге $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Re}_{7,5}$, вероятно, происходит "внутренний ремонт" конфигурационных ям, сопровождающийся уменьшением просачивания волновой функции наружу, т.е. уменьшением эффективной длины затухания λ .

5. Заключение

Процессы, формирующие электронный спектр в двухкомпонентных расплавах с щелочным металлом в качестве одного из компонент и в квазикристаллах, оказались во многом сходны. В этих системах происходит уменьшение эффективной концентрации носителей и экранирования, что делает возможным обычный переход металл–изолятор.

Общая схема такова. Пусть каждой конфигурации принадлежит N валентных электронов. Потенциал, создаваемый ионными остовами входящих в конфигурацию атомов, столь велик, т.е. потенциальная яма столь глубока, что электронный спектр этих N электронов радикально перестраивается и они располагаются на некоторой лестнице уровней. Шансы покинуть яму есть только у 1–2 электронов на верхней ступени. В результате концентрация "потенциально делокализуемых" электронов становится порядка n/N , где n — концентрация валентных "исходно металлических" электронов. В двухкомпонентных расплавах N порядка 10, в квазикристаллах порядка 100. Переход металл–изолятор происходит уже в системе с пониженной концентрацией носителей.

То же самое можно сформулировать и по–другому, рассматривая каждую конфигурацию как квантовую точку в 3D пространстве. Концентрация точек порядка n/N , в каждой содержится по N электронов. Уход одного электрона с квантовой точки означает появление на ней заряда e , на что требуется энергия порядка

$$\epsilon_e \approx \frac{e^2}{r}, \quad (19)$$

где r — радиус квантовой точки. Эта величина подобна энергии Хаббарда в теории перехода Мотта [2]. В то же время e^2/r — кулоновская энергия единственного металлического шара радиуса r с зарядом e или энергия конденсатора, фигурирующая в теории кулоновской блокады вnanoструктурах. На металлической стороне перехода металл–изолятор электрическое поле заряженной точки заэкранировано, и энергия (19) несущественна. На стороне изолятора нет экранирования свободными носи-

телями, и количество заряженных квантовых точек определяется сравнением энергии (19) с температурой. При $\varepsilon_e \ll T$ количество заряженных точек в экспоненциально мало:

$$v = \frac{n}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{T}\right). \quad (20)$$

Поскольку проводимость в этих условиях определяется туннелированием между заряженными и незаряженными точками, то v играет роль количества носителей. Это стандартное рассуждение, используемое при описании гранулированных металлов [28], определяет активационный характер проводимости.

Важность замены n на n/N иллюстрируется тем фактом, что при превращении аморфного сплава в результате отжига в квазикристалл его сопротивление часто увеличивается во много раз [18]. Но локализация существенно облегчается также отсутствием трансляционной симметрии и универсального ближнего порядка во взаимном расположении конфигураций. Нерегулярность в их взаимном расположении предотвращает резонансное туннелирование. Конечно, трансляционная симметрия сама по себе не гарантирует металлической проводимости. Это видно по диаграмме на рис. 1, где даже при $W = 0$ возможен переход Мотта. Но вблизи пограничных значений концентраций $n \gtrsim n_{\text{Mott}}$ беспорядок существует. И действительно, при кристаллизации сплава CsAu его сопротивление падает в 10 раз (см. рис. 10).

Таким образом, два класса конденсированных сред, кратко описанные в данной статье, позволяют положительно ответить на поставленный в конце введения вопрос о возможности локализации системы валентных электронов в среде, состоящей только из металлических атомов. Такая локализация реализуется за счет образования молекулообразных конфигураций, по крайней

мере, в двух случаях: в двухкомпонентных сплавах со щелочным металлом в качестве одного из компонент и в квазикристаллах.

Список литературы

1. Anderson P W *Phys. Rev.* **109** 1492 (1958)
2. Mott N F *Metal–Insulator Transitions* 2nd ed. (London: Taylor & Francis, 1990) [Русск. перевод 1-го изд.: МОТТ Н Ф *Переходы металла–изолятор* (М.: Наука, 1979)]
3. Edwards P P, Sienko M J *Phys. Rev. B* **17** 2575 (1978)
4. Mooij J H *Phys. Status Solidi A* **17** 521 (1973)
5. Hensel F *Adv. Phys.* **28** 555 (1979)
6. van der Lugt W, Geerstma W *Can. J. Phys.* **65** 326 (1987)
7. Schmutzler R W et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80** 107 (1976)
8. Calaway W F, Saboungi M-L *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** 1213 (1983)
9. Meijer J A, Vinke G J B, van der Lugt W *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** 845 (1986)
10. Xu R, de Jonge T, van der Lugt W *Phys. Rev. B* **45** 12788 (1992)
11. van der Lugt W *Phys. Scripta* **T39** 372 (1991)
12. Hoshino H, Schmutzler R W, Hensel F *Phys. Lett. A* **51** 7 (1975)
13. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
14. Лишиц И М *УФН* **83** 617 (1964)
15. Ziman J M *Philos. Mag.* **6** 1013 (1961)
16. Ching W Y, Huber D L *Phys. Rev. B* **25** 1096 (1982)
17. de Heer W A et al., in *Solid State Physics* Vol. 40 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1987) p. 93
18. *Physical Properties of Quasicrystals* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 126, Ed. Z M Stadnik) (Berlin: Springer, 1999)
19. Goldman A I, Kelton R F *Rev. Mod. Phys.* **65** 213 (1993)
20. Janot C *Phys. Rev. B* **53** 181 (1996)
21. Wang C-R, Lin S-T *J. Phys. Soc. Jpn* **68** 3988 (1999)
22. Wang C-R, Su T-I, Lin S-T *J. Phys. Soc. Jpn* **69** 3356 (2000)
23. Delahaye J, Berger C *Phys. Rev. B* **64** 094203 (2001)
24. Altshuler B L, Aronov A G, in *Electron–Electron Interactions in Disordered Systems* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 10, Eds A L Efros, M Pollak) (Amsterdam: North-Holland, 1985) p. 1
25. Imry Y *J. Appl. Phys.* **52** 1817 (1981)
26. Гантмахер В Ф и др. *ЖЭТФ* **103** 1460 (1993)
27. Wang C R et al. *J. Phys. Soc. Jpn* **67** 2383 (1998)
28. Abeles B et al. *Adv. Phys.* **24** 407 (1975)

Chemical localization

V.F. Gantmakher

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-096) 522-2942. Fax (7-096) 524-9701
E-mail: gantm@issp.ac.ru*

The possibility that, in spite of high valence electron concentrations, metal-insulator transitions can in principle occur in materials composed of metal atoms alone is demonstrated based on the analysis of experimental data. For such a transition to occur, stable atomic configurations forming deep potential wells capable of trapping tens of valence electrons should appear in the system, essentially transforming the three-dimensional metallic medium into an assembly of identical quantum dots. Depending on the parameters, such a material behaves either as a metal (if it contains delocalized electrons) or as an insulator (if it does not). Of materials with such properties, liquid binary metal alloys and thermodynamically stable quasicrystals are discussed.

PACS numbers: 71.23.–k, 71.30.+h, 72.15.Rn

Bibliography — 28 references

Received 17 May 2002