Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 8, с. 561 – 565 © 2013 г. 25 апреля

ТермоЭДС кальция при высоком давлении

В. В. Бражкин[1], *О. Б. Циок, М. В. Магницкая*

Институт физики высоких давлений РАН им. Верещагина, 142190 Троицк, Россия

Поступила в редакцию 1 марта 2013 г.
После переработки 22 марта 2013 г.

Кальций при сверхвысоких давлениях мегабарного диапазона испытывает многочисленные структурные переходы и имеет сложную фазовую диаграмму. Вместе с тем теоретические исследования последних лет дают основания предполагать, что даже в области стабильности фазы нормального давления кальция с ГЦК-структурой при умеренных давлениях $P \sim (5-15)$ ГПа должно наблюдаться аномальное поведение многих физических свойств, в том числе переход в состояние узкощелевого полупроводника. В настоящей работе представлены данные по термоЭДС Ca в диапазоне давлений до 9 ГПа. В указанном диапазоне давлений термоЭДС является положительной, имеет пологий максимум при 5–6 ГПа и довольно резко уменьшается по величине при более высоких давлениях. Абсолютные значения термоЭДС (5–12 мкВ/К) свидетельствуют о том, что Ca в этом диапазоне давлений является металлом. В диапазоне 5–7.5 ГПа имеется довольно заметная разница ($\approx 10\%$) между значениями термоЭДС на прямом и обратном ходу. Обсуждаются возможные причины такого аномального поведения и новые данные по расчетам зонной структуры кальция.

DOI: 10.7868/S0370274X13080110

Кальций является "классическим" щелочноземельным металлом. В соответствии с одночастичным описанием электронной структуры два валентных электрона Ca могут полностью заполнить первую зону Бриллюэна и элементарный Ca мог бы быть диэлектриком. В приближении свободных электронов, однако, имеются небольшая многосвязная дырочная поверхность в первой зоне Бриллюэна и ряд электронных карманов в форме линз во второй зоне [1]. Таким образом, в Ca присутствуют носители обоих знаков – электроны и дырки, причем число их одинаково. Недавние более аккуратные расчеты указывают на то, что даже при нормальном давлении часть валентных электронов на уровне Ферми находится в d-состоянии [2]. При нормальных условиях Ca кристаллизуется в ГЦК-структуре. При сверхвысоких давлениях он демонстрирует необычную последовательность переходов: ГЦК→ОЦК (19 ГПа), ОЦК→простая кубическая (ПК) решетка (32 ГПа) [3]. В диапазоне от 100 до 200 ГПа наблюдаются по крайней мере еще три фазовых превращения в модификации с низкосимметричными структурами, которые сейчас уточняются [4–7]. Также в последнее время активно обсуждается вопрос о возможном слабом искажении простой кубической структуры в фазе Ca III [8].

[1] e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

На первый взгляд последовательность переходов при сжатии в структуры со все менее плотной упаковкой (ГЦК→ОЦК→ПК) противоречит общей тенденции для структурных переходов под давлением. Причина аномального структурного поведения Ca при сжатии, как и для ряда других щелочноземельных и щелочных металлов, заключается в том, что структурные переходы сопровождаются существенными изменениями электронного состояния [2]. Все большее число электронов под давлением "уходит" в d-зону, что приводит к эффективному уменьшению ионного радиуса Ca и соответствующему уменьшению межатомных расстояний. Для качественного описания этого процесса часто используется термин "s–d-переход". Однако фактически при сжатии в пределах одной фазы происходит непрерывный перенос заряда из s- в d-зону [2].

Помимо необычных структурных переходов, исследователей в последнее время привлекают сверхпроводящие свойства Ca. При давлениях свыше 40 ГПа в фазе Ca III возникает сверхпроводимость. При этом с ростом давления температура сверхпроводящего перехода растет, достигая 28 K при 216 ГПа, что на сегодняшний день является рекордным значением для элементарных веществ [6, 7, 9].

На фоне "бума" исследований Ca в мегабарном диапазоне давлений область давлений до 10–15 ГПа несколько "отошла в тень". Вместе с тем ранние исследования Бриджмена [10, 11] указывали на необычное поведение электрон-транспортных и объемных свойств Ca при этих относительно невысоких давлениях. Начиная с давлений 5–6 ГПа, заметно ускоряется рост электросопротивления Ca с давлением [10], а при $P \sim 6.5$ ГПа наблюдалось изменение его плотности на 1.5% [11]. Заметим, однако, что в последующих работах наличие данной аномалии подтверждено не было. Более поздние работы [12, 13] показали, что рост электросопротивления Ca продолжается вплоть до давлений $P \sim 18$ ГПа. При этом, начиная с давлений $P \sim 12$ ГПа, температурная зависимость электросопротивления меняет характер на полупроводниковый.

Необходимо отметить, что между различными группами нет согласия по вопросу о давлении превращения ГЦК→ОЦК. Различные расчеты дают значения давления перехода от 6 до 21 ГПа [14], в то время как экспериментальные данные [3, 15] указывают на давление перехода 18–19 ГПа. Даже если предположить существование заметного гистерезиса между прямым и обратным превращением, в любом случае равновесное давление перехода ГЦК→ОЦК оказывается не ниже 15 ГПа. Такая же неопределенность имеется в отношении давления перехода кальция в полупроводниковое (или полуметаллическое) состояние. В ранних работах "диэлектризация" кальция связывалась с его переходом в ОЦК-структуру. Однако сейчас стало понятно, что давления перехода в полупроводниковое состояние в ранних работах [12, 13] были завышены и что в действительности "полупроводниковый" кальций может наблюдаться в диапазоне 10–15 ГПа, т.е. в области устойчивости ГЦК-структуры. Расчеты электронной структуры [2, 16] (а также сделанные в настоящей работе) тоже однозначно свидетельствуют о невозможности существования щели в электронном спектре кальция в ОЦК-модификации и о появлении щели в спектре именно в рамках ГЦК-структуры. Расчеты электронных свойств ГЦК Ca [2, 16] показали, что в диапазоне давлений 7–16 ГПа имеется щель в электронном спектре, т.е. Ca при сжатии должен испытывать переход металл–полупроводник. Возможно, учет корреляционных эффектов и конечных температур приведет к определенной сдвижке давления перехода и к тому, что на уровне Ферми окажется малая, но не нулевая плотность электронных состояний. Интересно, что недавние теоретические исследования [17] указывают на возможность электронно-топологического перехода в ГЦК-фазе Ca с существенным изменением пространственного распределения электронной плотности при $P \sim 8$ ГПа. В работе [17] также было предсказано, что при более высоких давлениях должно наблюдаться смягчение сдвигового модуля. Однако более детальные расчеты пространственного распределения электронной плотности (*electron localization function*) [16, 18] не свидетельствуют в пользу электронно-топологического перехода. При этом во всех работах отмечается, что кальций в ГЦК-модификации плохо описывается приближением почти свободных электронов. В частности, в спектре электронных возбуждений присутствуют два плазмона вместо одного [18]. Таким образом, можно заключить, что свойства ГЦК-фазы Ca при давлениях 5–15 ГПа требуют дальнейшего тщательного изучения.

В настоящей работе впервые проводилось измерение термоЭДС ГЦК-фазы Ca в диапазоне давлений 0–9 ГПа. Кроме того, были выполнены уточняющие расчеты плотности электронных состояний для ГЦК-фазы Ca при различных давлениях.

ТермоЭДС является дифференциальной величиной. Поэтому это одна из самых чувствительных электронных кинетических характеристик. Любые изменения структуры и электронного спектра вещества, как правило, резко отражаются на значении термоЭДС. Вместе с тем измерение термоЭДС щелочноземельных и щелочных металлов сопровождается значительными экспериментальными сложностями. В связи с этим имеется всего несколько работ по измерению термоЭДС Ca даже при нормальном давлении. Наиболее надежными представляются данные работы [19], в которой для термоЭДС Ca при нормальных условиях было получено значение $S = +9$ мкВ/К. Заметим, что в приближении свободных электронов щелочные металлы должны иметь отрицательную термоЭДС, а щелочноземельные – нулевую (вклады электронов и дырок компенсируются). Положительные значения термоЭДС простых металлов обычно связываются с сильной энергетической зависимостью времени релаксации электрона (дырки) [20].

В настоящей работе для создания высоких давлений до 9 ГПа использовалась камера типа "Тороид" [21] с диаметром центральной лунки 15 мм. В качестве среды, передающей давление на образец, применялся тефлон. Такой выбор обусловлен высокой химической активностью кальция по отношению к смеси спиртов метанол–этанол, обычно используемой в этом диапазоне давлений. Тефлон химически инертен по отношению к кальцию и довольно пластичен, но его применение приводит к появлению неоднородностей давления и сдвиговых напряжений в образце масштабом в единицы килобар и значительным пластическим деформациям образца. Для улучшения гидростатичности давления использовались образцы с большим поперечным сечением. Образцы кальция имели диаметр 2 мм и высоту 5 мм. Рядом с образцом Ca в каждом эксперименте располагался образец висмута немного меньшего размера, который служил репером давления, позволяющим привязать нагрузку на камеру к шкале давлений как при увеличении, так и при уменьшении давления. Ошибка в определении давления оценивается величиной 0.1–0.2 ГПа при давлениях 2–3 и 7–8 ГПа вблизи "реперных" точек висмута и может достигать 0.3 ГПа при давлениях 5–6 и 9 ГПа.

Тепловой поток в образце создавался нагревом одного из пуансонов камеры высокого давления. Тепловой контакт между образцом и пуансонами камеры обеспечивался при помощи медных дисков, отделенных от образца листочками слюды толщиной 0.1 мм. Перепад температур на образце в процессе экспериментов составлял от 2 до 5 °C. При этом средняя температура образца находилась в пределах от 28 до 31 °C. Температура и наведенная ЭДС измерялись при помощи медь-константановых термопар. Поправки на барические зависимости термоЭДС термопар и меди не вводились. В одном из экспериментов термопары запрессовывались в отверстия в боковой поверхности образца, в другом вваривались контактной сваркой в углубления на торцах образца. Хорошее согласие результатов обоих экспериментов свидетельствует об отсутствии больших ошибок измерения, обусловленных качеством электрических и тепловых контактов между образцом и термопарами.

Образцы кальция выпиливались из исходного слитка поликристаллического кальция чистотой 99.9%. Во избежание окисления поверхности все операции с образцом, включая приваривание термопар и установку в тефлоновый контейнер, проводились под слоем полисилоксановой жидкости (ПЭС5).

Измерения термоЭДС проводились при непрерывном изменении давления со скоростью около 0.05 ГПа/мин (время подъема и снижения давления составляло около 3 ч). В одном из экспериментов для оценки масштабов релаксационных эффектов измерялись также зависимости термоЭДС от времени при нескольких фиксированных значениях давления.

Результаты по измерению термоЭДС под давлением представлены на рис. 1. Из-за пластической деформации образца и влияния негидростатических напряжений величина термоЭДС зависела от времени выдержки при фиксированном давлении (см. вставку к рис. 1). Значения термоЭДС выходили на

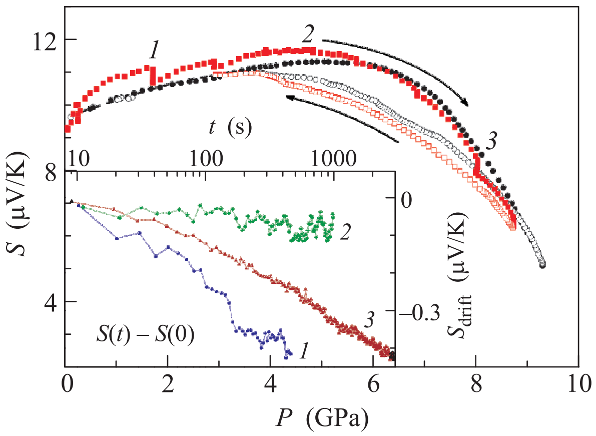

Рис. 1. Результаты измерения термоЭДС кальция при увеличении (темные точки) и при уменьшении (светлые значки) давления, полученные в двух экспериментах: кружки – непрерывное изменение давления со скоростью около 0.05 ГПа/мин; квадраты – ступенчатое увеличение давления с шагом около 1 ГПа и выдержками при постоянном давлении в течение 5–30 мин. На вставке приведены зависимости дрейфа значения термоЭДС от времени выдержки в точках, отмеченных цифрами

режим насыщения лишь через несколько десятков минут, изменяясь на 2–4% по величине. Поэтому измерения в широком диапазоне давлений занимали довольно длительное время. Значения термоЭДС, измеренные на обратном ходу (при сбросе давления), слегка отличаются от данных, полученных на прямом ходу. По-видимому, это обусловлено все теми же причинами (длительной релаксацией напряжений и дефектного состояния в образцах). Заметим, однако, что разница по значению термоЭДС между прямым и обратным ходом максимальна (7–12%) в диапазоне 5–7.5 ГПа и оказывается почти нулевой (1–3%) при меньших и больших давлениях. Вместе с тем измеренные значения термоЭДС при нормальном давлении хорошо согласуются с литературными данными. При сжатии наблюдаются плавный рост термоЭДС и выход на "плато" со значениями 11–11.5 мкВ/К при $P \sim 5{-}6$ ГПа. При дальнейшем росте давления начинается быстрое падение термоЭДС вплоть до 4.5 мкВ/К при 9 ГПа (см. рис. 1). Скачкообразных изменений термоЭДС при давлениях до 9 ГПа не наблюдается.

Быстрое падение термоЭДС с давлением при $P > 6$ ГПа хорошо коррелирует с началом быстрого роста электросопротивления при тех же давлениях [10], что, вероятно, свидетельствует о приближении к фазе полупроводника или полуметалла. Впрочем, абсолютные значения термоЭДС остаются малыми, что позволяет сделать вывод о металлическом состоянии Ca вплоть до 9 ГПа. Можно предположить, что при дальнейшем росте давления термоЭДС должна сменить знак и достичь больших по абсолютным значениям величин порядка 100 мкВ/К, характерных для полупроводников n-типа и полуметаллов. Также в принципе не исключено, что при давлениях $P > 6$ ГПа происходит электронно-топологический переход [17], возможно достаточно размытый при комнатной температуре по давлению, либо превращение с изменением объема, ранее наблюдаемое в [11], размытое по давлению из-за сдвиговых напряжений. Заметный гистерезис (разница между прямым и обратным ходом) в поведении термоЭДС в диапазоне 5–7.5 ГПа тоже свидетельствует о возможной слабой аномалии в структуре или электронном спектре кальция в данном диапазоне давлений.

Электронный спектр Ca в ГЦК- и ОЦК-фазах рассчитывался при различных объемах вплоть до $V \sim 0.5V_0$ (где V_0 – удельный объем при атмосферном давлении) в рамках теории функционала плотности (ТФП) [22] методом присоединенных плоских волн с помощью программы Wien2k [23]. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в обобщенном градиентном приближении (GGA) [24]. Состояния $3s$ и $3p$ остова включались в базис как локальные орбитали. Давления структурных переходов определялись с помощью вычисленного уравнения состояния $P(V)$ из условия равенства энтальпий $H(V)$ двух фаз. Расчеты проводились на сетке из 1140 **k**-точек в неприводимой зоне Бриллюэна. Параметр $R_{\mathrm{MT}}K_{\max}$, характеризующий обрезание по энергии, составлял 9.0. По сравнению с работой [2] расчеты в настоящей работе проводились с более частым шагом по плотности (в ГЦК-фазе – через 1%) и с более высокой точностью. В принципе указанные параметры расчета обеспечивают высокую точность определения электронных спектров и равновесных свойств. Например, вычисленный равновесный объем V_0 согласуется с экспериментом при $T \sim 300$ К в пределах 1.5%. Тем не менее точность определения давления перехода ГЦК→ОЦК оказывается недостаточной из-за очень малой разности ΔH энтальпий этих фаз в окрестности перехода. Фактически разность ΔH сравнима с энергией Дебая. В такой ситуации для стабилизации той или иной кристаллической структуры вблизи фазового перехода может оказаться существенным фононный вклад в свободную энергию. Оценка давления перехода с учетом фононного вклада представляет собой трудоемкую задачу даже в простом квазигармоническом приближении, поскольку для этого требуется расчет большого количества фононных спектров при различных значениях объема V.

На рис. 2 приведена вычисленная плотность состояний кальция при нескольких степенях сжатия.

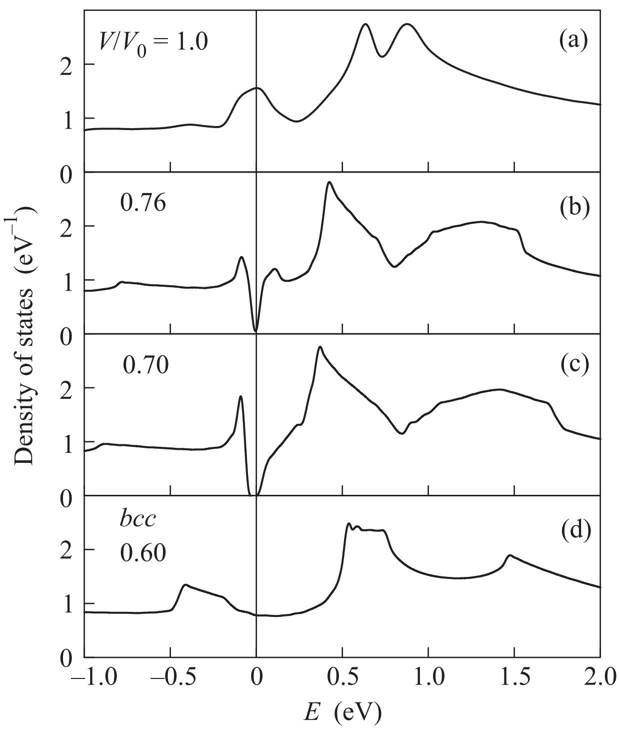

Рис. 2. Плотность электронных состояний ГЦК (a–c) и ОЦК (d) фаз кальция вблизи уровня Ферми E_{F} при различных сжатиях $x = V/V_0$ (V_0 – объем при $P = 0$). Энергия отсчитывается от E_{F}. Согласно данным расчетам металлический ГЦК Ca (a, b) при $P \sim (6-8)$ ГПа (где $V \sim 0.75V_0$) переходит в полупроводниковое состояние (c), а при $\sim 16-20$ ГПа ($V \sim 0.6V_0$) – в металлическую ОЦК-фазу (d)

Еще в ранних псевдопотенциальных расчетах было показано, а позднее неоднократно подтверждено в первопринципных вычислениях (см. ссылки в [2]), что в ГЦК-фазе Ca при сжатии до $V \sim 0.75V_0$ (соответствующие давления 6–8 ГПа) открывается малая полупроводниковая щель, а затем происходит переход в металлическую ОЦК-фазу (при $V \sim \sim 0.6V_0$). Как известно, ТФП строго описывает только основное состояние при $T = 0$ и, соответственно, не позволяет надежно оценить ширину энергетической щели (обычно в ТФП щель недооценивается). В результате затруднительно дать точную оценку давления, при котором возникает полупроводниковое состояние. На рис. 2d показана зонная структура ОЦК-фазы при $V/V_0 = 0.6$. При дальнейшем сжатии ее вид качественно не изменяется, т.е. ОЦК-фаза Ca во всей области стабильности является “хорошим металлом”. Таким образом, давления переходов металл–полупроводник и ГЦК→ОЦК в кальции не удается рассчитать из первых принципов с достаточной точностью. Это обстоятельство объясняет разброс указанных величин в расчетах разных авторов.

По всей видимости, давления перехода металл-полупроводник (или металл–полуметалл), полученные в расчетах (6–8 ГПа), несколько занижены. По крайней мере абсолютные значения термоЭДС кальция при 9 ГПа однозначно свидетельствуют в пользу металлического состояния. В любом случае очевидно, что для Ca диапазон давлений 5–15 ГПа не менее привлекателен для исследователей, чем мегабарные давления. Остаются неясными причины столь сильной чувствительности термоЭДС кальция к сдвиговым напряжениям (возможны текстура и дефекты в образце) и гистерезиса на барической зависимости термоЭДС, величина которого (10–12%) многократно превышает возможные ошибки измерений. В дальнейшем представляет интерес провести измерения электросопротивления и термоЭДС при давлениях свыше 9 ГПа, выполнить прецизионные измерения параметра ГЦК-решетки Ca в чисто гидростатических условиях (например, в среде гелия), а также скоростей звука в Ca в этом диапазоне давлений.

Авторы благодарны С.М. Стишову за внимание к работе и ценные замечания. Работа выполнена при частичной поддержке президиума РАН, Министерства образования и науки РФ, а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 11-02-00303, 13-02-00913). Численные расчеты проводились на вычислительной технике Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. А. Крэкнелл, К. Уонг, *Поверхность Ферми*, М.: Атомиздат, 1978 [A. P. Cracknell and K. C. Wong, *The Fermi Surface*, Clarendon Press, Oxford, 1973].
2. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов, УФН **175**, 793 (2005) (и ссылки в ней).
3. H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. A **100**, 191 (1984).
4. T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki et al., J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012105 (2010).
5. Y. Nakamoto, T. Yabuuchi, T. Matsuoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl A) **76**, 25 (2007).
6. Y. Nakamoto, M. Sakata, and K. Shimizu, Phys. Rev. B **81**, 140106(R) (2010).
7. M. Aftabuzzaman and A. K. M. A. Islam, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 105701 (2011).
8. W. L. Mao, L. Wang, Y. Ding et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 9965 (2010).
9. T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 087703 (2006).
10. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **81**, 167 (1951).
11. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **74**, 425 (1942).
12. R. A. Stager and H. G. Drickamer, Phys. Rev. **131**, 2524 (1963).
13. K. J. Dunn and F. P. Bundy, Phys. Rev. B **24**, 1643 (1981).
14. Q. F. Gu, G. Krauss, Yu. Grin et al., Phys. Rev. B **79**, 134121 (2009).
15. S. L. Qiu and P. M. Marcus, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 435403 (2009).
16. A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Xu et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 7646 (2010).
17. T. E. Jones, M. E. Eberhart, and D. P. Clougherty, Phys. Rev. Lett. **105**, 265702 (2010).
18. I. Errea, B. Rousseau, A. Eiguren et al., Phys. Rev. B **86**, 085106 (2012).
19. C. L. Swisher, Phys. Rev. **10**, 601 (1917).
20. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Г. Максимов, Письма в ЖЭТФ **84**, 165 (2006).
21. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
22. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
23. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (ed. by K. Schwarz), Technische Universitat Wien, Vienna, 2011; http://www.wien2k.at/.
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).