

А. Я. БЕЛЕНЬКИЙ, Г. Л. КРАСКО

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО СПЛАВА В ТЕОРИИ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 6 VIII 1973)

Как известно, в теории псевдопотенциалов (¹, ²) при описании неупорядоченных металлических твердых растворов, содержащих ионы различной валентности, возникает трудность, связанная с использованием теории возмущений для вычисления вклада флуктуаций концентрации компонент сплава в полную энергию (², ³). Математически эта трудность проявляется в том, что во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу соответствующее слагаемое в энергии (которое выражается через интеграл по всему обратному пространству от функции, пропорциональной $|w_A - w_B|^2$, где $w_{A, B}$ — форм-факторы псевдопотенциалов ионов А и В) оказывается сравнимым по величине с энергией Ферми \mathcal{E}_F сплава, т. е. обычный параметр малости теории псевдопотенциалов ($w/\mathcal{E}_F \ll 1$) отсутствует и ряд теории возмущений, вообще говоря, должен расходиться.

С физической точки зрения причина этого состоит, вероятно, в несправедливости предположения о том, что в нулевом приближении распределение плотности электронов проводимости в неупорядоченном сплаве является однородным.

В настоящей заметке обсуждается модель сплава, позволяющая избежать указанных трудностей.

Основное предположение модели состоит в том, что при добавлении атомов металла с большей валентностью в растворитель с меньшей частью электронов каждого примесного атома, равная разности валентностей компонент, остается локализованной в ячейке примеси. Хотя истинных примесных состояний в металлических сплавах, по-видимому, не возникает (⁴), представляется разумным допустить существование квазидискретных виртуальных уровней, находящихся вблизи дна зоны проводимости (см., например, (⁴)). С позиций теории рассеяния это предположение означает, что фазовый сдвиг волновых функций зоны проводимости (не предполагаемый малым) приходится в основном на относительно узкую область энергетического спектра.

Формулировка проблемы сплавов непереходных металлов в рамках метода псевдопотенциала с точки зрения развиваемой модели несколько изменится. Самосогласованный потенциал, действующий на коллективизированный электрон, можно строить теперь, включая квазидискретное состояние в число состояний, формирующих сердцевину иона. Таким образом, например, ион Mg, растворенный в Li, следует рассматривать как «квази-одновалентный», что сводит проблему сплавов металлов разной валентности к проблеме сплавов одинаковой валентности. В этом последнем случае, как известно (², ⁵), разностный член в энергии зонной структуры весьма мал, что позволяет удовлетворительно описывать сплав уже в приближении среднего кристалла.

Следует, однако, отметить, что поскольку виртуальное квазидискретное состояние не является истинным примесным уровнем и его энергия попадает в разрешенную зону, к волновой функции этого состояния «подмешиваются» волновые функции типа плоских волн, а сам энергетический

уровень размывается. В свою очередь, квазидискретное состояние подмешивается к плоским волнам и дает вклад в плотность электронов проводимости. Иными словами, происходит «гибридизация» состояний двух типов. Математически гибридизация в сплаве может быть описана с помощью формализма, развитого в теории псевдопотенциалов для переходных металлов (7), если воспользоваться аналогией между узкой подзоной d -состояний в переходных металлах и квазидискретным состоянием в сплаве.

В данной статье, однако, мы попытаемся, не принимая во внимание эффектов гибридизации, сделать оценку энергии квазидискретного уровня в сплаве типа A_1B_{11} .

Предположим для простоты, что чистые компоненты сплава имеют одинаковый атомный объем. В первом порядке теории возмущений полная энергия металла равна сумме энергий занятых состояний минус энергия электрон-электронного взаимодействия в одной ячейке, учитываемая дважды. Пусть E_B — энергия квазидискретного состояния, образующегося при растворении атомов сорта B в матрице A . Электрон в таком состоянии «видит» поле «голого» иона B^{2+} , экранированное равномерно размазанным фоном отрицательного заряда с плотностью 1 электрон на 1 атом. Предполагая, что все взаимодействия локализованного электрона с другими валентными электронами и ионами учтено параметром E_B , напишем выражение для полной энергии сплава AB (в расчете на один ион) *:

$$E_1(C) = Z_A \epsilon_e(Z_A) + CE_B - \frac{3,0 \cdot Z_A \bar{Z}}{r_0} + \frac{1,2 \cdot Z_A^2}{r_0} + Z_A [(1-C)D_A + CD_B]; \quad (1)$$

здесь C — относительная концентрация ионов B ; первый член представляет собой энергию Ферми электронов проводимости плотности Z_A/Ω_0 с поправками на обмен и корреляцию; третий член — электростатическая энергия Z_A электронов в кулоновом поле среднего валентного заряда $\bar{Z} = (1-C)Z_A + CZ_B$ ($4/3 \pi r_0^3 = \Omega_0$ — атомный объем); четвертый член — энергия электрон-электронного взаимодействия и пятый — так называемая «некулоновская» часть электронного взаимодействия ** (см., например, (8, 9)):

$$D = 2 \lim_{q \rightarrow 0} (\langle k | w | k+q \rangle + 4\pi Z/q^2).$$

При вычислении в D диагонального матричного элемента $\langle k | w_B | k \rangle$ необходимо учесть квазидискретное состояние как одно из состояний сердцевин. Однако поскольку все взаимодействия уже учтены параметром E_B , мы пренебрежем различием этих матричных элементов.

Сравним теперь энергию E_1 с обычным выражением для энергии сплава в первом порядке теории возмущений (2, 3):

$$\bar{E}(C) = \bar{Z} \epsilon_e(\bar{Z}) - \frac{1,8 \bar{Z}^2}{r_0} + \bar{Z} \bar{D}. \quad (2)$$

Поскольку каких-либо квазидискретных состояний в чистых поливалентных металлах не наблюдается, состояние, описываемое выражением (1), при $C=1$ должно быть энергетически невыгодным ***. Отсюда, сравнивая значения $E_1(1)$ и $\bar{E}(1)$, находим

$$E_B - Z_A D_B > Z_B \epsilon_e(Z_B) - (Z_B - Z_A) \epsilon_e(Z_A) - \frac{3,0 \cdot Z_B (Z_B - Z_A)}{r_0} + \frac{1,2}{r_0} [Z_B^2 - (Z_B - Z_A)^2]. \quad (3)$$

* Энергия всюду измеряется в ридбергах.

** Для локального псевдопотенциала величины D не зависят от k : в нелокальном случае в выражение (1) и последующие входят нормированные интегралы от D по всем состояниям внутри сферы Ферми.

*** Мы предполагаем, что E_B не зависит от концентрации.

С другой стороны, условие энергетической выгодности состояния (1) в пределе низких концентраций $dE_1/dC|_{c=0} < d\bar{E}/dC|_{c=0}$ дает

$$E_B - Z_A D_B < \frac{3,0}{r_0} \cdot Z_A (Z_B - Z_A) + \left[\varepsilon_c(Z_A) + Z_A \frac{\partial \varepsilon_c(Z_A)}{\partial Z_A} \right] (Z_B - Z_A) - \frac{1,8}{r_0} (Z_B^2 - Z_A^2). \quad (4)$$

Аналогичные рассуждения можно провести и в случае разбавленных сплавов на основе компонента большей валентности. При этом в однородном электронном газе с плотностью 2 электрона на 1 атом имеются неза-

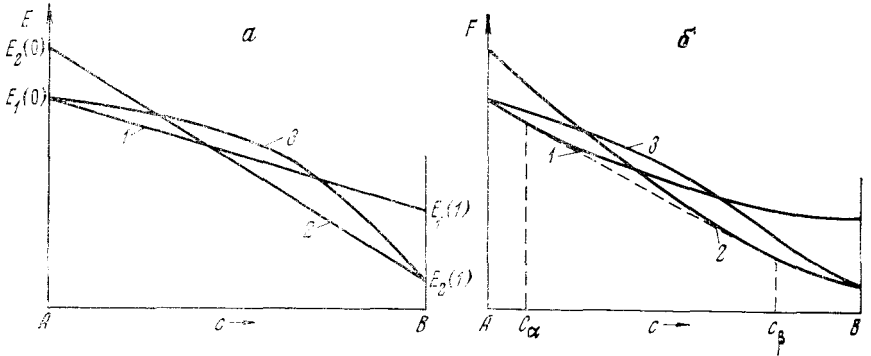


Рис. 1. Зависимость от концентрации c внутренней энергии E (а) и свободной энергии F (б) сплава для трех типов электронной структуры. 1, 2 — квазилокализованные электронные и дырочные состояния соответственно, 3 — состояние с полностью коллективизированными электронами.

Отрицательная кривизна кривой 3 ($E(c)$) обусловлена членом $Z E_{el}(Z)$ в формуле (2). Пунктиром на рис. 1б показана общая касательная к кривым $F_1(c)$ и $F_2(c)$, определяющая границы c_α и c_β двухфазной области

полненные квазидискретные состояния («дырки»), локализованные вблизи примесных атомов. Положив энергию этих состояний равной E_A , находим

$$E_2(c) = Z_B \varepsilon_c(Z_B) + (1-c) E_A - \frac{3,0}{r_0} Z_B \bar{Z} + \frac{1,2}{r_0} Z_B^2 + Z_B [(1-c) D_A + c D_B] \quad (5)$$

и неравенства, аналогичные (3) и (4).

Подставляя теперь численные значения параметров, отвечающие системе LiMg (мы полагаем $D_{Li} \cong D_{Mg} \cong 0,15$ (9)), находим

$$-0,65 < E_{Mg} < -0,27,$$

$$-0,26 < E_{Li} < -0,01.$$

Полученные оценки представляются довольно разумными: E_{Mg} оказывается порядка первого потенциала ионизации атомарного Mg ($-0,56$); в то же время, как и следовало ожидать, уровень E_{Li} лежит выше уровня Ферми для чистого Li (если отсчитывать энергию от нуля потенциала изолированного иона, последний равен $-0,43$).

На рис. 1а схематически представлены зависимости энергии от концентрации для указанных трех состояний сплава: E_1 , E_2 и \bar{E} . Если учесть также конфигурационную энтропию

$$S(C) = -\kappa [C \ln C + (1-C) \ln (1-C)]$$

(κ — постоянная Больцмана), можно построить диаграмму электронных состояний сплава. При выполнении полученных выше условий на пара-

метры E_A и E_B , диаграмма будет иметь «двухфазную» область $(\alpha+\beta)$ (где в «фазе» α имеется квазилокализованное состояние вблизи иона В, а в «фазе» β — квазилокализованная «дырка» вблизи иона А), границы которой $C_\alpha(T)$ и $C_\beta(T)$ в пределе низких температур описываются выражениями

$$C_\alpha(T) = \exp \left\{ \frac{1}{\kappa T} [E_2(1) - E_1(1)] \right\},$$

$$1 - C_\beta(T) = \exp \left\{ \frac{1}{\kappa T} [E_1(0) - E_2(0)] \right\}.$$

Соответствующие кривые свободной энергии схематически показаны на рис. 16.

Вполне вероятно, что подобный электронный фазовый переход первого рода может в некоторых случаях иметь непосредственное отношение к формированию границ взаимной растворимости компонент в реальных сплавах непереходных металлов.

В заключение отметим, что рассмотренная модель может оказаться полезной при более детальном рассмотрении проблемы неупорядоченных сплавов.

Авторы признательны чл.-корр. АН СССР Ю. М. Кагану за обсуждение работы и ценные замечания.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
26 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, N. Y., 1966; W. Harrison, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., 1968. ² Solid State Physics, Ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, v. 24, N. Y., 1970. ³ А. Я. Белецкий, Э. А. Гурский, Г. Л. Краско, ФТТ, т. 15, № 7 (1973). ⁴ W. A. Harrison, Solid State Theory, N. Y., 1970; У. Харрисон, Теория твердого тела, М., 1972. ⁵ С. Kittel, Quantum Theory of Solids, N. Y., 1963; Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, «Наука», 1967. ⁶ Г. Л. Краско, Э. А. Гурский, ФТТ, т. 14, 321 (1972). ⁷ W. A. Harrison, Phys. Rev., v. 181, 1036 (1969). ⁸ Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ, т. 61, 737 (1971). ⁹ V. Heine, The Physics of Metals, v. 1, Electrons, Cambridge, 1969; Физика металлов, т. 1, Электроны, М., 1971.