

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК БССР

---

АВТОРСКИЙ ОТТИСК



29-Й ГОД ИЗДАНИЯ

Том XXIX, № 9

1985

УДК 538.6:669.22:669.3

В. И. ГОСТИЩЕВ, С. Е. ДЕМЬЯНОВ, В. Р. СОБОЛЬ,  
В. Н. МАТВЕЕВ, Н. В. ЛИЧКОВА

## НОВОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИ И СЕРЕБРА

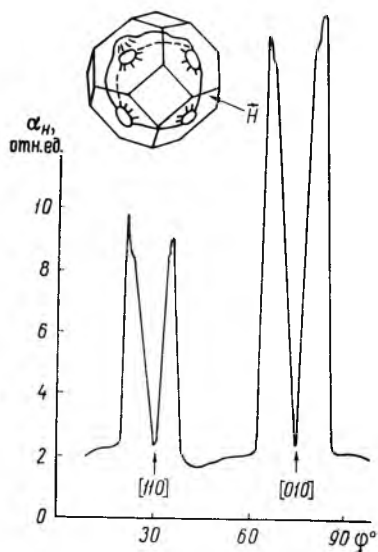
(Представлено академиком АН БССР Б. Б. Бойко)

Энергетическая зонная структура благородных металлов изучена достаточно хорошо. В приближении свободных электронов их поверхность Ферми (ПФ) значительно отличается от сферы, пересекает границы зоны Бриллюэна в центре гексагональной грани и образует направления открытостей вдоль рациональных кристаллографических направлений. Основной экспериментальный материал по топологии ПФ благородных металлов изложен в [1], где изучено магнетосопротивление  $\rho_H$  и определена стереографическая проекция особых направлений, в [2] исследован эффект де Гааза — ван Альфена, позволивший определить экстремальные сечения ПФ, и в [3], где по аномальному скин-эффекту определены особые направления ПФ. Все эти результаты были получены в магнитных полях порядка 40 кЭ. Исследование кинетических явлений в этих металлах в более сильных магнитных полях представляет интерес в связи с тем, что осцилляции плотности состояний до сих пор на кинетических коэффициентах не наблюдались.

В данной работе проведено изучение  $\rho_H$  и магнитотермоэдс  $\alpha_H$  монокристаллических образцов Cu и Ag в магнитных полях до 150 кЭ. Образцы вырезались электроискровым способом; их отношение сопротивлений  $R_{273K}/R_{4.2K}$  после монтажа электродов и нагревателей было порядка 5 000. Размеры образцов  $1,9 \times 1,95 \times 12$  мм<sup>3</sup>, продольная ось в одной группе образцов совпадала с кристаллографическим направлением [100], а в другой — с [110]; ориентация осей была не хуже 2°. Измерения проводились при нормальной температуре кипения жидкого гелия и при откачке его паров в магнитном поле сверхпроводящего соленоида. Образцы монтировались в держатель с двумя степенями свободы. Особенность эксперимента состояла в том, что требовалась установка образца в такое положение, чтобы при его вращении вектор магнитного поля  $\mathbf{H}$  все время находился бы в рациональной плоскости. Одномерные области направлений поля, для которых возникают открытые траектории, очень узки ( $\sim 1^\circ$ ), и установка образца, обеспечивающая перемещение  $\mathbf{H}$  по линии особых направлений, представляет сложную задачу. На угловой зависимости  $\alpha_H(\varphi)$  при  $H = \text{const}$  имеются участки, соответствующие замкнутым и вытянутым электронным конфигурациям на ПФ. Характерные минимумы на  $\alpha_H(\varphi)$ , соответствующие центрам областей с множеством двумернооткрытых траекторий, располагаются строго в соответствии со стереографической проекцией особых направлений для каждой из ориентаций (рис. 1).

Полевые зависимости  $\rho_H$  и  $\alpha_H$  меди для некоторых направлений (обозначены стрелками 1, 2, 3) представлены на рис. 2. Осцилляции  $\rho_H$  не были обнаружены вплоть до магнитных полей напряженностью

~150 кЭ. Отличительной особенностью термоэдс явилось то, что в полях ~130—150 кЭ на полевой зависимости появляются осцилляции. Они наблюдались на кристаллах Cu и Ag всех ориентаций. Примечательно, что угловой диапазон направлений  $H$ , где проявлялись эти осцилляции, не коррелирует с диаграммой анизотропии для благородных металлов. Сами гармоники периодичны по обратному полю и имеют постоянную частоту, равную  $|19,0 \pm 0,2| \cdot 10^6$  Э для Cu и  $|18 \pm 0,2| \cdot 10^6$  Э для Ag. Им свойственна также аномальная температурная зависимость амплитуды: с понижением температуры она резко уменьшается и при  $T=2,8$  К становится неразличима на фоне шумов (рис. 2).



На меди с ориентацией [100] исследовалась инверсия знака  $\alpha_H$  в зависимости от температуры образца. При сравнительно высоких температурах  $\alpha_H$  положительна и слабо растет с увеличением  $H$ . В области более низких температур знак  $\alpha_H$  меняется на обратный и зависимость от поля становится немонотонной. Изменение знака  $\alpha_H$  можно объяснить большой по абсолютной величине и отрицательной по знаку производной  $\left(\frac{\partial \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon}\right)_\mu$ .

Рис. 1. Угловая зависимость термоэдс  $\alpha_H$  образца Cu с ориентацией оси вдоль кристаллографического направления [100]. Напряженность магнитного поля  $H=100$  кЭ. В верхней части представлена зона Бриллюэна и поверхность Ферми благородных металлов. Стрелкой указано направление [110]

[4] ( $\sigma$ —проводимость,  $\epsilon$ —энергия,  $\mu$ —термодинамический потенциал) и, кроме того, конкуренцией процессов увлечения фононов с процессами переброса [5].

Полученные результаты подтверждают сложность энергетического спектра благородных металлов. С одной стороны, наблюдается близкое к классическому поведение  $\rho_H$  в зависимости от ориентации  $H$ , т. е. для обычных открытых траекторий (положение 1)  $\rho_H$  возрастает  $\sim H^n$  с  $n \sim 1,7$ . В центре областей с двумерной открытостью (положение 2) и вне их (положение 3), где имеются только замкнутые орбиты,  $\rho_H$  насыщается. Термоэдс насыщается в областях 2 и 3 и почти выходит на насыщение в области 1. Такое поведение соответствует теории для свободных электронов в приближении упругого рассеяния. С другой стороны,

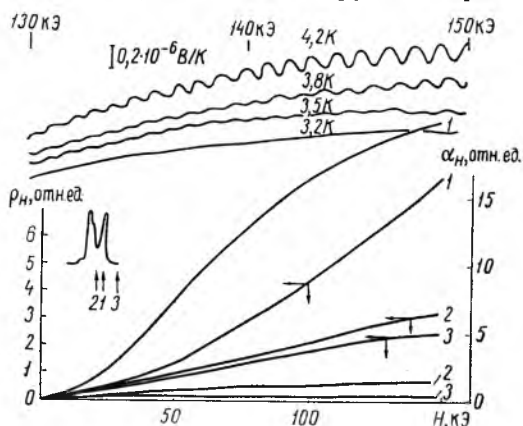


Рис. 2. Полевые зависимости магнетосопротивления  $\rho_H$  и термоэдс  $\alpha_H$  образца Cu при некоторых ориентациях магнитного поля относительно особых направлений: 1 — ориентация магнитного поля с открытыми траекториями, 2 — центр двумерной области открытых направлений и 3 — с замкнутыми траекториями. В верхней части в укрупненном масштабе представлены осцилляции  $\alpha_H$  при различных температурах

немонотонность  $\alpha_H$  в зависимости от  $H$  и аномальную частоту осцилляций не удается интерпретировать в рамках общепринятых представлений о ПФ, так как экстремальных сечений, приводящих к осцилляциям с частотой данного порядка на ПФ благородных металлов, нет. Известно, что свободные атомы Cu, кроме одного  $4s$  электрона, имеют заполненную  $3d^{10}$  оболочку, электроны которой нельзя отнести к электронам ионного остова. Энергетическая структура меди и серебра строится с учетом обменного взаимодействия электронов данной  $d$ -оболочки [6]. В результате в кристалле  $d$ -электроны образуют пять узких зон, которые расположены несколько ниже уровня Ферми, что обуславливает и расположение характерного максимума плотности состояний. Кроме того, имеется гибридизация  $s$ - и  $d$ -состояний при определенных значениях вектора обратной решетки. Поскольку  $d$ -состояния образуют зоны конечной ширины и их волновые функции перекрываются, то, несмотря на их большую локализацию по сравнению с  $s$ -электронами, их можно обнаружить в различных точках пространства. По-видимому, локализация  $d$ -электронов в благородных металлах не столь высока. С этой точки зрения благородные металлы близки к переходным, кинетические явления которых описываются  $d$ -состояниями. Видимо, заполненная для свободных атомов Cu и Ag  $d$ -оболочка в кристаллическом состоянии допускает некоторую подвижность данных электронов, т. е.  $d$ -зоны не заполнены полностью вследствие их перекрытия между собой и с зоной проводимости. Это и допускает ограниченное участие  $d$ -электронов в явлениях переноса. Так же, как и в переходных металлах,  $d$ -состояния квантуются в магнитном поле и плотность их изменяется с изменением напряженности магнитного поля. Малую частоту осцилляций можно объяснить по аналогии с переходными металлами, т. е. узость  $d$ -зон приводит к малости

$\left(\frac{\partial A}{\partial \epsilon}\right)^{-1}$  ( $A$  — площадь орбиты) по сравнению с циклотронной частотой

для свободных электронов. Слабая зависимость частоты осцилляций от ориентации магнитного поля возникает, по-видимому, вследствие того, что  $d$ -зоны находятся в глубине объема ПФ и кристаллический потенциал для данных электронов близок к сферическому. Температурная зависимость амплитуды осцилляций свидетельствует о повышении локализации  $d$ -состояний с понижением температуры.

### Summary

A new type of oscillations of thermal electromotive force is observed in some noble metals (Cu, Ag). The oscillation frequency does not correlate with any extreme cross-section of the Fermi surface. This phenomenon deals with the oscillations of  $d$ -states.

### Литература

1. Алексеевский Н. Е., Гайдуков Ю. П.—ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 447; 1962, т. 42, с. 69—74.
2. Joseph A. V., Thorsen A. C., Gertner E., Valley L. E.—Phys. Rev., 1966, vol. 148, p. 569—575.
3. Pippard A. V.—Philos. Trans. Roy. Soc., 1957, vol. A250, p. 325.
4. Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов.—М.: Металлургия, 1980.—248 с.
5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.—М.: Мир, 1966.—416 с.
6. Burdick G. A.—Phys. Rev., 1963, vol. 129, N 1, p. 138—150.