

## К объяснению случаев нарушения правила Фриделя в электронограммах некоторых металлических сплавов. Металлический сегнетоэлектрик?

© Э.В. Бурсиан, А.И. Зайцев

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bursian@AB3841.spb.edu

(Поступила в Редакцию 12 июля 2001 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2001 г.)

На основании анализа особенностей дифракции электронов в некоторых металлических сплавах делается предположение о возможности существования разновидности конденсированного состояния, обладающего металлической проводимостью и тем не менее построенного из электрически полярных элементарных ячеек. Приводятся примеры сплавов, в которых может реализоваться такое состояние.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16735).

При наблюдении дифракции электронов энергией порядка 100 keV на просвет от тонких слоев некоторых двойных сплавов типа AuCu и ряда других наблюдается асимметрия в интенсивностях рефлексов, иногда очень сильная [1–3]. При этом рефлексы с индексами  $m\bar{n}k$  и  $\bar{m}n\bar{k}$  имеют настолько разную яркость, что по одну сторону от центрального рефлекса (000) они не видны совсем. Эффект мог бы быть связан с наклоном кристалла по отношению к лучу, но при  $\lambda \sim 0.04 \text{ \AA}$  и постоянной решетке  $\sim 4 \text{ \AA}$  сфера Эвальда становится практически плоской и такое тривиальное объяснение становится затруднительным. К тому же при изменениях положения объекта асимметрия электронограммы не устраняется. В теории дифракции это именуется нарушением правила Фриделя [4]. Нарушение, как известно, наблюдается в ферромагнитных материалах [5,6], где оно является следствием отклоняющего действия собственного магнитного поля намагниченных участков образца. При настройке микроскопа на режим получения изображения в сопряженной объекту плоскости и использовании светлопольной геометрии это, согласно теории Аббе, никак не отражается на изображении. Однако при виньетировании (несимметричном ограничении боковых пучков, использовании геометрии темного поля) эффект позволяет наблюдать ферромагнитные домены, так как изображение создается только отклоненными в одну сторону электронами.

Асимметрия электронограмм в немагнитных кристаллах связывалась некоторыми авторами с поглощением [7,8].

Резкое нарушение правила Фриделя замечено и в сегнетоэлектриках со спонтанной электрической поляризацией [9]. Асимметрия плотности заряда в элементарной ячейке, обладающей дипольным моментом, ведет к эффекту типа эшелле в оптике, когда каждая ячейка решетки при  $\lambda < a$  ( $a$  — постоянная решетки) одновременно является маленькой призмочкой, отклоняя

лучи преимущественно в какой-либо один или несколько порядков по одну сторону от центрального максимума (фазовая профильная дифракционная решетка).

В настоящем сообщении авторы попробуют показать, что асимметрия электронограмм, наблюдаемая в некоторых интерметаллических немагнитных соединениях, также связана с асимметрией электрического потенциала в пределах каждой элементарной ячейки.

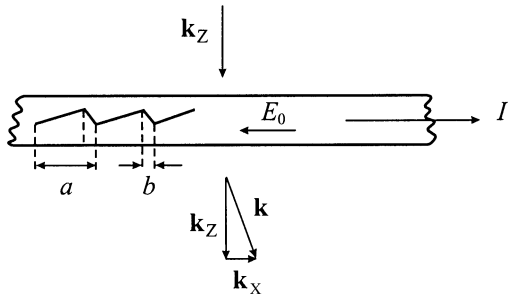
### 1. Особенности дифракции электронов при асимметричном потенциале ячейки

При движении в твердом теле быстрых электронов с длиной волны де Бройля  $\lambda \ll a$ , обладающих значительной кинетической энергией по сравнению с потенциальным взаимодействием с кристаллической решеткой, естественно описывать их волновую функцию в эйкональном приближении [10], дающем наглядную картину изменения фазы волны внутри среды. Используем рассуждения работы [9]. Электроны, нормально падающие на слой твердого тела толщиной  $d$ , изменяют после прохождения слоя свою волновую функцию  $\psi$  на множитель  $\varphi(x)$  (рис. 1, для краткости учитываем только одну координату вдоль пленки)

$$\varphi(x) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar v_z} \int_0^d dz \cdot U(x, z) \right] \equiv e^{-iW(x)}, \quad (1)$$

где  $v_z$  — скорость движения электрона поперек пленки,  $v_z = \hbar k_z / m$ . В силу периодичности потенциальной энергии  $U(x)$  также периодичны  $W(x)$ , и  $\varphi(x)$  ( $W(x+a) = W(x)$ ,  $\varphi(x+a) = \varphi(x)$ ).

В отсутствие  $U(x)$ , очевидно,  $\varphi(x) = 1$ , так что разность  $\varphi(x) - 1$  описывает взаимодействие электрона с твердым телом. Ввиду его периодичности электроны



**Рис. 1.** Результат прохождения волны через асимметричный потенциал.

будут рассеиваться, приобретая волновые векторы из набора  $k_{xn} = 2\pi n/a, n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , причем амплитуда рассеяния

$$f_n = \int_{-a/2}^{a/2} \exp(-ik_{xn}x) [\varphi(x) - 1] dx. \quad (2)$$

Интенсивность рефлекса с номером  $n$  определяется как  $I_n \sim |f_n|^2$ . Здесь и далее опускаем загромождающие множители.

Допустим, что суммарное взаимодействие электрона с пленкой мало ( $W \ll 1$ ), что характерно для одно- и малократного рассеяния. Тогда  $\varphi(x) - 1 \approx iW(x)$ , так что из (2) ясно, что  $f_n = -f_{-n}^*$  и интенсивности противоположных рефлексов одинаковы независимо от вида  $W$ :  $I_n = I_{-n}$ .

Нарушение правила Фриделя возможно только в динамическом приближении, т.е. только при многократном рассеянии в не очень тонких пленках. При многократном рассеянии ( $W(x) > 1$ ) член с 1 в (2) при  $n \neq 0$  фактически не вносит вклада.

Для симметричного относительно какой-либо точки потенциала ( $U(-x) = U(x)$  и  $W(-x) = W(x)$ , где центр симметрии принят за ноль оси  $x$ )  $f_n = -f_{-n}^*$  и интенсивности противоположных рефлексов одинаковы независимо от вида  $W$  ( $I_n = I_{-n}$ ). Таким образом, и при многократном рассеянии для симметричных потенциалов правило Фриделя сохраняется.

Такое равенство, однако, несправедливо в общем случае, если одновременно соблюдаются следующие условия:

- 1) значение  $W$ , имеющее смысл изменения фазы, порядка единицы или более;
- 2) потенциал внутри ячейки асимметричен, т.е.

$$U(x) \neq U(-x); \quad \varphi(x) \neq \varphi(-x)$$

при любом выборе начала отсчета по  $x$ .

Для оценки влияния асимметрии используем для потенциала приближение типа гребенки (рис. 1), спрямляя для простоты одну сторону зубца гребенки. Тогда

$$f_n \approx \frac{\sin(W_0/2)}{W_0 - 2\pi n}. \quad (3)$$

Здесь учтено, что набег фазы

$$W = -W_0 \frac{x}{a}, \quad W_0 = \frac{eU_0d}{\hbar v}. \quad (4)$$

Значение  $W_0$  удобно выразить через взаимосвязанные  $\lambda$  и ускоряющее напряжение  $V$

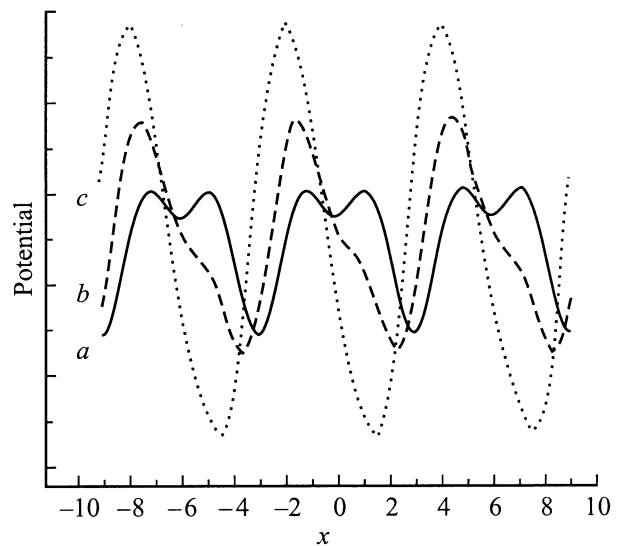
$$W_0 = \pi \frac{U_0}{V} \cdot \frac{d}{\lambda} \equiv \frac{\pi E_0 a}{V} \cdot \frac{d}{\lambda}. \quad (5)$$

Из (3) видно, что при  $W_0 \ll \pi$  интенсивности симметричны, но по мере роста  $W_0$  появляется анизотропия. При  $W_0 = 2\pi$  угасают все рефлексы, кроме  $n = 1$ . Аналогично при  $W_0 = 2\pi N$  сохранится рефлекс с номером  $n = N$ . Переполяризация, т.е.  $W_0 \rightarrow -W_0$ , приведет и к замене  $I_n \rightarrow I_{-n}$ .

Таким образом, существенным моментом для объяснения нарушения правила Фриделя является возможность реализации асимметричного потенциала взаимодействия электронов с решеткой.

## 2. Энергетические соотношения

Такая асимметрия может быть получена за счет смещения одного из ионов в элементарной ячейке. Рассмотрим для простоты одномерную задачу. Допустим, что по какой-либо причине в сплаве типа AuCu ион  $\text{Cu}^+$  занимает не центральное положение между ионами  $\text{Au}^+$ , а смещен на  $\Delta x$  (к примеру,  $\Delta x = 10^{-2}a$ ) в сторону. Энергетически это невыгодно. Обозначим проигрыш в энергии по сравнению с энергией в случае исходного симметричного расположения ионов через  $\Delta \epsilon_+$ . Однако, если заряды этих ионов не равны из-за большой разницы электроотрицательностей, распределение потенциала (псевдопотенциала, который обычно используется в теории металлов) для такой двухатомной решетки



**Рис. 2.** Использованный потенциал  $U(x)$  при симметричном (a) и несимметричном (b, c) расположениях ионов.

при смещении ионов будет, естественно асимметричным (кривая *b* на рис. 2). В этом случае увеличение ионной энергии может быть скомпенсировано понижением энергии электронной зоны ( $\Delta\varepsilon_-$ ). Оценим возможность такой компенсации.

Оценка энергии  $\Delta\varepsilon_+$  может быть сделана из соотношения  $\Delta\varepsilon_+ \sim m\omega_{LO}^2 x^2$ , где  $\omega_{LO}$  — частота продольных оптических колебаний. При  $x \sim 10^{-2}a$  выигрыш получается порядка  $10^{-2}$  eV.

Оценим теперь величину  $\Delta\varepsilon_-$ . Потенциал взаимодействия „свободного“ электрона с ионным остовом может быть получен как сумма эффективных потенциалов взаимодействия с ионами  $U(x) = \sum_{i,\alpha} U_\alpha(|x - x_{i\alpha}|)$ , где  $x_{i\alpha}$  — положение иона сорта  $\alpha$  в  $i$ -й элементарной ячейке,  $U_\alpha(x)$  — эффективный потенциал взаимодействия электрона с ионом сорта  $\alpha$ .

Эффективный псевдопотенциал взаимодействия электрона с ионом будем брать достаточно „мелким“, чтобы туда помещался всего один атомный уровень. Это необходимо для того, чтобы в результате заполнялись состояния валентной зоны с достаточно большой групповой скоростью (т.е. с хорошей проводимостью).

Волновые функции электронов  $\psi_k(x)$  в периодическом потенциале являются решениями уравнения Шредингера

$$\psi_k'' + 0.26(E(k) - U(x))\psi_k = 0, \quad (6)$$

удовлетворяющими, согласно теореме Блоха, требованию

$$\psi_k(x + a) = \lambda(k)\psi_k(x), \quad (7)$$

где

$$\lambda(k) = \exp(ikx) \quad (8)$$

( $x$  измеряется в  $\text{\AA}$ ,  $E$  и  $U$  — в eV).

Волновая функция  $\psi_k(x)$  при данной энергии  $E$  искалась внутри элементарной ячейки  $-a/2 \leq x \leq a/2$  как линейная комбинация фундаментальных решений  $\varphi_1(x)$  и  $\varphi_2(x)$  уравнения (6)

$$\psi_k(x) = C_1(E)\varphi_1(x) + C_2(E)\varphi_2(x). \quad (9)$$

Здесь  $\varphi_1(x)$  и  $\varphi_2(x)$  — решения (6) при  $-a/2 \leq x \leq a/2$ , удовлетворяющие граничным условиям

$$\begin{aligned} \varphi_1(E, -a/2) &= 1, & \varphi_1'(E, -a/2) &= 0, \\ \varphi_2(E, -a/2) &= 0, & \varphi_2'(E, -a/2) &= 1. \end{aligned} \quad (10)$$

Требование теоремы Блоха для линейной комбинации (9)

$$\psi_k(a/2) = \lambda(k)\psi_k(-a/2), \quad \psi_k'(a/2) = \lambda(k)\psi_k'(-a/2) \quad (11)$$

приводит к характеристическому уравнению

$$\lambda^2 + (\varphi_1(E, -a/2) + \varphi_2'(E, -a/2))\lambda + w(a/2) = 0 \quad (12)$$

с вещественными коэффициентами. Вронскиан уравнения  $W = \varphi_1(E, x)\varphi_2'(E, x) - \varphi_2(E, x)\varphi_1'(E, x)$  — величина постоянная ( $W(x) = W(0)$ ), равная, согласно (10), 1.

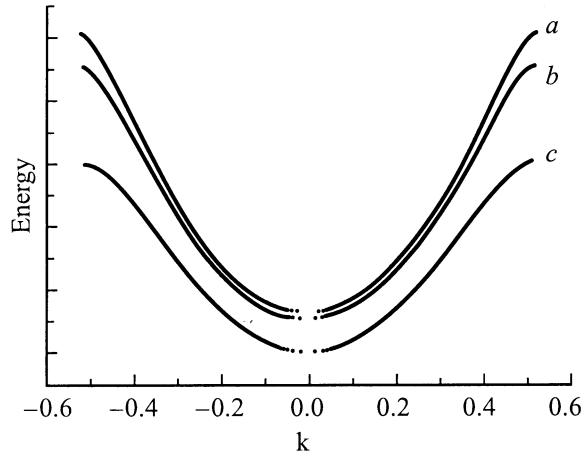


Рис. 3. Результаты компьютерного вычисления  $E(k)$  для несмещенного и смещенного положения ионов (кривые *a-c* соответствуют рис. 2).

Решение этого уравнения позволяет найти  $\lambda$  как функцию энергии и тем самым определить  $E(k)$ . Принадлежность данной энергии разрешенной зоне (вещественность  $k$ ) определяется условием

$$|\varphi_1(E, a/2) + \varphi_2'(E, a/2)| \leq 2. \quad (13)$$

На рис. 3 представлены полученные путем численного решения энергии нижней зоны  $E(k)$  при нескольких смещениях ионов. Как видно, нижняя валентная зона при смещении иона понижается, давая выигрыш в электронной энергии  $\Delta\varepsilon_-$ . Физически это объясняется тем, что один из потенциальных „ящиков“ при ионной асимметрии становится чуть шире. Этот вывод мало зависит от вида эффективного потенциала.

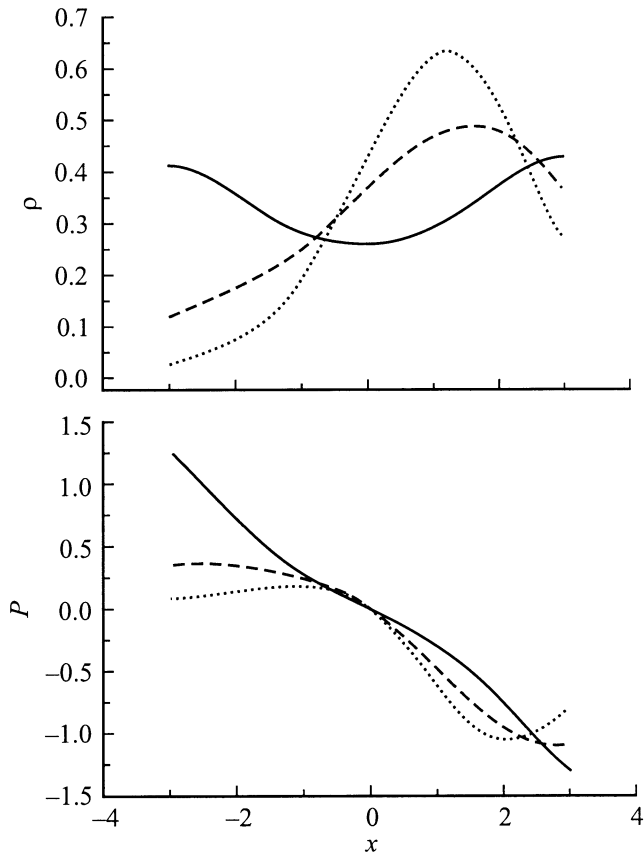
Для смещений порядка  $10^{-2}a$  значения  $\Delta\varepsilon_-$  получаются также порядка нескольких сотых eV, так что в целом выигрыш в энергии при таком смещении в принципе может в отдельных случаях реализоваться, и состояние со смещенным положением ионов остова может оказаться энергетически выгодным.

### 3. Распределение электронной плотности и дипольный момент ячейки

Особый интерес представляет анализ полученного при этом электронного состояния. Распределение электронной плотности (плотности вероятности нахождения электронов в точке  $x$ )

$$\rho(x) = \langle |\psi_k(x)|^2 \rangle_k,$$

где  $\langle f(k) \rangle = \int f(k(E))g(E)dE$ . Здесь  $g(E)$  — плотность числа состояний в зоне, а интегрирование ведется по энергиям зоны. Дипольный момент рассчитывается как  $-\int ex\rho dx = -\int P(x)dx$ . Соответствующие кривые



**Рис. 4.** Распределение по элементарной ячейке усредненной по зоне плотности электронов  $\rho$  (и дипольного момента  $P$ ) в произвольных единицах. Один из атомов (с менее глубокой потенциальной ямой) находится в центре ( $x = 0$ ), а другой смещается из края элементарной ячейки ( $x = +d/2 = +3$ ) к центру на величину  $2/15$  (штриховая кривая) и на  $3/15$  (пунктирная линия).

представлены на рис. 4. При этом, естественно, наибольшая электронная плотность концентрируется в районе атома с более глубокой потенциальной ямой.

Полный дипольный момент ячейки складывается из ионного и электронного вкладов. Заметим, что суммарный заряд ячейки равен нулю и ионный дипольный момент ячейки не должен зависеть от способа вычисления. Как показал расчет, в результате сложения этих вкладов при смещенном положении ионов возникает состояние, обладающее полным дипольным моментом ячейки, не равным нулю.

#### 4. Обсуждение

Таким образом, асимметрия рефлексов выявляет асимметрию внутреннего электрического поля, т.е. поляризацию ячейки, а оценочные теоретические расчеты показывают возможность реализации такого состояния. Естественно, любой суммарный дипольный момент в металлическом кристалле полностью экранируется за

время менее  $10^{-16}$  с и макроскопическая поляризация всегда точно равна нулю. Однако это не означает отсутствия дипольных моментов в пределах каждой отдельной ячейки.

Что касается согласования направлений этих моментов в соседних ячейках, то, по-видимому, такая когерентность смещений заряда обусловлена не диполь-дипольным взаимодействием, как в сегнетоэлектриках. Так что экстраполяция диэлектрического подхода, используемая при рассмотрении проводящих сегнетоэлектриков, несостоятельна. В данном случае дальнее действие обусловлено чисто квантовым эффектом — необходимостью „сшивания“ электронных волновых функций (при условии соблюдения теоремы Блоха).

Поскольку распределение потенциала в пределах одной ячейки и на протяжении одного домена макроскопических размеров мало отличается от того, что имеет место в плохо проводящих пироэлектриках и сегнетоэлектриках (хотя и по другой причине), есть определенные основания использовать в данном случае термин „металлический сегнетоэлектрик“. Более строго — это еще одна разновидность конденсированного состояния вещества.

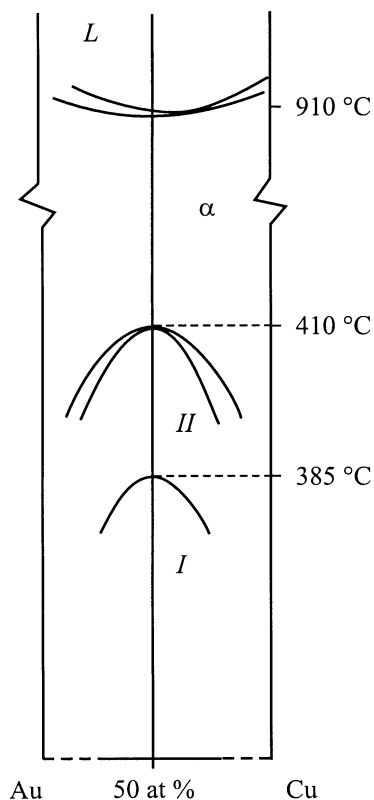
Обнаружить такое состояние в макроскопическом эксперименте (пироэффект, пьезоэффект и т.д.) трудно или невозможно из-за практически мгновенного экранирования. Может оказаться, что электронное рассеяние при  $\lambda \ll a$  — единственный способ обнаружения спонтанной электрической поляризации в сильно проводящих кристаллах, если, конечно, не обнаружатся эффекты, где такая поляризация заметно влияет на макроскопические свойства (см., например, [11]).

В соответствии с принципом Неймана для выяснения возможности отнесения металлического соединения к пироэлектрическому классу необходимы сведения об отсутствии определенных элементов симметрии в точечной группе кристалла. Как известно, нужно показать, что она является подгруппой предельной группы  $\infty mm$ , т.е. принадлежать к одному из следующих классов: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . Однако в металлографической литературе и в справочниках, как правило, на основании

Температуры фазовых переходов в некоторых двойных металлических сплавах

Сплав	Температура плавления, °C	Другие фазовые переходы, °C
AuMn	1260	<u>600</u> , 232, 124
AuZn <sub>3</sub>	600	<u>515</u> , 225
Au <sub>3</sub> Zn	700	<u>425</u> , 230
AuCu	910	<u>410</u> , 385
CuZn	1100	<u>450</u> , 200, -100
Cu <sub>3</sub> Zn	1000	<u>500</u> , 210
NiTi	1310	<u>800</u> , 100

Примечание. Подчеркнуты температуры фазовых переходов упорядочения.



**Рис. 5.** Часть фазовой диаграммы AuCu. *L* — жидкость,  $\alpha$  — неупорядоченная фаза, II — орторомбическая фаза со сверхструктурой ( $a \sim 3.96$ ,  $b \sim 43-44$ ,  $c \sim 3.85$  Å); I — гранецентрированная тетрагональная ( $a \sim 3.95$ ,  $c \sim 3.68$  Å).

данных рентгеноструктурного и нейтронструктурного анализа приводится только тип решетки Браве. Данных по уточнению точечных групп металлических сплавов в обсуждаемом аспекте в литературе обнаружить не удалось.

Изучение литературы по интерметаллическим сплавам [12,13] показывает, что кроме внимательно изучаемых металлографами фазовых переходов упорядочения во многих случаях при более низких температурах наблюдается один или несколько структурных переходов с изменением симметрии решетки, внешне похожих на переходы в сегнетоэлектриках. Несколько примеров приведено в таблице.

Наибольшая разность электроотрицательностей приходится на сплав AuCu, который в металлографии хорошо изучен и может служить модельным. Деталь фазовой диаграммы показана на рис. 5. Подозрение на фазы с упорядоченной электрической поляризацией ячеек (установление квантовой фазовой когерентности) падает на фазы ниже 410 °C.

Добавим, что в литературе [14] неоднократно сообщалось даже об экстрарефлексах, сверхструктуре и наблюдении мелкого, но вполне отчетливого доменного рисунка в AuCu. Эти домены были названы „антифазными“ [6] и им было дано другое объяснение. Возможность

упорядоченной полярности ячеек, составляющих домен, не предусматривалась. В то же время это наводит на мысль о существовании нетривиального механизма дальнего действия и, возможно, имеет отношение к высказанным здесь соображениям.

Авторы признательны членам кафедры теоретической физики РГПУ им. А.И. Герцена за полезное обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] J.B. Coreia, H.A. Davies, C.M. Cellars. *Acta Mater.* **45**, 1, 177 (1997).
- [2] M.J. Whiting, P. Tsakiroopoulos. *Acta Mater.* **45**, 5, 2037 (1997).
- [3] Н.Д. Земцова. *ФММ* **89**, 3, 75 (2000).
- [4] Дж. Каули. *Физика дифракции*. Мир, М. (1979).
- [5] Р. Хейденрайх. *Основы просвечивающей электронной микроскопии*. Мир, М. (1966). С. 385. [R.D. Heidenreich. *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*. Intersc. Publ. (1964)].
- [6] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. Мир, М. (1968). С. 392. [P.V. Hirsh, A. Howie, R.V. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths (1965)].
- [7] S. Miyake, R. Uyeda. *Acta Crystallogr.* **8**, 335 (1955).
- [8] G. Kästner. *Acta Crystallogr.* **43**, 5, 683 (1987).
- [9] Э.В. Бурсиан, А.Б. Валл, Н.Н. Трунов. *Изв. АН. Сер. физ.* **58**, 5, 219 (1994).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, М. (1974). 702 с.
- [11] Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг. *Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках*. Прометей, М. (1989). 198 с.
- [12] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. ИЛ, М. (1962). 352 с.
- [13] А.Е. Вол. *Структура и свойства двойных металлических систем*. Наука, М. (1960). Т. 3. 780 с.
- [14] D.W. Pashley, A.E.V. Presland. *Journ. Inst. Met.* **87**, 419 (1959).