

01

О вакансии в металле

© А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2013 г.)

В рамках метода Кона–Шема и модели стабильного желе выполнены самосогласованные вычисления пространственных распределений электронов и потенциалов в уединенной сферической полости (с атомным радиусом R_{WS}) ячейки Вигнера–Зейтца, энергии образования вакансии, а также вакансионного вклада в электрическое сопротивление. Вычисленные фазы рассеяния и представление системы вакансий как „сверхрешетки“ в металле позволили найти сдвиг энергии основного состояния электронов в ячейке Вигнера–Зейтца радиусом $R_v \gg R_{WS}$ (R_v — среднее расстояние между вакансиями), вклад вакансий в работу выхода и эффективную массу электронов.

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и образования Украины (проект № 04313).

1. Введение

Определение роли равновесных и неравновесных дефектов в процессах нагрева электронов, а также разрушения твердых тел под действием лазерного излучения или циклических механических нагрузок является актуальной проблемой. Временные спектры аннигиляции и время жизни инжектированного в дефектный металл позитрона зависят от концентрации электронов окружения, что позволяет различать дефекты, определять их концентрацию и энергию образования [1,2].

Модель стабильного желе [3] оказалась успешной при описании свойств поверхности металла. Она применялась для расчета вакансий и кривой поверхности [4–6], упругодеформированного металла [7], металла с диэлектрическим покрытием и металл-диэлектрических сэндвичей [8,9].

Ab initio вычисления, например, энергии образования вакансий [10] требуют сложной системы подгонки к результатам эксперимента. В модели стабильного желе электрон-электронное, ион-ионное и электрон-ионное взаимодействие усредняется по объему ячейки Вигнера–Зейтца, поэтому энергетические характеристики металла описываются „в среднем“. Модель требует знания только среднего расстояния между атомами и их валентности.

В настоящей работе проведены самосогласованные вычисления пространственных распределений электронов и потенциалов в области моновакансии, а также ее энергии образования. На основе рассчитанных фаз рассеяния электронов на потенциальном профиле вакансии оценен их вклад в электрическое сопротивление. Фазы рассеяния были использованы для вычисления энергии основного состояния электрона в решетке вакансий, что позволило впервые определить вклад вакансий в работу выхода и эффективную массу электрона. Температурные эффекты не учитываются.

2. Уединенная вакансия

2.1. Энергия образования. Для удобства представим металлический образец в виде шара радиуса R . В модели стабильного желе моновакансию представляют в виде сферической полости в однородном положительно заряженном фоне, создаваемом ионами (см., например, [5]). Расположим ее в центре шара (рис. 1). Тогда распределение положительного (ионного) заряда можно упрощенно представить ступенчатыми функциями

$$\rho(r) = \bar{n}\theta(r - R_{WS})\theta(R - r), \quad (1)$$

где $\bar{n} = 3Z/(4\pi R_{WS}^3)$ — концентрация однородного электронного газа, Z — валентность металла, а R_{WS} — радиус ячейки Вигнера–Зейтца ($n_a = \bar{n}/Z$ — концентрация атомов). Здесь и далее чертой сверху обозначены

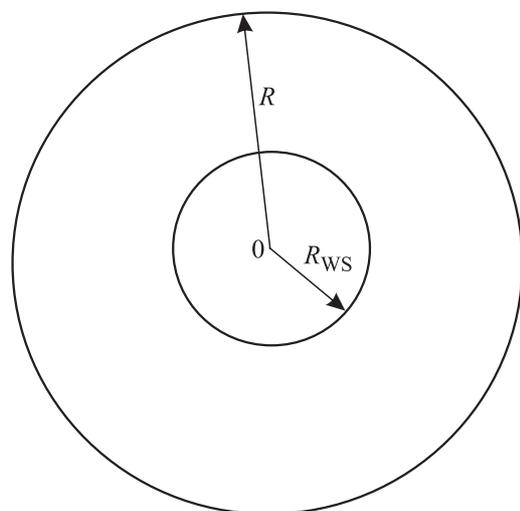


Рис. 1. Геометрическая схема выбора координат для моновакансии в металле.

значения пространственных распределений величин в однородном электронном газе, т.е. вдали от вакансии и границы образца.

Полная энергия металла представляется в виде функционала неоднородной электронной концентрации $n(r)$; $n(r) = \bar{n}$ при $R_{WS} \ll r \ll R \rightarrow \infty$. В версии Кона–Шема профиль электронного распределения $n(r)$ выражается посредством одночастичных волновых функций ψ_i :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2, \quad (2)$$

которые удовлетворяют системе волновых уравнений

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + v_{\text{eff}}(r) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (3)$$

а эффективный одноэлектронный потенциал определяется в виде

$$v_{\text{eff}}[n(r)] = e\phi(r) + v_{\text{xc}}(r) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - R_{\text{WS}}) \theta(R - r). \quad (4)$$

N — полное число электронов (с зарядом $-e$) проводимости, $v_{\text{xc}}[n(r)]$ — обменно-корреляционный потенциал в приближении локальной плотности, а стабилизирующая компонента $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$ описывает поликристаллическое состояние образца (детали см. в [7,8]). Отсчет энергии выбран от вакуумного уровня, т.е. от энергии электрона с нулевой кинетической энергией, расположенного вдали от образца (при $r \gg R$), где нет сторонних зарядов.

Пространственное распределение электростатического (хартриевского) потенциала $\phi(r)$ находится из решения уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi e [n(r) - \rho(r)]. \quad (5)$$

Решение уравнения (5) можно представить в виде

$$\phi(r) = \bar{\phi} + \delta\phi_v(r) + \delta\phi_R(r). \quad (6)$$

Два последних слагаемых в (6) обусловлены неоднородностями: границами вакансии и всего образца в целом. Аналогичные рассуждения относятся к $v_{\text{xc}}(r)$ и, следовательно, к $v_{\text{eff}}(r)$:

$$v_{\text{eff}}(r) = \bar{v}_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff},v}(r) + \delta v_{\text{eff},R}(r). \quad (7)$$

Для случая полубесконечного металла ($R \rightarrow \infty$) величины $\phi(r) = \bar{\phi} + \delta\phi_R(r)$ и $v_{\text{eff}}(r) = \bar{v}_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff},R}(r)$ рассчитывались авторами в [8].

При наличии в образце не взаимодействующих друг с другом вакансий концентрации n_v их вклад в положение дна зоны проводимости \bar{v}_{eff} будет зависеть от n_v . Вначале мы рассматриваем единичную вакансию в большом образце, так что вклад от нее в \bar{v}_{eff} исчезающе мал.

Сферическая симметрия задачи позволяет разделить переменные в (3). В этом случае одноэлектронные волновые функции $\psi_{kl}(r) = u_{kl}(r)/r$ находятся самосогласованным решением системы радиальных уравнений

$$\frac{d^2 u_{kl}(r)}{dr^2} - \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [v_{\text{eff}}(r) - \bar{v}_{\text{eff}}] + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right\} u_{kl}(r) = 0, \quad (8)$$

где l — орбитальное квантовое число. Волновые функции $u_{kl}(r)$ нормированы таким образом, чтобы вдали от вакансии они стремились к асимптотике $k^{-1} \sin(kr - l\pi/2 - \delta_l(k))$, где $\delta_l(k)$ — фазовый сдвиг волновой функции, рассеянной на потенциальном барьере-вакансии. Фазовые сдвиги должны удовлетворять правилу сумм

$$\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l(\bar{k}_F) = -Z. \quad (9)$$

Теперь профиль электронного распределения вблизи вакансии выражается в виде

$$n(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\bar{k}_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |\psi_{kl}(r)|^2, \quad (10)$$

где $\bar{k}_F = (3\pi^2 \bar{n})^{1/3}$.

В области вакансии вклад $\delta\phi_v(r)$ в электростатический потенциал $\phi(r)$ на каждой j -й итерации определяется дифференциальным уравнением

$$\begin{aligned} \nabla^2 \delta\phi_v^{(j)}(r) - q^2 \delta\phi_v^{(j)}(r) \\ = -4\pi e \left[n^{(j-1)}(r) - \rho(r) \right] - q^2 \delta\phi_v^{(j-1)}(r), \end{aligned} \quad (11)$$

в которое для устойчивости решения введено слагаемое $q^2 \delta\phi_v$ в качестве возмущения. Для удобства принимаем $q = \bar{k}_F$. Решением уравнения (11) является выражение

$$\begin{aligned} \delta\phi_v^{(j)}(r) = \int_0^r dr' \frac{r'}{r} \frac{\text{sh}(qr')}{q \exp(qr')} \\ \times \left\{ 4\pi e \left[n^{(j-1)}(r) - \rho(r) \right] + q^2 \delta\phi_v^{(j-1)}(r) \right\} \\ + \int_r^a dr' \frac{r'}{r} \frac{\text{sh}(qr)}{q \exp(qr')} \\ \times \left\{ 4\pi e \left[n^{(j-1)}(r) - \rho(r) \right] + q^2 \delta\phi_v^{(j-1)}(r) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Достаточным условием точности вычислений является выбор величины $a = 30R_{\text{WS}}$, при которой $\delta\phi_v(r) \rightarrow 0$. Эта величина имитирует периодические граничные условия для волновых функций на $a = \infty$.

Энергия образования уединенной вакансии определяется разницей полной энергии образца (шара) с вакансией в его центре $E[n(r)]$ и энергии шара без вакансии

$E[\bar{n}]$, т.е. $\varepsilon_v = E[n(r)] - E[\bar{n}]$ или

$$\begin{aligned} \varepsilon_v = & -\frac{\hbar^2}{m} \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\bar{k}_F} dk k \delta_l(k) - \frac{2}{5} Z \bar{\varepsilon}_F \\ & - \int dr 4\pi r^2 [n(r) v_{\text{eff}}(n(r)) - \bar{n} v_{\text{eff}}(\bar{n}) \theta(r - R_{\text{WS}})] \\ & + \frac{e^2}{2} \int dr 4\pi r^2 \phi(r) [n(r) - \rho(r)] \\ & + \int dr 4\pi r^2 [n(r) \varepsilon_{\text{xc}}(n(r)) - \bar{n} \varepsilon_{\text{xc}}(\bar{n}) \theta(r - R_{\text{WS}})] \\ & + \int dr 4\pi r^2 [n(r) - \bar{n}] \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - R_{\text{WS}}). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\bar{\varepsilon}_F = \hbar^2 \bar{k}_F^2 / (2m)$, ε_{xc} — обменно-корреляционная энергия на один электрон (детали см. в [8]), а интегрирование проводится по интервалу $0 \leq r \ll R$. Вклад в кинетическую энергию учитывается посредством фаз рассеяния по методу работы [11]. В этом смысле вакансию можно трактовать как „псевдоатом“ в желе.

Используя полученные результаты, можно оценить вклад вакансий в электрическое сопротивление металла.

2.2. Электрическое сопротивление. Проводимость металла пропорциональна среднему времени между столкновениями. Вследствие того что частоты столкновения складываются, можно выделить аддитивную часть электрического сопротивления

$$\rho_v = \frac{n_v}{\bar{n}} \frac{\hbar \bar{k}_F}{e^2} \sigma_d, \quad (14)$$

где n_v — концентрация вакансий, σ_d — дрейфовое сечение рассеяния фермиевского электрона на вакансиях,

$$\sigma_d = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sigma_l(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta.$$

Наличие информации о фазах парциальных волн позволяет определить транспортное сечение рассеяния

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{\bar{k}_F^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_l - \delta_{l+1}).$$

Окончательно

$$\rho_v = \frac{n_v}{n_a} \frac{4\pi \hbar}{Ze^2 \bar{k}_F} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2[\delta_l(\bar{k}_F) - \delta_{l+1}(\bar{k}_F)]. \quad (15)$$

Рассмотрим систему вакансий в металле, расположенных в виде кубической решетки.

3. „Сверхрешетка“ вакансий

3.1. Энергия основного состояния. Предположим в образце наличие вакансий с концентрацией

$n_v = 3/(4\pi R_v^3)$. Например, при температуре плавления металла равновесное значение n_v составляет несколько процентов от числа атомов.

Разобьем образец на ячейки Вигнера–Зейтца радиуса $R_v \gg R_{\text{WS}}$, в центре которых находятся вакансии. Рассмотрим не слишком плотную „сверхрешетку“ вакансий в металле с тем, чтобы не учитывать перекрытие электрон-вакансионных потенциалов. Предположим, что потенциальное поле такой решетки обладает трансляционной симметрией. Тогда, как это принято в теории конденсированного состояния, удобно представить волновую функцию электрона $\Psi(\mathbf{r})$ в виде произведения двух функций

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Функция $\psi_c(\mathbf{r})$, меняющаяся на масштабе всего металлического образца, модулируется на межвакансионных расстояниях функцией $\Phi(\mathbf{r})$. Функция $\Phi(\mathbf{r})$ внутри каждой ячейки будет совпадать с волновой функцией, удовлетворяющей уравнению Шредингера в ячейке Вигнера–Зейтца. В выбранной ячейке $\Phi_l(r) = \chi_l(r)/r$. В каждой ячейке функция Φ при $q = q_0$, $l = 0$ совпадает с функцией основного состояния электрона (с энергией T_0). Здесь мы намеренно ввели ячеечное волновое число q , отличное от k из предыдущего раздела.

В борновском приближении (малые q) фаза s -состояния электрона

$$\delta_0(q) = -L_v q. \quad (17)$$

Мерой радиуса действия такого потенциала служит длина рассеяния электронов L_v (она же является и радиусом псевдопотенциала для s -фазы) на вакансионном потенциале. Если $n_v |L_v^3| \ll 1$, взаимодействие электрона с вакансией может быть описано с помощью псевдопотенциала Ферми

$$v_{e-v}(r) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} L_{2v} \delta_D(r),$$

где $\delta_D(r)$ — дираковская дельта-функция. Это так называемое оптическое приближение. $L_v > 0$ вследствие того, что вакансия представляет для электрона потенциальный бугор.

При достаточно низких концентрациях вакансий вычисленные фазы для малых k из предыдущего раздела могут быть надежно использованы в ячеечной модели.

Запишем волновую функцию s -состояния в виде

$$\Phi_0(r) = A \frac{\sin[qr + \delta_0(q)]}{qr}, \quad (18)$$

$$A^2 = \frac{q^3}{\pi \{2qR_v - \sin[2qR_v + 2\delta_0(q)] + \sin(2\delta_0(q))\}},$$

где $\delta_0(q) = -L_v q \equiv \delta_0(k)$. Условия на границе ячейки приводят к уравнению для собственных значений волнового числа

$$\text{tg}[q_0(R_v - L_v)] - q_0 R_v = 0. \quad (19)$$

Таблица 1. Фазы рассеяния фермиевских электронов.

Металл	$\delta_l(\bar{k}_F)$							
	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$	$l=6$	$l=7$
Na	-0.74861	-0.225852	-0.030642	+0.000493	+0.000509	+0.000052	+0.000019	-0.000025
Cu	-1.037351	-0.431564	-0.122138	-0.022958	-0.003414	-0.000483	-0.000065	-0.000007
Al	-1.326703	-0.624255	-0.214051	-0.049663	-0.008490	-0.001290	-0.000198	+0.000014
Pb	-1.537373	-0.807632	-0.309699	-0.080291	-0.013707	-0.001681	-0.000163	-0.000008

Таким образом, величина

$$T_0 = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}$$

совместно с потенциальным полем определяет энергию основного состояния электрона в ячейке.

3.2. Работа выхода электрона. Для определения работы выхода электрона используем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} W &= W_\infty + \delta W_v, \\ W_\infty &= -\bar{v}_{\text{eff}} - \bar{\epsilon}_F, \end{aligned} \quad (20)$$

где W_∞ — работа выхода из полубесконечного металла, величина которой обычно рассчитывается методом функционала плотности (это независимый от вакансий вклад). В этом случае речь идет о выходе электрона из образца через границу в $r = R$.

Вакансионный вклад в работу выхода можно выразить в виде

$$\delta W_v = -\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v - T_0, \quad (21)$$

где

$$\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v = n_v \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 [v_{\text{eff}}(r) - \bar{v}_{\text{eff}}]$$

— усредненный по объему вакансионной ячейки вклад потенциальной энергии. В соответствии с (7) выражение в квадратных скобках в (22) равно $\delta v_{\text{eff},v}(r)$. Для выбранного нами отсчета энергии $\bar{v}_{\text{eff}} < 0$ и $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v > 0$. Таким образом, слагаемые в (21) имеют одинаковый знак. Вклад, аналогичный T_0 , в модели стабильного желе не учитывается.

Определим отличие эффективной массы m_{eff} от m , обусловленное присутствием вакансий.

3.3. Эффективная масса. Эффективные массы m^* определяются из измерения зонной структуры кристалла [1,12]. Для стабильного желе $m^* = m$ вследствие того, что ячеечный кристаллический потенциал усреднен по объему ячейки. Однако оценить вклад вакансий представляется возможным.

В работе [13] предложена формула для расчета эффективной массы электрона с параболическим законом дисперсии $\hbar^2 k^2 / (2m^*)$ в металле. Для ее применения необходимо знание волновых функций s - и p -состояний в ячейке радиуса R_{WS} . В [14] этот подход уже использовался для вычисления эффективной массы электронов и позитронов в неполярных жидкостях ($L > 0$ и $L < 0$).

Применим формулу Бардина

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = n_v \left\{ \Phi_0^2(r) \left[\frac{d\chi_1(r)}{dr} \frac{r}{\chi_1(r)} - 1 \right] \right\}_{r=R_v}^{q=q_0}^{-1} \quad (23)$$

для рассеяния электронов на вакансиях. Используя аналитические выражения для полной волновой функции s -состояния (18) и радиальной волновой функции p -состояния

$$\chi_1(r) \sim \frac{\sin(q_0 r + \delta_1)}{q_0 r} - \cos(q_0 r + \delta_1),$$

для выражения в квадратных скобках (23) имеем

$$\frac{d[\ln \chi_1(R_v)]}{d[\ln R_v]} = \frac{(q_0 R_v)^2 \text{tg}(q_0 R_v + \delta_1)}{\text{tg}(q_0 R_v + \delta_1) - q_0 R_v} - 1,$$

где $\delta_1 \equiv \delta_1(q_0)$.

4. Результаты вычислений и их обсуждение

Для проведения самосогласованных вычислений авторами самостоятельно разработан компьютерный код.

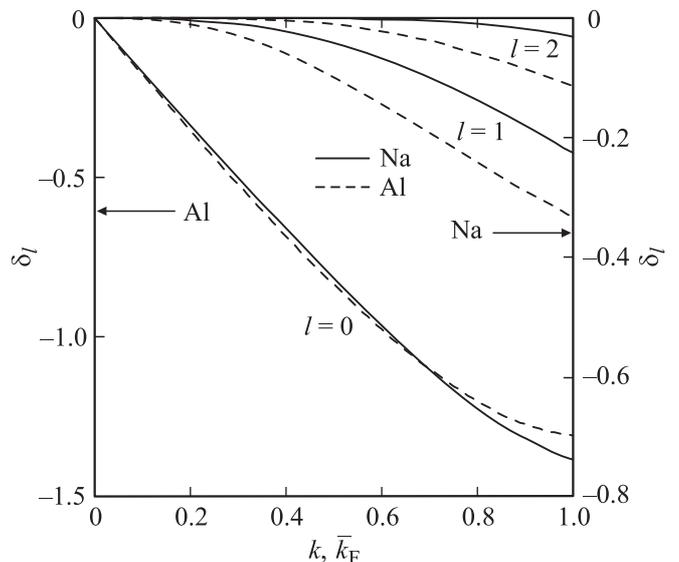


Рис. 2. Фазы рассеяния $\delta_l(k)$ электронных волн на единичной вакансии для Na и Al.

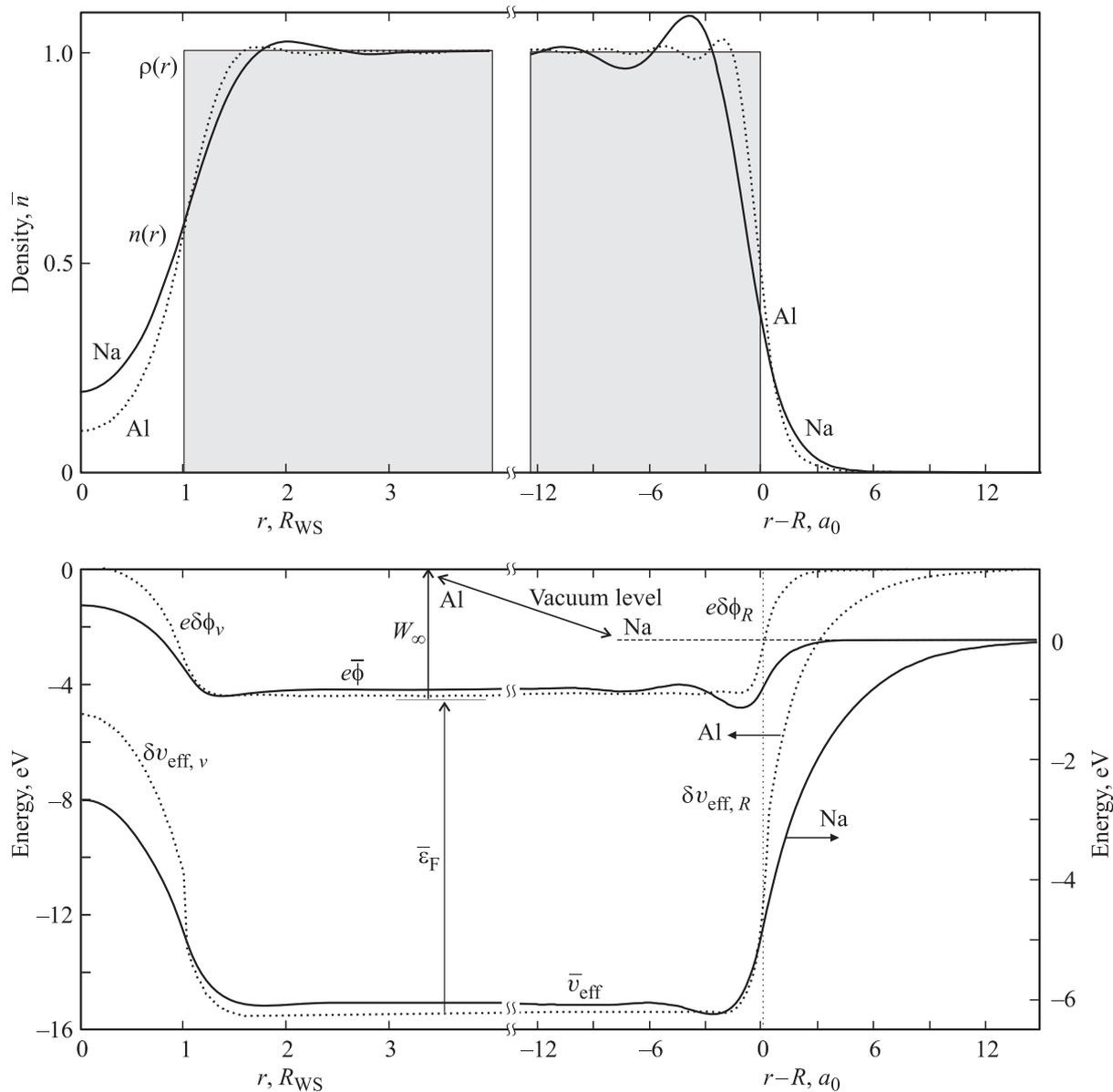


Рис. 3. Результаты самосогласованных вычислений профилей электронного распределения $n(r)$, одноэлектронного эффективного $v_{\text{eff}}(r)$ и электростатического $\phi(r)$ потенциалов вблизи вакансии и внешней границы Na (сплошные линии) и Al (пунктир). $\rho(r)$ — распределение положительного (ионного) заряда. Энергетические шкалы для Na и Al указаны стрелками. Для Al указаны также положения $\bar{\epsilon}_F$ и W_∞ .

Фазы рассеяния являются ключевым результатом вычислений.

В качестве примера для Na и Al фазы рассеяния приведены на рис. 2, а их значения для фермиевских электронов Na, Cu, Al и Pb — в табл. 1. Подстановка этих значений демонстрирует высокую точность выполнения равенства в выражении (9).

На рис. 3 приведены самосогласованные профили пространственного распределения электронов и потенциалов: вблизи вакансии (слева) и вблизи внешней границы образца (справа). Интересно отметить, что значения электростатического потенциала в центре вакансии $\phi(r=0) > 0$. Например, для Na и Al

$\phi(0) = +0.567$ и $+0.227$ eV соответственно (рис. 3). Учет обменно-корреляционных эффектов приводит к тому, что $v_{\text{eff}}(0) < 0$. Вычисления для внешней границы (это соответствует полубесконечному металлу), в том числе для удельной поверхностной энергии σ_∞ и работы выхода электронов W_∞ , проведены нами ранее [8].

Вблизи вакансии фриделевские осцилляции $n(r)$ гораздо слабее, и наблюдается более быстрое их убывание по мере удаления от вакансии. Такое поведение плотности электронов отражается и в поведении потенциалов. Фазы электронных волн непосредственно определяют вклад от изменения кинетической энергии электронов в энергию ϵ_v и электрическое сопротивление ρ_v . В табл. 2

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения ε_v и ϱ_v (a_0 – борковский радиус).

Металл	R_{WS}, a_0	Z	ε_v, eV		$\varrho_v, \frac{\mu\Omega \text{ cm}}{\%}$	
			Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Na	3.99	1	0.332	0.335 [5], 0.42 [1]	1.837	–
Cu	2.66	2	0.705	1.28 [1]	0.812	1.6 [15], 3 [16]
Al	2.99	3	0.997	0.73 ± 0.04 [5], 0.66 [1]	0.808	3 [15], 2.6 ± 0.5 [17]
Pb	3.65	4	1.320	0.58 ± 0.04 [5], 0.50 [1]	0.879	2.5 [15], 0.19 [16]

Таблица 3. Компоненты работы выхода в соответствии с формулой (21), а также m_{eff} для двух значений $n_v = 1$ и 5%.

Металл	Na	Cu	Al	Pb
T_0, eV	0.0144 (0.0834)	0.0434 (0.2651)	0.0388 (0.2535)	0.0277 (0.1768)
$\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v, eV$	0.027 (0.131)	0.092 (0.455)	0.097 (0.482)	0.081 (0.404)
m_{eff}, m	1.006 (1.014)	1.010 (1.022)	1.012 (1.029)	1.014 (1.034)

Примечание. Значения в скобках относятся к $n_v = 5\%$.

приведены расчетные и экспериментальные значения ε_v и ϱ_v . Для поливалентных благородных и переходных металлов результаты расчетов не вполне удовлетворительны. Это обусловлено как несферичностью поверхности Ферми и поверхности вакансии, так и не вполне определенной валентностью.

В работе [6] предложено механическое определение ε_v как работы по выдуванию „пузырька“ радиусом R_{WS} в „жидкости“. При таком механизме, во-первых, число атомов в образце остается неизменным, а во-вторых, все атомы перестраиваются и участвуют в формировании вакансии. Поэтому нет необходимости в детальном перемещении извлекаемого атома на поверхность образца, на которой положение атома неоднозначно. Это связано с тем, что даже равновесная поверхность является не гладкой, а состоит из террас атомного масштаба [18].

Можно записать $\varepsilon_v \approx 4\pi R_{WS}^2 \sigma_{\infty} (1 - \delta_v/R_{WS})$, где величина δ_v/R_{WS} является первой поправкой на кривизну идеально гладкой поверхности (см. также [19]). В [6] на основе полуэмпирического правила Френкеля–Ленгмюра выведено универсальное равенство $\delta_v/R_{WS} \approx 1/2$, удовлетворительное как для металлов, так и для инертных газов. В этом представлении $\varepsilon_v \sim R_{WS}^2 \sigma_{\infty}$ и сложным образом зависит от Z .

В теории Друде для подгонки расчетных значений проводимости металла концентрация электронов проводимости (а следовательно, и валентность Z) и эффективная масса являются подгоночными параметрами. Оставаясь в рамках концепции газа свободных электронов и выбирая Z в качестве подгоночного параметра, мы получили значения $\varepsilon_v = 0.737$ (Al, $Z = 2$), 0.926 (Cu, $Z = 4$), $0.530 eV$ (Pb, $Z = 1.5$) более близкие к экспериментальным. Для этих же значений Z получен набор величин $\varrho_v = 0.956$ (Al), 0.606 (Cu), $1.420 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\%$ (Pb). С учетом вариации Z в формуле (15) можно сделать

вывод, что причиной изменения сопротивления в данной модели является произведение $\bar{k}_F Z$, а не фазы рассеяния.

Воспользуемся опытом наших предыдущих работ [14], в которых построены псевдопотенциалы s - и p -фаз рассеяния электрона или позитрона в ячеечной модели поляризационных потенциалов. Основой такого построения были ранее вычисленные из первых принципов фазы рассеяния на уединенных атомах инертных газов. Как следует из рис. 3, вакансионная часть $v_{\text{eff}}(r)$ создает потенциал типа поляризационного с „твердой“ сердцевиной и на первый взгляд слабой поляризуемостью. Линеаризуя зависимость s -фазы (рис. 2), получим $L_v = (1.85, 1.56, 1.93, 2.47) a_0$ для Na, Cu, Al, Pb соответственно ($L_v \ll R_v$). Отметим, что длина рассеяния электрона на атоме He равна $1.16 a_0$.

Из решения уравнения (19) находятся величины T_0 . В табл. 3 они приведены для двух значений концентраций n_v . Вклад T_0 , вычисленный в настоящей работе, в основном обусловлен эффектом „вытесненного объема“. В этой же таблице приведены величины $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v$. В результате, например, для Na и Al и тех же концентраций n_v , согласно определению (21), $\delta W_v \approx (-0.04) - (-0.21)$ и $(-0.15) - (-0.74) eV$ соответственно. Такие значительные изменения могут быть зафиксированы в экспериментах.

В работах [7,8] исследовалось влияние упругих деформаций металла на работу выхода электронов. Вычисления показали изменение работы выхода на $-0.03 eV$ при увеличении объема образца Al на 1%. При таком же увеличении объема за счет появления вакансий с концентрацией 1% изменение работы выхода ($-0.15 eV$) превышает эффект упругих деформаций в 5 раз.

Из данных табл. 3 можно сделать важный вывод. Величина среднего поля в ячейке $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v$ при изменении n_v от 1 до 5% увеличивается в несколько раз. Это

указывает на то, что при таких концентрациях вакансии должны сильно взаимодействовать между собой, и в данном подходе эффект даже среднего поля недооценен. Даже при $n_v = 0.1$ и 0.5% показательный расчет для Al дает заметные величины $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v = 0.010$ и 0.049 eV.

Эффект перекрытия потенциалов приведет к изменению всех фаз рассеяния электрона в ячейке радиуса R_v , начиная с s -состояния. Вклад T_0 должен определяться с учетом рассеяния электронов не только на моновакансионном потенциале, но и на хвостах потенциалов ближайших соседей-вакансий. Следуя подходу [14], можно утверждать, что длина рассеяния L_v будет увеличиваться с повышением концентрации вакансий. Это в свою очередь повлияет на такие характеристики, как энергия ϵ_v и сопротивление ρ_v . Численные задачи такого рода представляются весьма трудоемкими.

Общепринято, что температурные зависимости равновесных значений концентрации n_v и сопротивления ρ_v определяются зависимостью

$$\sim e^{-\epsilon_v/k_B T},$$

которая является ключевой в интерпретации соответствующих экспериментов. Однако вследствие дальнедействующих фриделевских осцилляций вакансионных потенциалов эта зависимость становится неоднозначной, по крайней мере вблизи температуры плавления, так как величина энергии образования вакансии ϵ_v будет существенно зависеть от n_v .

Для оценки эффективной массы применим формулы (23) и (24), а также значения $\delta_1(k = q_0)$ (рис. 2). Вычисленные величины m_{eff} приведены в табл. 3 для двух значений концентраций n_v . Небольшое превышение m_{eff} над m указывает на преобладание отталкивания над притяжением при рассеянии электрона на ячеечном потенциале радиуса R_v . Интересно отметить, что на основе решения уравнения Шредингера в атомной ячейке радиуса R_{WS} величина m^* , вычисленная в [13], составляет $0.94m$ и $1.46m$ для Na и Li соответственно.

В принципе можно предложить следующую итерационную схему: вычисленное значение m_{eff} следует подставить в уравнение (8) вместо m и заново повторить все расчеты в цикле, уточняя фазы и m_{eff} .

5. Заключение

В работе численно решена задача о рассеянии электронов на моновакансии металла. В модели стабильного желе методом Кона–Шема выполнены самосогласованные вычисления пространственных распределений электронов и потенциалов в уединенной сферической полости (с атомным радиусом R_{WS}) ячейки Вигнера–Зейтца, энергии образования вакансии, а также вакансионного вклада в электрическое сопротивление металла в расчете на единичную концентрацию вакансий.

Вычисленные фазы рассеяния и решеточное приближение системы вакансий в металле позволили оценить энергию основного состояния электронов в ячейке Вигнера–Зейтца с радиусом $R_v \gg R_{\text{WS}}$, вклад вакансий в работу выхода и эффективную массу электронов.

Равновесные профили электронов и электростатического потенциала будут в дальнейшем использованы для расчета аннигиляционных характеристик позитронов в вакансиях, поверхностных состояниях и металл-диэлектрических наносандвичах.

Список литературы

- [1] А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. Энергии точечных дефектов. Энергоатомиздат, М. (1983). 81 с.
- [2] Y.Z. Chen, G. Csizsár, J. Cizek, C. Borchers, T. Ungár, S. Gotod, R. Kirchheim. Scripta Mater. **64**, 390 (2011).
- [3] J.P. Perdew, H.Q. Tran, E.D. Smith. Phys. Rev. B **42**, 11 627 (1990).
- [4] P. Ziesche, M.J. Puska, T. Korhonen, R.M. Nieminen. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 9049 (1993).
- [5] P. Ziesche, J.P. Perdew, C. Fiolhais. Phys. Rev. B **49**, 7919 (1994).
- [6] V.V. Pogosov. Solid State Commun. **89**, 1017 (1994).
- [7] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky. ЖЭТФ **119**, 350 (2001).
- [8] A.V. Babich, V.V. Pogosov. Surf. Sci. **603**, 2393 (2009).
- [9] А.В. Бабиц, В.В. Порогов. ФТТ **55**, 177 (2013).
- [10] K. Carling, G. Wahnström, T.R. Mattsson, A.E. Mattsson, N. Sandberg, G. Grimvall. Phys. Rev. Lett. **85**, 3862 (2000).
- [11] H.B. Huntington. Phys. Rev. **81**, 1035 (1951).
- [12] И.М. Цидильковский. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. Наука, М. (1972). 640 с.
- [13] J. Bardeen. J. Chem. Phys. **6**, 367 (1938).
- [14] I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. Phys. Rev. B **51**, 14 941 (1995); Phys. Rev. B **53**, 13 362 (1996).
- [15] M.J. Stott, S. Baranovsky, N.H. March. Proc. Roy. Soc. Lond. A **316**, 201 (1970).
- [16] М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Мир, М. (1971). 368 с.
- [17] F.R. Fickett. Cryogenics. **11**, 349 (1971).
- [18] Л.Д. Ландау. Собрание трудов. Т. 2. Наука, М. (1969). С. 119.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, E. Engel. Phys. Rev. Lett. **66**, 508 (1991).