

Изменение топологии поверхности Ферми под давлением в твердых растворах на базе алюминия

© А.С. Михайлушкин, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов, С.И. Симак*

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),
119991 Москва, Россия

* Группа теории конденсированного состояния, Уппсальский университет,
S-75121 Уппсала, Швеция

E-mail: eyvaz_isaev@yahoo.com, isaev@trf.misis.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2003 г.)

Выполнены *ab initio* исследования электронной структуры и поверхности Ферми неупорядоченных твердых растворов Al–Si и Al–Ge. При содержании кремния около 10 at.% обнаружен топологический переход типа образования шейки, который может быть причиной экспериментально наблюдаемых аномалий транспортных свойств в системе Al–Si. Аналогичный переход обнаружен в системе Al–Ge и предсказано появление аномалий транспортных коэффициентов в области 10 at.% германия. Кроме того, установлено, что при увеличении концентрации легирующего компонента появляется ситуация нестинга (наложение электронно-дырочных карманов) — особенность поверхности Ферми, которая может быть ответственна за нестабильность кристаллической структуры и усиление сверхпроводимости, наблюдаемые в ряду твердых растворов $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16006) и Королевской шведской академии наук.

Известно, что топология поверхности Ферми (ПФ) является важным фактором в формировании физических свойств металлов и сплавов. При этом легирование и давление существенным образом меняют топологию ПФ, приводя к различного рода особенностям электронной структуры, например электронным топологическим переходам (ЭТП), что в свою очередь отражается в поведении физических свойств металлов. Данная работа посвящена изучению влияния давления и легирования на топологию ПФ метастабильных неупорядоченных твердых растворов $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$.

Твердые растворы систем Al–Si и Al–Ge, синтезированные при высоких давлениях, демонстрируют необычные физические свойства, такие как усиление сверхпроводимости и аномальное поведение транспортных коэффициентов при низких температурах. При обычных условиях кремний и германий мало растворяются в алюминии. Предел растворимости кремния в алюминии при 0.1 МПа составляет 1.6 at.%, а в германии — 2.8 at.% [1]. Под давлением растворимость Si увеличивается вплоть до 20 at.%, а Ge — до 18 at.% при давлении до 10 ГПа [2]. При этом температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) метастабильных твердых растворов возрастает с 1.18 К для чистого алюминия [3] до 11 К для сплава $Al_{80}Si_{20}$ и до 7.2 К для сплава $Al_{85}Ge_{15}$ соответственно [2]. Кроме того, обнаружены особенности в фоновой плотности состояний [4] указанных твердых растворов, что наряду с увеличением константы электрон-фононного взаимодействия [4–6] является фактором, приводящим к повышению температуры свехпроводящего перехода в твердых растворах [7,8]. Помимо усиления сверхпроводимости в системе Al–Si были обнаружены аномалии транспортных свойств, таких как термоэдс и коэффициент Холла, непосредственно в области

решеточной неустойчивости [9–11]. Следует также отметить, что твердые растворы $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$ имеют простую решеточную структуру (ГЦК), ПФ, состоящую из *s*- и *p*-электронных состояний и почти линейную зависимость T_c от процентного содержания кремния, что делает эти материалы хорошим модельным объектом для изучения ряда физических свойств под давлением. Далее представлены результаты теоретического исследования физических свойств твердых растворов Al–Si и Al–Ge на базе первопринципного расчета параметров электронной структуры неупорядоченных бинарных сплавов в широком интервале концентраций и давлений. Установлено наличие двух особенностей электронной структуры, которые могут привести к различным аномалиям в сплавах на основе Al. Первая из них — это существование ЭТП, которые возникают по мере роста концентрации Si или Ge и давления. Показано, что ЭТП в системе Al–Si может быть причиной экспериментально наблюдаемых аномалий транспортных свойств [4–6]. Вторая особенность связана с возникновением ситуации нестинга (коновской особенности) при увеличении содержания легирующего элемента, которая, по-видимому, является причиной смягчения фононного спектра и роста T_c в ряду $Al_{1-x}M_x$ ($M = Si, Ge$) твердых растворов.

1. Методика расчета

Для расчета электронной структуры неупорядоченных твердых растворов $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$ с ГЦК структурой применен метод Корринги–Кона–Ростокера с использованием приближений когерентного потенциала и атомной сферы [12] и базисных функций, состоящих из *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Обменно-корреляционные эффекты

были учтены в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [13]. Радиусы атомных сфер для обоих элементов выбраны одинаковыми и равными радиусу средней атомной сферы ячейки Вигнера–Зейтца сплава, а эффекты переноса заряда учтены в рамках модели экранированных примесей с множителем $\beta = 0.6$ [14] для потенциала Маделунга.

Для интегрирования по $1/48$ неприводимой части зоны Бриллюэна было взято 1500 специальных k -точек. Для вычисления энергетических интегралов взято 25 точек на полукруглом энергетическом контуре. Критерий сходимости для полной энергии был принят равным 0.001 mRy.

Для широкого интервала концентраций Si и Ge при различных давлениях проведены самосогласованные расчеты для определения основного состояния твердых растворов. Результаты расчетов затем были использованы для аппроксимации методом Морзе [15] кривых зависимости полной энергии от объема элементарной ячейки. ПФ построена на основе формализма, подробно описанного в работе [16], путем определения максимумов блоховской спектральной функции $A(k, E_F)$ с использованием большого числа k -точек в плоскости ГХWK зоны Бриллюэна для различных параметров решетки, соответствующих разным концентрациям и давлениям.

2. Поверхность Ферми и ЭТП

ПФ чистого алюминия при обычных условиях состоит из второй большой дырочной зоны и небольших тороидальных электронных карманов в третьей зоне около точки K (рис. 1). Легирование кремнием, имеющим один дополнительный валентный электрон по сравнению с алюминием, приводит к росту электронного кармана вблизи точки K . Карман растет по мере увеличения содержания кремния, приводя в результате к ЭТП типа образования перемычки, происходящего вблизи точки W примерно при 10 at.% Si без приложения давления (рис. 2, *a*). Как и ожидалось, легирование германием ввиду схожей электронной структуры Ge и Si также приводит к ЭТП типа образования перемычки, но при концентрации 11 at.% Ge (рис. 2, *b*). При приложении давления в чистом алюминии происходит уменьшение электронного кармана около точки K . Таким образом, можно заметить, что давление и легирование оказывают противоположное воздействие на поведение ПФ алюминия. Тем не менее одновременное приложение давления и легирование способствуют образованию перемычки, и уже при давлении около 10 GPa этот ЭТП наблюдается для 8 at.% Si (рис. 2, *c*) и 9 at.% Ge (рис. 2, *d*) соответственно. По-видимому, это связано с существенным уширением электронного кармана вблизи точки вдоль направления WK . Следует отметить, что форма второй дырочной зоны в пределах исследуемых концентраций твердых растворов и давлений меняется незначительно.

В соответствии с общей теорией ЭТП [17], их появление может быть обнаружено по особенностям различных

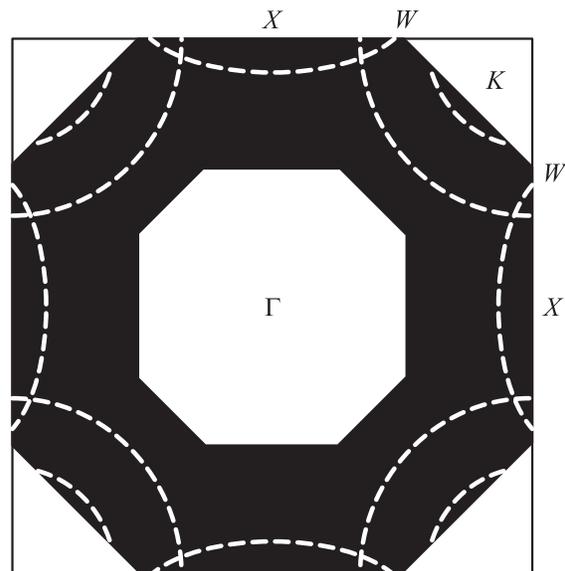


Рис. 1. Сечение ГХWK поверхности Ферми чистого Al при нулевом делении.

физических свойств. Речь идет, в частности, о транспортных свойствах, в первую очередь — о термоэдс. Поскольку указанные ЭТП происходят при увеличении содержания легирующего элемента, можно рассматривать их в контексте недавних экспериментов, в которых изучалась концентрационная зависимость транспортных свойств твердых растворов $Al_{1-x}Si_x$ [9–11]. Эти эксперименты выявили особенность на кривой термоэдс при концентрации Si в интервале 8–10%, что очень хорошо согласуется с рассчитанным диапазоном концентраций для ЭТП. Кроме того, проведенный в [18] анализ влияния указанного ЭТП в системе Al–Si на концентрационную зависимость транспортных коэффициентов показал, что причиной аномалий в поведении транспортных свойств твердых растворов Al–Si является ЭТП, что проявляется в особенностях времени релаксации, которые и вносят наибольший вклад в транспортные коэффициенты.

К сожалению, экспериментальная информация о поведении транспортных свойств твердых растворов системы Al–Ge отсутствует, тем не менее можно утверждать, что обнаруженный ЭТП в твердых растворах Al–Ge должен приводить к появлению похожих аномалий транспортных коэффициентов. С другой стороны, как следует из общей микроскопической теории ЭТП [17], электронные топологические переходы не оказывают существенного влияния на сверхпроводящие свойства, по крайней мере в трехмерных системах.

3. Нестинг

Хорошо известно, что такие особенности ПФ, как наложение (нестинг) электронно-дырочных карманов и наличие плоских участков, приводят к различным неста-

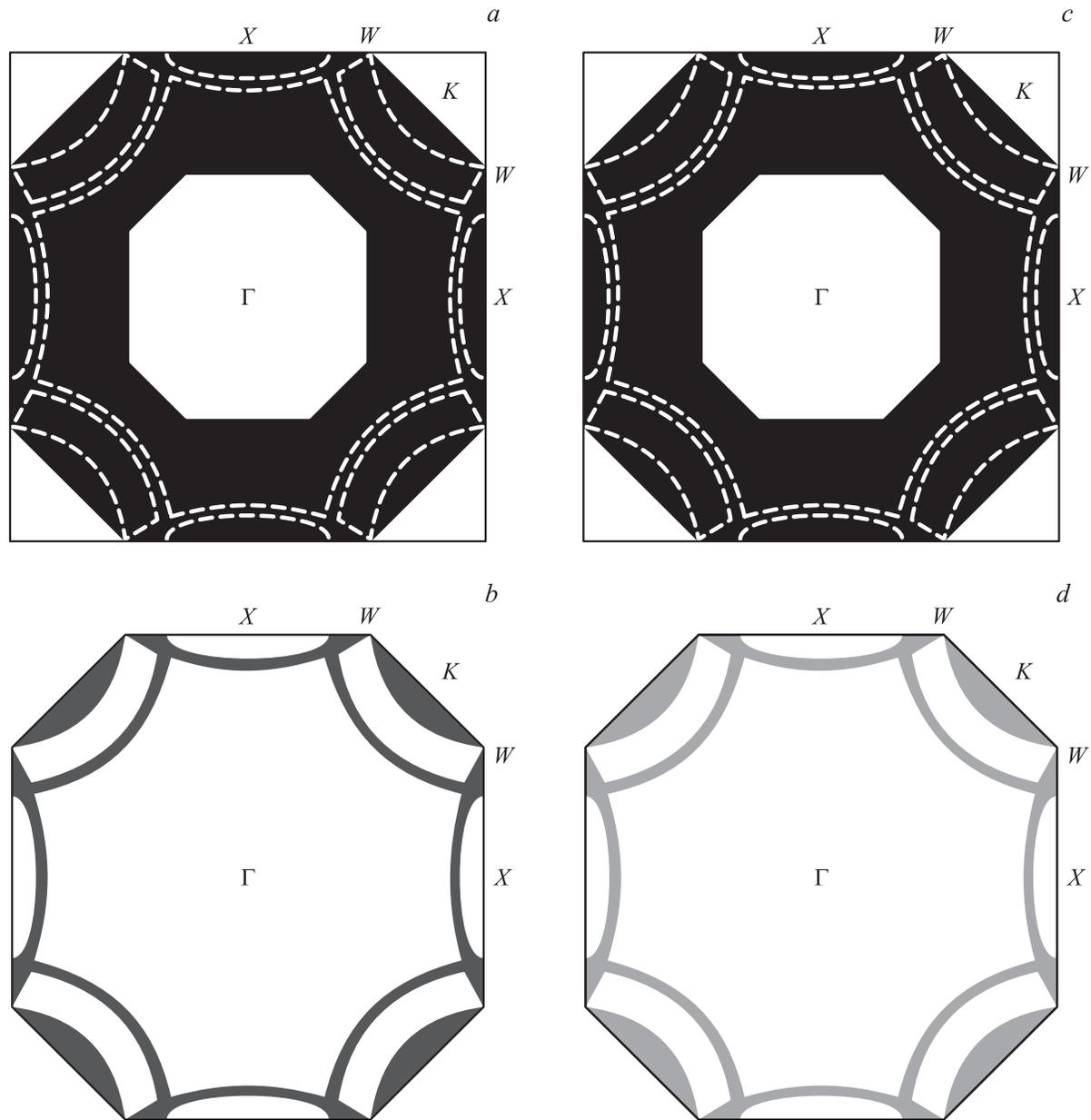


Рис. 2. Сечение ГХWK поверхности Ферми неупорядоченного твердого раствора. *a* — $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$ при нулевом давлении, *b* — $\text{Al}_{89}\text{Ge}_{11}$ при нулевом давлении, *c* — $\text{Al}_{92}\text{Si}_{08}$ при давлении 8 GPa, *d* — $\text{Al}_{91}\text{Ge}_{09}$ при давлении 10 GPa.

бильностям, таким, например, как нестабильность относительно возникновения волны зарядовой плотности или волны спиновой плотности. В [19] Кон показал, что для свободного электронного газа наличие плоских участков ПФ приводит к неаналитической зависимости от волнового вектора таких величин, как фоновый спектр и восприимчивость. Позднее эти результаты были обобщены для случая произвольной зонной структуры. Это может служить аргументом в пользу того, что температура сверхпроводящего перехода в различных соединениях может возрастать вследствие появления различных видов неустойчивости [20,21]. Рассчитанная спектральная функция $A(k, E_F)$ представляет собой локальную плотность состояний на уровне Ферми для

данной k -точки. Поэтому для определения нестинга можно воспользоваться приближенной формулой [22]

$$\chi \approx \int_{BZ} d^3k A(k, E_F) A(k + Q, E_F),$$

где χ — восприимчивость электронной подсистемы; E_F — энергия Ферми; k — волновой вектор, принадлежащий первой зоне Бриллюэна; а Q — вектор суперпозиции (нестинга) участков ПФ. При этом точный количественный анализ требует очень большого набора k -точек в зоне Бриллюэна даже для достаточно простой ПФ, как у алюминия; вместе с тем, мы не можем рассматривать только 1/48 неприводимую часть зоны

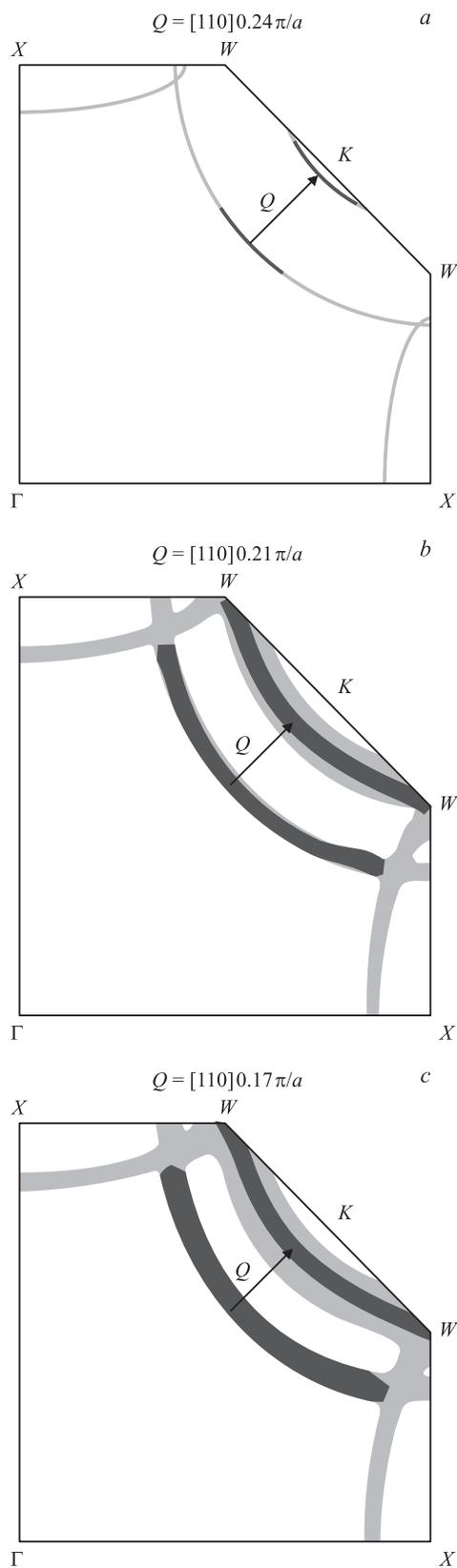


Рис. 3. Часть сечения $GXWK$ поверхности Ферми. *a* — для чистого Al, *b* — для сплава $Al_{80}Si_{20}$, *c* — для сплава $Al_{80}Ge_{20}$. Выделены участки наложения электронного кармана третьей зоны и второй дырочной зоны.

Бриллюэна ГЦК решетки, как это делалось для расчета электронной структуры, ввиду несимметричности зоны Бриллюэна относительно сдвига на вектор Q . Следует определить величины $A(k, E_F)$ и $A(k + Q, E_F)$ для всей зоны Бриллюэна, что в значительной степени увеличивает расчетные затраты. Поэтому для анализа возможности появления нестинга и обнаружения его зависимости от содержания Si мы вычисляли произведение спектральных функций $F(Q) = A(k, E_F)A(k + Q, E_F)$ для чистого Al и сплавов $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$ в интервале $x = [0-0.2]$ в точках k и $k + Q$. Величина $F(Q)$ определяется локальной суперпозицией участков ПФ, когда зона Бриллюэна смещена на вектор Q . Расчет ПФ показывает, что в данной системе происходит существенное наложение двух участков поверхности Ферми: второй дырочной зоны и третьей электронной зоны. На рис. 3, *a-c* показан вектор нестинга Q , соединяющий вторую дырочную зону с третьей электронной зоной для чистого Al и в сплавах $Al_{80}Si_{20}$, $Al_{80}Ge_{20}$ соответственно. Обращает на себя внимание то, что с увеличением содержания легирующего компонента нестинг ПФ проявляется все сильнее, что обусловлено двумя причинами: ростом третьей электронной зоны и размытием ПФ, вызванным легированием. Следует отметить, что нестинг может быть причиной смягчения мод в фоновом спектре и, следовательно, усиления сверхпроводимости в растворах замещения $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$. Из качественных соображений понятно, что именно нестинг может привести к аномальному увеличению электронной восприимчивости при векторах нестинга Q с соответствующим увеличением электрон-фононного взаимодействия.

Таким образом, в работе представлены результаты расчетов электронной структуры и поверхности Ферми неупорядоченных твердых растворов $Al_{1-x}Si_x$ и $Al_{1-x}Ge_x$. Обнаружены электронные топологические переходы типа образования шейки для указанных твердых растворов под давлением. Установлено наличие нестинга (наложение электронно-дырочных карманов поверхности Ферми), который становится более выраженным при легировании кремнием или германием. Аномалии транспортных свойств метастабильных твердых растворов алюминия в основном связаны с электронными топологическими переходами. Усиление электрон-фононного взаимодействия вблизи точки решеточной неустойчивости может быть основным фактором, отвечающим за наблюдаемое увеличение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Список литературы

- [1] M. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book Co. N.Y., (1958).
- [2] V.F. Degtyareva, G.V. Chipenko, I.T. Belash, O.I. Barkalov, E.G. Ponyatovskii. Phys. Stat. Solid. **A89**, K127 (1985).
- [3] N.V. Douglass, R.Jr. Meservey. Phys. Rev. A **19**, 135 (1964).
- [4] A.I. Kolesnikov, O.I. Barkalov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovsky, J.C. Lasjaunias, U. Buchenau, H.R. Schober, B. Frick. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 4737 (1993).

- [5] N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, S.V. Demichev, N.A. Samarin, S.V. Savchenko, J. Singleton, W. Hayes, V.V. Brazhkin, A.A. Gippius, A.I. Shulgin. *Phys. Rev. B* **51**, 1112 (1995).
- [6] A.A. Gippius, N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, S.V. Demichev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, V.V. Brazhkin, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 1 (2000).
- [7] J. Chevrier, J.B. Suck, J.C. Lasjaunias, M. Perroux, J.J. Capponi. *Phys. Rev. B* **49**, 961 (1994).
- [8] J. Chevrier, J.B. Suck, J.J. Capponi, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 54 (1988).
- [9] Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, Н.А. Самарин, В.В. Бражкин, И. Браунсераде, В.В. Мошchalkov. *ФТТ* **41**, 3 (1999).
- [10] Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, Н.А. Самарин, В.В. Мошchalkov, В.В. Бражкин. *ЖЭТФ* **113**, 339 (1998).
- [11] N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, N.A. Samarin, V.V. Brazhkin. *Ferroelectrics* **117**, 17 (1996).
- [12] I.A. Abrikosov, B. Johansson. *Phys. Rev. B* **57**, 14 164 (1998).
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [14] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, H.L. Skriver. *Phys. Rev. B* **51**, 5773 (1995).
- [15] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **37**, 790 (1988).
- [16] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Yu.Kh. Vekilov. *Phys. Rev. B* **57**, 14 673 (1998).
- [17] A.A. Varlamov, V.S. Egorov, A.V. Pantsulaya. *Adv. Phys.* **38**, 469 (1989).
- [18] D.V. Livanov, E.I. Isaev, S.I. Manokhin, A.S. Mikhaylushkin, Yu.Kh. Vekilov, S.I. Simak. *Comput. Mater. Sci.* **24**, 284 (2002).
- [19] W. Kohn. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393 (1959).
- [20] D.J. Scalapino, E. Loh, J.E. Hirsch. *Phys. Rev. B* **35**, 6694 (1987).
- [21] L.P. Gorkov, O.N. Dorokhov. *J. Low. Temp. Phys.* **22**, 1 (1976).
- [22] E. Bruno, B. Ginatempo, E.S. Giuliano. *Phys. Rev. B* **63**, 174 107 (2001).