Физика низких температур, 1995, т. 21, № 6, с. 663–670 УДК 538.915 : 539.2: 548.4

Электронная структура металлических нанокристаллов с дисклинациями

В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов

Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 22 декабря 1994 г.

Изучено пространственное распределение электронов проводимости и энергетический спектр отдельного электрона в цилиндрическом металлическом образце нанометровых размеров при наличии в нем клиновой дисклинации, линия которой проходит вдоль оси цилиндра. Показано, что часть электронов проводимости под действием поля деформаций дисклинации локализуется около ее линии (положительная дисклинация) или вблизи боковой поверхности образца (отрицательная дисклинация). Размерно-квантованный спектр локализованных электронных состояний существенно отличается от эквидистантного спектра электрона в отсутствие дисклинации. Обсуждена возможность экспериментального выявления дисклинаций в частицах металлического порошка при изучении его теплоемкости и рентгено- и фотоэмиссионных спектров.

Вивчено просторовий розподіл електронів провідності і енергетичний спектр окремого електрона в металевому зразку циліндричної форми з нанометровими розмірами при наявності в ньому клинової дисклінації, лінія якої проходить вздовж вісі циліндра. Показано, що частина електронів провідності під дією поля деформацій дисклінації локалізується поблизу її лінії (позитивна дисклінація) або поблизу бокової поверхні зразка (негативна дисклінація). Розмірно-квантований спектр локалізованих електронних станів істотно відрізняється від еквідистантного спектра електрона в циліндрі без дисклінації. Обмірковано можливість експериментального виявлення дисклінацій в частинках металевих порошків при вивченні їх теплоємності та рентгено- і фотоемісійних спектрів.

Введение

В металлических кристаллах поля деформаций линейных дефектов (дислокаций, дисклинаций) представляют собой протяженные области сгущения и разряжения заряда ионного остова. Экранирование таких неоднородностей электронами проводимости приводит к появлению вокруг линий дефектов неоднородного распределения электронной плотности и электростатического потенциала, который может существенно изменить характер движения и структуру энергетического спектра как отдельного электрона проводимости, так и коллективных плазменных мод. Изменения, вносимые линейными дефектами в электронную структуру металлов, приводят к определенным изменениям их термодинамических и кинетических свойств, влияют на работу выхода и контактные явления, могут проявиться в оптических и радиационных явлениях, связанных с плазменными свойствами электронов проводимости. Влияние дефектов дислокационного типа на электронные свойства металлов ранее многократно обсуждалось, и по этим вопросам существует довольно обширная и разнообразная литература — соответствующие ссылки можно, например, найти в монографиях [1,2] и в более поздних публикациях [3–6].

Вопросы влияния дисклинаций на электронную структуру и свойства металлов ранее не рассматривались. Отсутствие интереса к ним было, по-видимому, следствием установившихся представлений о дисклинациях как об экзотических, нетипичных дефектах структуры реальных кристаллических образцов. Весомым аргументом в пользу такого мнения являлся специфический характер упругого поля отдельной дисклинации — неограниченное увеличение деформаций и напряжений при удалении от ее линии и рост упругой энергии образца пропорционально его объему [7,8]. Это обстоятельство делает маловероятным существование отдельных дисклинаций в образцах больших размеров вследствие термодинамических запретов. Вместе с тем дисклинации широко обсуждаются в современной физике кристаллов: дисклинационные представления полезны при описании сильно деформированных кристалов и аморфного состояния твердых тел [8–10]. Интерес к дисклинациям как дефектам реальных кристаллов укрепился в последнее время в связи с развитием технологии получения нанокристаллических металлических порошков [11]. В частицах с линейными размерами порядка 1–10 нм энергетические соображения не приводят к серьезным запретам на зарождение дисклинаций, и их присутствие в отдельных частицах нанокристаллических порошков подтверждается структурными исследованиями [8,10,11]. В связи с этим актуальным становится и анализ изменений электронной структуры

© В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, 1995

малых металлических частиц, обусловленных присутствием в них дисклинаций, а также влияния таких изменений на термодинамические, оптические, контактные и другие физические свойства нанокристаллических порошков.

Влияние дислокаций и дисклинаций на электронную структуру металлов имеет ряд общих черт и при его анализе можно пользоваться одинаковыми теорфизическими приближениями и методами. Введение в металл дефектов обоих типов оставляет его в целом электронейтральным. Кроме того, упругие поля как дислокаций, так и дисклинаций в основной части объема кристалла остаются относительно малыми и плавно меняющимися функциями координат. Это свойство нарушается только в непосредственной окрестности линий дефектов, на которых деформации формально имеют нефизические расходимости и которые обычно исключаются из рассмотрения. Такой характер полей деформаций позволяет считать, что присутствие в металлах этих дефектов сохраняет систематику электронных зон, присущую идеальному металлу, и существенно влияет на характер движения и энергетический спектр только электронов из зоны проводимости. Анализ влияния дефектов на электроны проводимости также значительно упрощается: при изучении коллективных (плазменных) эффектов можно пользоваться приближением локального равновесия, а при изучении движения отдельных электронов — квазиклассическим приближением.

Но вместе с тем следует подчеркнуть и некоторые принципиально важные различия между задачами о влиянии дислокаций и дисклинаций на электроны в металле. Одно из них уже отмечалось выше: в случае отдельной дисклинации физически корректно рассматривать только образцы с малыми линейными размерами в плоскости, перпендикулярной ее линии, тогда как при анализе дислокационных задач особых затруднений с размерами образца не возникает. Второе отличие: введение клиновой дисклинации в металл приводит к конечному не зависящему от радиуса образца изменению удельного объема, приходящегося на один электрон проводимости, которое определяется множителем $(1 - \omega/2\pi)$, где ω — мощность дисклинации ($\vec{\omega}$ — вектор Франка, см. рис. 1), тогда как в случае дислокации такое изменение пренебрежимо мало (для образца с поперечным размером R оно имеет величину порядка $(b/R)^2$, где b — величина вектора Бюргерса дислокации [2]).

Главная цель настоящей работы — получить качественное описание основных особенностей электронной структуры металлического образца малых размеров с одиночной дисклинацией. Для этого будет рассмотрена задача об упруго изотропном цилиндрическом образце, заполненном газом свободных электронов с изотропным квадратичным законом дисперсии, который содержит соосную с ним прямолинейную клиновую дисклинацию. Для описания ионного остова воспользуемся широко известной моделью желе: ионный заряд будем считать непрерывно распределенным, а отклонение локальной плотности заряда от среднего значения — пропорциональным создаваемой дисклинацией упругой дилатации. В этом приближении получено распределение электронной плотности в поле деформаций дисклинации и описаны наиболее существенные изменения, вносимые дисклинацией в энергетический спектр отдельного электрона.

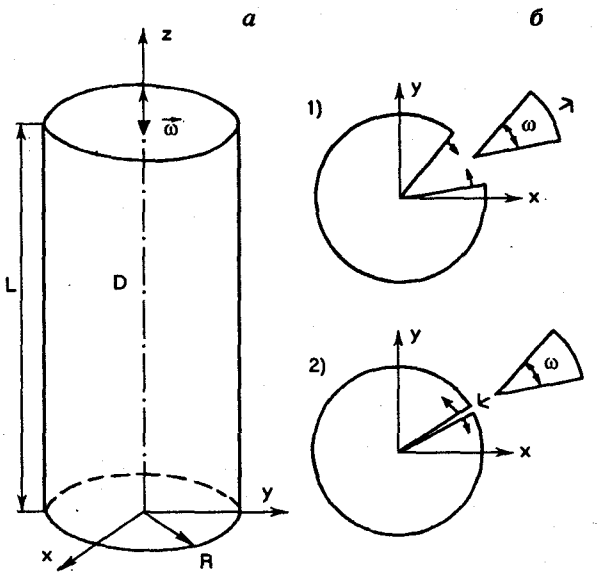

Рис. 1. Геометрия задачи: *а* — прямолинейная дисклинация мощностью ω ($\vec{\omega}$ — вектор Франка), расположенная на оси цилиндра; *б* — схема образования положительной (1) и отрицательной (2) дисклинаций.

1. Влияние дисклинации на пространственное распределение электронов проводимости

Рассмотрим металл, имеющий в отсутствие дисклинации среднюю плотность ионов N_0, среднюю плотность электронов проводимости $n_0 = z_i N_0$ (z_i — валентность) и закон дисперсии в зоне проводимости $\varepsilon_0(\mathrm{p}) = p^2/2m^*$ (m^* — эффективная масса электрона). Образование в металлическом цилиндре клиновой дисклинации с вектором поворота (вектором Франка $\vec{\omega}$ (рис. 1)) приводит к изменению средней плотности ионов и электронов, вследствие чего они приобретают новые значения N_ω и n_ω:

$$n_\omega = z_i N_\omega = z_i N_0 \left(1 - \frac{\omega}{2\pi}\right) = n_0 \left(1 - \frac{\omega}{2\pi}\right). \quad (1)$$

Существуют два типа клиновых дисклинаций, отличающихся знаком вектора Франка: $\omega > 0$ для положительной дисклинации и $\omega < 0$ для отрицательной. Типичные значения этого параметра для микрокристаллов с ГЦК структурой $|\omega|/2\pi = 2 \cdot 10^{-2}$ [8].

Локальная плотность ионов $N(x, y, z)$ равна нулю вне металла, а внутри цилиндра вокруг линии дисклинации определяется ее полем дилатации [7,8]. В цилиндрических координатах r, φ, z функция $N(\mathbf{r}, z)$ задается выражением

$$N(\mathbf{r}, z) = N_\omega \left[1 - q_\omega \left(\ln \frac{r}{R} + \frac{1}{2}\right)\right] \Theta(\mathbf{r}, z) , \quad (2)$$

$$q_\omega = \frac{\omega}{2\pi} \frac{(1 - 2\sigma)}{(1 - \sigma)} .$$

Здесь σ — коэффициент Пуассона; $\Theta(\mathbf{r}, z)$ — единичная ступенчатая функция, равная нулю вне металла. Формула (2) справедлива, строго говоря, для длинного цилиндра ($L >> R$), но ее можно использовать с точностью порядка $\sigma^2 << 1$ и для диска при $L < R$ (для большинства металлов $\sigma \approx 1/3$). Локальную плотность электронов и электростатический потенциал, возникающий в металле вокруг линии дисклинации, можно рассчитать, как и в случае дислокации [5], воспользовавшись приближением локального равновесия для электронного газа. В рамках этого приближения локальное значение давления в газе электронов $P(\mathbf{r}, z)$ связано с их локальной плотностью $n(\mathbf{r}, z)$ обычным уравнением состояния идеального ферми-газа:

$$P = \frac{1}{5m^*} (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 n^{5/3} . \quad (3)$$

К этому соотношению следует добавить уравнения гидростатики и электростатики, определяющие механическое равновесие электронной плазмы:

$$\vec{\nabla} P + en\mathbf{E} = 0 , \quad (4)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = 4\pi e(z_i N - n) . \quad (5)$$

Здесь e — абсолютное значение заряда электрона, а $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, которое должно существовать в неоднородной электронной плазме, чтобы уравновесить градиент давления. Строго говоря, в уравнении (4) кроме кулоновских сил также должна присутствовать сила, действующая на электроны со стороны затравочного деформационного потенциала, обусловленного конечными размерами и деформируемостью ионов, изменениями обменного взаимодействия и тому подобными эффектами, не сводящимися к чисто электростатическим взаимодействиям электронов с ионами [12]; кроме того, в соотношении (3) необходимо учитывать изменение эффективной массы электрона под действием деформации. Однако такие уточнения в случае металла с простым спектром не приводят к каким-либо дополнительным качественным эффектам, поэтому мы от них откажемся. При специальных предположениях о свойствах металла учет зависимости эффективной массы электрона от деформации может привести к интересному явлению кинематической локализации, описанному в работе [13].

Сравнительно малая величина отклонения ионной плотности от среднего значения N_ω в (2), обусловленная малостью параметра $|\omega|/2\pi$, позволяет линеаризовать систему уравнений (3)–(5). Представив электронную плотность в виде $n(\mathbf{r}, z) = n_\omega + n_1(\mathbf{r}, z)$, из уравнений (3)–(5) в линейном приближении для функции $n_1(\mathbf{r}, z)$ легко получить уравнение

$$\rho_0^2 \Delta n_1 - n_1 = n_0 q_\omega (\ln r/R + 1/2)\Theta(\mathbf{r}, z) , \quad (6)$$

$$\rho_0 = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{4m^* e^2} n_0^{-1/3} .$$

Здесь ρ_0 — длина экранирования Томаса—Ферми, соответствующая средней плотности электронов n_0. В настоящей работе мы не будем затрагивать вопросы влияния дисклинации на структуру двойного поверхностного слоя металла толщиной порядка $\rho_0 \sim 1$ Å и на распределение электронов на таком же расстоянии от линии дисклинации. Как известно, $\Delta \ln r \equiv 0$ при $r \neq 0$. Поэтому вне этих областей уравнение (6) имеет очевидное решение, соответствующее локальной электронейтральности:

$$n_1(\mathbf{r}, z) = -n_0 q_\omega (\ln r/R + 1/2)\, \Theta(\mathbf{r}, z) . \quad (7)$$

Если ввести электростатический потенциал Φ, согласно соотношению $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\Phi$, то из (4) следует, что распределению электронного заряда (7) соответствует следующее распределение потенциала:

$$\Phi(\mathbf{r}, z) = -\frac{1}{e}\left(\frac{2}{3} q_\omega \mu_0 \ln \frac{r}{R} + B_\omega\right) \Theta(\mathbf{r}, z) , \quad (8)$$

$$\mu_0 = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2m^*} \hbar^2 n_0^{3/2} ,$$

где μ_0 — энергия Ферми металла в отсутствие дисклинации; B_ω — константа интегрирования. С потенциалом Φ связана энергия $U = -e\Phi$, которая в рамках рассматриваемой модели представляет собой самосогласованную потенциальную энергию отдельного электрона в металле.

Константу интегрирования в (8) можно оценить на основе следующих соображений. В отсутствие дисклинации для коллективизированного электрона металл является потенциальным ящиком с плоским дном, имеющим некоторую глубину u_0. В

модели желе $u_0 = \mu_0$ [14], а в более реалистичной модели $u_0 = 8\mu_0/5$ [15]; по-видимому, достаточно универсальной можно считать связь $u_0 \propto \mu_0 \propto n_0^{2/3}$. Введение в металл дисклинации приводит к макроскопически плавному искривлению дна потенциального ящика, обусловленному неоднородной упругой деформацией (первое слагаемое в (8)), и к перенормировке его средней глубины, связанной с изменением средней плотности ионов и электронов. Не выходя за рамки модели желе, мы предположим, что, как и в однородном металле, средняя глубина потенциальной ямы u_ω связана со средней плотностью электронов n_ω соотношением

$$u_\omega = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2m^*}\hbar^2 n_\omega^{2/3} = \mu_0(1-\omega/2\pi)^{2/3} \approx$$

$$\approx u_0\left(1 - \frac{2}{3}\frac{\omega}{2\pi}\right) . \qquad (9)$$

Рассматривая величину $U = -e\Phi$ в качестве потенциальной энергии электрона в металле, отсчитываемой от ее значения вне металла, мы можем выразить константу интегрирования в (8) через u_ω с помощью соотношения $\overline{U} = -u_\omega$ или $e\overline{\Phi(\mathbf{r}, z)} = u_\omega$, где черта означает усреднение по объему металла. В результате получим

$$B_\omega = -u_\omega + \frac{1}{3}q_\omega\mu_0 = -u_0\left[1 - \frac{3-4\sigma}{3(1-\sigma)}\frac{\omega}{2\pi}\right]. \qquad (9a)$$

В заключение данного раздела отметим, что отказ от модели желе и использование более реалистичной модели металла (см., например, [15]) приведет к некоторой перенормировке коэффициентов в формулах для Φ и B_ω, сохраняющей порядок их величины.

2. Одноэлектронный энергетический спектр

Стационарные состояния отдельного электрона из зоны проводимости в цилиндре с дисклинацией в рамках рассматриваемой модели описываются решениями уравнения Шредингера вида

$$h(\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{r}, z)\Psi_\omega(\mathbf{r}, z) = \varepsilon\Psi_\omega(\mathbf{r}, z) , \qquad (10)$$

$$h = \frac{p^2}{2m^*} + \Theta(\mathbf{r}, z)\lambda_\omega \ln\frac{r}{R} , \quad \lambda_\omega = \frac{2}{3}q_\omega\mu_0 . \qquad (10a)$$

Здесь $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ — оператор трехмерного импульса, а за начало отсчета энергии принята величина B_ω, определяемая формулой (9а). Для однозначного выбора волновых функций стационарных состояний к уравнению (10) необходимо добавить дополнительные условия: условие обращения $\Psi_\omega(\mathbf{r}, z)$ в нуль на поверхности металла и условие нормировки на единицу в его объеме. Эти условия обычно используются при анализе размерного квантования состояний электрона в металле конечных размеров.

В силу однородности деформационного потенциала вдоль оси z движение электрона можно разделить на продольное и поперечное:

$$\Psi_\omega(\mathbf{r}, z) = \chi_\omega(r, \varphi)\sin\left(\frac{\pi\nu z}{L}\right) , \quad \nu = 1, 2, \ldots \qquad (11)$$

Поперечная составляющая волновой функции определяется уравнением

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) + \lambda_\omega \ln\frac{r}{R}\right] \times$$

$$\times \chi_\omega(r, \varphi) = (\varepsilon - \varepsilon_\nu)\chi_\omega(r, \varphi) , \qquad (12)$$

где $\varepsilon_\nu = (\pi\hbar\nu)^2/2m^*L^2$ — энергия продольного движения.

Для сравнения в дальнейшем нам понадобятся основные характеристики движения электрона в цилиндре в отсутствие дисклинации ($\lambda_\omega = 0$). Используя аппарат теории функций Бесселя [16], легко установить, что при $\lambda_\omega = 0$ решениями уравнения (12), не имеющими особенности при $r = 0$, являются

$$\chi^{(0)}_{m,k}(r, \varphi) \propto J_m(j_{m,k}\, r/R)\begin{Bmatrix}\sin m\varphi \\ \cos m\varphi\end{Bmatrix} . \qquad (13)$$

Здесь $J_m(x)$ — функция Бесселя; $j_{m,k}$ k-й положительный нуль этой функции; $m = 0, 1, 2, \ldots$; $k = 1, 2, \ldots$. Соответствующий спектр размерно-квантованных значений энергии электрона, отсчитываемой от дна зоны проводимости $-u_0$, имеет вид

$$\varepsilon^{(0)}_{\nu,m,k} = \varepsilon_L\nu^2 + \varepsilon_R j^2_{m,k} ,$$

$$\varepsilon_L = (\pi\hbar)^2/2m^*L^2 , \quad \varepsilon_R = \hbar^2/2m^*R^2 . \qquad (14)$$

В соответствии с известными свойствами корней функций Бесселя можно утверждать, что при $m = 0$ энергия поперечного движения не вырождена, а все уровни с $m = 1, 2, \ldots$ являются двукратно вырожденными. Минимальные значения чисел $j_{m,k}$ равны: $j^2_{0,1} \approx 1{,}84\pi$ и $j^2_{1,1} \approx 4{,}67\pi$. Поэтому для поперечного движения энергия основного и первого возбужденного состояний имеет значения

$$\varepsilon^{(0)}_{\nu,0,1} - \varepsilon_L\nu^2 \approx 1{,}84\,\pi\varepsilon_R ,$$

$$\varepsilon^{(0)}_{\nu,1,1} - \varepsilon_L\nu^2 \approx 4{,}67\,\pi\varepsilon_R . \qquad (15)$$

Явный вид зависимости величин $j_{m,k}$ от квантовых чисел m и k неизвестен (она определяется в виде бесконечного ряда [16]), однако в области больших значений энергии ($j_{m,k} \gg 1$) структуру спектра можно описать в квазиклассическом приближении, следуя работе [17]. Полное число состояний поперечного движения $N_\perp^{(0)}$ с энергией ниже $\varepsilon - \varepsilon_\nu$ в этом приближении равно

$$N_\perp^{(0)} = (2\pi\hbar)^{-2} \int d^2\mathrm{p}_\perp d^2\mathrm{r} \ , \qquad (16)$$

где интегрирование распространяется на классически доступную область фазового ($\mathrm{p}_\perp$, r) пространства. В отсутствие дисклинации эта область задается неравенствами $r \le R$, $0 \le \varphi \le 2\pi$ и $p_\perp^2 = 2m^*(\varepsilon - \varepsilon_\nu) > 0$, поэтому для $N_\perp^{(0)}$ получаем выражение

$$N_\perp^{(0)} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\nu}{4\varepsilon_R} \ . \qquad (17)$$

Учитывая двукратное вырождение уровней энергии поперечного движения, из (17) легко видеть, что в области больших значений энергии расстояние между уровнями имеет величину $8\varepsilon_R$ того же порядка, что и в начале спектра (см. (15)). Приблизительная эквидистантность спектра позволяет пару квантовых чисел (m, k) заменить одним числом l и аппроксимировать точный спектр (14) простым выражением*

$$\varepsilon_{\nu,l}^{(0)} = \varepsilon_L \nu^2 + 8\varepsilon_R l \ , \ l = 1, 2, \ldots \qquad (18)$$

Сравнение (18) с (14) показывает, что эта аппроксимация достаточно хорошо описывает и нижнюю часть спектра, максимальная погрешность порядка 40 % возникает только при оценке энергии основного состояния. Легко проверить, что из (18) вытекает также известное выражение для полного числа состояний (с учетом спинового вырождения состояний орбитального движения) с энергиями ниже ε [18]:

$$N_0(\varepsilon) = V \frac{(2m^*\varepsilon)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \ , \quad V = \pi R^2 L \ . \qquad (19)$$

Вследствие аксиальной симметрии потенциала в уравнении (12) зависимость волновой функции от полярного угла в присутствии дисклинации повторяет зависимость (13):

$$\chi_\omega(r, \varphi) = A_m(r) \begin{Bmatrix} \sin m\varphi \\ \cos m\varphi \end{Bmatrix} \ .$$

При этом сохраняется двукратное вырождение энергетических уровней при $m = 1, 2, \ldots$ Однако радиальная функция $A_m(r)$ не сводится к какой-либо известной специальной функции, не удается также получить точное выражение спектра энергий поперечного движения. Поэтому ограничимся в дальнейшем квазиклассическим описанием движения электрона.

Границы классически доступной области ($\mathrm{p}_\perp$, r) пространства для частицы с гамильтонианом (10) определяются неравенствами

$$p_\perp^2 = 2m^*(\varepsilon - \varepsilon_\nu - \lambda_\omega \ln r/R) \ge 0 \ , \quad r \le R \ . \qquad (20)$$

Геометрия областей, классически доступных для электрона в поперечном r-пространстве, а вместе с ней и структура энергетического спектра для поперечного движения существенно различны для положительной ($\lambda_\omega > 0$) и отрицательной ($\lambda_\omega < 0$) дисклинаций. Поэтому каждый тип дисклинации целесообразно рассмотреть отдельно.

Положительная дисклинация ($\lambda_\omega > 0$)

Из неравенств (20) видно, что электронные состояния с энергией поперечного движения $\varepsilon - \varepsilon_\nu > 0$ заполняют весь объем цилиндра $r \le R$. Кроме того, разрешены состояния с отрицательной энергией $\varepsilon - \varepsilon_\nu < 0$, для которых классически доступна цилиндрическая область вокруг линии дисклинации с радиусом $R_{\varepsilon,\nu} < R$ (см. рис. 2,*а*), где

$$R_{\varepsilon,\nu} = R \exp\left(-|(\varepsilon - \varepsilon_\nu)/\lambda_\omega|\right) \ . \qquad (21)$$

Поскольку при фиксированном значении r классически доступной областью $\mathrm{p}_\perp$-пространства является круг площадью $\pi p_\perp^2 = 2\pi m^*(\varepsilon - \varepsilon_\nu - \lambda_\omega \ln r/R)$, из формулы (16) вытекают следующие выражения для полного числа состояний поперечного движения $N_\perp^{(+)}$:

* Восстановление спектра на основе выражения для полного числа квантовых состояний не является, вообще говоря, однозначной процедурой и ею можно пользоваться для полуколичественных оценок лишь в тех случаях, когда известна качественная структура спектра.

$$N_{\perp}^{(+)} = \frac{2\pi m^*}{(2\pi\hbar)^2} \begin{cases} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R_{\varepsilon,\nu}} \left(\varepsilon - \varepsilon_\nu - \lambda_\omega \ln\frac{r}{R}\right) r\,dr = \frac{\lambda_\omega m^* R_{\varepsilon,\nu}^2}{4\hbar^2}\,, & \varepsilon - \varepsilon_\nu \le 0 \quad (22а) \\ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R} \left(\varepsilon - \varepsilon_\nu - \lambda_\omega \ln\frac{r}{R}\right) r\,dr = \frac{\lambda_\omega m^* R^2}{4\hbar^2}\left(1 - \ln\frac{R_{\varepsilon,\nu}^2}{R^2}\right), & \varepsilon - \varepsilon_\nu \ge 0\,. \quad (22б) \end{cases}$$

Учитывая двукратное вырождение энергетических уровней поперечного движения и пронумеровав эти уровни числом $l = 1, 2, \ldots$, из выражений (22) получаем простые формулы для спектра энергий электрона в цилиндре с положительной дисклинацией

$$\varepsilon_{\nu,l}^{(+)} = \begin{cases} \varepsilon_L \nu^2 - \frac{1}{2}\lambda_\omega \ln(l_\omega/l)\,, & l \le l_\omega \quad (23а) \\ \varepsilon_L \nu^2 + 8\varepsilon_R (l - l_\omega)\,, & l \ge l_\omega\,. \quad (23б) \end{cases}$$

$$l_\omega = |\lambda_\omega|/16\varepsilon_R = (3\pi^2 n_0)^{2/3}|q_\omega|R^2/12\,. \quad (24)$$

Из формул (23) видно, что положительная дисклинация слабо влияет на характер движения электрона с большими значениями поперечной энергии ($l >> l_\omega$): электронные состояния заполняют весь объем цилиндра, а структура спектра (23б) совпадает со структурой спектра в отсутствие дисклинации (18). Наиболее интересная особенность влияния положительной дисклинации на электронную структуру металла — возможность локализации электронов на линии дисклинации и появление в нижней части спектра неэквидистантной системы уровней энергии поперечного движения (23а), отщепляющихся вниз от дна зоны проводимости. Такая возможность реализуется для достаточно массивных металлических образцов, для которых $l_\omega > 1$: в случае стандартного металла с $n_0 \sim 10^{23}$ см$^{-3}$ и $|q_\omega| \sim 10^{-2}$ это условие выполняется при $R > 10^{-7}$ см. Используя (21) и (23а), легко получить значение радиуса локализации состояния с номером l: $R_l^{(+)} = Rl/l_\omega$. Отметим, что описанные выше локализованные состояния определяют микроскопическую структуру сгущения электронной плотности на линии дисклинации, описываемого формулой (7), полученной в макроскопическом приближении.

Отрицательная дисклинация ($\lambda_\omega < 0$)

Неравенства (20) в этом случае выполняются только для положительных значений энергии поперечного движения $\varepsilon - \varepsilon_\nu > 0$. Состояния с такими энергиями локализованы между внешней поверхностью цилиндра $r = R$ и цилиндрической поверхностью $r = R_{\varepsilon,\nu}$ (рис. 2,*б*), где $R_{\varepsilon,\nu}$ определяется формулой (21). Для полного числа состояний поперечного движения $N_{\perp}^{(-)}$ получаем

$$N_{\perp}^{(-)} = \frac{2\pi m^*}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{R_{\varepsilon,\nu}}^{R} \left(\varepsilon - \varepsilon_\nu + |\lambda_\omega| \ln\frac{r}{R}\right) r\,dr = \frac{m^*|\lambda_\omega|R^2}{4\hbar^2}\left[\exp\left(-2\frac{\varepsilon - \varepsilon_\nu}{|\lambda_\omega|}\right) + \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_\nu)}{|\lambda_\omega| - 1}\right], \quad (25)$$

$$\varepsilon - \varepsilon_\nu > 0\,.$$

Пронумеровав уровни энергии поперечного движения числами $l = 1, 2, \ldots$ и учтя их двукратное вырождение, можно записать следующую формулу для спектра электрона:

$$\varepsilon_{\nu,l}^{(-)} = \varepsilon_L \nu^2 + |\lambda_\omega| x_l\,, \quad (26)$$

здесь x_l — корни уравнения

$$e^{-2x} + 2x - 1 = l/l_\omega\,, \quad x = (\varepsilon - \varepsilon_\nu)/|\lambda_\omega|\,. \quad (27)$$

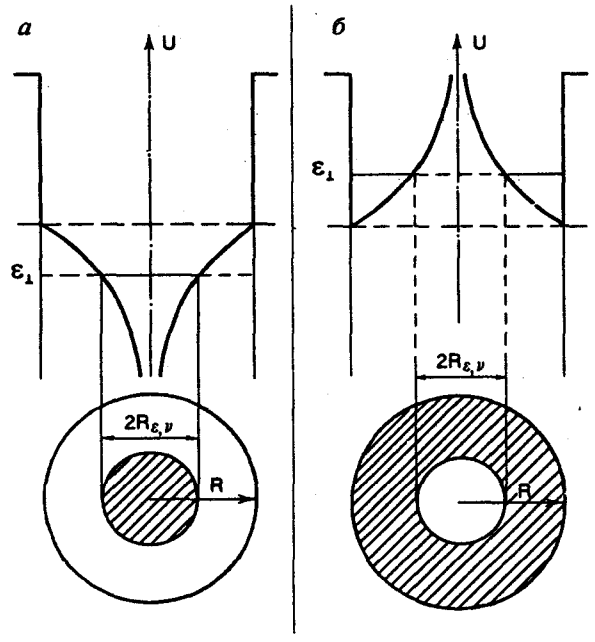

Рис. 2. Металл с дисклинацией как потенциальный ящик для электрона. В нижних частях рисунков показана геометрия классически доступных областей в поперечном сечении цилиндра с заданными значениями поперечной энергии $\varepsilon_\perp = \varepsilon - \varepsilon_\nu$: положительная дисклинация (*а*); отрицательная дисклинация (*б*).

Явные выражения для корней уравнения (27) легко получить в предельных случаях $2x \ll 1$ и $2x \gg 1$:

$$x_l \approx \begin{cases} (l/2l_\omega)^{1/2}, & l \ll 2l_\omega \\ l/2l_\omega + 1/2, & l \gg 2l_\omega . \end{cases}$$

В соответствии с этими выражениями спектр (26) приобретает вид

$$\varepsilon^{(-)}_{\nu,l} \approx \begin{cases} \varepsilon_L \nu^2 + |\lambda_\omega|(l/2l_\omega)^{1/2}, & l \ll 2l_\omega \quad (28а) \\ \varepsilon_L \nu^2 + 8\varepsilon_R(l + l_\omega), & l \gg 2l_\omega . \quad (28б) \end{cases}$$

С помощью (21) и (26) легко получить оценку радиуса квазиклассической орбиты электрона в состоянии с номером l: $R^{(-)}_l = R\, e^{-x_l}$.

Из полученных формул видно, что в металлическом цилиндре с отрицательной дисклинацией при $l_\omega \gg 1$ ($R \gg 10^{-7}$ см) имеется большое число электронных состояний с малыми энергиями поперечного движения, локализованных вблизи поверхности цилиндра. Структура энергетического спектра этих состояний (28а) существенно отличается от эквидистантного спектра электрона в цилиндре без дисклинации (18). Эти состояния определяют микроскопическую структуру сгущения электронной плотности вблизи поверхности цилиндра, описываемого формулой (7). Состояния с большими значениями энергии поперечного движения ($l \gg l_\omega$) заполняют почти весь объем цилиндра, и их энергетический спектр совпадает со спектром электрона в отсутствие дисклинации.

3. Уровень Ферми и плотность состояний в металле с дисклинацией

Описанные в предыдущем разделе изменения электронного спектра металла под влиянием дисклинации вносят определенные изменения как в значение энергии Ферми, так и в плотность состояний на уровне Ферми.

Полное число квантовых состояний в металлическом цилиндре $N_\omega(\varepsilon)$ с полной энергией, меньшей ε, равно

$$N_\omega(\varepsilon) = 2\sum_\nu N^{(\omega)}_\perp , \qquad (29)$$

где множитель 2 учитывает спиновые состояния, а $N^{(\omega)}_\perp$ определяется формулами (22) или (25). В случае положительной дисклинации суммирование в (29) распространяется на два интервала состояний продольного движения: при подстановке в (29) выражения (22а) интервал суммирования определяется условием $\varepsilon \le \varepsilon_\nu \le \varepsilon + \frac{1}{2}\lambda_\omega \ln l_\omega$, а при подстановке (22б) — условием $0 \le \varepsilon_\nu \le \varepsilon$. В случае отрицательной дисклинации сумма берется от выражения (25) по состояниям $0 \le \varepsilon_\nu \le \varepsilon - |\lambda_\omega|(2l_\omega)^{-1/2}$. Для макроскопических цилиндров с размерами $L, R \gg a$ (a — параметр решетки) суммирование по ν можно заменить интегрированием по энергии продольного движения ε_ν, для которого плотность состояний $(d\varepsilon_\nu/d\nu)^{-1} = (4\varepsilon_L\varepsilon_\nu)^{-1/2}$:

$$N_\omega(\varepsilon) = \varepsilon_L^{-1/2}\int N^{(\omega)}_\perp \varepsilon_\nu^{-1/2}\, d\varepsilon_\nu . \qquad (29а)$$

Для описания большинства физических свойств металла достаточно иметь асимптотический вид функции $N_\omega(\varepsilon)$ при больших значениях энергии $\varepsilon \gg |\lambda_\omega|$. Ограничиваясь линейным приближением по параметру λ_ω, из (29а) легко получить простое выражение, справедливое при любом знаке дисклинации:

$$N_\omega(\varepsilon) = N_0(\varepsilon)\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\lambda_\omega}{\varepsilon}\right), \quad \varepsilon \gg |\lambda_\omega|, \qquad (30)$$

где $N_0(\varepsilon)$ определено формулой (19). Соответственно для плотности состояний при больших энергиях справедлива асимптотика

$$\nu_\omega(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} N_\omega(\varepsilon) = \nu_0(\varepsilon)\left(1 + \frac{1}{4}\frac{\lambda_\omega}{\varepsilon}\right) \ , \ \varepsilon >> |\lambda_\omega| \ , \tag{31}$$

где $\nu_0(\varepsilon) = dN_0(\varepsilon)/d\varepsilon$ — плотность состояний в отсутствие дисклинации.

Используя (30), можно получить значение уровня Ферми μ_ω для металла с дисклинацией. При $T \to 0$ значение μ_ω , отсчитываемое от энергии B_ω (9а), является решением уравнения

$$N_\omega(\varepsilon) = \pi R^2 L n_\omega \ . \tag{32}$$

Для образца достаточно больших размеров $R, L >> a$ корень уравнения (32) попадает в область больших значений энергии $\varepsilon >> |\lambda_\omega|$, поэтому при вычислении μ_ω и плотности состояний на уровне Ферми $\nu_\omega(\mu_\omega)$ можно воспользоваться асимптотиками (30) и (31). В результате в линейном по параметру $\omega/2\pi$ приближении получаем

$$\mu_\omega = -B_\omega = \mu_0\left[1 - \frac{(3-4\sigma)}{3(1-\sigma)}\frac{\omega}{2\pi}\right] \ , \tag{33}$$

$$\nu_\omega(\mu_\omega) = \nu_0(\mu_0)\left(1 - \frac{\omega}{6\pi}\right) \ . \tag{34}$$

Изменения в энергетическом спектре электронов, обусловленные дисклинацией, должны проявиться в различных физических характеристиках металла. В частности, следует ожидать изменения удельной электронной теплоемкости, которая, как известно, пропорциональна температуре и плотности состояний на поверхности Ферми [18]. Используя (34) для электронной теплоемкости, отнесенной к единице объема, получим выражение

$$C_\omega(T) = C_0(T)\left(1 - \frac{\omega}{6\pi}\right) \ , \tag{35а}$$

где $C_0(T)$ — теплоемкость идеального металла. В экспериментах, по-видимому, удобнее изучать теплоемкость, отнесенную к единице массы образца; для этой величины справедливо выражение

$$C_\omega(T) = C_0(T)\left(1 + \frac{\omega}{3\pi}\right). \tag{35б}$$

Как видно из (35а), (35б), относительное изменение теплоемкости может составить несколько процентов.

Дисклинация приводит также к заметной перенормировке ширины интервала энергий в зоне проводимости, заполненного электронами, который можно регистрировать рентгено-эмиссионными методами. В отсутствие дисклинации этот интервал $\Delta_0 = \mu_0$ (с точностью до энергии $\varepsilon_L + 8\varepsilon_R$, малой для макроскопического образца). В присутствии дисклинации с той же точностью имеем

$$\Delta_\omega = \mu_\omega - \varepsilon_{1,1}^{(\omega)} \approx \begin{cases} \mu_0 + \frac{1}{2}\lambda_\omega \ln l_\omega \ , & \lambda_\omega > 0 \ . \\ \mu_0 - |\lambda_\omega|(2l_\omega)^{-1/2} \ , & \lambda_\omega < 0 \ . \end{cases}$$

Приращение порядка $\mu_0 - \mu_\omega \approx \mu_0\omega/2\pi$ должна приобретать и работа выхода электрона из металла. Эти изменения открывают принципиальную возможность выявления дисклинаций в отдельных частицах металлического порошка: спектры рентген- и фотоэмиссии порошка должны иметь пороговые частоты, соотвествующие частицам без дисклинаций и частицам с положительными и отрицательными дисклинациями.

Работа финансировалась Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологий, проект 4.2/88 «Струм».

1. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во Иностр. лит., Москва (1962).
2. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
3. В. Д. Нацик, Л. Г. Потемина, *ЖЭТФ* 79, 2398 (1980).
4. В. А. Слюсарев, К. А. Чишко, *ФММ* 58, 877 (1984).
5. В. Д. Нацик, Д.Б. Маковоз, *ФММ* 63, 645 (1987).
6. В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, Н. Э. Тихоненков, *ФНТ* 19, 931 (1993).
7. Р. Де Вит, *Континуальная теория дисклинаций*, Мир, Москва (1977).
8. В. И. Владимиров, А. Е. Романов, *Дисклинации в кристаллах*, Наука, Ленинград (1986).
9. R. C. Morris, *J. Appl. Phys.* 50, 3250 (1979).
10. И. А. Овидько, *Дефекты в конденсированных средах*, Ленинград (1991).
11. Л. Н. Лариков, *Металлофизика* 14, №7, 3 (1992).
12. J. Bardeen and W. Shockley, *Phys. Rev.* 80, 72 (1950).
13. И. М. Дубровский, *ФНТ* 20, 40 (1994).
14. Г. Бете, А. Зоммерфельд, *Электронная теория металлов*, ОНТИ, Ленинград (1938).
15. Б. В. Васильев, В.Л. Любошиц, *УФН* 164, 367 (1994).
16. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Физматгиз, Москва (1963).
17. И. М. Лифшиц, Х. И. Пушкаров, *Письма в ЖЭТФ* 11, 456 (1970).
18. А. А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).

The electronic structure of metal nanocrystals with disclinations

V. D. Natsik and S. N. Smirnov

The authors have studied the space distribution of conduction electrons and the energy spectrum of a single electron in a nanometric cylindric metal sample containing medge-like disclination whose line runs along the cylinder axis. It is shown that some part of conduction electrons, affected by the disclination strain field, is localized near its line (positive disclination) or near the side surface of specimens (negative disclination). The dimensionally-quantized spectrum of localized electronic states is essentially different from the equidistant electron spectrum in the absence of disclination. The possibility of experimental detection of disclinations in metal powders during study of its heat capacity and *x*-ray and photoemission spectra is discussed.