

ПРОЯВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ В ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Н.М.Дунаев, М.И.Захарова

Показана возможность проявления особенности спектра зонной структуры неравновесных сплавов. Эта особенность связана с поверхностью Ферми и выражается в возникновении модуляции концентрации.

Бинарные твердые растворы металлов, в которых растворимость второго компонента уменьшается с понижением температуры, при резком охлаждении с высоких температур оказываются перенасыщенными и нестабильными. При изотермическом выдерживании таких неравновесных растворов они становятся неустойчивыми относительно флуктуации концентрации компонент некоторых длин волн.

Модель твердого раствора описывает начальные стадии фазового превращения при помощи спектрального коэффициента взаимной диффузии [1 – 3]:

$$D_q = D [1 + 2\kappa B_q^2 / (f'' + 2\eta^2 Y + E_q)]. \quad (1)$$

Здесь D – коэффициент взаимной диффузии, измеряемой на макроскопических расстояниях; Y – эффективный модуль упругости – медленно меняющаяся функция волнового вектора флуктуации концентрации q ; $\eta = \frac{1}{a}(da/dc)$, где a – параметр решетки сплава, c – концентрация сплава; f'' – вторая производная плотности свободной энергии по концентрации; $B_q^2 = (8/a^2)[1 - \cos(ka/2)]$ – для направлений $\langle 100 \rangle$ в кубических структурах; κ – коэффициент; E_q – сингулярная часть

второй производной плотности энергии зонной структуры по концентрации. Этот член мы предлагаем ввести для учета вклада в общую энергию сплава от энергетических щелей, возникающих при образовании структуры, модулированной по концентрации. По порядку величины этот член составляет 10^{-2} часть от плотности энергии упругости $2\eta^2 Y$, и поэтому обычно его можно не учитывать. Но для неравновесных твердых растворов около когерентной спинодали, где $f'' + 2\eta^2 Y = 0$, член E_q , учитывая его сингулярный характер, играет определяющую роль. Появление сингулярности в E_q вызывается сингулярностью экранирования взаимодействия между ионами, когда волновой квазивектор флуктуации концентрации удовлетворяет условию: $g \pm q = 2K_F$, т. е. экстремальному диаметру поверхности Ферми сплава в данном направлении. Здесь g – вектор обратной решетки.

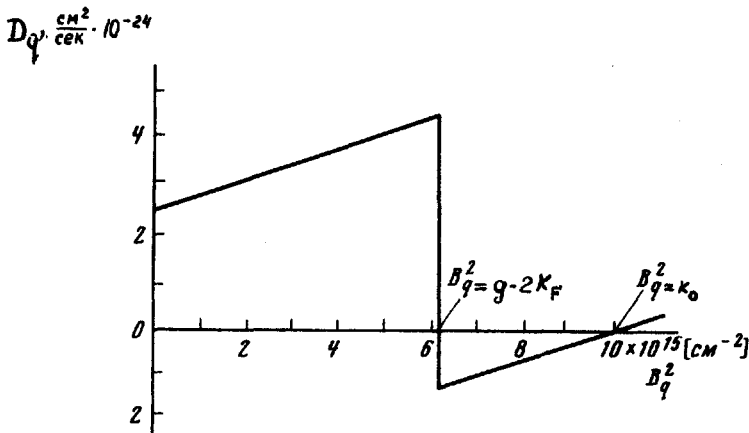


Рис. 1

Расчеты по теории псевдопотенциалов дают сингулярную часть E_q

$$E_q = -2N |2k_F A_q|^2 [(2K_F)^2 / 8\pi e^2] \langle K + 2K_F | c w^{(2)} + (1-c) w^{(1)} | K \rangle |^2 \times$$

$$\times \frac{\epsilon(2K_F) - 1}{\epsilon(2K_F)}. \quad (2)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость; N – число узлов решетки в 1 см^3 сплава; $\langle K + 2K_F | c w^{(2)} + (1-c) w^{(1)} | K \rangle$ – формфактор сплава при $q = g - 2K_F$,

$$A_q = \frac{1}{2} a \eta \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \text{ctg}(qa/4) n, \quad (3)$$

где c_{ij} – элементы матрицы упругости. В симметричных направлениях $n = q/|q|$.

Так как в формуле (2) $\epsilon(2K_F) - 1$ пропорционально плотности состояний на поверхности Ферми, то величина скачка в спектральном коэффициенте взаимной диффузии D_q в функции волнового вектора флуктуации концентрации q будет максимальна для сплавов переходных металлов, в особенности, имеющих плоский участок ферми-поверхности.

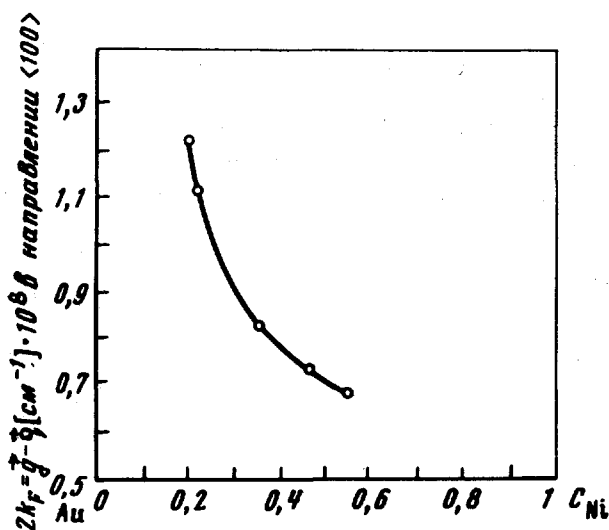


Рис. 2

Мы считаем, что при изотермической выдержке пересыщенного раствора Ni в Au при температурах $\sim 150^\circ\text{C}$, когда наблюдалась модуляция концентрации с длиной волны от $\lambda = 17,1 \text{ \AA}$ при $C_{Ni} = 0,2$ до $\lambda = 6,5 \text{ \AA}$ при $C_{Ni} = 0,54$ в направлении $\langle 100 \rangle$ [4,5], появляется скачок D_q (рис.1), который приводит к тому, что для волновых чисел q , удовлетворяющих условию

$$2K_F \leq g - q < K_0 \quad (4)$$

спектральный коэффициент взаимной диффузии $D_q < 0$. Это означает, что флуктуации концентрации с этими волновыми векторами со временем будут не убывать, как при $D_q > 0$, а возрастать. Причем вначале, когда еще не проявляются нелинейные эффекты, амплитуда этих волн концентрации растет со временем по закону

$$C_q(t) = C_q(0) \exp(pt) \cos(qr), \quad (5)$$

где

$$p = -D_q B_q^2. \quad (6)$$

Из-за экспоненциального роста амплитуды (5) экспериментально заметной становится только такая длина волны флуктуации концентрации, для которой спектральный коэффициент диффузии $D_q < 0$ и минимален, что, как это видно из рис. 1 и условия (4), наступает при $q = g - 2K_F$.

Итак, особенность, связанная с экстремальным диаметром поверхности Ферми сплава при $q = g - 2K_F$, проявляется экспериментально в сплаве Au - Ni в виде модуляции концентрации с длиной волны $\lambda = 2\pi/q$. Причем для каждой данной средней концентрации раствора экстремальный диаметр ферми-поверхности сплава почти не изменяется с температурой в области $0 \div 220^\circ\text{C}$. Это и наблюдалось на опыте [5] как независимость длины волны модуляции концентрации при росте температуры от 0 до 220°C в противоположность теории спиноподобного распада [6], которая требует роста длины волны модуляции с температурой. Эксперимент, кроме того, противоречит теории спиноподобного распада и по температурной области, выявляя модулированную структуру сплава Au - Ni на 220°C выше [5], чем предсказывает расчет по этой теории [7].

Для концентрации $C_{Ni} = 0,46$ $\lambda = 7\text{\AA}$ и для объяснения экспериментальных данных необходимо, чтобы $E_q \approx -2 \cdot 10^{10}$ эрг/см³. Оценка E_q по формуле (2) дает $E_q \approx -5 \cdot 10^{10}$ эрг/см³.

Сингулярность E_q типа "уменьшения" проявляется в процессе с "переворотом", когда электрон с волновым вектором K , дифрагируя на волне концентрации с волновым вектором q , переходит в положение с волновым вектором $K = g - q$. При этом значение вектора q соответствует наименьшему расстоянию между поверхностями Ферми в направлении $\langle 100 \rangle$ в схеме расширенных зон. Следовательно, находя из эксперимента [4, 5] длину волны модуляции концентрации λ , мы вычисляем экстремальный диаметр поверхности Ферми сплава Au - Ni в направлении $\langle 100 \rangle$ по простой формуле:

$$2K_F = g - 2\pi/\lambda \quad (7)$$

На рис. 2 представлен экстремальный диаметр поверхности Ферми сплава Au - Ni в направлении $\langle 100 \rangle$, рассчитанный по формуле (7).

Уменьшение K_F и, следовательно, уровня Ферми в Au при добавлении Ni качественно можно объяснить понижением $|S|$ заряда на Au [8], который компенсируется образованием новой d -подзоны, как в сплаве Cu - Ni [9]. Тот факт, что значительное уменьшение уровня Ферми в сплаве Au - Ni начинается лишь при $C_{Ni} \geq 20$ ат.%, можно объяснить тем, что при меньших концентрациях Ni возмущение, вызванное замещением атома Au атомом Ni, локализовано вокруг примеси Ni [10].

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
2 июля 1974 г.

Литература

- [1] H.E.Cook, D. de Fontain, J.E.Hilliard. Acta Met., 17, 765, 1969.
[2] H.E.Cook, J.E.Hilliard. J.Appl. Phys., 40, 2191, 1969.

- [3] H.E.Cook, D.de Fontain . Acta Met., 19, 607, 1971.
 - [4] Y.Fukano. J. Phys. Soc. Japan, 16, 1195, 1961.
 - [5] J.E.Woodilla, B.N.Averbach. Acta Met., 16, 255, 1968.
 - [6] J.W.Cahn. Acta Met., 9, 795, 1961; 10, 179, 1962.
 - [7] B.Golding, S.C.Moss. Acta Met., 15, 1239, 1967.
 - [8] R.E.Watson, J.Hudis, M.L.Perman. Phys. Rev. B: Solid State, 4, 4390, 1971.
 - [9] G.M.Stocks, R.W.Willams, J.S.Faulkner. Phys.Rev. B: Solid State, 4, 4390, 1971.
 - [10] E.Stern. Phys. Rev. B: Solid State, 5, 366, 1972.
-