

АНОМАЛИИ В ФОНОННЫХ СПЕКТРАХ И АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ БЛИЗОСТЬЮ УРОВНЯ ФЕРМИ К ОСОБЫМ ТОЧКАМ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

В. Г. Вакс, А. В. Трефилов

Исследуются особенности фононных спектров ω_k и ангармонических эффектов в металлах и сплавах, возникающие при малых расстояниях η от уровня Ферми до особых точек электронной плотности состояний. Для случая малого псевдопотенциала электрон-ионного взаимодействия получены явные выражения для неаналитичных по η вкладов в ω_k и ангармонические характеристики. Найдено, что вблизи точек электронных топологических переходов при не слишком низких температурах величины температурных производных упругих модулей и частот оптических фононов растут при малых η как $\eta^{-1/2}$.

Аномалии свойств металлов, связанные с близостью уровня Ферми ϵ_F к особым точкам ϵ_c в электронной плотности состояний $N(\epsilon)$ (называемые ниже для краткости зонными эффектами — ЗЭ), привлекают большое внимание. Точки ϵ_c могут быть точками особенностей Ван-Хова в $N(\epsilon)$, связанными с электронными топологическими переходами [1] (ЭТП), а могут и не быть формально точками неаналитичности $N(\epsilon)$, но соответствовать областям его резкого изменения, например узким пикам или провалам $N(\epsilon)$, характерным для многих сплавов (см., например, [2]). Теоретические и экспериментальные работы последних лет показали, что в ряде существенных характеристик, таких как термоэдс [3-5], модули сдвига [6-9], тепловое расширение [8, 10], низкотемпературная теплоемкость [11], микротвердость [12], структурная устойчивость [2, 9, 13] и в других, ЗЭ могут быть сильными и яркими, причем не только в чистых металлах, но и в сплавах. Поэтому ЗЭ можно, видимо, использовать и для направленного изменения свойств, например, с помощью изменения концентраций в сплаве.

В этой работе мы исследуем проявления ЗЭ в фононных спектрах ω_k , в термодинамике фононов и ангармонических эффектах. Ранее некоторые особенности ω_k вблизи ЭТП обсуждались Дажаном [14]; ниже соображения [14] детализируются и уточняются.

Как и в [14], мы рассматриваем случай ЭТП (хотя качественные результаты применимы и к общему случаю ЗЭ), когда особая часть $N(\epsilon_F)$ имеет вид $N_s = \text{const } \eta_{\pm}^{1/2}$, где $\eta_{\pm} = \pm \eta \theta(\pm \eta)$, $\eta = \epsilon_F - \epsilon_c$ и $\theta(x) = 0$ при $x < 0$ и 1 при $x > 0$ [1, 7, 14]. Исследуя общее выражение [15] для динамической матрицы $\hat{D}(\mathbf{k})$ через псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия $w(q)$ и поляризационный оператор $\Pi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$, можно получить, что результат [14] для особой части частот $\omega_k \sim \eta_{\pm}^{1/2}$ справедлив только при немалых $k > k_s \sim \eta_{\pm}^{1/2}$ (что отмечено и в [14]), в то время как при $k < k_s$ оказывается $\omega_k \sim \eta_{\pm}^2$. Так, если рассмотреть модель [7] с малым приведенным псевдопотенциалом ν , то $k_s \sim (\nu \eta_{\pm})^{1/2}$, а особая часть $\hat{D}(\mathbf{k})$ при $k > k_s$ не зависит от \mathbf{k} и дается выражением

$$D_s^{\alpha\beta, nn'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M_n} \delta_{nn'} \sum_{\mathbf{g}} g_{\alpha\beta} \tilde{W}_n^*(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g}\rho_n) \tilde{V}(\mathbf{g}) \frac{2b}{\epsilon_c^0} F\left(\frac{\alpha}{v}, v\right). \quad (1)$$

Здесь n — номер иона с массой M_n и базисным вектором в элементарной ячейке ρ_n ; \mathbf{g} — векторы обратной решетки, связанные с рассматриваемым ЭТП (т. е. с $g \approx 2p_F$, где p_F — импульс Ферми); \tilde{W}_n , \tilde{V} — псевдопотенциалы иона и ячейки, перенормированные электрон-электронным взаимодействием (см. формулы (2), (12) в [7]); $b=3z/16$, где z — среднее число валентных электронов на атом; $v = |\tilde{V}(\mathbf{g})/\epsilon_c^0|$ — приведенный псевдопотенциал; $\alpha = (\epsilon_F - \epsilon_c^0)/\epsilon_c^0$, где $\epsilon_c^0 = p_c^2/2m_* = g^2/8m_*$, m_* — эффективная масса в Ферми-жидкости при $p = p_F \approx p_c$. Функция $F(\alpha/v, v)$ имеет вид

$$F\left(\frac{\alpha}{v}, v\right) = \alpha v (\alpha^2 - v^2) \left[(1 - v^2/\alpha^2)^{1/2} - \ln \frac{|\alpha| + (\alpha^2 - v^2)^{1/2}}{v} \right] - \alpha \ln v. \quad (2)$$

Вблизи точек ЭТП $\alpha = \pm v$ выражение (2) имеет особенность вида $v\theta (\alpha^2 - v^2)(\alpha^2/v^2 - 1)^{3/2} \sim (\eta_{\pm}^3/v)^{1/2}$, что в $\omega_{\mathbf{k}}$, согласно (1), дает $\omega_{\mathbf{k}} \sim (v\eta_{\pm})^{3/2}$,

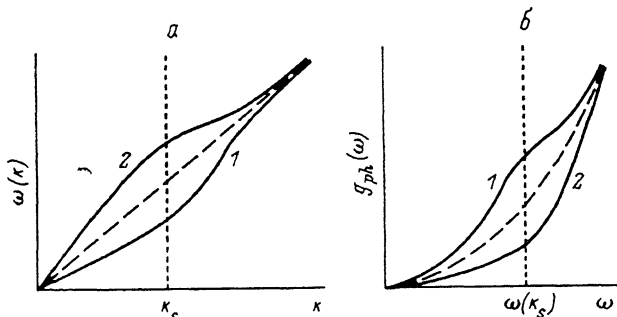


Рис. 1. Схематическое изображение низкочастотной дисперсии акустических фононов $\omega(k)$ (а) и их спектральной плотности $g_{ph}(\omega)$ (б) при малых η .

1 — особая часть электронной плотности состояний $N_s(\eta)$ растет, 2 — $N_s(\eta)$ падает при $\eta \rightarrow 0$. Штриховая кривая соответствует поведению $\omega(k)$ или $g_{ph}(\omega)$ в отсутствие аномалий.

иллюстрируя указанный выше общий результат. Для $k < k_*$ особенность в $\omega_{\mathbf{k}}$, как отмечалось, усиливается до корневой и в соответствии с [7] в модулях сдвига c_{ij} особые вклады имеют порядок $(v\eta_{\pm})^{1/2}$, а в модуле сжатия и частотах ω_{μ} оптических фононов с $\mathbf{k}=0$ они пропорциональны $(v^5\eta_{\pm})^{1/2}$.

Для более детального изучения особенностей по η в $\omega_{\mathbf{k}}$ при $k \leq k_*$, в частности, в коновских аномалиях мы рассчитали $\Pi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ и $\hat{D}(\mathbf{k})$ в модели [16], которая точно описывает все особенности, связанные с ЭТП [7]. Мы нашли, что коновские особенности $\Delta_{\omega}^K = A\gamma \ln \gamma$ (γ — расстояние до точки особенности) вблизи ЭТП усиливаются, т. е. коэффициент $A(\mathbf{k}, \eta)$ растет. Так, в области $k \sim k_*$, $|\alpha + v| \ll v$ величина A растет как $|v(\alpha + v) + 6q^4|^{-1/2}$, где $q = \mathbf{k}\mathbf{g}/g^2$, а при $|v(\alpha + v) + 6q^4| < \gamma^{1/2}$ коновская особенность усиливается до степенной, $\Delta_{\omega}^K \sim \gamma^{3/4}$.

Мы рассмотрели также обсуждавшийся в [14] вопрос о наличии в средних по фононному спектру типа $\langle \omega_{\mathbf{k}}^2 \rangle$ особых вкладов вида $|\eta|^{1/2} [1 - \theta(\pm\eta)]$, отличных от нуля с той стороны ЭТП, где $N(\epsilon_F)$ регулярно. Мы нашли, что вопреки соображениям Дажана [14] в точно решаемой модели [16] такие вклады отсутствуют, так что возможность их существования требует дальнейшего рассмотрения.

Описанная выше низкочастотная дисперсия фононов при $k \sim k_*$, качественно изображенная на рис. 1, приводит к особенностям в температурных зависимостях термодинамических величин при $T \sim T_S = T_D (v\eta_{\pm})^{1/2}$, много меньших температуры Дебая T_D . Так, для фононной теплоемкости $C_{ph}(T)$ (на атом) справедливы предельные зависимости

$$C_{ph} = A_{1r}T^3 + A_0(v\eta_{\pm})^{1/2}T^3, \quad T \ll T_S, \quad (3a)$$

$$C_{ph} = A_{1r}T^3 + A_1(v\eta_{\pm})^{3/2}T, \quad T_S < T \ll T_D, \quad (3б)$$

$$C_{ph} = 3 - [A_{2r} - A_2(v\eta_{\pm})^{3/2}]T^{-2}, \quad T_D < T. \quad (3в)$$

Здесь коэффициенты A_{1r} , A_{2r} соответствуют регулярному вблизи ЭТП вкладу, а константы $A_i > 0$ (< 0), если особая часть $N(\epsilon)$ растет (падает) с приближением ϵ к ϵ_c . Аномалии (3) сходны по виду с наблюдаемыми в случае квазилокальных примесей уровней, но для них должна быть характерна резкая чувствительность к величине и знаку разности $\eta = \epsilon_F - \epsilon_c$, например к концентрации в сплаве.

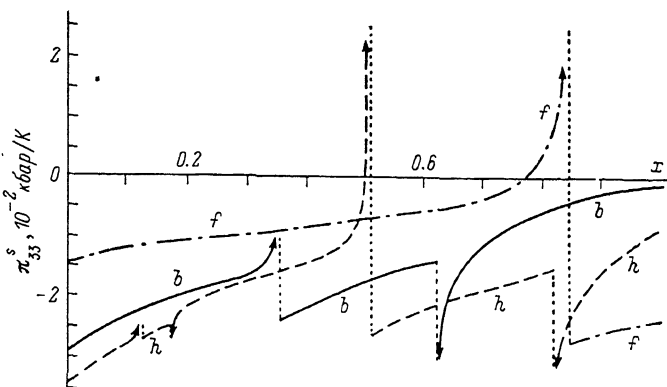


Рис. 2. Высокотемпературные значения неаналитических вкладов $\pi_{33}^s = dc^1/dT$, где $c^1 = (c_{11} - c_{12})/2$, для модели сплавов $Li_{1-x}Mg_x$, описанной в [7].

Индексы b, f, h соответствуют ОЦК, ГЦК и ГПУ структурам.

Для расчетов фононных вкладов в коэффициенты теплового расширения β_i и в упругие модули c_{ij} , которые пропорциональны соответственно первой и второй производным от свободной энергии фононов по деформациям u_i , удобно использовать выражения для этих вкладов через производные от $\hat{D}(\mathbf{k})$, приведенные в [17]. Используя описанные выше результаты, для особых частей $\beta_i(T)$ и величины $\pi_{ij} = dc_{ij}/dT$ находим

$$\beta_i^s = A_0^i \eta_{\pm}^{-1/2} T^3, \quad \pi_{ij}^s = B_0^{ij} \eta_{\pm}^{-3/2} T^3, \quad T \ll T_S, \quad (4a)$$

$$\beta_i^s = A_1^i \eta_{\pm}^{1/2} T, \quad \pi_{ij}^s = B_1^{ij} \eta_{\pm}^{-1/2} T, \quad T_S \ll T \ll T_D, \quad (4б)$$

$$\beta_i^s = A_2^i \eta_{\pm}^{1/2}, \quad \pi_{ij}^s = B_2^{ij} \eta_{\pm}^{-1/2}, \quad T_D \ll T. \quad (4в)$$

При этом если индексы « i », « j » в (4) соответствуют сдвиговой или объемной деформации, то коэффициенты B_0^{ij} , B_1^{ij} , B_2^{ij} пропорциональны соответственно $v^{1/2}$, $v^{3/2}$, $v^{1/2}$ или $v^{3/2}$, $v^{1/2}$, $v^{1/2}$. Аномалии в производных частот оптических фононов с $k=0$ $d\omega_{\mu}/dT$ носят тот же характер, что и для π_{ij}^s в (4), с коэффициентами B_0^{μ} , B_1^{μ} , $B_2^{\mu} \sim v^{1/2}$, $v^{1/2}$, $v^{1/2}$. При малых v и немалых $T > T_S$ особые вклады β_i^s , π_{ij}^s можно выписать в явном виде. Так, для кубического одноатомного кристалла из (1), (2) и формул (A4), (12) в [17] имеем

$$\pi_{ij}^s = \frac{d}{dT} \langle x^2 \rangle \frac{1}{\Omega} b \epsilon_0^2 n_c g^2 v^2 \frac{\partial^2}{\partial u_i \partial u_j} F\left(\frac{\alpha}{v}, v\right). \quad (5)$$

Здесь $\overline{x^2}$ — средний квадрат тепловых колебаний атома вдоль каждой оси, Ω — атомный объем, n_c — кратность вырождения вектора \mathbf{g} в обратной решетке. Из (4), (5) видно, что особенности по η в высокотемпературных $\pi_{ij} = dc_{ij}/dT$ оказываются такими же, как в низкотемпературном коэф-

фициенте термоэдс α [3], $\pi_{ij}^e \sim \gamma_{\pm}^{-1/2}$. Поскольку в опытах [4, 5] α вблизи ЭТП в сплавах росло почти на порядок, то того же можно ждать и для π_{ij} . Это согласуется, в частности, с данными [8] об аномалиях $\pi_{44}(x)$ в сплавах $Nb_{1-x}Mo_x$ вблизи $x=0.4$.

На рис. 2 представлены результаты расчетов значений $\pi_{33}(x) = dc'/dT$ при $T > T_D$ для модели сплавов $Li_{1-x}Mg_x$, описанной в [7] (пренебрегающей, в частности, размывом ЭТП в сплаве). Видно, что изменение x вблизи ЭТП позволяет резко менять π_{ij} , получая, например, «эливарные» значения $\pi_{ij} \approx 0$.

Экспериментальные данные о $\pi_{ij}(x)$ в сплавах $Li-Mg$ нам неизвестны. Для качественного сопоставления с опытом на рис. 3 мы приводим данные [12] о другой ангармонической характеристике, микротвердости $H_p(x)$, родственной модулям сдвига c_{ij} . Сравнение этих данных с модельными расчетами $c_{ij}(x)$ из [6, 7] показывает, что с точностью до масштабных множителей вычислен-

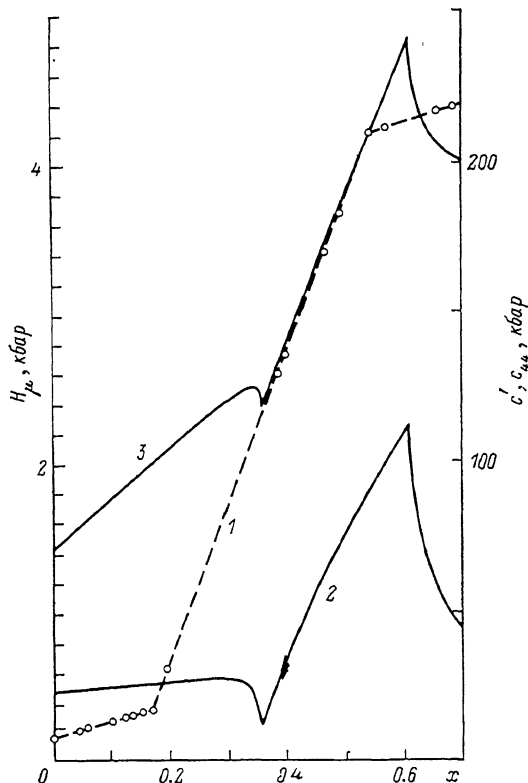


Рис. 3. Экспериментальные значения микротвердости $H_p(x)$ в сплавах $Li_{1-x}Mg_x$ из [12] (1) и значения $c'(x)$ (2) и $c_{44}(x)$ (3) для модели сплавов $Li_{1-x}Mg_x$, вычисленные в [6, 7].

ные и наблюдаемые зависимости близки. Это можно считать качественным подтверждением развиваемых представлений о влиянии ЗЭ на свойства сплавов.

Более подробно результаты настоящей работы будут описаны в другой статье.

Авторы благодарны И. В. Свечкареву за ценную информацию об экспериментах [12].

Список литературы

- [1] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. С. 1569—1576.
- [2] Анисимов В. И., Кацнельсон М. И., Лихтенштейн А. И., Трефилов А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 7. С. 285—288.
- [3] Вакс В. Г., Трефилов А. В., Фомичев С. В. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 4. С. 1613—1621.
- [4] Егоров В. С., Федоров А. И. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 5. С. 1647—1657.
- [5] Башкатов Н. В., Сорокин Н. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 326—327.
- [6] Вакс В. Г., Трефилов А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 38. № 8. С. 373—376.
- [7] Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. F. 1988. V. 18. N 2. P. 213—235.
- [8] De Camargo P. C., Brotzen F. R., Steinemann S. // J. Phys. F. 1987. V. 17. N 5. P. 1065—1079.
- [9] Vaks V. G., Kamyshenko V. V., Samolyuk G. D. // Phys. Lett. A. 1988. V. 132. N 3. P. 131—136.
- [10] Antropov V. P., Vaks V. G., Katsnelson M. I., Koreshkov V. G., Likhtenstein A. I., Trefilov A. V. // Phys. Lett. A. 1988. V. 130. P. 155—160.
- [11] Варюхин С. В., Егоров В. С., Хлопкин М. Н., Вакс В. Г., Антропов В. П., Кацнельсон М. И., Трефилов А. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 6. С. 254—262.

- [12] Гурскас А. А., Кузьмичева Л. В., Литинская Л. С., Свечкарев И. В. // Препринт ФТИНТ. Харьков. 1975. 15 с.
- [13] Vaks V. G., Katsnelson M. I., Koreshkov V. G., Likhtenstein A. I., Parfenov O. E., Skok V. F., Sukhoparov V. A., Trefilov A. V., Chernyshov A. A. // J. Phys: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 32. P. 5313—5335.
- [14] Dagens L. // J. Phys. F. 1978. V. 8. N 10. P. 2093—2113.
- [15] Pick R., Cohen M. H., Martin R. M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 4. P. 910—921.
- [16] Williams A. R., Weaire D. // J. Phys. C. 1970. V. 3. N 2. P. 386—397.
- [17] Vaks V. G., Zarochentsev E. V., Kravchuk S. P., Safronov V. P. // J. Phys. F. 1978. V. 8. N 5. P. 725—742.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
27 февраля 1990 г.