

© 1998 г. А.С. Каролик, В.М. Голуб

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ Ag-Pd СПЛАВОВ МЕТОДОМ ПШВ-ПВК

*Институт прикладной физики АН Беларуси 220072 Минск,
ул. Ф. Скорины, 16*

В приближении виртуального кристалла Шоена на базе присоединенных плоских волн проведены расчеты плотности электронных состояний, электронной удельной теплоемкости $\gamma(x)$ и коэффициента абсолютной диффузионной термоэдс $S(x)$ как функции концентрации для неупорядоченных сплавов Ag_xPd_{1-x} . Результаты расчета сравниваются с экспериментом и с результатами расчетов, выполненных в приближении когерентного потенциала.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия теоретических моделей сплавов, используемых для расчета электронной структуры и свойств неупорядоченных сплавов, наиболее широкое распространение получило приближение когерентного потенциала (ПКП) [1]. В настоящее время ПКП значительно усовершенствовано на базе использования различных методов расчета зонной структуры, в частности, метода сильной связи (СС), Корринги-Кона-Ростокера (ККР), линейной комбинации МТ-орбиталей (ЛМТО), линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) и др. В рамках этого подхода достигнуты весьма значительные успехи в расчетах электронных энергетических спектров, оптических свойств и параметров поверхности Ферми твердых растворов [2–6]. Однако расчет из первых принципов на базе ПКП некоторых электронных физических свойств сплавов, таких как электронная теплоемкость, электропроводность и термоэлектродвижущая сила, не всегда показывает хорошее количественное согласие с экспериментом, в особенности в области высокого содержания переходной компоненты [2, 3, 7]. Кроме того, недостатком ПКП, в особенности ранних его версий, является сильная зависимость результатов от параметра рассеяния δ , определяющего энергетический интервал между d -резонансами компонент сплава, выбор которого неоднозначен [2–4].

В данной работе для расчета электронной энергетической структуры и некоторых свойств Ag-Pd сплавов использован метод присоединенных плоских волн в приближении виртуального кристалла Шоена (ПВК) [8]. В отличие от более широко известной модели виртуального кристалла (МВК) [9], использующей усредненный однокомпонентный потенциал, ПВК позволяет выявить индивидуальные особенности спектров компонентов. В математическом и программном отношении метод ПВК значительно проще последних версий ПКП и не требует регулирующих параметров. Недавно нами было доложено применение этого метода для расчета электронной структуры Cu-Ni сплавов [10] и показано, что результаты расчетов электронных спектров и некоторых свойств не хуже, а в некоторых случаях лучше согласуются с экспериментом, чем полученные в рамках ПКП.

Здесь мы представляем результаты расчета электронных энергетических спектров, коэффициента электронной удельной теплоемкости и диффузионной термоэдс неупорядоченных Ag-Pd сплавов всего диапазона концентраций. Особое внимание в работе уделено расчету абсолютной термоэдс. В настоящее время для теоретического описания термоэдс сплавов как функции концентрации, как правило, приходится вводить регулирующие или зависящие от эксперимента параметры [11, 12]. Расчеты

"из первых принципов" показывают вполне удовлетворительное согласие с экспериментом лишь для малых концентраций примесей, когда выполняется правило Маттисена и практически не меняется поверхность Ферми металла-растворителя [13], для более высоких концентраций такого согласия с экспериментом получить не удается. Наиболее значительный прогресс в этом вопросе был достигнут в рамках ККР-ПКП для $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ сплавов, в диапазоне $x = 0,2-0,8$ [7].

Выбор в данной работе в качестве объекта расчета серебрянопалладиевых сплавов обусловлен, с одной стороны, тем, что эти сплавы, как и медноникелевые, наиболее полно исследованы экспериментально, а с другой, – тем, что на них отрабатывались различные модели сплавления от модели жесткой зоны до приближения когерентного потенциала, кроме того, это единственный сплав, для которого была сделана попытка расчета "из первых принципов" абсолютной термоэдс как функции концентрации в широком диапазоне ее изменения. Поэтому представляет интерес сравнение результатов, полученных разными методами.

МЕТОД РАСЧЕТА

В данной работе для расчета электронных энергетических спектров был использован метод присоединенных плоских волн в приближении виртуального кристалла (ППВ-ПВК) [8]. Метод ППВ-ПВК был разработан Шоеном для неупорядоченных твердых растворов и нестехиометрических соединений и вслед за автором успешно был использован для расчета электронной структуры и свойств нестехиометрических соединений. Для металлических твердых растворов, в частности Cu-Ni сплавов, этот метод применен в [10]. В данной работе, так же как в [10], из-за вычислительной громоздкости традиционного нелинейного метода ППВ, самосогласование потенциала не проводилось. В связи с этим особую важность имеет выбор начального приближения и сопоставление полученных результатов для чистых металлов-компонентов с имеющимися экспериментальными данными и результатами самосогласованных расчетов. Кристаллический МТ-потенциал строился методом Матхейса с отдельной кулоновской обменной частью. В качестве начального приближения при построении МТ-потенциала использовались самосогласованные атомные волновые функции Хартри-Фока-Рутана [14], имеющие удобное аналитическое представление

$$\Phi_{nlm} = \sum C_{nlp} \chi_{plm}(r, \theta, \varphi),$$

где

$$\chi_{plm}(r, \theta, \varphi) = D_{lp}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

и

$$D_{lp}(r) = \frac{1}{\sqrt{2N_{lp}!}} (2Z_{lp})^{N_{lp}+1/2} r^{N_{lp}-1} e^{-Z_{lp}r}.$$

Здесь r, θ, φ – сферические координаты; N_{lp} – номер электронной оболочки. Коэффициенты C_{nlp} и Z_{lp} для чистых металлов-компонентов определены в [14], для рассматриваемых здесь сплавов они полагались линейно зависящими от концентрации. Кулоновская часть потенциала имеет вид

$$V_c(r) = V_k(r) + \sum_t n_t \sum_{\eta} c_{\eta t} V_{\eta}(R_t, r),$$

где $V_k(r)$ – кулоновский потенциал центрального атома типа k ; $V_{\eta}(R_t, r)$ – кулоновский вклад η -го атома соседней t -оболочки; R_t – радиус t -оболочки; n_t – число атомов в оболочке; $c_{\eta t}$ – парциальная атомная концентрация компоненты η .

Результаты расчета и измеренные значения характерных энергетических интервалов в серебре и палладии

Параметры состояний	Ag			Pd		
	[18]	данная работа	измерен. значения*	[17]	данная работа	измерен. значения
$\Gamma_{12}-\Gamma_{25'}$	0,069	0,068	0,080	0,103	0,114	—
X_5-X_2	0,020	0,017	0,022	0,091	0,051	—
X_5-X_3	0,244	0,221	0,228	0,365	0,390	0,37 [24]
X_5-X_1	0,256	0,231	0,250	0,396	0,402	—
$L_{3(2)}-L_{3(1)}$	0,120	0,124	0,134	—	—	—
$L_{3(2)}-L_1$	0,220	0,191	0,216	0,336	0,352	—
X_4-X_5	0,385	0,503	—	0,308	0,308	—

* Ссылки на экспериментальные данные приведены в работе [23].

Обменный потенциал V_x строился в слэтеровском приближении с обменно-корреляционной поправкой α

$$V_x(\mathbf{r}) = \alpha V_x^S(\mathbf{r}),$$

где

$$V_x^S(\mathbf{r}) = -6 \left\{ \frac{3}{8\pi} \left[\rho_k(\mathbf{r}) + \sum_t n_t \sum_{\eta=1}^2 c_{\eta t} \rho_{\eta}(R_t, \mathbf{r}) \right] \right\}^{1/3},$$

здесь $\rho_k(\mathbf{r})$ – электронная плотность центрального атома; $\rho_{\eta}(R_t, \mathbf{r})$ – вклад в электронную плотность от атома сорта η , находящегося на соседней оболочке t . Обменная поправка α для чистых металлов удовлетворяла теореме вириала и составляла для серебра и палладия соответственно значения 0,70114 и 0,70128 [15]. Для сплавов параметр α и параметр решетки сплава a полагались линейно зависящими от концентрации

$$a = x a_{\text{Ag}} + (1-x) a_{\text{Pd}},$$

где a_{Ag} и a_{Pd} – параметры решетки металлов-компонентов; x – относительная концентрация серебра в сплаве.

Решение уравнения Шредингера проводилось в рамках стандартной процедуры метода присоединенных плоских волн [16]. Матричные элементы секулярного детерминанта и другие подробности процедуры расчета приведены в [10]. Интегрирование по зоне Бриллюэна с целью расчета плотности электронных состояний проводилось методом тетраэдров.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе использовались следующие электронные конфигурации атомов чистых металлов, составляющих сплав Ag ($4d^{10}5s^1$) и Pd ($4d^95s^1$). Параметр решетки и радиус МТ-сферы имели соответственно значения Ag ($a = 7,7316$ а.е., $R_{\text{MT}} = 2,7335$ а.е.), Pd ($a = 7,3355$ а.е., $R_{\text{MT}} = 2,5935$ а.е.). Используемое в работе начальное приближение было предварительно проверено в расчетах электронной энергетической структуры чистых металлов-компонентов. В таблице приведены значения основных характерных энергетических интервалов для серебра и палладия. Как видно, они вполне удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными значениями и результа-

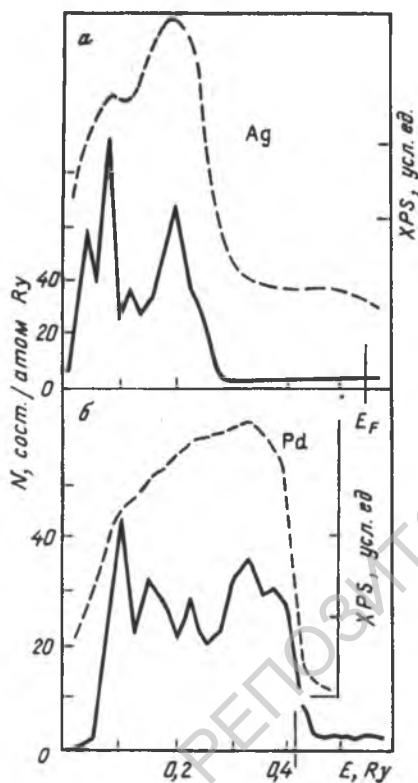


Рис. 1

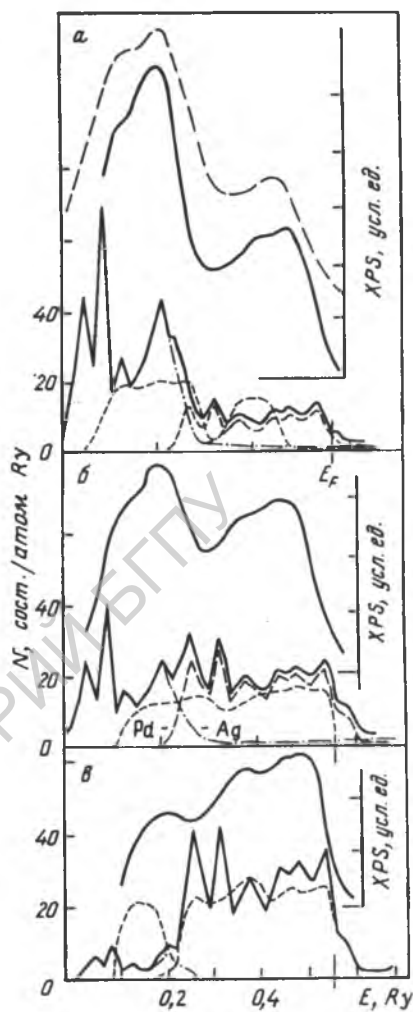


Рис. 2

Рис. 1. Плотность электронных состояний как функция энергии для серебра (а) и палладия (б): сплошные линии – рассчитанные зависимости; штриховые – рентгеновские фотоэмиссионные спектры [19].

Рис. 2. Полная (сплошная кривая) и парциальные (штриховые и штрих-пунктирные кривые) плотности электронных состояний как функция энергии для сплавов Ag_{0,7}Pd_{0,3} (а); Ag_{0,4}Pd_{0,6} (б); Ag_{0,1}Pd_{0,9} (в). Экспериментальные зависимости фотоэмиссионных спектров на рисунке а приведены для концентрации серебра $x = 0,71$ (штриховая кривая) [20] и $x = 0,65$ (сплошная кривая) [19]. Мелкими штрихами представлены результаты расчетов в приближении когерентного потенциала СС–ПКП [3] (а, б), ККР–ПКП для $x = 0,8$ [5] (в).

тами ранее выполненными самосогласованных расчетов в рамках методов ППВ [17] для палладия и ЛППВ [19] – для серебра. На рис. 1 представлены результаты расчета плотности электронных состояний для Ag и Pd, а также результаты измерения рентгеновских фотоэмиссионных спектров (XPS) [19]. Они совмещены по шкале энергий как по масштабу, так и по положению энергии Ферми. Видно совпадение результатов расчета и экспериментальных зависимостей по расположению d-пиков между собой и

относительно энергии Ферми. Так, правый d -максимум в серебре отстоит от энергии Ферми по данным XPS на 4,8 эВ или 0,35 Ry, согласно нашим расчетам – на 0,34 Ry. Интервал между d -пиками составляет 0,12 Ry, по данным фотоэмиссионных спектров – 0,11 Ry. Хуже согласуется полуширина d -зоны, соответственно 0,20 и 0,26 Ry. Однако для палладия и полуширина d -зоны, и положение пиков хорошо коррелирует с расчетной кривой плотности состояний. Рассчитанная полуширина d -зоны палладия составляет 0,34 Ry, а измеренная – 4,8 эВ или 0,35 Ry [19, 20].

Расчеты электронных энергетических спектров Ag–Pd сплавов проводились для 9 различных концентраций с интервалом в 10 ат.%. На рис. 2а, б, в представлены результаты расчета плотности электронных состояний для сплавов с содержанием палладия 30, 60 и 90 ат.%. Сплошной кривой показана полная плотность состояний $N(E)$, штриховой и штрих-пунктирной – парциальная $N_{Pd}(E)$ и $N_{Ag}(E)$. Вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми E_F . Здесь же на рисунках приведены имеющиеся экспериментальные зависимости по данным рентгеновских фотоэмиссионных спектров XPS и ESCA (электронные спектры для химических анализов) и результаты расчетов, выполненных в приближении когерентного потенциала на базе методов СС и ККР [3, 5] (мелкие штрихи). Все кривые совмещены по шкале энергий так, чтобы совпадала энергия Ферми. Основные особенности электронных энергетических спектров и расположение d -пиков относительно энергии Ферми, выявленные в фотоэмиссионных спектрах, достаточно хорошо коррелируют с результатами расчетов. Так, с ростом концентрации палладия растет высота дополнительно d -пика, положение которого практически не зависит от концентрации. Согласно фотоэмиссионным измерениям, дополнительный d -пик в сплавах, богатых серебром, локализуется в диапазоне энергий на 2,0–2,1 эВ (или 0,15 Ry) ниже энергии Ферми. По нашим расчетам, этот интервал энергий составляет 0,16 Ry. Если сравнивать полученные нами плотности электронных состояний с результатами расчетов в рамках ПКП (мелкие штрихи на рис. 2а, б, в), то можно сделать вывод, что плотности состояний, рассчитанные в приближении когерентного потенциала, лучше согласуются с экспериментальными зависимостями по ширине подзон, особенно на базе самосогласованного метода ККР [5] (рис. 2в), наши расчетные кривые лучше отражают соотношение интенсивностей компонентов.

Численные значения плотности электронных состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми использовались для расчета температурного коэффициента электронной удельной теплоемкости γ по формуле

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N(E_F)(1 + \lambda), \quad (8)$$

где λ – константа электрон-фононного взаимодействия. В качестве констант λ для серебра и палладия брались эмпирические значения, равные соответственно 0,1 и 0,7 [15]; для сплавов зависимость $\lambda(c)$ полагалась линейной. Результаты расчетов зависимости $\gamma(x)$ как функции концентрации представлены на рис. 3 темными точками (сплошная кривая). Здесь же приведены результаты самых последних расчетов коэффициента $\gamma(x)$ в приближении когерентного потенциала [6] (полузаштрихованные точки), а также измеренные значения [21] (штриховая кривая). Как видно из приведенных зависимостей, результаты наших расчетов вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом, причем для сплавов с содержанием Ag более 50 ат.% это согласие не хуже, чем получено в рамках ПКП, а для сплавов с содержанием серебра менее 20 ат.% наша расчетная кривая лучше отражает характер экспериментальной зависимости.

Как показано в [10], для сплавов переходных металлов с благородными, начиная

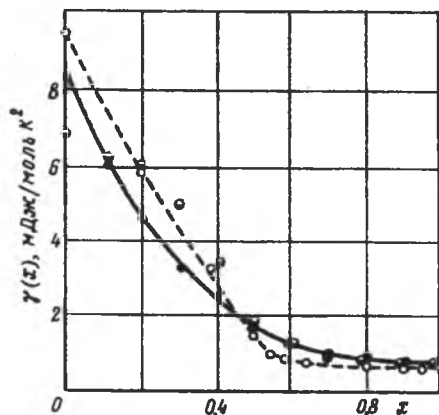


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента электронной удельной теплоемкости от концентрации в сплавах Ag_xPd_{1-x} : ● – точки, рассчитанные нами; ○ – результаты расчета методом СС–ПКП [6]; ○ – экспериментальные данные [21].

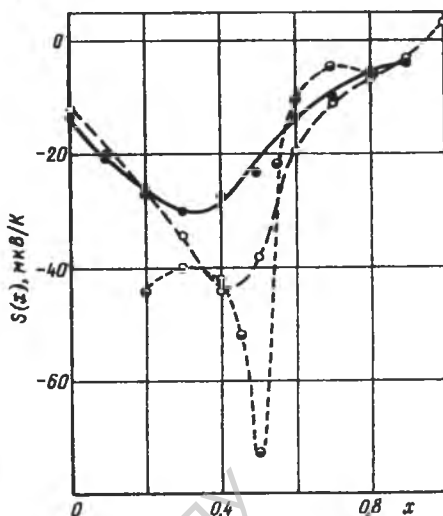


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость абсолютной термоэдс Ag_xPd_{1-x} сплавов от концентрации для температуры $T = 100^\circ C$: ● – точки, рассчитанные нами; ○ – результаты расчета методом ККР–ПКП [7]; ○ – экспериментальные данные [22].

уже с нескольких процентов переходной примеси, достаточно хорошим приближением для абсолютной диффузионной термоэдс является выражение

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \frac{1}{N(\epsilon_F)} \left(\frac{dN}{d\epsilon} \right)_{\epsilon_F} \quad (9)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; $N = N_s + N_d$ – суммарная плотность состояний в s - и d -зонах. Производная плотности электронных состояний на уровне Ферми $(dN/d\epsilon)_{\epsilon_F}$ вычислялась путем аппроксимации зависимости $N(\epsilon)$ вблизи ϵ_F параболой. Интервал дифференцирования уменьшался до тех пор, пока производные слева и справа от ϵ_F не начинали совпадать с точностью до пятого знака. На рис. 4 представлены рассчитанные значения коэффициента абсолютной термоэдс (сплошная кривая) для температуры $T = 100^\circ C$. Здесь же штриховой кривой изображена экспериментальная зависимость, снятая при $T = 100^\circ C$ на сплавах $Ag-Pd$ по данным [22]. Сюда же нанесены результаты расчета величины S , полученные в рамках самосогласованного метода ККР в приближении когерентного потенциала по данным [7], приведенные к той же температуре. Очевидно, что наша расчетная зависимость лучше коррелирует с экспериментальной зависимостью, особенно в области более высокой концентрации палладия.

Таким образом, приближение виртуального кристалла Шоена, построенное на базе ППВ, даже при несамосогласованном потенциале, но с хорошим начальным приближением, позволяет получить вполне удовлетворительное описание энергетической зависимости плотности электронных состояний неупорядоченных сплавов и выявить их основные закономерности. Это позволило на основе полученных данных об электронной энергетической структуре вблизи энергии Ферми рассчитать такие свойства, как

электронная теплоемкость и диффузионная термоэдс, и получить удовлетворительно количественное согласие с экспериментальными зависимостями в широком диапазоне изменения концентрации, причем для сплавов с высоким содержанием палладия согласие с экспериментом получено несколько лучше, чем на основе ПКП.

Поступила в редакцию
7 июля 1997 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soven P. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. – Phys. Rev., 1967, **156**, p. 809–813.
2. Эренрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. – М.: Мир, 1979. – 200 с.
3. Stocks G.M., Williams R.W., Faulkner J.S. Electronic States in Ag–Pd Alloys. – J. Phys. F: Metal Phys., 1973, **3**, p. 1688–1703.
4. Gordon B.E.A., Temmerman W.M., Gyorffy B.L. On the Fermi surfaces of paramagnetic Cu_c-Ni_{1-c} alloys. – J. Phys. F: Metal Phys., 1981, **11**, p. 1821–1857.
5. Pindor A.J., Temmerman W.M., Gyorffy B.L., Stocks G.M. On the electronic structure of Ag_cPd_{1-c} Alloys. – J. Phys. F: Metal Phys., 1980, **10**, p. 2617–2647.
6. Laufer P.M., Parasconstantopoulos D.A. Tight-binding coherent-potential-approximation study of the electronic states of palladium-noble-metal alloys. – Phys. Rev. B, 1987, **35**, p. 9019–929.
7. Butler W.H., Stocks G.M. Calculated electrical conductivity and thermopower of silver-palladium alloys. – Phys. Rev. B, 1984, **29**, p. 4217–4223.
8. Schoen J.M. APW Virtual-Crystal Approximation. – Phys. Rev., 1969, **184**, p. 858–863.
9. Parmenter R.H. Energy Levels of Disordered Alloys. – Phys. Rev., 1955, **97**, p. 587–598.
10. Каролик А.С., Голуб В.М. Расчет электронных свойств парамагнитных Cu–Ni сплавов методом ППВ в приближении виртуального кристалла. – ФММ, 1997, **83**, вып. 5, с. 5–13.
11. Fletcher R., Greig D. The Low Temperature Thermoelectric Power of Some Palladium and Platinum Alloys. – Phil. Mag., 1968, **17**, p. 21–35.
12. Абельский Ш.Ш., Рыжанова Н.В., Ирхин Ю.П. Термоэдс сплавов Pd–Ag, Pd–Au при низких температурах. – ФММ, 1984, **57**, вып. 2, с. 409–410.
13. Абрикосов И.А., Векилов Ю.Х., Рубан А.В. Расчеты из "первых принципов" остаточного электросопротивления и термоэдс медных и алюминиевых сплавов. – ДАН СССР, 1990, **315**, с. 593–595.
14. Clementi E., Roetti C. Roethaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. – Atomic Data Nuclear Data Tables, 1974, **14**, p. 177–478.
15. Достижения электронной теории металлов. Под ред. П. Цише и Г. Леманна. – М.: Мир, 1984. – 646 с.
16. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. – Киев: Наукова думка, 1985. – 407 с.
17. Mueller F.M., Freeman F.J. e.a. Electronic structure of Palladium. – Phys. Rev. B, 1970, **1**, p. 4617–4635.
18. Немошкаленко В.В., Плотников Н.А., Антонов В.Н. Применение линейного метода ППВ к расчету электронной структуры технеция. – Металлофизика, 1982, **4**, № 2, с. 18–25.
19. Hufner S., Wertheim G.K., Wernick J.H. X-Ray Photoelectron Spectra of the Valence Bands of Some Transition Metals and Alloys. – Phys. Rev., 1973, **8**, p. 4511–4524.
20. The Electronic Structure of Some Palladium Alloys Studied by ESCA and X-ray Spectroscopy. – Physica Scripta, 1971, **4**, p. 195–201.
21. Montgomery H., Pells G.P., Gray E.M. Low temperature specific heats of α phase AgCd and AgPd alloys. – Proc. Roy. Soc. A, **301**, p. 261–284.
22. Рудницкий А.А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. – М.: Изд-во АН СССР, 1956.
23. Fuster G., Tyler J.M., Brener N., Callaway J. a Sagayoko D. Electronic structure and related properties of Silver. – Phys. Rev. B, 1990, **42**, p. 7322–7329.
24. Smith N.V., Traub M.M. Photoemission verification of resonance formulation of *d*-band metals. – Phys. Rev. Letters, 1972, **29**, p. 1243–1246.