

01;05;07;12

Эффективная масса электронов в расплавах алюминия, церия и бинарной системы Al–3 at.% Ce

© А.И. Киселев, Л.А. Акашев, В.И. Кононенко

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219 Екатеринбург, Россия
e-mail: Kononenko@ihim.uran.ru

(Поступило в Редакцию 2 июня 2003 г.)

Учет эффективной массы электронов в классическом уравнении Друде для оптической проводимости позволяет провести оценку величины этого параметра на основе данных оптического эксперимента.

Введение

Результаты измерения оптических свойств могут дать важную информацию об энергетической структуре электронов в редкоземельных металлах (РЗМ), в которых при определении действительного положения $4f$ -уровней как теория, так и эксперимент дают количественные расхождения [1]. Считается, что при плавлении РЗМ практически исчезает влияние на оптические свойства магнитного упорядочения. Можно так же предположить, что при растворении церия в жидком алюминии уменьшаются эффекты вторичного намагничивания через систему электронов проводимости путем s – f -обмена. В расплавах РЗМ обменное взаимодействие между электронами проводимости и $4f$ -электронами приводит к появлению добавочной периодичности в энергии электронов проводимости с образованием в электронном энергетическом спектре новых целей [1].

Для чистого алюминия и сплава Al–3 at.% Ce в работе [2] приведены зависимости оптических постоянных: показателя преломления n и коэффициента поглощения k от длины волны λ . Эти данные были аппроксимированы с помощью сплайнов в зависимость оптической проводимости от энергии фотонов E с шагом 0.05 eV. Результаты аппроксимации приведены на рис. 1 (1 — для чистого алюминия, 2 — для сплава Al–3 at.% Ce).

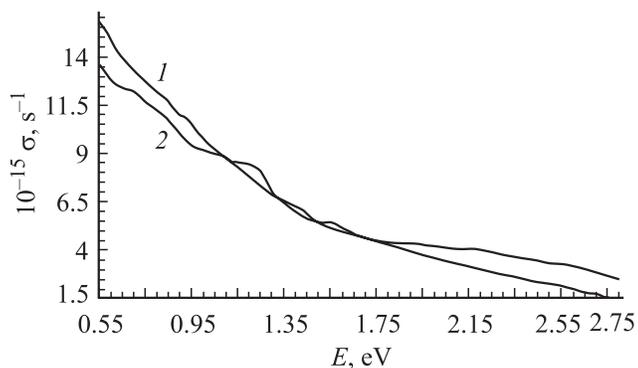


Рис. 1. Экспериментальные зависимости от энергии фотонов оптической проводимости σ расплавов Al (1) и Al–Ce (2).

Для жидкого алюминия Миллером [3] проведены эллипсометрические измерения оптических свойств в диапазоне спектра 0.77–5 eV. Отмечено, что пик световой проводимости вблизи 1.5 eV, наблюдающийся в твердом алюминии, исчезает при плавлении. Из рис. 1 видно, что спектр световой проводимости жидкого алюминия не имеет ярко выраженных полос поглощения. Из него также видно, что оптическая проводимость сплава отразила характерные черты оптической проводимости расплава церия [4] — острый максимум вблизи энергии фотонов 1.2 eV и протяженный максимум, который начинается с порогового значения энергии 1.9 eV.

В модели почти свободных электронов можно вполне удовлетворительно оценить дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости и оптической проводимости σ в области низких частот. При высоких частотах существенное значение приобретает квантовый характер взаимодействия электромагнитного поля с электронами, находящимися в разнообразных возможных энергетических состояниях, и измерение оптических параметров позволяет получить данные, отражающие особенности как энергетического спектра электронов, так и плотности состояний в пределах некоторого интервала в окрестностях уровня Ферми.

Оптические характеристики расплавов Al, Ce и Al–3 at.% Ce в модели почти свободных электронов

Электродинамика сплошных сред при описании электромагнитных процессов в реальных телах не рассматривает детали сложного распределения зарядовой плотности и полей внутри системы ионов и электронов. При этом среда считается электрически квазинейтральной, т.е. обладающей средней плотностью зарядов, равной нулю. Описание такой среды в случае металлических систем практически совпадает с моделью почти свободных электронов. В этих приближениях при решении проблемы переноса заряда под действием внешней силы были записаны уравнения Друде–Зинера для действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической прони-

Таблица 1. Величины плазменной частоты ω_p , электросопротивления ρ , частоты релаксации ω_0 и эффективной массы электронов m_{ef}

	$\omega_p \cdot 10^{-16}, s^{-1}$		$\rho \cdot 10^8, \Omega \cdot m$	$\omega_0 \cdot 10^{-15}, s^{-1}$		m_{ef}
Al	2.2130	2.033 [2]	28.53 [5]	1.24	1.58 [2]	1.16
Ce	1.6314	1.6575 [8]	129.0 [9]	3.03	3.6 [8]	1.38
Al–Ce	2.2432	2.023 [2]	34.01 [10]	1.51	2.06 [2]	1.23

цаемости

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 \omega = 4\pi\sigma = \frac{\omega_0 \omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2}, \quad (2)$$

где ω_p — частота плазменных колебаний в газе электронов; ω_0 — частота, численно равная значению, обратному времени релаксации τ .

Величина плазменной частоты в модели Друде определяется из уравнения

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 N_e / m_e, \quad (3)$$

в котором e и m_e — заряд и масса электрона.

Концентрация электронов проводимости $N_e = z/\Omega$ определяется через валентность z и атомный объем Ω .

Рассчитанные по уравнению (3) плазменные частоты расплавов Al, Ce и Al–3 at.% Ce приведены в табл. 1. Значение валентности принималось равным трем. Атомный объем был получен из экспериментальных данных по плотности жидких алюминия [5], церия [6] и сплава Al–Ce [7]. В табл. 1 приведены также величины плазменных частот, рассчитанные из результатов эллипсометрического эксперимента [2,8]. Видно, что значение плазменной частоты жидкого церия оптического эксперимента близко к расчетному. Для жидких алюминия и сплава отличие экспериментальной и расчетной плазменных частот близко к 10%.

В предельном случае постоянного поля, когда $\omega = 0$, оптическая проводимость σ превращается в статическую проводимость

$$\sigma(0) = \rho^{-1} = \frac{N_e e^2}{m_e \omega_0}. \quad (4)$$

В табл. 1 приведены частоты релаксации, рассчитанные по уравнению (4) с экспериментальными значениями удельного электросопротивления ρ [9,10]. Значения частот релаксации, приведенные в работах [2,8] (табл. 1), определялись из условия близости экспериментальных и расчетных величин оптической проводимости в инфракрасной области спектра.

Такой же результат можно получить не путем варьирования частоты релаксации, а введением в рассмотрение понятия эффективной массы электронов. При переходе от модели свободных электронов к более реальной

модели металла во многих уравнениях масса электрона, которая присутствует в явном виде, заменяется значением эффективной массы электрона. В частности, уравнение (3) переписывается в виде

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 N_e / m^*. \quad (5)$$

В дальнейшем для удобства записи уравнений введем безразмерный коэффициент m_{ex} , совпадающий по величине с отношением m^*/m_e . Если обозначить величину плазменной частоты приближений свободных электронов как ω_{ep} , то выражение (5) будет иметь вид

$$\omega_p^2 = \omega_{ep}^2 / m_{ex}.$$

Для частоты релаксации модели свободных электронов также введем обозначение ω_{e0} . Подстановка в уравнение (4) экспериментальных значений электросопротивления приводит к опосредованному учету эффективной массы электронов, т.е. из уравнения (4) можно получить соотношение $\omega_{e0} = \omega_0 / m_{ex}$. Фабер [11] предлагал при записи уравнения Друде для оптической проводимости учитывать зависимость времени релаксации от эффективной массы электронов. Таким образом, соотношение для ω_{e0} приобретает вид $\omega_{e0} = \omega_0 / m_{ef}^2$. В этом случае приходим к уравнению Друде для оптической проводимости, которое следует из уравнения (2),

$$\sigma = \frac{\omega \epsilon_2}{4\pi} = \frac{m_{ef}}{4\pi} \frac{\omega_{e0} \omega_{ep}^2}{\omega^2 + m_{ef}^4 \omega_{e0}^2}. \quad (6)$$

Соответственно уравнение для действительной части диэлектрической проницаемости (1) можно переписать в виде

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{1}{m_{ef}} \frac{\omega_{ep}^2}{\omega^2 + m_{ef}^4 \omega_{e0}^2}. \quad (7)$$

Варьируя величину эффективной массы электронов можно получить совпадение значений экспериментальных и расчетных составляющих диэлектрической проницаемости в инфракрасной области спектра. На рис. 2

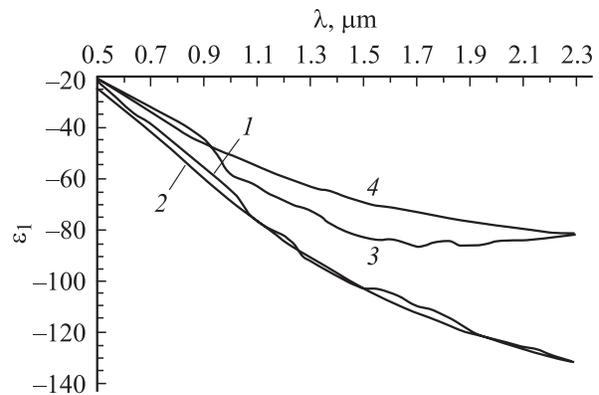


Рис. 2. Дисперсионные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости: экспериментальные для жидких Al (1) и сплава Al–Ce (3) и рассчитанные по уравнению (7) (кривые 2 и 4 соответственно).

приведены результаты такого варьирования со значениями эффективной массы электронов табл. 1. Использовалось уравнение (7) со значениями частоты плазменных колебаний ω_{ep} , совпадающими с расчетными ω_p (табл. 1) и значениями ω_{e0} , полученными из соотношения $\omega_{e0} = \omega_0/m_{ef}^2$, где ω_0 — также расчетные величины частоты релаксации. Из рис. 2 видно, что для далекой инфракрасной области спектра результаты эксперимента и расчета по уравнению (7) совпадают.

Электронные характеристики расплавов Al, Ce и Al—3 at.% Ce при учете эффективной массы электронов

Интервал интенсивного поглощения фотонов для жидкого церия находится в полосе длин волн света от 0.5 до 1.7 μm или в интервале энергии фотонов 0.7–2.5 eV [2]. Отклонение в поведении составляющих диэлектрической проницаемости в области видимой части спектра от величин, определяемых моделью Друде–Зинера, обычно объясняются индуцированными процессами межзонных электронных переходов. Однако, прежде чем использовать соответствующие подходы для определения электронных характеристик таких переходов, необходимо разделить вклады в измеренные оптические постоянные от электронов проводимости и от электронов, участвующих в межполосных переходах.

Связь оптических параметров с характеристиками, используемыми в электронной теории, наиболее подробно очерчена для оптической проводимости σ . Вклады, формирующие экспериментальную зависимость оптической проводимости от энергии фотонов, могут быть представлены [12] в виде суммы вкладов от электронов проводимости и от электронов, участвующих в межзонных переходах,

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^N \sigma_j(\omega), \quad (8)$$

где N — общее число полос межзонных переходов, индекс $j = 0$ относится к полосе электронов проводимости, а остальные — к полосам межзонных переходов.

Задача определения парциальных величин аддитивных функций решалась в графическом представлении [4] путем вариационного подбора трех параметров: частоты плазменных колебаний ω_{pj} (аналога высоты пика), положения пика ω_j , где величина щели межзонного перехода — $\Delta_j = \hbar\omega_j$ и частоты релаксации — ω_{0j} (аналог ширины пика). Для описания экспериментальной кривой световой проводимости жидкого церия достаточно [4] получить электронные характеристики не более девяти вкладов.

В работе [4] из правила сумм было записано соотношение для величин парциальных составляющих количе-

ства электронов на атом z_j , участвующих в формировании конкретного вклада в световую проводимость

$$z_j = z\omega_{pj}^2/\omega_p^2. \quad (9)$$

Уравнения из работы [4], определяющие вклад в оптическую проводимость от электронов, участвующих в межзонных переходах, перепишем с учетом эффективной массы электронов в виде

$$\sigma_j(\omega) = \frac{m_{ef}}{4\pi} \frac{\omega^2 \omega_j \omega_{e0j} \omega_{epj}^2}{(\omega^2 + m_{ef}^4 \omega_{e0j}^2)^2} \times \left(\frac{\omega^2 - m_{ef}^4 \omega_{e0j}^2}{A_j B_j} - \frac{2B_j}{A_j} + \frac{2}{\omega_j} \right), \quad (10)$$

где ω_j — положение пика межзонного перехода на кривой $\sigma(\omega)$,

$$A_j = \sqrt{\gamma_j^4 + 4\omega^2 m_{ef}^4 \omega_{e0j}^2},$$

$$B_j = \sqrt{(A_j + \gamma_j^2)/2} \text{ и } \gamma_j^2 = \omega_j^2 - \omega^2 + m_{ef}^4 \omega_{e0j}^2.$$

Одним из самых строгих критериев реалистичности результатов рассмотрения оптических свойств металлов является совпадение величины оптической проводимости (8) при $\omega \rightarrow 0$ со статической проводимостью. Исходя из уравнения (4) этот критерий можно представить в виде отношения

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{z_0 \omega_0}{z m_{ef}^2 \omega_{e00}}. \quad (11)$$

Здесь значение z_0 , полученное из уравнения (9), играет роль эффективной валентности, т. е. того числа электронов, которое обеспечивает в металлическом расплаве статическую проводимость.

В табл. 2–4 приведены электронные характеристики жидких алюминия, церия и их сплава, установленные при варьировании m_{ef} с минимальным шагом

Таблица 2. Электронные характеристики полосы проводимости и межзонных переходов в жидком алюминии с $m_{ef} = 1.132$

j	Δ_j , eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}$, s $^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}$, s $^{-1}$	z_j
0	0	15.485	0.559	1.740
1	0.441	8.334	0.200	0.504
2	0.556	1.518	0.022	0.017
3	0.762	6.563	0.186	0.313
4	0.935	2.485	0.068	0.045
5	1.125	3.594	0.100	0.094
6	1.364	3.031	0.118	0.067
7	1.583	2.328	0.064	0.039
8	1.768	2.213	0.068	0.035
9	1.962	1.871	0.058	0.025
10	2.157	1.118	0.020	0.009

Таблица 3. Электронные характеристики полосы проводимости и межзонных переходов в жидком церии с $m_{ef} = 1.336$

j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j
0	0	12.661	0.991	1.750
1	0.522	3.071	0.085	0.103
2	0.902	8.292	0.305	0.751
3	1.167	4.245	0.100	0.197
4	1.660	6.227	0.245	0.423
5	1.696	6.705	0.283	0.491
6	1.743	7.687	0.374	0.645
7	2.046	4.200	0.164	0.193
8	2.340	4.163	0.114	0.189
9	2.732	3.966	0.120	0.172
10	2.925	2.624	0.133	0.075
11	2.938	3.444	0.150	0.129

Таблица 4. Электронные характеристики полосы проводимости и межзонных переходов в сплаве Al–3 at.% Ce с $m_{ef} = 1.206$

j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j
0	0	14.648	0.544	1.557
1	0.389	6.422	0.075	0.299
2	0.667	8.395	0.191	0.511
3	0.833	2.195	0.064	0.035
4	1.039	4.500	0.092	0.147
5	1.185	3.993	0.059	0.116
6	1.512	1.320	0.020	0.013
7	1.639	2.046	0.076	0.030
8	1.884	4.632	0.166	0.156
9	2.166	4.891	0.183	0.174
10	2.437	2.304	0.097	0.038
11	2.562	1.409	0.034	0.014

не более 0.001 при условии отклонения правой части отношения (11) от единицы не более чем на 1%. Полученные значения эффективной массы электронов несколько меньше, чем значения, приведенные в табл. 1, но находятся с ними в удовлетворительном согласии.

В то же самое время видно, что концентрационная зависимость изменения эффективной массы в бинарном металлическом сплаве существенно отклоняется от аддитивной. Этот факт предполагает, что при сплавообразовании происходят существенные перестройки энергетической структуры электронов. Из результатов, приведенных в табл. 2 и 4, видно, что в сплаве присутствуют все межполосные переходы характерные для чистого алюминия. Но энергетическая щель большинства таких переходов в сплаве больше на величину порядка 0.1 eV. Энергетические переходы, характерные для церия, проявляются в оптических свойствах сплава при большой энергии фотонов.

Заключение

1. Учет эффективной массы электронов в классическом уравнении Друде для оптической проводимости металлических расплавов позволяет провести оценку величины этого параметра на основе данных оптического эксперимента. Для предварительной оценки величины эффективной массы электронов может быть использована экспериментальная дисперсионная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости.

2. Характер изменения эффективной массы электронов в сплаве Al–Ce с изменением концентрации компонент далек от аддитивного.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17579).

Список литературы

- [1] Носков М.М. // Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 3–22.
- [2] Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 412–415.
- [3] Miller J.C. // Phil. Mag. 1969. Vol. 20. N 168. P. 1115–1132.
- [4] Киселев А.И., Кононенко В.И., Акашев Л.А. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 1. С. 50–60.
- [5] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- [6] Кононенко В.И., Sukhman A.L., Gruverman S.L., Torokin V.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. Vol. 84. P. 423–432.
- [7] Семенов Е.В. Канд. дис. Свердловск: Институт химии УрО АН СССР, 1984. 152 с.
- [8] Акашев Л.А., Кононенко В.И. // Расплавы. 1991. № 5. С. 115–117.
- [9] Гюнтеродт Г.Й., Хаузер Э., Кюнц Х.У. // Жидкие металлы. Материалы 3-й Междунар. конф. по жидким металлам. М.: Металлургия, 1980. С. 176–239.
- [10] Голубев С.В., Кононенко В.И. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 35–37.
- [11] Фабер Е. // Физика металлов. Вып. 1. Электроны. М.: Мир, 1972. 315 с.
- [12] Мотулевич Г.П. // Тр. ФИАН СССР. 1971. Т. 55. С. 3–150.