

О ВЛИЯНИИ БЛИЗОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ К ГРАНЯМ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

B.G.Вакс, A.B.Трефилов

Дано обобщение формул теории псевдопотенциала для энергии металла на случай малых расстояний z от поверхности Ферми до граней зоны Бриллюэна. Показано, что аномалии в модулях сдвига, теплоемкости и тепловом расширении при изменении z в этой области могут быть очень резкими, а в модуле сжатия они много слабее.

Вопросы влияния близости поверхности Ферми (ПФ) к граням зоны Бриллюэна (ЗБ) на свойства металлов и сплавов (которое называется ниже для краткости эффектом грани) широко обсуждаются в литературе¹⁻¹⁰. Но основное внимание при этом уделяется проблемам энергетической выгодности различных структур¹⁻³, где эффект грани проявляется косвенно и часто неоднозначно. В работах Лифшица и др.⁴ по теории фазовых переходов (ФП) 2 1/2 рода обсуждались также особенности электронных вкладов в термодинамику, возникающие, когда параметр z близости ПФ к грани ЗБ стремится к нулю. Однако, рассматривалась только непосредственная окрестность точки $z = 0$ и обсуждение было феноменологическим, без попыток количественных или микроскопических оценок. Кроме того, обсуждавшиеся эффекты в термодинамике обычно предполагались малыми^{1,4} и экспериментально пока, по-видимому, не наблюдалась (в отличие от эффектов грани в кинетике и электронных свойствах⁵⁻⁸). Только Наумовым и др.⁹ качественно рассматривалась возможность заметных проявлений эффекта грани в модуле сдвига, а в работе Кагана и др.¹⁰ высказывались общие замечания о важности „эффектов зонной структуры” в упругих модулях, но без подробного обсуждения.

Здесь мы рассмотрим эффекты грани в термодинамике методами теории псевдопотенциала и покажем, что в ряде свойств, в частности, в модулях сдвига, теплоемкости и тепловом расширении, эти эффекты должны быть велики и легко наблюдаются.

Для упрощения формул будем предполагать псевдопотенциал \hat{V} локальным: $\hat{V} = V(q)$ и, как обычно, считаем, что при q , равных векторам обратной решетки g , $V(g)$ мало сравнительно с энергией Ферми ϵ_F . Пусть центру рассматриваемой грани ЗБ соответствует импульс $p_c = g/2$ и энергия свободного электрона $\epsilon_c^0 = p_c^2/2$ (в атомных единицах). Известно, что для электронов с $p \approx p_c$ обычная теория возмущений (ТВ) неприменима даже при малых $v \approx V(g)/\epsilon_F$ вследствие сильного смешивания состояний $|p\rangle$ и $|p-g\rangle$ ^{1,3}. Соответственно и разложение ТВ полной энергии металла E при малых $\alpha = (\epsilon_F - \epsilon_c^0)/\epsilon_c^0$ содержит члены вида $(v/\alpha)^n$, так что формулы ТВ нужно обобщить на случай произвольных v/α .

Без учета эффектов экранирования и электрон-электронного взаимодействия эта задача по существу решалась Вулем и Кривоглазом³, а названные эффекты можно учесть, используя методы квантовой теории поля¹¹. В результате получим следующее обобщение обычных формул^{1, 12} теории псевдопотенциала для E :

$$E = E_i + E^{(0)} + E^{(1)} + \sum_g [E^{(2)}(g) + E_s(g)]. \quad (1)$$

Здесь E_i — энергия ионов (маделунговское слагаемое). $E^{(n)}$ обозначает обычный вклад n -го порядка по V , а неаналитическое по v слагаемое E_s имеет вид

$$E_s(g) = Cv^3 F_s(\alpha/v); \quad (2a)$$

$$C = \frac{\Omega p_c^5}{32\pi^3}; \quad v = \frac{|V(g) S(g)|}{\epsilon_c^0} m^* Z_0 \frac{\Gamma(g)}{\epsilon(g)}; \quad S(g) = \frac{1}{v} \sum_{j=1}^v e^{ig\vec{p}_j}. \quad (2b)$$

В формулах (2б) Ω — атомный объем; m^* , Z_0 и $\Gamma(q)$ означают эффективную массу, перенормировку скачка ферми-заполнения и вершинную часть на ПФ в электронной фермийской жидкости; $\epsilon(q)$ — диэлектрическая функция; $S(g)$ — структурный фактор элементарной ячейки, а v — число атомов в ячейке. Функция $F_s(x)$ в (2а) равна $\phi_0(x)$ при $|x| < 1$ и $\phi_0(x) + \phi_s(x)$ при $|x| > 1$, где ϕ_0 и ϕ_s имеют вид

$$\phi_0(x) = \frac{x}{2} + \frac{x^3}{3} - x \ln |2x|; \quad \phi_s(x) = x \ln(|x| + \sqrt{x^2 - 1}) - \frac{\operatorname{sgn} x}{3} (2 + x^2) \sqrt{x^2 - 1}. \quad (3)$$

При $z = x \pm 1 \rightarrow 0$ функция $\phi_s(x)$ имеет известные особенности вида $(\pm z)^{5/2}$, соответствующие ФП 2 $1/2$ рода^{4, 3}. Особенности же Кона $\sim x \ln |x|$ в $E^{(2)}(g)$ и $E_s(g)$ сокращаются, так что при $\alpha \rightarrow 0$ E регулярно. Для немалых $\alpha \gtrsim 1$ слагаемое $E_s \sim v^4$, а при $|\alpha| \lesssim v$, т.е., когда ПФ близка к грани ЗБ, $E_s \sim v^3$. Но при изменении α в этой области E_s меняется в $1/v$ раз быстрее других членов (1), так что вклад E_s в термодинамические производные, в частности, в упругие модули, усиливается. Правда, для модуля сжатия $B = -\Omega \partial^2 E / \partial \Omega^2$ этого усиления не происходит, поскольку при однородном сжатии величина $\alpha = (\epsilon_F - \epsilon_c^0) / \epsilon_c^0$ в низшем порядке по v не меняется. Но при расчетах модулей сдвига $c_{ij} = \partial^2 E / \partial u_i \partial u_j$ производные $\partial \alpha / \partial u_i \sim d \ln \epsilon_c^0 / dg \cdot \partial g / \partial u_i \sim 1$, и вклад E_s в c_{ij} имеет порядок v , т.е. „буквенно” большие вклады $E^{(2)}$ и не мал. Поэтому при расчетах модулей сдвига (и ряда других величин) в случае близости ПФ к граням ЗБ, в частности, в поливалентных металлах, учет эффекта грани необходим.

Для количественных оценок данных эффектов мы рассчитали на основе (1) концентрационные зависимости ряда характеристик неупорядоченных сплавов $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$ в трех структурах: ОЦК, ГПУ и ГЦК (последняя в данных сплавах фактически не реализуется). Параметры сплавов (валентность, объем, эффективный псевдопотенциал $\tilde{V} = m^* Z_0 V$ в (2б)) и неособые вклады в модули (от первых трех членов (1) и от граней, не близких к ПФ) описывались приближением среднего кристалла⁵. Функция $\Gamma(q)/\epsilon(q) = 1/\tilde{\epsilon}(q)$ и псевдопотенциалы $V(q)$ в Li и Mg брались теми же, что в⁵; для Mg мы полагали $\tilde{V}(g) = V(g)$, а для Li использовали два значения, $\tilde{V}(g) = V(g)$ и $\tilde{V}(g) = 2V(g)$. Последнее лучше согласуется с данными о ПФ Li, так что результаты с $\tilde{V}_{\text{Li}} = V_{\text{Li}}$ даются только на графике 4 рис. 1 для иллюстрации чувствительности к \tilde{V} . Используемая модель кажется приемлемой для оценок вида и масштаба эффектов грани, хотя количественные детали (положения $x = x_c$ точек ФП 2 $1/2$ рода; вклады электронных состояний вблизи точек K и L в ГПУ фазе, где следует использовать соответственно 3-и 4-волновое, а не 2-волновое приближение, и т.п.) она описывает, конечно, неточно.

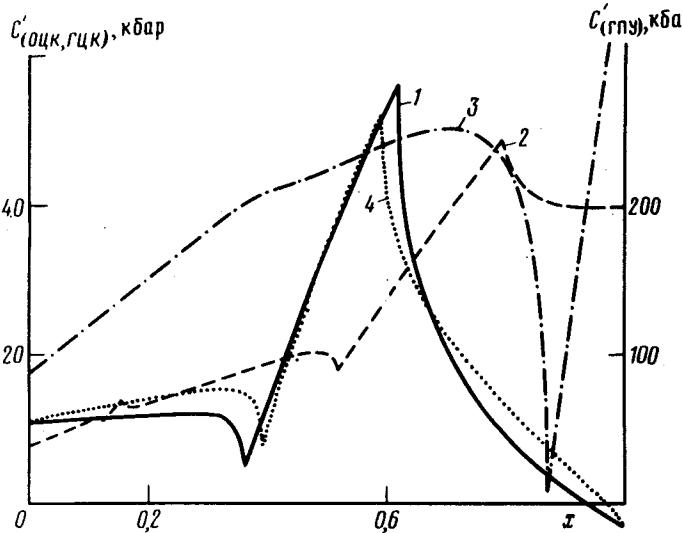


Рис.1. Концентрационная зависимость модуля сдвига $c'(x) = 1/(c_{11} - c_{12})$ в сплавах $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$. Кривые 1, 2, 3 здесь и ниже соответствуют ОЦК, ГПУ и ГЦК фазам, кривая 4 – ОЦК фазе и $\tilde{V}_{\text{Li}} = V_{\text{Li}}$, см. текст

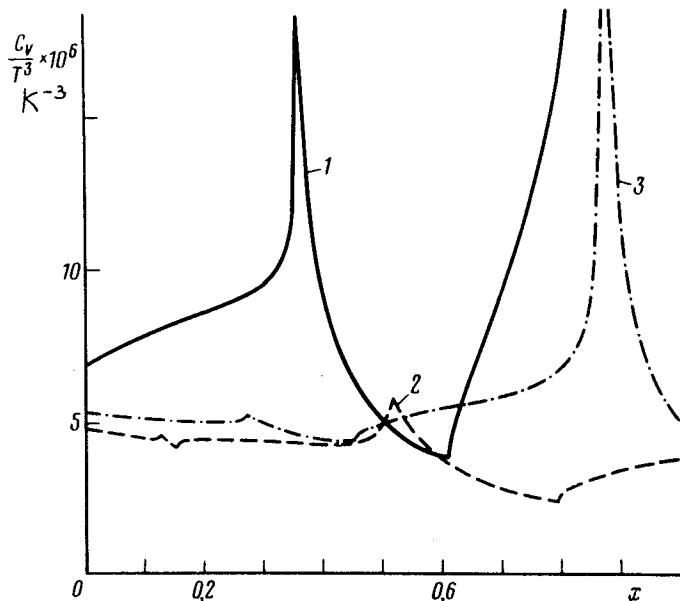


Рис.2. Низкотемпературная решеточная теплоемкость $C_V(x)$ в сплавах $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$

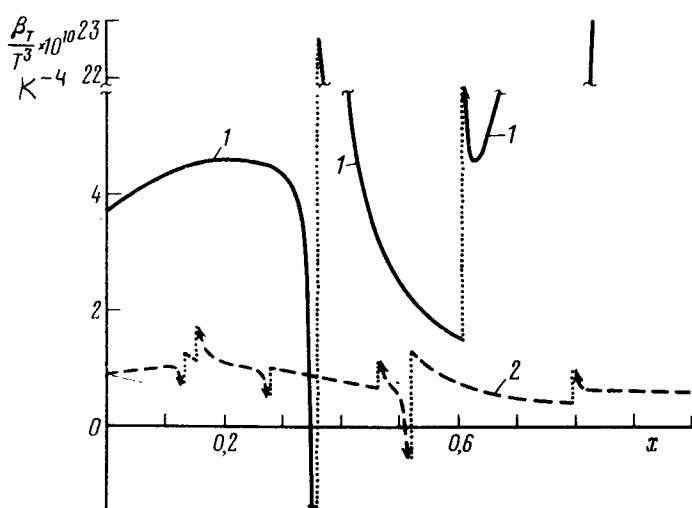


Рис.3. Решеточный вклад в низкотемпературный коэффициент теплового расширения $\beta_T(x)$ в сплавах $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$. Точечные линии указывают положение точек ФП $1/2$ рода $x = x_c$, а стрелки на кривых означают стремление $|\beta_T|$ к бесконечности по закону $|x - x_c|^{-1/2}$. Для ясности рисунка кривая для ГЦК фазы опущена

Результаты расчетов модуля сдвига $c' = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$ и низкотемпературных фононных теплоемкости C_V и коэффициента теплового расширения $\beta_T = (\partial \ln \Omega / \partial T)$, представлены на рис.1 – 3. Особенности на этих рисунках ($\sim z^{1/2}$ в c' , C_V и $\sim z^{-1/2}$ в β_T) соответствуют точкам ФП $2\bar{1}/2$ рода, т.е. последовательным „касаниям” и „переливам” ПФ через грани ЗБ⁵ в следующих точках: в ОЦК фазе – L (110); в ГЦК – L (111) и X (200); в ГПУ – M (010), A' (002) и L (011). Видно, что эффекты грани существенно зависят от геометрии ПФ и ЗБ и могут быть весьма значительны. Того же масштаба оказываются аномалии в других модулях сдвига и в электронных вкладах в C_V и β_T . В то же время в модуле сжатия (и в частотах оптических фононов в ГПУ фазе при $k = 0$) эти аномалии, в соответствии со сказанным выше, весьма малы, хотя, например, при $z \rightarrow 0$ они „буквенно” имеют тот же вид $\sim z^{1/2}$, что и для модулей сдвига.

Экспериментальное изучение описанных аномалий, в особенности в области ФП $2\bar{1}/2$ рода по деформации или концентрации, может дать важную прямую информацию о роли эффекта грани в свойствах металлов и сплавов, а также о влиянии на него различных неучитываемых эффектов, в частности, температурных и концентрационных размытий ПФ и ЗБ^{5,7}.

Литература

1. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973, гл.III.
2. Rahman S.M.M., J.Phys. F, 1983, 13, 303; Maslov V.A., Naumov I.I., Panin V.E. Phys. Stat. Sol.(b), 1983, 115, 317.
3. Вуль Д.А., Кристаллология М.А. Металлофизика, 1982, 4, № 6, 3.
4. Либшиц И.М. ЖЭТФ, 1960, 38, 1569; Каганов М.И., Либшиц И.М. УФН, 1979, 129, 487.
5. Вакс В.Г., Трефилов А.В., Фомичев С.В. ЖЭТФ, 1981, 80, 1613.
6. Overcash D.R., Davis T., Cook J.W., Skove M.J. Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 287.
7. Егоров В.С., Федоров А.И. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 375.
8. Барьяхтар В.Г., Лазарев Б.Г., Макаров В.И. ФММ, 1967, 24, 829.
9. Наумов И.И., Панин В.Е., Жоровков М.Ф. ФММ, 1980, 50, 489.
10. Каган Ю.М., Пушкарев В.В., Холас А. ЖЭТФ, 1983, 84, 1494.
11. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962.
12. Бровман Е.Г., Каган Ю.М. УФН, 1974, 112, 369.