

цией экситонов верхней подзоны.² Увеличение контраста осциллирующей структуры наблюдается и в случае расщепления состояния ортоэкситонов магнитным полем. Схематическое изображение процесса релаксации, объясняющего образование осциллирующей структуры в спектре возбуждения люминесценции компонент $n=1$, приведено на рис. 3, а. Следует отметить, что наблюдение осциллирующей структуры в спектре возбуждения экситонов верхней подзоны возможно только в случае, если скорость внутризонной релаксации γ_{ak} больше скорости межподзонной релаксации γ_{12} .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Крейнгольд Ф. И., Куликин Б. С. // *Опт. и спектр.* 1972. Т. 33. № 4. С. 706—711.
- [2] Elliott R. J. // *Phys. Rev.* 1961. V. 124. N 2. P. 340—345.
- [3] Крейнгольд Ф. И., Макаров В. Л. // *ФТТ.* 1973. Т. 15. № 4. С. 1307—1309.
- [4] Hulin D., Mysyrowicz A., Antonetti A. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. N 15. P. 1123—1126.
- [5] Weiner J. S., Yu P. V. // *Solid State Comm.* 1984. V. 50. N 6. P. 493—496.
- [6] Крейнгольд Ф. И., Лидер К. Ф. // *Письма в ЖЭТФ.* 1985. Т. 41. № 12. С. 514—516.
- [7] Крейнгольд Ф. И., Лидер К. Ф. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 3. С. 749—752.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
6 марта 1991 г.

УДК 538.915/539.4.011.1/669.715'884

© *Физика твердого тела*, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И АНОМАЛИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Al_3Li

Ю. Х. Векилов, П. А. Коржавый, А. В. Рубан

Аномальное поведение модулей сдвига твердого раствора лития в алюминии и интерметаллического соединения Al_3Li проявляется в резком их увеличении, что кажется достаточно необычным, поскольку и алюминий, и литий — нормальные *sp*-металлы, а модули сдвига лития почти на порядок меньше модулей алюминия [1, 2].

Примечательным является также экспериментально наблюдаемое уменьшение объемного модуля и параметра решетки твердого раствора на основе алюминия при увеличении содержания лития. Если первый из этих эффектов вполне ожидаем, то последний нуждается в дополнительном изучении, поскольку атомный радиус Li (1.55 Å) заметно больше атомного радиуса Al (1.43 Å).

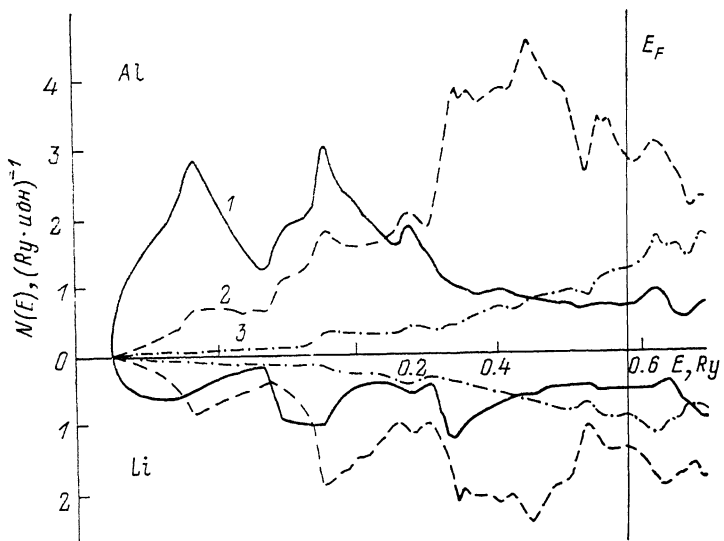
Аномалии упругих свойств соединений лития с алюминием, очевидно, обусловлены особенностями межатомного взаимодействия. Эти аномалии в неупорядоченном твердом растворе лития в алюминии авторы работы [2] объяснили особенностями поведения плотности состояний вблизи уровня Ферми. В работе [3] указано на важность учета *d*-состояний на атомах Li для точного воспроизведения физических свойств Al_3Li . Вопрос о роли *d*-состояний в формировании электронной структуры и межатомной связи в таких объектах, как литий и алюминий, нетривиален.

В настоящей работе были проведены самосогласованные расчеты электронной структуры алюминия, лития и соединения Al_3Li методом линей-

² Влияние экситонов верхней подзоны в последнем случае можно уменьшить при возбуждении люминесценции поляризованным светом.

ных МТ-орбиталей (ЛМТО), применимость которого в данном случае продемонстрирована в работе [3] (где показано, что в Al_3Li эффекты, связанные с введением МТ-приближения для кристаллического потенциала, не оказывают существенного влияния на основные термодинамические свойства Al_3Li). Расчеты проводились в нерелятивистском приближении с учетом комбинированных МТ-поправок [4]. Обменно-корреляционные эффекты в электронном газе включались с помощью аппроксимации, предложенной Педью и Цунгером [5]. Как для атомов Al, так и для атомов Li учитывались s -, p - и d -состояния валентных электронов.

Свойства основного состояния изучаемых фаз: объемный модуль B , постоянная Грюнайзена γ_0 и равновесный параметр решетки a_0 рассчитывались по зависимости давления от объема.



Локальные парциальные плотности электронных состояний в Al_3Li : s (1), p (2), d (3).

Во всех случаях воспроизведены равновесные значения параметров кристаллических решеток; величина параметра несоответствия решеток чистого алюминия и Al_3Li составила -0.17% . Расчет показал снижение объемного модуля Al_3Li (60.8 ГПа) по сравнению с чистым алюминием (74.5 ГПа), что находится в согласии с результатами работ [1, 3]. Рассчитанная величина γ_0 для Al_3Li (1.90) близка к соответствующей величине для чистого алюминия (1.92), что подтверждается экспериментально наблюдаемой слабой зависимостью параметра несоответствия решеток Al_3Li и алюминиевой матрицы от температуры. Полученное значение стандартной энтальпии образования Al_3Li (-0.006 Ry/атом) согласуется с экспериментальным значением для этой величины (-0.008 Ry/атом), определенным по результатам работы [6].

Плотности электронных состояний чистых Li и Al близки к картине «идеального» металла по крайней мере до уровня Ферми. Однако у лития сразу за уровнем Ферми образуется резкий провал в плотности состояний. Поэтому если на Li переносится дополнительный заряд, то можно ожидать резкого изменения характера взаимодействия такого атома с его окружением. Это и происходит в случае попадания его в алюминиевую матрицу (см. таблицу).

Более детальную картину связей в Al_3Li можно получить из анализа локальных и парциальных плотностей состояний, представленных на рисунке. Необходимо отметить возникновение сильных гибридных эффектов между s - и p -состояниями атомов Al в Al_3Li (в окрестности 0.15 Ry), а также $p-p$ - и $d-d$ -состояний Li и Al. Возникновение сильно гибрированных состояний для p - и d -электронов также видно из таблицы:

	$r_{\text{вс}}$, ат. ед.	Атомная сфера Li			Атомная сфера Al		
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
Al_3Al	2.9900	—	—	—	1.128	1.454	0.418
Al_3Li	2.9825	0.414	0.824	0.255	1.134	1.434	0.268
Li_3Li	3.2475	0.497	0.471	0.032	—	—	—

количество *p*-электронов у Li в соединении увеличилось практически в два раза по сравнению с чистым литием, а *d*-электронов — на порядок. Резкое увеличение количества *p*- и *d*-электронов на атоме Li связано с тем, что он не имеет основных *p*- и *d*-состояний (основ лития — $1s^2$), и, следовательно, при переносе заряда на атом Li электроны могут легко образовывать *p*- и *d*-состояния, не вытесняемые основными.

Образующиеся благодаря *s*—*p* гибридизации ковалентно-подобные связи в Al_3Li будут приводить к возрастанию модулей сдвига, зависящих от сильных изменений углов валентных связей. За уменьшение объемного модуля и параметра решетки Al_3Li ответственны именно *d*-электроны, поскольку соответствующий расчет без учета *d*-состояний приводит к завышенным значениям и модуля, и параметра решетки. Для параметра решетки это можно понять, учитывая, что наводимые в атомной сфере Li *d*-состояния должны быть более локализованы, чем *s*- и *p*-состояния, и, таким образом, происходит как бы эффективное уменьшение атомного радиуса Li. В то же время это должно снижать электронную плотность на сфере Вигнера—Зейтца Li, что будет приводить к уменьшению локального вклада Li в объемный модуль ($B \sim r_s^{-5}$).

Список литературы

- [1] Muller W., Bubeck E., Gerold V. // Aluminium—Lithium Alloys III / Ed. C. Baker et al. London, Institute of Metals, 1986. P. 435—441.
- [2] Vaks V. G., Zein N. E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 26. P. 5919—5927.
- [3] Guo X.-Q., Podlousky R., Xu J.-H., Freeman A. J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1990. V. 41. N 18. P. 12432—12440.
- [4] Andersen O. K. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1975. V. 12. N 8. P. 3060—3083.
- [5] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [6] Sigli C., Sanchez J. M. // Aata Metall. 1986. V. 34. N 6. P. 1021—1028.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило в Редакцию
13 марта 1991 г.