

Аномальный диамагнетизм в сплавах алюминий–литий

В.А. Десненко, С.Н. Доля, Н.В. Исаев, И.В. Свечкарев, А.В. Федорченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: svechkarev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2003 г.

В области равновесных твердых растворов лития в алюминии обнаружен аномальный низкотемпературный пик диамагнетизма, вызванный наличием непосредственно под уровнем Ферми алюминия граничной точки на линии вырождения зон. Положение и структура пика в функции средней валентности аналогичны исследованным ранее в стареющих системах Al–Mg, Al–Zn при соответствующей термообработке. Оценена величина параметра рассеяния электронов на примеси лития для состояний в окрестности упомянутой точки вырождения и установлена линейная связь этого параметра с примесным электросопротивлением в сплавах алюминия.

В області рівноважних твердих розчинів літію в алюмінії виявлено аномальний низькотемпературний пік діамagnetизму, який викликано наявністю безпосередньо під рівнем Фермі алюмінію граничної точки на лінії виродження зон. Положення і структура піку у функції середньої валентності аналогічні дослідженим раніше в старіючих системах Al–Mg, Al–Zn при відповідній термообробці. Оцінено величину параметра розсіювання електронів на домішці літію для станів поблизу згаданої точки виродження та встановлено лінійний зв'язок цього параметра з домішковим електроопором у сплавах алюмінію.

PACS: 75.20.Ep, 71.20.–b, 72.10.Fk

Введение и постановка задачи исследования

В системах простых металлов *sp*-типа, к которым принадлежит алюминий, орбитальная составляющая магнитной восприимчивости часто служит полезным инструментом диагностики электронного строения, особенно в случаях, когда из-за термических возбуждений или неупорядоченности кристаллической решетки нельзя применить квантовые осцилляционные или резонансные методы [1]. При этом используется нерегулярное поведение орбитальной восприимчивости вблизи точек электронных топологических фазовых переходов [2], вызванных совпадением уровня Ферми с критическими энергиями электронного спектра, при которых меняется топология поверхности Ферми. Так, в алюминии чуть ниже уровня Ферми E_F имеется специфическая критическая точка с экстремальной энергией E_c на линии вырождения зон [3]. Причем для граничной точки вырождения такого типа электронный топологический переход при $E_F = E_c$ и $T, H \rightarrow 0$, согласно теоретическим расчетам [3,4],

сопровождается расходимостью орбитального диамагнетизма за счет межзонного вклада.

Соответствующий пик аномального диамагнетизма действительно наблюдался в сплавах алюминия с акцепторными примесями замещения Mg и Zn [3,5] при средней валентности сплава z , равной критической величине $z_c = 2,945$, в виде сглаженного рассеянием электронов на примесях глубокого низкотемпературного провала на фоне значительного парамагнетизма чистого алюминия. Количественный анализ этой особенности поведения восприимчивости дан в работе [3] на основе результатов теоретического расчета орбитальной восприимчивости для вырожденных зон в предположении, что неупорядоченные твердые растворы Mg и Zn в алюминии однородны.

К сожалению, почти у всех бинарных систем алюминия концентрация акцепторной примеси, отвечающая средней валентности z_c , если и попадает в область растворимости, то при довольно высоких температурах [6]. Для получения однородных

твердых растворов в метастабильных сплавах алюминия при комнатных температурах требуется специальная термообработка, режимы которой существенно влияют на магнитную восприимчивость этих сплавов [7]. Таким образом, восприимчивость может пополнить арсенал средств для анализа механизмов и кинетики сопутствующих структурных изменений. Для этого необходимы надежные данные о поведении восприимчивости вблизи диамагнитной аномалии в системе стабильных твердых растворов алюминия, которое можно принять за эталон, убедиться в его соответствии теоретической модели и оценить степень однородности исследованных ранее твердых растворов с Mg и Zn. В качестве кандидата на роль реперной системы в предлагаемой работе выбраны сплавы замещения алюминия с литием. Они являются единственной системой, где рассматриваемый топологический переход может оказаться в области твердых растворов, стабильных при комнатной температуре [6,8], хотя выводы некоторых работ противоречат такому предположению [6,9].

Техника эксперимента

Слитки шести сплавов Al–Li с содержанием $x(\text{Li}) = 2; 2,8; 3,8; 4,4; 7,4$ и $10,7$ ат.% были выплавлены из высокочистых компонентов: Al–5N, Li–4N. Поликристаллические образцы с линейными размерами ~ 3 мм вырезали из слитков электроискровым методом, деформированную поверхность удаляли химическим травлением. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в атмосфере гелия в течение ~ 5 часов при температуре 530°C и быстрой закалке в воде. После измерений магнитной восприимчивости некоторые образцы старились около 3 часов при температуре 200°C , затем медленно охлаждались со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до комнатной температуры, и процедура измерений повторялась.

Восприимчивость сплавов измеряли квантовым магнитометром в постоянном поле 200 Э с погрешностью, не превышающей $5 \cdot 10^{-9}$ эме/г. Образцы помещали в медную камеру в шахте антикриостата и охлаждали путем дозированной подачи холодного газобразного гелия в антикриостат через управляемый вентиль. Вместе с резистивным нагревателем на верхней части камеры эта система позволяла регулировать скорость захлаживания образца (обычно $0,1\text{--}0,5 \text{ K}/\text{мин}$) и долговременно поддерживать его температуру в интервале $4,2\text{--}250 \text{ K}$ с точностью $\sim 0,3 \text{ K}$.

Результаты измерений магнитной восприимчивости

Примеры полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости сплавов Al–Li приведены на рис. 1. Зависимость восприимчивости от содержания лития вблизи экстремума представ-

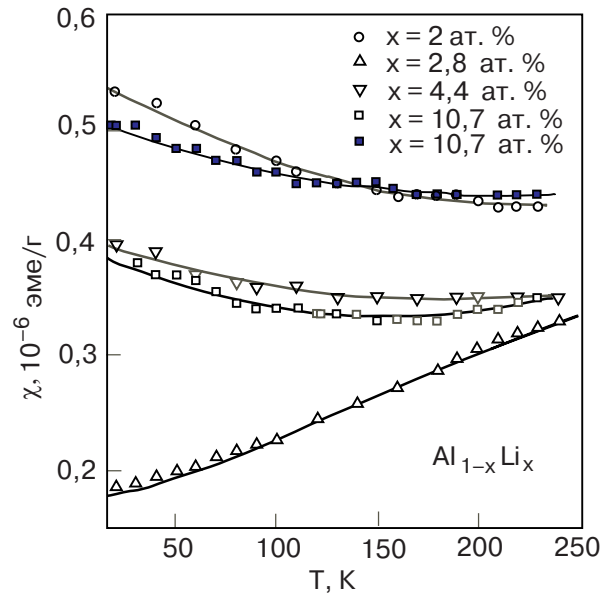


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al–Li с различным содержанием лития (в ат.%). Пустые (□) и зачерненные (■) квадраты относятся к закаленным и состаренным образцам соответственно.

лена на рис. 2. Температура 78 K выбрана для возможности сравнения с имеющимися аналогичными данными для сплавов Al–Mg [3], Al–Zn [5], которые также показаны на рис. 2. По той же причине на рис. 2 для восприимчивости используются молярные единицы, из измеренной величины вычтен ионный диамагнетизм [10], концентрация примесей выражена через среднюю валентность сплавов, концентрациям $x(\text{Li}) = 2; 2,8; 3,8$ и $4,4$ ат.% соответствуют валентности $z(\text{Al}) = 2,96; 2,944; 2,924$ и $2,912$.

До концентрации по крайней мере $4,4$ ат.% Li ($z > z_c$) восприимчивость закаленных и состаренных образцов совпадает в пределах погрешности измерений. Заметное влияние старения обнаруживают только образцы с концентрациями $x \geq 7$ ат.% Li ($z = 2,86$) (рис. 1). Появление аналогичных различий в восприимчивости закаленных и состаренных сплавов наблюдали ранее в системе Al–Cu [7] при переходе через границу растворимости (< 2 ат.% Cu, где средняя валентность еще далека от критического значения z_c). Таким образом, предел растворимости Li в Al при комнатной температуре, выявляемый по магнитным свойствам, находится в интервале от $4,4$ до $7,4$ ат.%, в согласии с приведенным в [8] значением ~ 5 ат.% Li. Пик диамагнетизма в сплавах алюминия с литием попадает в область стабильных однородных твердых растворов и наблюдается при той же средней валентности z_c , что и в системах Al–Mg, Al–Zn. Амплитуда пика почти совпадает с найденной в сплавах с магнием и значительно уступает амплитуде в сплавах с цинком, хотя для реализации пика требуется вдвое меньше примеси лития.

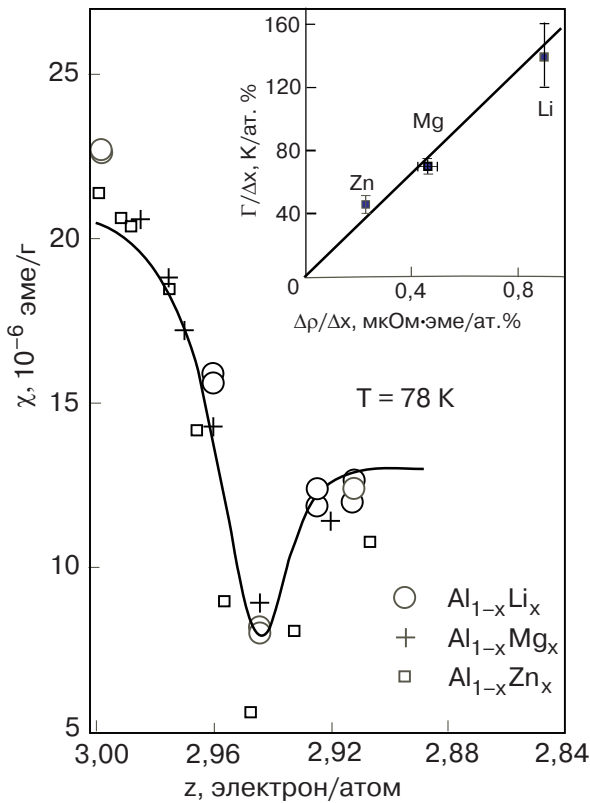


Рис. 2. Зависимость электронной части восприимчивости сплавов алюминия с Li (O), Mg (+) [3] и Zn (□) [5] при $T = 78$ К от величины средней валентности z . Сплошная кривая — результат теоретического расчета восприимчивости сплавов Al–Li с учетом рассеяния (см. текст). На вставке приведена связь параметра рассеяния Γ на примесях с электросопротивлением сплавов ρ [8].

Анализ аномального диамагнетизма

При анализе приведенных экспериментальных данных будем использовать изложенные в работе [3] представления о природе нерегулярного поведения магнитной восприимчивости сплавов алюминия и рассчитанную там зависимость восприимчивости от уровня химического потенциала $\chi(\mu)$. Как уже упоминалось, определяющим фактором в происхождении существенной зависимости восприимчивости от содержания акцепторной примеси является наличие в спектре электронов Al граничной точки на линии вырождения зон, расположенной на ~ 13 мРидб под уровнем Ферми [3,11]. Масштаб этой зависимости позволяет пренебречь влиянием всех других нерегулярных вкладов в восприимчивость [3]. При расчете орбитальной аномалии в [3] предполагалось, что фрагмент электронного спектра Al вблизи актуальной точки может быть удовлетворительно представлен двузонным kp -гамильтонианом, параметры которого выражены через известные фурье-компоненты псевдопотенциала. Теория

орбитальной восприимчивости [12] была адаптирована для нестандартной формы полученного гамильтониана, и путем численных расчетов с подгонкой величины фонового вклада и параметра рассеяния Γ описаны концентрационные и температурные зависимости восприимчивости сплавов Al–Zn и Al–Mg вблизи аномалии. При этом положение уровня химического потенциала (или уровня Ферми) в сплавах вычисляли по величине z_c с использованием плотности электронных состояний алюминия из работы [11], а рассеяние имитировали введением эффективной температуры, линейно зависящей от концентрации.

Из сопоставления данных, полученных в системе Al–Li, с экспериментом и расчетом для сплавов Al–Mg, Al–Zn (рис. 2) можно заключить, что выбранные режимы термообработки для двух последних систем, по-видимому, обеспечивают достаточную однородность этих твердых растворов и поведение восприимчивости всех представленных сплавов вблизи пика разнит лишь индивидуальность величины параметра рассеяния электронов на примесях Γ , при том, что положение граничной точки вырождения зон относительно уровня Ферми чистого алюминия в этих сплавах практически одинаково, $E_c - E_F(\text{Al}) = (-11 \pm 2)$ мРидб. Такая величина следует из концентрационного положения пика $z_c = 2,945$ при учете его смещения относительно истинной критической концентрации из-за размытия при конечных значениях T и Γ [3]. Она находится в хорошем согласии с упомянутой выше расчетной величиной -13 мРидб.

Приведенная на рис. 2 теоретическая кривая $\chi(z)$ для сплавов Al–Li получена путем размытия соответствующей зависимости $\chi(\mu)$ из работы [3] лоренцианом, в котором параметр уширения уровней из-за рассеяния $d\Gamma/dx = (160 \pm 20)$ К/ат.% Li подобран наряду с постоянным фоновым вкладом для наилучшего согласия с измеренной восприимчивостью. Различие параметров рассеяния на примесях можно оценить непосредственно в терминах эффективной температуры по разнице амплитуд диамагнитного пика в исследованных системах сплавов, используя для калибровки температурные зависимости амплитуд на рис. 1 и в цитированных работах [3,5]. Вместе с приведенными в [3] абсолютными значениями параметра рассеяния $d\Gamma/dx$ для Mg (70 К/ат.%) и Zn (45 К/ат.%) эта процедура дает для примесей лития в Al отношение $d\Gamma/dx(\text{Li}): d\Gamma/dx(\text{Mg}) \approx 1,8:1$ и $d\Gamma/dx = (120 \pm 20)$ К/ат.%. Ожидаемая при этом параметре температурная зависимость восприимчивости в экстремуме согласуется с экспериментом (образец 2,8 ат.%Li на рис. 1). Примем для оценки среднее значение $d\Gamma/dx \approx 140$ К/ат.% лития, имея в виду приближенность обоих способов определения этой величины. Так, на краю зависимости $\chi(x)$ область усреднения восприимчи-

вости по энергии при полученном значении Γ выходит за границы применимости двузонной модели [3], есть небольшое различие в оценке параметра рассеяния при использовании лоренциана и эффективной температуры [3], а в расчете $\chi(T)$ сплавов игнорируется неизвестная температурная зависимость уровня химического потенциала μ . Устранение этих, как видно из результата, непринципиальных дефектов требует значительных усложнений расчета, которые на данном этапе не оправданны.

На вставке на рис. 2 представлена связь значений Γ в обсуждаемых сплавах с влиянием тех же примесей на электросопротивление алюминия ρ [8,13]. Она оказывается линейной в пределах погрешностей. Наименьшее рассеяние вносит, как ни странно, цинк, а не магний — сосед алюминия в ряду периодической таблицы элементов. Вследствие того, что в процессах рассеяния электронов, определяющих аномалию восприимчивости, начальные состояния хорошо локализованы в \mathbf{k} -пространстве вблизи особой точки, можно количественно оценить параметр рассеяния и связать отмеченную странность влияния примесей Zn и Mg с различием деталей структуры их псевдопотенциальных формфакторов [3].

Заключение

Проведенное исследование показало, что область растворимости лития в алюминии при комнатной температуре, определяемая по магнитным свойствам, превышает 4,4 ат.% и включает электронный топологический фазовый переход, связанный с граничной точкой линии вырождения зон в электронном спектре Al. Впервые реализован соответствующий переходу пик аномального диамагнетизма в стабильных однородных твердых растворах Al. Эти реперные данные подтвердили достаточную надежность вида аномалии, наблюдаемой в стареющих сплавах Al–Zn, Al–Mg при специальной термообработке, и ее соответствие теоретической модели. Определено значение параметра рассеяния электронов вблизи граничной точки на примеси лития и установлен факт линейной связи этого параметра с электросопротивлением сплавов. Основываясь на имеющихся данных, можно использовать восприимчивость для количественного анализа эффектов, вызванных влиянием на вырожденные электронные состояния структурных превращений в стареющих

сплавах алюминия, и установить характерные времена и механизмы таких превращений.

Авторы признательны Г.П. Микитику, Ю.В. Шарлаю и В.В. Пустовалову за полезные обсуждения и советы.

1. И.В. Свечкарев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **42**, 1701 (1978).
2. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **38**, 1569 (1960).
3. С.А. Воронцов, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **13**, 274 (1987).
4. Г.П. Микитик, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **15**, 295 (1989).
5. J. Mimault, J. Delafond, and A. Junqua, *Phys. Status Solidi* **A20**, 195 (1973).
6. М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов*, Металлургиздат, Москва (1962), т.1.
7. А.Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем*, Физматгиз, Москва (1959), т.1.
8. А.Д. McAlister, *Bull. Alloy Phase Diagram* **3**, 177 (1982).
9. J. Delafond, A. Junqua, and J. Mimault, *Phys. Status Solidi* **A15**, 553 (1973).
10. П. Селвуд, *Магнетохимия*, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
11. Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, Н.В. Ушакова, *ФММ* **61**, 202 (1986).
12. Н. Fukuyama, *Progr. Theor. Phys.* **45**, 704 (1971).
13. Б.Н. Александров, В.В. Дукин, *ФНТ* **3**, 633 (1977).

Anomalous diamagnetism in aluminium–lithium alloys

V.A. Desnenko, S.N. Dolya, N.V. Isaev,
I.V. Svechkaev, and A.V. Fedorchenko

An anomalous low-temperature diamagnetic peak caused by the presence of the borderpoint on the band degeneracy line just below the Fermi level of aluminium has been observed in the equilibrium Li–Al solutions. The position and the shape of the peak as a function of the average valence are the same as those in the earlier studied aging systems Al–Mg, Al–Zn subjected to the corresponding heat treating. The parameter of electron scattering by the lithium impurity is estimated for the states in the vicinity of the above point a linear relation is found to exist between this parameter and impurity residual resistivity in aluminium alloys.