

В. П. Антропов, В. Г. Вакс, М. И. Кацнельсон, В. Г. Корешков, А. И. Лихтенштейн, А. В. Трефилов. О влиянии близости уровня Ферми к особым точкам зонной структуры на кинетические и решеточные свойства металлов и сплавов. Системы, в которых уровень Ферми ε_F лежит вблизи особых точек плотности состояний, например вблизи точек ε_c электронных топологических переходов (ЭТП), интересны в связи с особенностями и лабильностью их свойств, поскольку уже небольшое изменение внешних параметров — концентрации в сплаве, давления p и т.п. в них может приводить к резким изменениям. Так, при этом могут резко меняться термо-Э.Д.С., модули сдвига, коэффициенты теплового расширения и др. величины¹⁻³.

При этом в анизотропных металлах, например ГПУ, должны возникать большие и противоположные по знаку аномалии в низкотемпературных продольном и поперечном коэффициентах теплового расширения $\alpha_{||}$ и α_{\perp} . Если обозначить через u_1 и u_2 деформации, соответствующие изменению объема Ω и тетрагональности c/a : $du_1 = d \ln \Omega$, $du_2 = d \ln (c/a)$, а через B_{ik} — соответствующие им модули в упругой энергии $E_{\text{упр}}$, то термодинамические выражения для $\alpha_{||}$ и α_{\perp} имеют вид

$$\alpha_{||} = \frac{1}{3}(B_{11}B_{22} - B_{12}^2)^{-1} \left[(B_{22} - 2B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} + (2B_{11} - B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right], \quad (1a)$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{3}(B_{11}B_{22} - B_{12}^2)^{-1} \left[(B_{22} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} - (B_{11} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right]; \quad (1b)$$

здесь S — энтропия, складывающаяся из электронного вклада $S_e = \pi^2 N(E_F) T/3$ и фононного $S_{\text{ ph}} = 4\pi^4 T^3/5T_D^3$, где T_D — температура Дебая. Вблизи ЭТП, т. е. при малых значениях $\eta = (\varepsilon_F - \varepsilon_c)/\varepsilon_c$, производные по u_i от $N(E_F)$ и T_D пропорциональны $\eta^{-1/2}$, и при обычных, небольших значениях псевдопотенциала электрон-ионного взаимодействия $V(g)$, где g — вектор обратной решетки, т. е. при $v = |V(g)/\varepsilon_F| \ll 1$ имеем

$\partial S / \partial u_1 \sim v \eta^{-1/2} \ll \partial S / \partial u_2 \sim \eta^{-1/2}$. Поскольку во всех известных кристаллах $|B_{12}| < B_{11}$, то знаки наиболее сингулярных членов в (1а) и (1б) противоположны, т. е. вблизи ЭТП один из коэффициентов $\alpha_{||}$ или α_{\perp} должен

быть отрицательным. Такие аномалии ($\alpha_{||} > 0, \alpha_{\perp} < 0$) наблюдались при низких T в Zn и Cd, для которых зонные расчеты^{5,6} указывают на малые значения $\epsilon_F - \epsilon_c$.

На рис. 1 представлены результаты первопринципных расчетов полурелятивистским методом KKR — ASA⁷ электронных вкладов α^e , соответствующих S_e в (2), для сплавов $Cd_{1-x}Mg_x$. Расчет проводился в модели «жесткой зоны», т. е. влияние Mg учитывалось только через изменение параметров решетки по данным⁸. Этого, по-видимому, достаточно для описания ЭТП в сплавах Cd — Mg⁶, что подтверждается как нашим расчетом $N(\epsilon)$ для изолированной примеси Mg в Cd, так и хорошим согласием с опытом⁹ вычисленных положений ЭТП: $x_{lc} = 0.063$, $x_{2c} = 0.118$. Рис. 1 указывает на резкие аномалии в зависимости $\alpha_{||}$ и α_{\perp} от x . При этом для чистого Cd в согласии с опытом $\alpha_{||} > 0 > \alpha_{\perp}$, а при $x > x_{lc}$ мы предсказываем инверсию аномалии ($\alpha_{||} < 0, \alpha_{\perp} > 0$), которая при $x > x_{2c}$ должна усиливаться. Штриховой линией на рисунке указаны предполагаемый ход сингулярных вкладов, проследи-

Рис. 1. Электронные вклады в коэффициенты теплового расширения в $Cd_{1-x}Mg_x$.
 1 — $\alpha_{||}^e/T$, 2 — α_{\perp}^e/T , 3 — $\beta_e/T = (\alpha^e + 2\alpha_{\perp}^e)/T$

дить который не позволяет точность численных расчетов. Знак особого вклада в α_{ph} — тот же, что в α^e ², так что аномалии должны наблюдаться в достаточно широких интервалах T . Это согласуется с данными для чистых Cd и Zn⁴.

Для зонных расчетов модулей сдвига C_{ij} мы пользовались соотношением

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial u_j} = \frac{\partial^2}{\partial u_i \partial u_j} (E_{es} + E_b) = C_{ij}^{es} + C_{ij}^b; \quad (2)$$

здесь u_i — деформация, E — энергия, равная сумме одночастичной зонной энергии E_b и «электростатического» вклада E_{es} ¹⁰. Несингулярный вклад E_{es} аппроксимировался выражением yE_M , где E_M — энергия Маделунга, а константа y оценивалась по модели «желе» из условия компенсации дважды

Результаты зонного расчета зависимости модуля сдвига (в кб) $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ от сжатия $u = (\Omega_0 - \Omega)/\Omega_0$ в ОЦК металлах

	$u = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Na	7,9 (7,7)	9,1	10,6			
Li	9,2 (11)	9,15	6,3	1,15	-6,2	-27
Ba	2 ¹⁰ (23±1)	24	25	15	-299	

В скобках — экспериментальное значение

учтенных в E_b членов электрон-электронного взаимодействия: $y = 5/3$. В рассматривавшихся металлах эта оценка дает хорошее согласие рассчитанных и измеренных (значения в скобках в таблице) модулей C' . Вычисленные зависимости C' от сжатия u в таблице демонстрируют эффекты смягчения модуля сдвига при «наползании» ε_F на пик в плотности состояний²,

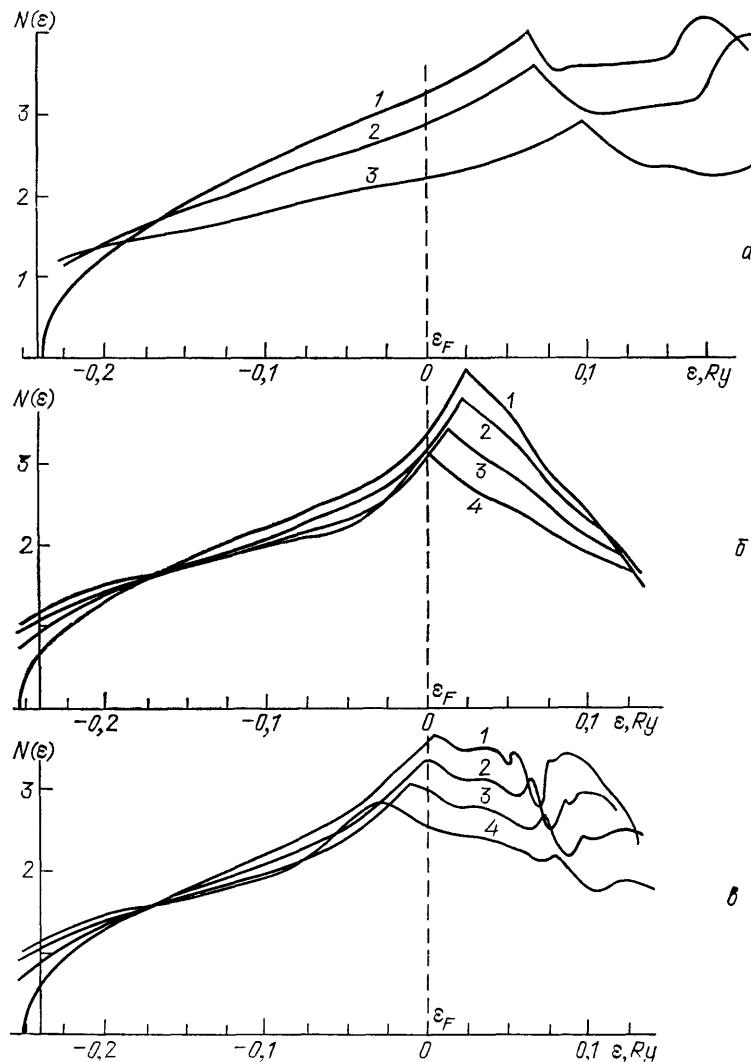


Рис. 2. Плотность состояний $N(\varepsilon)$ при различных сжатиях u .
 a — ОЦК Na; $1 — u = 0$, $2 — u = 0,2$, $3 — u = 0,5$. b , δ — Li, фазы ОЦК и R9, $1 — u = 0$, $2 — u = 0,2$. $3 — u = 0,4$, $4 — u = 0,6$. $N(\varepsilon)$ в ед. $1/\text{Ry}\cdot\text{атом}\cdot\text{спин}$

которое, как показывают расчеты, происходит с ростом u в ОЦК Li (рис. 2, b , δ) и в Ba. Смягчение C' под давлением в Li и Ba качественно согласуется с экспериментами¹¹ и отражает уменьшение стабильности ОЦК фазы, приводящее к мартенситным переходам в плотноупакованные структуры. R9 или ГЦК в Li и ГПУ в Ba¹¹. Наличие этих зонных эффектов, не учитывавшихся в псевдопотенциальном расчете фазовых диаграмм Li и Na¹², объясняет расхождение этого расчета с экспериментом для Li¹², в то время как в Na, где подобные эффекты отсутствуют (рис. 2, a), предсказанная в¹² фазовая диаграмма совпала с наблюденной¹³. Наши первопринципные расче-

ты энергий ОЦК. ГЦК и ГПУ фаз подтверждают рост стабильности ОЦК фазы в Na с ростом p , в то время как в Li при этом, согласно расчету, происходят последовательные переходы ОЦК — R9-ГЦК фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакс В. Г., Трефилов А. В., Фомичев С. В.//ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 1613
2. Вакс В. Г., Трефилов А. В.//Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 373.
3. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В.//Ibidem. 1984. Т. 40. С. 303; 1985. Т. 42. С. 393.
4. McCallum R. D., White G. K.//Phil. Mag. 1965. V. 11. P. 1125.
5. Stark R. W., Falicov L. M.//Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. P. 795
6. Гречнев Г. Е.//ФНТ. 1983. Т. 9. С. 1060.
7. Skriver H. L. The LMTO Methods.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
8. Свекарев И. В., Солнышкин Д. Д.//Физика низких температур.— Харьков. ФТИНТ АН УССР. 1972.— С. 119.
9. Варюхин С. В., Егоров В. С.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 510.
10. Christensen N. E.//Solid State Commun. 1984. V. 49. P. 701.
11. Воронов Ф. Ф., Стальгрова О. В.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 452
Воронов Ф. Ф., Громницкая Е. Л., Стальгрова О. В.//ФММ. 1987. Т. 54. С. 1369.
12. Вакс В. Г., Кравчук С. П., Трефилов А. В.//ФТТ. 1977. Т. 19. С. 1271.
13. Чернышев А. А., Сухопаров В. А., Садыков Р. А.//Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. С. 345.