

01;05;07;12

Особенности электронной структуры расплава алюминия, приводящие к сверхпроводимости при низких температурах

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

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

(Поступило в Редакцию 10 января 2007 г.)

При анализе экспериментальной дисперсии оптической проводимости расплава алюминия показано, что эффекты в электронной структуре, определяющие сверхпроводимость алюминия при низких температурах, сохраняются вплоть до температуры плавления. Установленное при этом расщепление полосы проводимости приводит к проблемам в описании электропроводности в рамках модели Друде.

PACS: 74.70.-b

Введение

В настоящей работе результаты измерения оптических свойств расплава алюминия [1] используются при исследовании энергетической структуры электронов. Спектр световой проводимости (рис. 1), полученный из данных [1], не имеет ярко выраженных полос поглощения. Миллер [2], основываясь на результатах эллипсометрического измерения оптических свойств алюминия в диапазоне спектра 0.77–5 eV, отмечал, что пик световой проводимости вблизи 1.5 eV, наблюдающийся в твердом алюминии, исчезает при плавлении.

В работе [3] модельные дисперсионные зависимости световой проводимости расплава алюминия строились из аддитивных вкладов от поглощения фотонов электронами проводимости и электронами, участвующими в межзонных переходах. Учитывались десять полос поглощения. Из рис. 1 видно, что модельная кривая дисперсии оптической проводимости, обозначенная крестиком, практически не отличается от экспериментальной. Некоторые отличия наблюдаются только в области

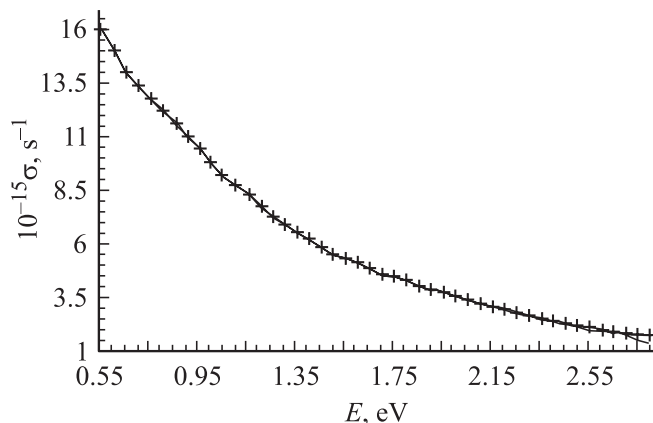


Рис. 1. Спектры оптической проводимости σ расплава Al.

больших энергий фотонов. При этом были определены парциальные электронные характеристики: частота плазменных колебаний ω_{pj} , энергия межзонных переходов $\Delta_j = \hbar\omega_j$ и частота релаксации (значения, обратные времени жизни возбужденного состояния) ω_{0j} . Из правила сумм оценивалось статистическое среднее количество электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость. Здесь j — номер вклада.

В работе [3] рассматривалась также зависимость этих электронных характеристик от эффективной массы электронов m_{eff} . При этом было предложено устанавливать величину m_{eff} расплава из условия совпадения величины электросопротивления, полученной из формулы Друде для электронов проводимости, с экспериментальным значением статической проводимости. Такое совпадение было получено при величине эффективной массы электронов расплава алюминия, равной 1.132.

В работе [4] предполагалось, что некоторое количество пиков поглощения фононов, расположенных вблизи полосы электронов проводимости, отражают процессы возбуждения электронов, находящихся на локализованных (резонансных) состояниях. В металлических расплавах присутствуют, как минимум, два типа таких состояний: трехмерные (типа „андерсоновских“), возникающие за счет неупорядоченного распределения ионов в расплаве, и двумерные („таммовские“), определяемые наличием поверхности раздела расплав–вакуум (газовая среда).

Можно предположить, что электроны, находящиеся в таких возбужденных состояниях, участвуют в обычной проводимости модели Друде. Таким образом, с экспериментальным значением стационарной проводимости следует сравнивать не только величину вклада в оптическую проводимость от электронов проводимости, но к ней также должны быть добавлены соответствующие вклады от оптической проводимости близлежащих резонансных состояний.

Особенности в электронном строении расплава алюминия

Модельная кривая оптической проводимости, где каждый вклад описывается в графическом представлении с помощью величин положения пика поглощения фотонов ($\Delta_j = \hbar\omega_j$), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний ω_{pj}) и его полуширины (т.е. частоты релаксации ω_{0j}), содержит порядка сорока параметров. Поэтому процесс минимизации отклонений модельной кривой дисперсии оптической проводимости от экспериментальной зависимости в точках, помещенных в диапазон спектра фотонов от 0.55 до 2.80 eV [1] с шагом 0.05 eV, представляет довольно сложную задачу.

В работе [3] процесс минимизации для каждого значения эффективной массы электронов стартовал с одного и того же набора характеристик модельной кривой. При этом отмечалось, что изменение эффективной массы электронов в оптической проводимости влияет на высоту и ширину пика поглощения. В настоящей работе при варьировании величины эффективной массы процесс минимизации стартовал с набора характеристик модельной кривой дисперсии оптической проводимости, установленного для предыдущего значения эффективной массы электронов. Такая методика позволила добиться более быстрой сходимости модельной и экспериментальной дисперсии оптической проводимости. При этом обнаружилось новые качественные эффекты в процессе проводимости расплава алюминия.

Методологические особенности

На рис. 2 приведены зависимости электросопротивления от эффективной массы электронов. При построении зависимости 1 (при последовательном возрастании величины m_{eff} , начиная со значения 1.12 и с набором элек-

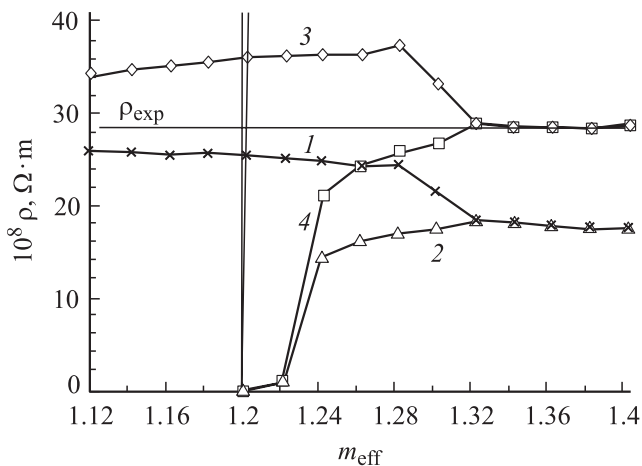


Рис. 2. Величины электросопротивления жидкого алюминия: 1, 2 — из проводимости Друде; 3, 4 — из оптической проводимости.

тронных характеристик модельной кривой дисперсии оптической проводимости работы [3]) и зависимости 2 (уменьшение m_{eff}) электросопротивление оценивалось по методике работы [3] из проводимости Друде с помощью электронных характеристик полосы проводимости. Соответственно при построении зависимостей 3 и 4 величины электросопротивления оценивались из значения проводимости Друде электронов проводимости (оптической проводимости), к которой были добавлены составляющие от пяти близлежащих полос поглощения фотонов. Предполагается, что переход электронов с этих уровней в зону проводимости носит резонансный характер.

Для того чтобы выделить взаимосвязь характеристик многочастичных взаимодействий (эффективной массы электронов) с кинетическими свойствами расплава алюминия и с электронными характеристиками, полученными при проведении оптического эксперимента, в данном разделе для каждого значения m_{eff} существенно уменьшено количество процессов минимизации отклонения модельной кривой оптической проводимости от экспериментальной.

Из рис. 2 видно, что электросопротивление при увеличении значения m_{eff} резко уменьшается начиная со значения 1.28. После этого электросопротивление, полученное из оптической проводимости (зависимость 3), начинает совпадать с экспериментальным значением статической проводимости.

В процессе уменьшения m_{eff} (от значения 1.4) наблюдается, что величины электросопротивления начинают резко изменяться со значения $m_{\text{eff}} = 1.24$. При этом величины электросопротивления уменьшаются практически до нуля, а потом становятся много большими экспериментальных значений статической проводимости. Отметим, что подобное поведение электросопротивления при уменьшении m_{eff} наблюдается также вблизи величины эффективной массы электронов, равной 0.9.

В табл. 1 представлено изменение электронных характеристик полос, связанных с поглощением фотонов, при изменении m_{eff} от 1.24 до 1.18. Характеристики полос с номерами j от 3 до 11, которые при этом изменяются мало, в табл. 1 не приводятся. Из этих данных видно, что резкое уменьшение электросопротивления (рис. 2) вызвано резким уменьшением частоты релаксации ω_{0j} электронов проводимости.

Перестройка характеристик полос поглощения фотонов при изменении m_{eff} сопровождается резким возрастанием суммы квадратов отклонений модельной кривой оптической проводимости от экспериментальной $(\Sigma)^2$ и последующим резким снижением при $m_{\text{eff}} = 1.18$. В последнем случае, когда электросопротивление резко возрастает, количество электронов проводимости (при $j = 0$) равно нулю. В настоящем разделе величины миним�ма электронных характеристик установлено значение 0.001.

Таблица 1. Электронные характеристики оптических свойств при изменении m_{eff} от 1.24 до 1.18

j	Электронная характеристика							
	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j
m_{eff}	1.24				1.22			
0	0	21.586	0.456	3.382	0	42.721	0.077	13.248
1	0.764	2.898	0.027	0.061	0.803	6.749	0.123	0.331
2	0.914	4.557	0.085	0.151	0.970	4.894	0.183	0.174
—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	2.119	1.095	0.032	0.009	2.162	1.305	0.039	0.012
$(\Sigma)^2$	5.0328				17.1763			
m_{eff}	1.20				1.18			
0	0	35.737	0.001	9.270	0	0.001	0.001	0
1	0.484	12.976	0.112	1.222	0.453	13.388	0.125	1.301
2	0.805	9.085	0.182	0.599	0.752	8.287	0.175	0.498
—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	2.161	1.377	0.046	0.014	2.163	1.656	0.038	0.020
$(\Sigma)^2$	0.5181				0.1713			

При сравнении модельной и экспериментальной кривых оптической проводимости для полосы электронов проводимости важна ширина этой полосы (величина частоты релаксации). Присутствие или отсутствие электронов в этом случае, когда частота релаксации имеет небольшое значение, не сказывается на результатах процесса минимизации.

В работе [5] предполагалось, что особенности электронного строения, которые приводят к бозе-конденсации „куперовских“ пар электронов при низких температурах и эффекту сверхпроводимости, существуют и отражаются в свойствах металлов при комнатных и более высоких температурах. Отмечалось, что и при температурах выше перехода в сверхпроводящее состояние частота релаксации полосы электронов проводимости этих металлов существенно меньше, чем для нормальных металлов. Из данных [6] видно, что частота релаксации электронов проводимости лантана, который единственным из редкоземельных металлов (РЗМ) проявляет свойство сверхпроводимости, и в расплавленном состоянии в несколько раз меньше, чем для других легких РЗМ.

Из данных табл. 1 можно определить, что при переходе от состояния с $m_{\text{eff}} = 1.24$ к состоянию с $m_{\text{eff}} = 1.18$ в несколько раз возрастает количество электронов, участвующих в процессах поглощения фотонов с j , равными 1 и 2. Если предположить, что в расплавах сохраняются особенности электронной структуры, приводящие при низких температурах к сверхпроводимости, то приведенные выше результаты обозначают расщепление полосы проводимости в процессах взаимодействия электронов с поверхностными и объемными фононами.

Зависимости электронных характеристик оптических свойств от эффективной массы электронов

При использовании начального набора электронных характеристик, описывающего модельную кривую оптической проводимости при $m_{\text{eff}} = 1.18$, сохраняются проблемы описания проводимости модели Друде в процессе последующего варьирования величины эффективной массы электронов. Зависимость электросопротивления от m_{eff} при ее увеличении от значения 0.9 до 1.4 приведена на рис. 3.

В качестве начального шага при описании электропроводности расплава алюминия можно использовать представление о двухполосной проводимости, ранее применявшееся для трактовки оптических свойств редкоземельных металлов [7]. При этом необходимо рас-

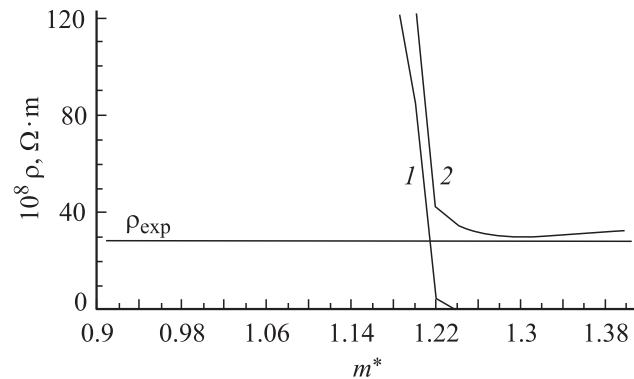


Рис. 3. Величины электросопротивления жидкого алюминия: 1 — из проводимости Друде ($j = 0$); 2 — из оптической проводимости ($j = 1$).

Таблица 2. Электронные характеристики для m_{eff}

j	Электронная характеристика							
	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j
m_{eff}	1.18				1.26			
0	0	9.182	0.884	0.612	0	35.971	0.048	9.392
1	0.528	7.641	0.043	0.424	0.484	6.732	0.105	0.329
2	0.617	9.953	0.200	0.719	0.588	10.440	0.255	0.791
3	0.855	5.207	0.126	0.197	0.848	5.270	0.115	0.202
4	1.125	3.833	0.128	0.107	1.128	3.761	0.101	0.103
5	1.150	2.797	0.301	0.057	1.297	2.760	0.237	0.055
6	1.391	1.976	0.069	0.028	1.397	1.930	0.051	0.027
7	1.451	1.479	0.227	0.016	1.573	1.744	0.031	0.022
8	1.580	1.783	0.041	0.023	1.625	1.245	0.055	0.011
9	1.748	2.446	0.147	0.043	1.759	1.239	0.024	0.011
10	1.780	1.454	0.082	0.015	1.813	2.592	0.134	0.049
11	1.962	1.284	0.031	0.012	1.963	1.206	0.022	0.011
12	2.119	1.154	0.041	0.010	2.122	1.280	0.046	0.012
$(\Sigma)^2$		0.3771				0.3718		

считать электронные характеристики каждой полосы проводимости и ее вклад в электропроводность.

На рис. 4 отражены зависимости от m_{eff} энергии возбуждения электронов, определяющих полосы поглощения фотонов с j , равными 1 и 2. Можно отметить, что изменение величины Δ_j вблизи m_{eff} , равной 1.2, относительно небольшое. Более резко изменяются в области вблизи этого значения m_{eff} частоты релаксации (рис. 5).

В табл. 2 приведены электронные характеристики, описывающие модельную кривую оптической проводимости для значений эффективной массы электронов, равных 1.18 и 1.26. Из нее видно, что при переходе от значения m_{eff} , равного 1.18, к 1.26 для полосы с $j = 0$ во много раз уменьшается частота релаксации, т.е. увеличивается время жизни квазичастиц в этом состоянии. Таким образом, хотя проводимость для этих электронов, определенная по формуле Друде, должна

резко возрастать (рис. 3), из-за большого времени жизни эти электроны находятся практически в локализованных состояниях. Поэтому их участие в электропроводности минимально. Свойства электропроводности расплава алюминия в этом случае определяют электроны с характеристиками полосы при $j = 1$ (рис. 3). При этом электронные состояния с $j = 0$ и 1 разделены полосой запрещенных состояний шириной Δ_1 .

Для электронных состояний области эффективной массы со значениями менее 1.2 количества электронов, находящихся в ситуации с $j = 0$, недостаточно, чтобы обеспечить проводимость, описываемую моделью Друде. Электроны с $j = 1$ находятся в состояниях с большим временем жизни (рис. 5), т.е. дают минимальный вклад в электропроводность. Таким образом, можно предположить, что электропроводность, характерную для расплава алюминия, определяют электроны, находящиеся в полосе с $j = 2$.

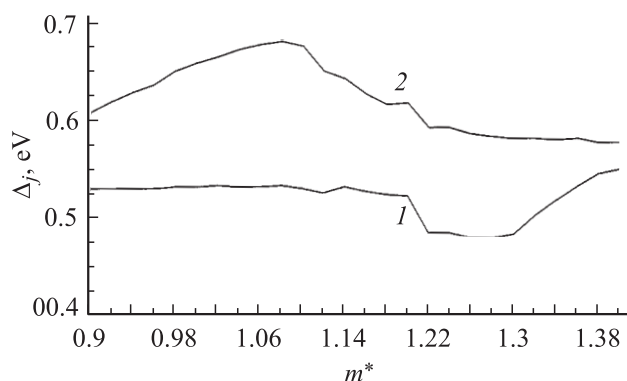


Рис. 4. Величины энергии возбуждения электронов Δ_j : 1 — $j = 1$, 2 — 2.

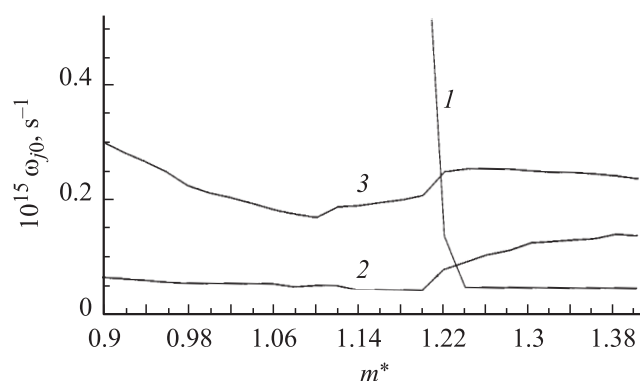


Рис. 5. Величины частот релаксации жидкого алюминия: 1 — $j = 0$, 2 — 1, 3 — 2.

Поверхностные локализованные состояния

Поверхности расплава свойственно двумерное расположение атомов, сохраняющих близкий порядок. Для нее определяют существование элементарных возбуждений, которые локализуются в узкой области в направлении нормали к поверхности, но распространяются вдоль поверхности. К этим возбуждениям относят квазичастицы, т.е. электроны, локализованные в поверхностных состояниях, и коллективные возбуждения типа поверхностных фононов и плазмонов.

Маделунг [8] предлагал при оценке энергии электронных поверхностных состояний „сшивать“ волновые функции электронов, находящихся внутри металла и вне его. При этом даже для кристалла необходимо учитывать особенности, характерные для реальной поверхности. Действующие в крайнем атомном слое силы направлены только в одном направлении. Это ведет, по крайней мере, к деформации периодического потенциала. Свободные валентные связи на поверхности могут соединяться иным способом, нежели внутри металла. Можно предполагать, что волновые функции коллективизированных электронов при формировании поверхностных состояний приобретают свойства атомных электронных состояний. При валентности алюминия, равной трем, должны наблюдаться три поверхностных резонансных состояния.

Поглощение фотона с энергией Δ_j приводит к переходу поверхностной квазичастицы в основное состояние электрона в зоне проводимости. В [4] было записано уравнение для расчета поверхностной энергии металлического расплава

$$U_j^S = N_e^{\text{surf}} \Delta_j = 57.216 \frac{z_j \Delta_j}{\Omega^{2/3}}, \quad (1)$$

где $N_e^{\text{surf}} = z_j / \Omega^{2/3}$ — количество поверхностных квазичастиц. Коэффициент 57.215 введен для того, чтобы в (1) при подстановке значений Δ_j в eV и атомного объема Ω в атомных единицах Хартри поверхностная энергия имела размерность J/m^2 .

В табл. 3 приведены величины поверхностной энергии расплава алюминия, рассчитанные из значений электронных характеристик [3] по методике [4]. Эти результаты получены для температуры $T_{\text{inv}} = 1173 \text{ K}$, при которой производилось исследование оптических свойств. Атомный объем был получен из экспериментальных

Таблица 3. Поверхностные характеристики расплава алюминия

j	Δ_j, eV	z_j	$U_j^S, \text{J/m}^2$	$U^S, \text{J/m}^2$	$U^S, \text{J/m}^2$ [10]
1	0.441	0.504	0.492	1.041	0.827
2	0.556	0.017	0.021		
3	0.762	0.313	0.528		

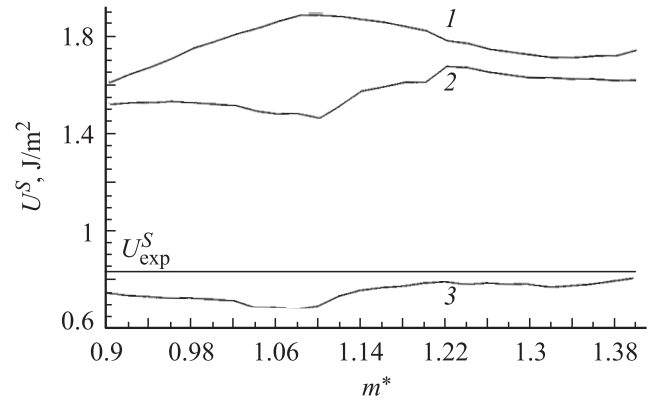


Рис. 6. Величины поверхностной энергии жидкого алюминия.

данных по плотности алюминия [9]. Величины поверхностной энергии сравниваются с экспериментальными значениями для расплава алюминия [10]. Из такого сравнения видно, что расчетная величина поверхностной энергии расплава алюминия превышает экспериментальное значение. В работе [4], где не учитывалось расщепление полосы проводимости, было получено почти такое же превышение поверхностной энергии для лантана, при достаточно хорошей сходимости с экспериментом для других легких редкоземельных металлов.

Анализ данных по электропроводности расплава алюминия в предыдущем разделе основывался на предположении о расщеплении единой полосы проводимости на полосы с $j = 0, 1$ и 2 . Для проверки этого предположения, на первом этапе мы отнесли полосы с $j = 1$ и 2 к поверхностным состояниям. Полученная при этом зависимость поверхностной энергии от эффективной массы электронов (рис. 6, кривая 1) лежит гораздо выше экспериментальной поверхностной энергии. При исключении полосы с номером $j = 1$ из числа поверхностных состояний был получен подобный результат (рис. 6, кривая 2). И только когда из числа поверхностных состояний были исключены полосы с $j = 1$ и 2 , была получена хорошая сходимость (рис. 6, кривая 3) оценочных значений поверхностной энергии и экспериментальных данных. Отсюда можно сделать вывод, что полосы с $j = 1$ и 2 не относятся к поверхностным состояниям и есть высокая вероятность, что это ветви полосы проводимости.

Заключение

1. Из результатов работы видно, что затруднения при описании электропроводности расплава алюминия в рамках модели Друде, возникающие из-за расщепления полосы проводимости, можно преодолеть при использовании представления о многополосной проводимости.

2. Показано, что результаты оценки характеристик поверхностных резонансных состояний из данных оп-

тического эксперимента могут служить важным инструментом при изучении электронной структуры металлов.

3. Использование представления о возможности сохранения при высоких температурах особенностей электронной структуры, характерной для сверхпроводящего состояния, важно не только для алюминия. В частности, имеются трудности при количественном описании физико-химических свойств в рамках теоретических представлений, основанных на концепции почти свободных электронов таких металлов, как ртуть, галлий, лантан, олово, свинец и висмут.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 05-02-17385 и 05-08-01260.

Список литературы

- [1] Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 412–415.
- [2] Müller J.C. // Phil. Mag. 1969. Vol. 20. N 168. P. 1115–1132.
- [3] Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 20–23.
- [4] Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 5. С. 709–713.
- [5] Головашкин А.И., Мотулевич Г.П. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 4. С. 1232–1234.
- [6] Киселев А.И., Кононенко В.И., Акашев Л.А. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 1. С. 50–60.
- [7] Князев Ю.В., Носков М.М. Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 3–21.
- [8] Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1985. 184 с.
- [9] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Metallurgia, 1989. 384 с.
- [10] Сухман А.Л. Докт. дис. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1985. 410 с.
- [11] Kononenko V.I., Sukhman A.L., Gruverman S.L., Torokin V.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. Vol. 84. P. 423–432.