

АНОМАЛИЯ ТЕРМОЭДС В СПЛАВАХ ЛИТИЙ-МАГНИЙ

В.С.Егоров, А.Н.Федоров

Измерены термоэдс 12 образцов в интервале концентраций x : $0 \div 40$ ат.%. Наблюдается резкое возрастание величины термоэдс при $x_c = 0,2$. Положительный знак аномалии соответствует касанию поверхности Ферми грани зоны Бриллюэна.

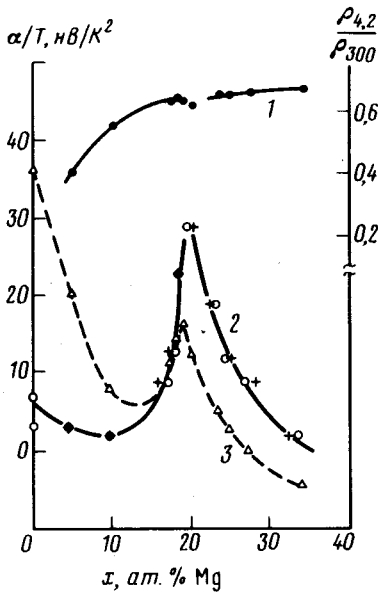
Интерес к исследованиям изменения топологии поверхности Ферми, которое происходит при плавном изменении какого-либо параметра, например, давления или концентрации примесей, существенно повысился после работы Лифшица¹, где было предсказано, что кинетические коэффициенты металла при переходе к новой топологии (образование или разрыв перемычек, возникновение или исчезновение полости) должны иметь особенности типа $|z|^{1/2}$ или $|z|^{-1/2}$, z – параметр близости к переходу, пропорциональный, например, отклонению от критического ($z = 0$ в точке перехода). Там же такие переходы классифицировались как переходы $2^{1/2}$ рода. Особый интерес представляет изучение переходов $2^{1/2}$ рода в сплавах. Здесь, вообще говоря, можно менять концентрацию электронов в широких пределах, но с другой стороны, неоднократно высказывалось мнение, что именно в этом случае особенности не наблюдаемы, так как понятия квазимпульса и поверхности Ферми в неупорядоченных сплавах формально не определены².

В недавней работе Вакса, Трефилова и Фомичева³ были проведены расчеты электросопротивления и термоэдс при переходе $2^{1/2}$ рода в сплаве $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$, оба компонента, которого и Li, и Mg хорошо описываются при помощи методов теории псевдопотенциала⁴. В теоретических концентрационных зависимостях, полученных без каких-либо предположений относительно размытия поверхности Ферми, имеют место отчетливые аномалии. Показано, что аномалия в термоэдс гораздо более сильная, чем во всех других кинетических коэффициентах. Несмотря на обширную литературу, посвященную различным физическим исследованиям сплавов LiMg, экспериментальные данные по сопротивлению и термоэдс в зависимости от концентрации отсутствуют.

Сплавы LiMg образуют непрерывный ряд твердых неупорядоченных растворов со структурой ОЦК вплоть до $x = 0,7$ при сравнительно небольших изменениях межатомных расстоя-

яний ^{5, 6}, и было естественно ожидать здесь переход $2^{1/2}$ рода, а то и два. Различными исследователями были проведены измерения ЭДС Холла ⁷ и магнитной восприимчивости ⁸, оптических свойств ⁹, аннигиляции позитронов ¹⁰, сдвига Найта ¹¹. По тем или иным соображениям точке перехода приписывались значения от $x_c = 0,19$ до $x_c = 0,50$, но отчетливой аномалии не наблюдалось. Ситуация в сплавах LiMg несколько осложнена тем обстоятельством, что в них, как и в чистом литии, происходит мартенситный переход, который никогда не идет до конца, поэтому ниже некоторой температуры M_s имеет место смесь двух фаз — ОЦК и ГПУ. В чистом литии $M_s = 70\text{K}$. По этой причине большинство работ выполнено при температурах жидкого азота и более высоких, чтобы ограничиться рассмотрением только ОЦК фазы. Однако M_s при увеличении x быстро растет ¹², при $x = 0,12$ $M_s = 125\text{K}$ ¹³, так что на самом деле при температуре жидкого азота практически для всех концентраций ($x \geq 0,02$) имеет место смесь двух фаз, а для немалых концентраций ($x > 0,1$) соотношение между ОЦК и ГПУ фазами вообще уже мало меняется в сторону низких температур. Поэтому представляло интерес провести измерения и при гелиевых температурах, где можно достаточно четко отделить электронную часть термоэдс.

Сплавы LiMg готовились в индукционной печи в атмосфере чистого аргона бестигельным способом, обеспечивавшим равномерное перемешивание расплава и затем его быстрое охлаждение. Образцы для измерений представляли собой куски проволоки длиной ~ 35 мм и $\phi 0,6$ мм, получавшейся продавливанием части слитка через фильеру. Концентрация магния x определялась по исходным навескам. Кроме того, для всех образцов, а точнее для частей слитков, из которых были получены образцы, был проведен химический анализ, данные которого хорошо согласуются с расчетными (см. рисунок). Все процедуры с образцами проделывались в атмосфере аргона и гелия.



Остаточное сопротивление (1) и термоэдс сплавов $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x$ (2 и 3) в зависимости от x - концентрации Mg в ат.%. Масштаб для 1 — справа сверху, для 2 и 3 — слева. Сплошная линия 2 соответствует измерениям в гелиевых температурах (см. текст). Пунктирная линия 3 — измерениям при $T = 78\text{K}$. Величина погрешности по оси ординат для всех кривых соответствует размеру точек

Отношение сопротивления $\rho_{300} / \rho_{4,2} = 700$ для исходного Li и ~ 300 для Mg. Для контрольного "сплава" Li без добавления Mg это отношение составило ~ 400 . Термоэдс образцов измерялась дифференциальным способом относительно чистого свинца, для которого использовались данные ¹⁴. Разность потенциалов измерялась на потенциометре Р363-3 с чувствительностью $\sim 10^{-8}$ В. Для уменьшения влияния дрейфа нуля отсчеты делались при коммутации потока тепла.

Результаты измерений изображены на рисунке. Кривая 1 — зависимость от концентрации остаточного сопротивления $\rho_{4,2} / \rho_{300}(x)$. Зависимости $\rho_{300}(x)$ и $\rho_{4,2}(x)$ по отдельности

имеют гораздо больший разброс точек, обусловленный несовершенством геометрии образцов. Нижние две кривые 2 и 3 соответствуют измерениям термоэдс. Сплошная кривая 2 — результат измерений в гелиевых температурах $T = 2 \div 7\text{K}$, где зависимость $a(T)$ в пределах погрешности можно было аппроксимировать прямыми линиями, и значение точки на кривой 2 есть усредненный наклон. Кружки соответствуют расчетному значению концентрации x , крестики — результаты химического анализа. Из двух точек при $x = 0$ нижняя — чистый литий, верхняя — контрольный "сплав" без магния. Пунктир по треугольникам — $a_{78\text{K}}(x)/78\text{K}$. При $x_c = 0,2$ на кривой 2 наблюдается ярко выраженная аномалия. Слева от максимума форма кривой хорошо согласуется с предсказанной теоретически³, однако вместо резкого обрыва в³ справа от максимума пологий склон. В азотных температурах, — кривая 3, — аномалия хорошо заметна, но на нее накладывается сильная монотонная составляющая $a(x)$, обусловленная, по-видимому, фонным вкладом в термоэдс, который при комнатных температурах становится гораздо больше. На кривой 1 при $x \sim 0,2$ также заметна некоторая немонотонность, выходящая за пределы экспериментальной погрешности, однако эта кривая есть результат деления двух зависимостей — $R_{4,2}(x)$ и $R_{300}(x)$, и поэтому ее интерпретация затруднительна. Величина остаточного удельного сопротивления при $x = 0,2 \div 0,3$ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Из характера обнаруженных зависимостей $a(x)$ следует, что размытие поверхности Ферми или грани зоны Бриллюэна в неупорядоченных сплавах может быть достаточно малым, чтобы переход $2^1/2$ рода проявился весьма четко. Положительный знак всплеска $a(0,2)$ соответствует тому, что при $x_c = 0,2$ происходит касание поверхностью Ферми грани зоны Бриллюэна. Однако полученных данных пока недостаточно, чтобы однозначно установить, наблюдается ли касание в ОЦК фазе, как считалось в³ (где теоретическое значение $x_c = 0,25$, что хорошо согласуется с нашим экспериментом), либо аномалия связана с касанием в ГПУ фазе. Следует также обратить внимание на сильную зависимость от x фонной составляющей термоэдс a^{ph} , обусловленной увлечением. При малых x a^{ph} велико и имеет положительный знак. По мере увеличения x a^{ph} быстро уменьшается и далее, по-видимому, меняет знак.

Авторы благодарны Н.А.Черноплекову за интерес к работе, В.Г.Ваксу за обсуждение результатов, а также Г.Э.Карстенсу, Н.А.Бабушкиной, Е.В.Мельникову, С.В.Варюхину. Э.Г.Чудинову за оказанную помощь.

Литература

1. Лифшиц И.М. ЖЭТФ, 1960, 38, 1569.
2. Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971, § 13.
3. Вакс В.Г., Трефилов А.В., Фомичев С.В. ЖЭТФ, 1981, 80, 1613.
4. Вакс В.Г., Трефилов А.В. ФТТ, 1977, 19, 244.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
6. Barrett C.S. Acta Met., 1956, 4, 528.
7. Ide M. J. Phys. Soc. Japan., 1971, 30, 1352.
8. Свечкарев И.В., Сокол О.Н., Кузьмичева Л.Б. ФНТ, 1977, 13, 163.
9. Mathewson A.G., Myers H.P. J. Phys., 1973, F3, 623.
10. Stewart A. T. Phys. Rev., 1964, 133, A1651.
11. Lynch G.F., Scott M.J., Williams A.R. Solid St. Com., 1973, 13, 1675.
12. Dugdale J.S., Guban D. Cryogenics, 2, dec. 1961.
13. Barrett C.S. Clifton. J. Metals, 1950, 188, 1329.
14. Roberts R.B. Phil. Mag., 1977, 36, 91.

Поступила в редакцию
25 марта 1982 г.