

© 1992

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В Li—Mg

*И. А. Абрикосов, Ю. Х. Веклов, П. А. Коржавый,
А. В. Рубан, Л. Е. Шилькрот*

Проведены самосогласованные расчеты электронной структуры неупорядоченных сплавов системы Li—Mg в приближении когерентного потенциала методом ЛМТО—функции Грина. Установлено, что поверхность Ферми меняет свою топологию при атомной доле магния, равной 18%. Вычисленные термодинамические свойства сплавов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Экспериментальные исследования термоэдс в сплавах Li—Mg с переменной концентрацией обнаруживают зависящий от температуры резкий максимум, природа которого связывается с изменением топологии поверхности Ферми (переход Лифшица) [1].

В теоретическом анализе поведения свойств при переходах Лифшица, как правило, задавались модельным электронным спектром [2]. В работе [3] впервые для анализа переходов Лифшица в сплавах Li—Mg был применен метод псевдопотенциала и приближение виртуального кристалла (ПВК). Полученные в результате концентрационные зависимости, например, параметра решетки ОЦК-фазы отличаются от зависимостей, наблюдаемых на эксперименте [4], а точка перехода Лифшица смещена в сторону больших концентраций.

Проведенный в настоящей работе расчет электронной структуры изолированной примеси Mg в ОЦК Li методом функций Грина в базисе линейных МТ-орбиталей (ЛМТО—ФГ) показывает, что вблизи дна валентной зоны Li существует связанное *s*-состояние Mg (рис. 1), свидетельствующее о том, что атом Mg в Li является достаточно сильным рассеивателем, в силу чего использование ПВК в области малых концентраций Li не является вполне оправданным. Это также подтверждается результатами [5]. Кроме того, ПВК в принципе не описывает размытие Ферми-поверхности из-за неупорядоченности.

1. Методика расчета

В настоящей работе для анализа электронной структуры и термодинамических свойств неупорядоченных концентрированных сплавов Li—Mg (в этих сплавах ближний порядок практически отсутствует) используется приближение когерентного потенциала (ПКП) [6]. В ПКП реальный неупорядоченный сплав заменяется периодической решеткой эффективных рассеивателей («эффективной средой»), каждый узел которой характеризуется эффективным когерентным потенциалом. Параметры эффективных рассеивателей выбираются таким образом, чтобы случайное распределение примесей различных сортов на решетке в среднем не давало вклада в рассеяние на эффективной среде. Для бинарного сплава в одноузельном приближении условие ПКП имеет вид

$$(1 - c) g^A(E) + c g^B(E) = g(E), \quad (1)$$

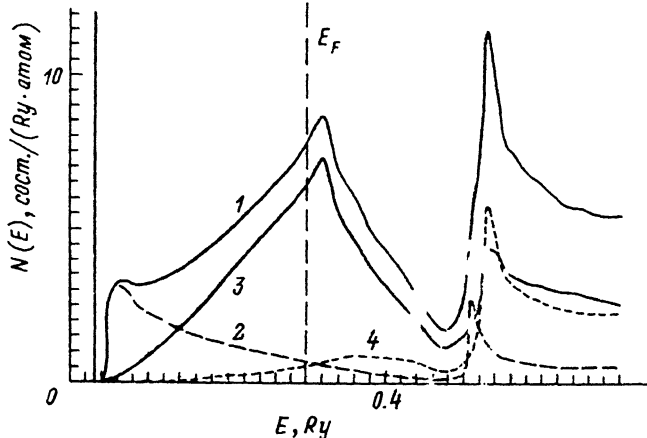


Рис. 1. Плотность состояний атома магниевой примеси в литии.

1 — полная, 2 — *s*-состояний, 3 — *p*-состояний, 4 — *d*-состояний. Сплошная вертикальная линия обозначает связанное 3*s*-состояние магния.

где *c* — концентрация атомов сорта *B*; *E* — энергия; *g*(*E*) — «малая» функция Грина, имеющая смысл оператора пути рассеяния; индексы *A* и *B* описывают сорт атома; *g*(*E*) — функция Грина эффективной среды, которая в базисе линейных МТ-орбиталей (метод ЛМТО—ПКП [7]) имеет вид ($l \leq 2$)

$$g_{LL}(E) = \frac{\Omega^{-1}}{8\pi^3} \int_{\Omega} dk [P(E) - S(\mathbf{k})]_{LL}^{-1}, \quad (2)$$

где индекс $L = (l, m)$ обозначает орбитальное и магнитное квантовые числа, Ω — объем зоны Бриллюэна, *P*(*E*) — когерентная потенциальная функция, *S*(*k*) — структурные константы. Простота вычислений достигается за счет использования удобных процедур параметризации метода ЛМТО и отсутствия энергетической зависимости структурных констант в приближении атомных сфер (ПАС).

При решении уравнения (1) для интегрирования функции Грина (2) был применен метод, использующий равномерное распределение *k*-точек в зоне Бриллюэна, что позволяет одновременно с нахождением значения интеграла определять параметры эффективной среды [8]. Для каждого значения энергии интеграл (2) вычисляется только один раз, тем самым время расчетов существенно сокращается. Требуемая сходимость интеграла достигается при использовании 1500 *k*-точек в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Расчеты электронной структуры исследуемой системы проводились самосогласованно в приближении локальной плотности во всем концентрационном интервале существования твердого раствора. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с помощью аппроксимационной формулы Педью и Цунгера [9]. На каждой ПКП-итерации производился перерасчет состояний остовных электронов. После проведения зарядового самосогласования находилась полная энергия сплава и рассчитывались его термодинамические свойства.

При нахождении электронной плотности и точного значения энергии Ферми вместо интегрирования по вещественной оси энергий мнимая часть функции Грина интегрировалась по контуру, лежащему в комплексной плоскости [7]. В расчетах был использован полукруглый контур, содержащий 12 точек, распределенных в логарифмической шкале.

В расчетах полной энергии неупорядоченных сплавов в ПКП существует проблема корректного учета переноса заряда. Если принять, что все атомы

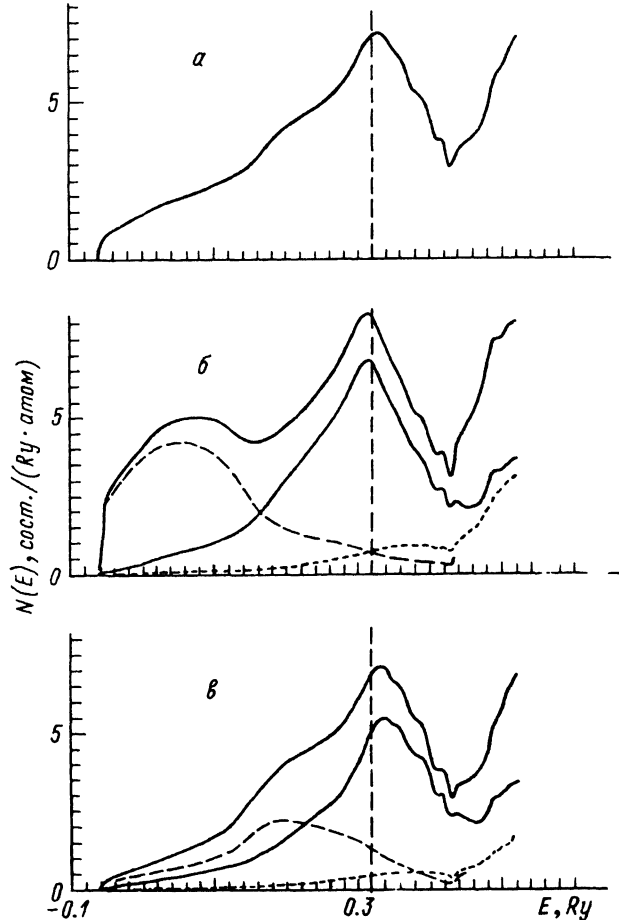


Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний сплава $\text{Li}_{80}\text{Mg}_{20}$.

a — полная, *б* — в атомной сфере магния, *в* — в атомной сфере лития. Обозначения те же, что и на рис. 1.

одного сорта имеют один и тот же перенесенный заряд, не зависящий от их окружения, то в одноузельном приближении когерентного потенциала электростатическая энергия полностью неупорядоченного бинарного сплава будет равна нулю. Учет флуктуаций зарядовой плотности в сплаве в предположении полного экранирования перенесенного заряда атомами первой координационной сферы приводит к появлению маделунговского вклада в полную энергию сплава, равного (в Ридбергах)

$$E_{\text{мад}} = -2c(1-c)(q_A - q_B)^2/R_1, \quad (3)$$

где R_1 — радиус первой координационной сферы; q_i — перенесенный заряд на атоме сорта i , взятый со своим знаком. Самосогласованный учет этого вклада требует введения добавочного члена в одноэлектронный потенциал, который в тех же предположениях равен

$$\delta U = -2q_i/R_1. \quad (4)$$

Полученная оценка для энергии Маделунга была использована как поправка к полной энергии. Это привело к понижению энтальпий образования и уменьшению равновесных параметров решеток сплавов.

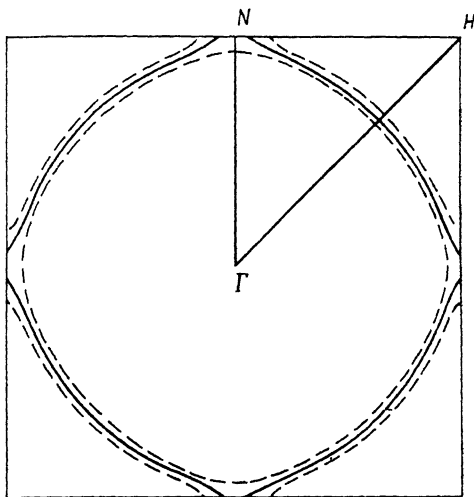


Рис. 3. Сечение поверхности Ферми сплава $\text{Li}_{80}\text{Mg}_{20}$ плоскостью ΓNH .

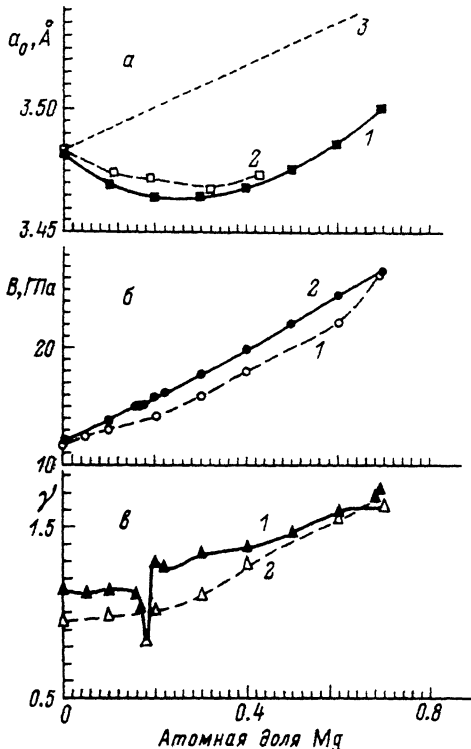


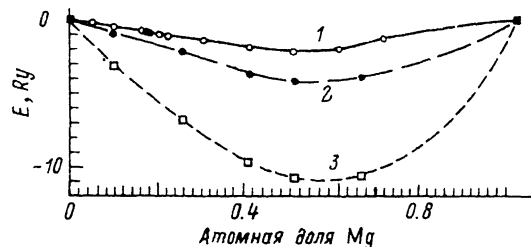
Рис. 4. Термодинамические свойства ОЦК-сплавов системы $\text{Li}-\text{Mg}$.

a — период решетки. 1 — расчет; 2 — эксперимент [4], — 183°C ; 3 — правило Вегарда. b — объемный модуль. 1 — расчет, 2 — эксперимент при комнатной температуре [12]; γ — константа Грюнайзена. 1 — расчет, 2 — эксперимент по тепловому расширению при комнатной температуре [12].

2. Результаты и обсуждение

Полная плотность состояний валентных электронов сплава $\text{Li}_{80}\text{Mg}_{20}$, а также локальные плотности состояний на атомах Li и Mg показаны на рис. 2. Локальная плотность состояний на атоме Mg имеет резкий максимум вблизи дна валентной зоны, соответствующий связанному состоянию примеси Mg в Li . При увеличении концентрации Mg этот пик размывается, а уровень Ферми E_F смещается в сторону больших энергий. Для локализации точки топологического перехода были проведены расчеты спектральной функции $A(k, E)$, имеющей смысл усредненной плотности состояний в заданной точке k зоны Бриллюэна [10]. В чистом металле спектральная функция пропорциональна $\delta(E - E_k^*)$, где E_k^* — собственное значение энергии в точке k , а в неупорядоченном сплаве δ -функция размывается из-за конечного времени жизни состояния.

Функция $A(k, E_F)$ была построена на сетке точек k , лежащих в плоскости ΓNH зоны Бриллюэна. Одно из полученных сечений поверхности Ферми (сплав $\text{Li}_{80}\text{Mg}_{20}$) представлено на рис. 3. Сплошная линия отвечает максимуму спектральной функции, штриховыми линиями показано размытие поверхности Ферми, определенное как половина ширины на половине высоты этого максимума. Касание поверхностью Ферми грани зоны Бриллюэна происходит в интервале $16-$



20 ат. % Mg, когда максимум спектральной функции оказывается в точке N . Для более точной локализации точки топологического перехода был также проведен расчет спектральной функции $A(k, E)$ в точ-

ке N зоны Бриллюэна для ряда энергий E в окрестности E_F , и было установлено, что точка перехода локализована в интервале 17—19 ат. % Mg, что совпадает с результатом, полученным в [11] путем несамосоглашенного расчета методом ККР—ПКП.

Проведение зарядового самосоглашения позволило рассчитать термодинамические свойства сплавов: энтальпии образования, равновесные параметры кристаллических решеток, объемные модули, константы Грюнайзена. Результаты расчетов представлены на рис. 4, 5; все концентрационные зависимости хорошо согласуются с экспериментом, в том числе воспроизводятся сильные отрицательные отклонения параметров решеток сплавов от правила Вегарда. Следует отметить, что без учета флуктуационной электростатической поправки к полной энергии расчеты приводят к положительному значению энтальпии образования, т. е. предсказывают нестабильность твердого раствора, а также дают неверную концентрационную зависимость параметра решетки.

Таким образом, расчеты показывают, что изменение топологии поверхности Ферми оказывает заметное влияние на термодинамические свойства сплавов Li—Mg в очень узком концентрационном интервале. В концентрационной зависимости объемного модуля имеется слабая особенность при 17—19 ат. % Mg. В константе Грюнайзена особенность более сильная, но она также проявляется в узком интервале концентраций. Тенденции изменения свойств в окрестности точки перехода соответствуют теории переходов Лифшица, однако существующие особенности сглаживаются из-за влияния неупорядоченности.

В заключение отметим, что в дальнейшем предполагается провести соответствующий анализ кинетических характеристик неупорядоченных сплавов Li—Mg.

Авторы статьи благодарны А. А. Варламову и Я. М. Блантеру за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Егоров В. С., Федоров А. Н. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 5. С. 1647.
- [2] Варламов А. А., Панцулая А. В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 6. С. 2188—2196.
- [3] Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. F: Metal Phys. 1988. V. 18. N 2. P. 213—235.
- [4] Herbstein F. H., Averbach B. L. // Acta Metall. 1956. V. 4. N 3. P. 407—413.
- [5] Inglesfield J. E. // J. Phys. F: Metal Phys. 1972. V. 2. N 5. P. 878—892.
- [6] Soven P. // Phys Rev. 1967. V. 156. N 3. P. 809—813.
- [7] Abrikosov I. A., Vekilov Yu. H., Ruban A. V. // Phys. Lett. A. 1991. V. 154. N 7, 8. P. 407—412.
- [8] Akai H. // J. Phys: Cond. Matt. 1989. V. 1. N 43. P. 8045—8063.
- [9] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [10] Cordon B. E. A., Temmerman W. E., Gyorffy B. L. // J. Phys. F: Metal Phys. 1981. V. 11. N 4. P. 821—857.
- [11] Bruno G., Ginatempo B., Giuliano E. S., Stancanelli A. // Nuovo Cim. D. 1987. V. 9. N 12. P. 1495—1512.
- [12] Linch R. W., Edwards L. R. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 13. P. 5135—5137.
- [13] Beauchamp P., Taylor R., Vitek V. // J. Phys. F: Metal Phys. 1975. V. 5. N 11. P. 2017—2025.
- [14] Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K. // Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio: American society for metals, 1973. 1435 p.