

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ГАРКУША Віктор Володимирович

УДК 539.2

ВПЛИВ БЛИЖНЬОГО І ДАЛЬНЬОГО ВПОРЯДКУВАННЯ
НА ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ
СПЛАВІВ

01.04.07 — «Фізика твердого тіла»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ДОНЕЦЬК — 1994

AB 29.447

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук,
Куліш Микола Полікарпович,
доктор фізико-математичних наук,
Регівцький Станіслав Петрович.

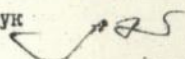
Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Зароченцев Євген Васильович,
кандидат фізико-математичних наук, доцент.
Милославський Олександр Григорович.

Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства,
м. Київ.

Захист відбудеться 27 квітня 1994 р. о 15 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.06.01 при Донецькому
державному університеті (340055, м. Донецьк, вул. Університетська,
24).

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Донецького
державного університету.

Автореферат розісланий "11" березня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
кандидат фізико-математичних наук  О.Є. Зюбанов

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00801543 (L)

АВ - 29.444

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Традиційні уявлення про фізичні властивості сплавів ґрунтовані на борнівському наближенні теорії розсіяння електронів і тому не можуть бути застосовані у випадку великої різниці потенціалів розсіяння компонентів. Останнє має місце при описі сплавів на основі перехідних та дорогоцінних металів. Досягнуті в останній час суттєві успіхи у проясненні властивостей сплавів, що знайшли широке застосування у науці і техніці, пов'язані із застосуванням методів багаторазового розсіяння і, в тому числі, наближення когерентного потенціалу (НКП). НКП виявляється найкращим одноузловим наближенням при описі фізичних властивостей сплавів. Однак для врахування статистичних кореляцій, пов'язаних із багаторазовим розсіянням електронів на декількох атомах, а також статистичних кореляцій в розташуванні атомів (ближнього порядку) необхідно вийти за рамки одноузлового наближення, тобто врахувати розсіяння на кластерах.

Цей напрямок представлений великою кількістю робіт. Основними етапами розвитку цього напрямку є: двоузлове наближення, молекулярне наближення когерентного потенціалу, "наближення блукаючого кластера".

Зазначимо ще формалізм приєднаного простору та метод проєкційного оператора.

Необхідно також підкреслити, що у всіх згаданих вище підходах важко оцінити точність зроблених наближень, оскільки не вводиться який-небудь малий параметр.

Узагальнення НКП, які використовують розкладання виразу для повної I -матриці розсіяння чи масового оператора по деякому малому параметру, дозволяють розрахувати поправки до НКП і оцінити точність методу. Відзначимо тут розвинутий в роботах Ведяєва метод розкладу по R_0^{-3} (R_0 - довжина затухання інтеграла перескоку в одиницях постійної ґратки), а також запропонований в роботах Токаря В.І. та Масанського І.В. метод розкладу по недиагональній функції Гріна. Однак останній із зазначених методів справедливий лише у випадку сильного розсіяння і великої концентрації домішки, а застосування методу розкладу по R_0^{-3} обмежене вимогою великого R_0^3 , що робить доцільним розвиток інших методів.

В роботі (Ведяєв А.В., Грановский А.Б., Кондорский Е.И., Котельникова О.А. //ФТТ. 1979. Т.21. N 4. С. 961-967) зазначеним

вище методом когерентного потенціалу (Ведяев А.В. //ТМФ. 1977. Т.31. № 3. С. 392-404) досліджений вплив ближнього порядку (БП) на енергетичний спектр та електропровідність сплаву при довільній величині відношення потенціалу домішкового розсіяння до ширини зони провідності. Показано, що вплив БП на електропровідність сплаву зумовлений не тільки зміною затухання електронних станів при встановленні кореляції в розташуванні атомів, але і зміною енергетичного спектра. Останній ефект має місце тільки при неборнівському характері розсіяння електронів і, як показано в згаданій вище роботі (Ведяев А.В., Греновский А.В., Кондорский Е.И., Котельникова О.А. //ФМТ. 1979. Т.21. № 4. С. 961-967), стає суттєвим у сплавах, для яких рівень Фермі лежить поблизу краю спектра.

В світлі сказаного розвиток методів розрахунку енергетичного спектра та фізичних властивостей сплавів із врахуванням статистичних міжатомних кореляцій виявляється досить актуальною проблемою теорії неупорядкованих систем.

Метою роботи є розвиток методу розрахунку енергетичного спектра електронів та електропровідності сплавів із врахуванням статистичних кореляцій у розподілі атомів, тобто ближнього і дальнього порядків.

Наукова новітність отриманих в роботі результатів. В дисертації запропонований метод розрахунку енергетичних спектрів та електропровідності бінарних сплавів. Метод базується на кластерному розкладі $\langle T \rangle$ -матриці розсіяння. Розрахунок усередненої $\langle T \rangle$ -матриці розсіяння, густини електронних станів і електропровідності сплавів в одновозній моделі з діагональним безпорядком базується на точному підрахунку вкладів від процесів розсіяння на кластерах при умові, що в нульовому наближенні сплав характеризується ефективним середовищем, яке описується когерентним потенціалом.

Зроблено аналіз області застосування отриманих аналітичних виразів і показано, що вони дають основну поправку до наближення когерентного потенціалу для досить широкого інтервалу параметрів.

Показано, що характер поведінки електропровідності бінарних сплавів при ближньому і дальньому впорядкуванні залежить від місця знаходження рівня Фермі по відношенню до виникаючої при впорядкуванні енергетичної щільності. Електропровідність збільшується, якщо рівень Фермі знаходиться далеко від щільності. Якщо рівень Фермі по-

падає в область щільності, то має місце аномальна поведінка електропровідності: при впорядкуванні вона зменшується.

В дисертації проведено також експериментальне дослідження залишкового електроопору сплавів Ni-Mo, для яких має місце аномальна поведінка електроопору. Показано, що запропонований метод розрахунку електроопору дозволяє правильно передати вплив ближнього порядку на електроопір сплавів на основі перехідних металів.

Наукова та практична цінність роботи полягає в тому, що запропонований метод розрахунку енергетичних спектрів і електропровідності сплавів можна застосовувати для розрахунку спектрів сплавів, що широко застосовуються в науці і техніці. Метод розрахунку електропровідності дозволяє теоретично передбачити можливість переходу метал-діелектрик для сплавів на основі перехідних металів.

На захист виносяться наступні положення:

1. Метод розрахунку енергетичних спектрів і електропровідності сплавів з врахуванням статистичних міжатомних кореляцій.

2. Характер поведінки електропровідності сплавів Cu-Al, Ag-Al і Ni-Mo при впорядкуванні суттєво залежить від місця знаходження рівня Фермі по відношенню до виникаючого провалу в густині електронних станів.

3. Однозонне наближення в методі когерентного потенціалу дозволяє описати основні закономірності впливу ближнього і дальнього впорядкувань на електропровідність сплавів перехідних металів.

Особистий внесок автора. Автором дисертаційної роботи був розроблений метод розрахунку енергетичних спектрів та електропровідності сплавів з врахуванням міжатомних статистичних кореляцій.

Проведені розрахунки енергетичних спектрів і електропровідності сплавів Cu-Al, Ag-Al, Ni-Mo.

Проведені експерименти по дослідженню залежності електропровідності сплавів Ni-Mo від температури загартування.

Апробація роботи. Основні результати дисертації були представлені і обговорювались на науковій конференції студентів і викладачів Київського університету; на наукових семінарах кафедри радіаційної фізики Київського університету та спільному семінарі кафедри фізики твердого тіла та кафедри теоретичної

фізики в Донецькому державному університеті; на науковому семінарі в Інституті проблем матеріалознавства (м. Київ); на науковому семінарі у фізикотехнічному інституті (м. Донецьк).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано три роботи.
Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновку, списку літератури із 159 найменувань. Повний об'єм роботи, включаючи 33 малюнки, складає 137 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обговорюється актуальність теми дисертації, сформульована мета і приведені основні результати роботи і положення, що виснесені на захист.

Перший розділ дисертації являє собою короткий огляд літературних даних теоретичного і експериментального дослідження електронних спектрів неупорядкованих систем.

На сьогоднішній день розроблено цілий ряд моделей для дослідження електронної структури неупорядкованих сплавів. В одну групу об'єднуються кластерні моделі. Створено багато ефективних обчислювальних методів, які дозволяють розрахувати електронну енергетичну структуру досить великих кластерів. Найбільш поширені числові методи розрахунку електронних станів кластерів в системах, для яких гамільтоніан можна записати в наближенні сильного зв'язку. Ці методи дозволяють моделювати рівний характер діагонального і недіагонального розупорядкування, а також врахувати наявність ближнього порядку. З їх допомогою можна досліджувати питання андерсоновської локалізації.

Другу групу створюють методи, які базуються на теорії багаторазового розсіяння в ефективному середовищі. Тут величина, що самоусереднюється, наприклад одночасткова функція Гріна, відшукується як функціонал в просторі випадкових потенціалів. Усереднення цієї функції по всьому об'єму визначає фізично вірні результати, причому середнє по об'єму співпадає із середнім по конфігураціям. Необхідно виділити три конструктивних методи вивчення спектрів неупорядкованих систем: наближення віртуального кристалу (НВК), наближення середньої T -матриці (НСМ), і наближення когерентного потенціалу (НКП).

Наближення віртуального кристалу являється зручним для знаходження спектральних областей, де можуть з'явитися збудження, але воно не може бути використано для описування більш цілих характеристик енергетичного спектру.

В одноузловому наближенні різниця між наближенням середньої T -матриці і наближенням когерентного потенціалу незначна. НОТМ не дуже точно передає край зони, а НКП передає край зони досить точно. Але обидва ці наближення погано передають структуру гострих піків спектру. Ця структура формується кластерами домішкових атомів, які не враховуються в рамках одноузлового наближення. Тому недолік наближення когерентного потенціалу в тому, що воно не враховує багаторазового розсіяння на кластерах, що вимагає виходу за межі одноузлового наближення.

Перша формула для розсіювання парами атомів, яка враховує поправки, що виключають багаторазове заповнення вузлів була отримана Аїс та ін. [1]. Потім було запропоновано багато двоузлових узагальнень наближення когерентного потенціалу. Слід також відмітити наближення молекулярного когерентного потенціалу і наближення блукаючого кластера.

Суттєвий вклад в розвиток теорії когерентного потенціалу внесли роботи, присвячені узагальненню методу когерентного потенціалу при наявності малого параметру. Це метод γ -розкладів, оснований на розкладі по малому параметру $\gamma = \exp(-1/\xi)$, де ξ - безрозмірна кореляційна довжина одноелектронної функції Гріна [2]. А також узагальнення Ведяєва, що базується на розкладі по R_0^{-3} (де R_0 - довжина прямого перескоку електронів по вузлам ґратки) [3]. В рамках цього узагальнення була розроблена методика розрахунку впливу ближнього впорядкування на енергетичні характеристики сплаву при довільній величині потенціалу домішкового розсіяння.

В ряді робіт [4-7] було проведено дослідження впливу дальнього і ближнього порядку на електронний спектр сплаву. При збільшенні ступеня ближнього порядку на кривій залежності густини електронних станів виникає невеликий провал, глибина якого зростає при збільшенні параметру ближнього порядку. Це виражає тенденцію до розщеплення зони при встановленні дальнього порядку. Наступні дослідження показали, що вплив ближнього порядку головним чином визначається знаком і величиною параметру Каулі на першій координаційній сфері.

Методика розрахунку електроспору була розроблена в роботі

(8), де встановлено, що в спектрі при впорядкуванні виникає щільна ширина $n\delta$ (n -параметр дальнього порядку, δ -потенціал розсіяння). Якщо рівень Фермі лежить далеко від щільни, то залежність залишкового електроопору від ступеня дальнього порядку співпадає із законом Смирнова, тобто при упорядкуванні опір зменшується.

Якщо рівень Фермі проходить на малій відстані від щільни, внаслідок сильної зміни електронних станів змінюється вигляд залежності остаточного опору від складу сплаву і величини дальнього порядку. Зокрема, виявляється можливим немонотонна зміна опору з ростом неупорядкованості. Такі результати були знайдені у ряді сплавів і експериментально.

У другому розділі розвивається метод розрахунку енергетичних спектрів та електропровідності сплавів з врахуванням ближнього і дальнього порядків. Метод оснований на кластерному розкладі конфігураційно усередненої $\langle T \rangle$ -матриці розсіяння в однозонній моделі з діагональним безпорядком. Метод базується на точному сумуванні вкладів від процесів багаторазового розсіяння на кластерах атомів, при умові, що в нульовому наближенні сплав характеризується середовищем, що описується когерентним потенціалом. Аналітичні вирази, що приводяться в цьому розділі, отримані для двочасткових кластерів. Як було досліджено в роботі, цього досить для того, щоб правильно описати електронний спектр і електропровідність сплавів з врахуванням ближнього і дальнього порядку. Метод дозволяє врахувати розсіяння на кластерах довільних розмірів, але вирази виходять більш складними і не вносять в отримані результати принципових змін.

Розглянемо бінарний неупорядкований сплав заміщення A_xB_{1-x} . Гамільтоніан цього сплаву в однозонному наближенні та наближенні діагонального безпорядку можна представити у вигляді:

$$H = \tilde{H} + \tilde{V} \quad (1)$$

$$\tilde{H} = \sum_{\langle i, n \rangle} |in\rangle \sigma_i \langle in| + \sum_{\substack{\langle i, n \rangle \langle j, m \rangle \\ (i, n) \neq (j, m)}} |in\rangle H_{nm}^{ij} \langle jm|,$$

$$\tilde{V} = \sum_{\langle i, n \rangle} \tilde{v}_i, \quad \tilde{v}_i = (v_{in} - \sigma_i) \langle in|,$$

де H_{nm}^{ij} - недіагональний у поданні Ваньє матричний елемент гаміль-

товіану, v_{in} - діагональний матричний елемент, який набуває значень v_A або v_B в залежності від того, який атом А чи В знаходиться у вузлі (in), in_p - функція Ваньє, p -номер вузла піддрітки, i -й номер піддрітки, G_i -діагональний матричний елемент потенціалу деякого ефективного впорядкованого середовища (когерентний потенціал).

Оператор T -матриці розсіювання на випадковому потенціалові \tilde{V} визначається співвідношенням

$$T = \tilde{V} + \tilde{V}GT \quad (2)$$

$$T = \sum T_{in}$$

Якщо цей вираз розв'язати відносно T_{in} , то отримаємо

$$T_{in} = t_{in} + t_{in}\tilde{G} \sum_{(jm) \neq (in)} T_{jm} \quad (3)$$

де t_{in} - оператор розсіювання на одному вузлі

$$t_{in} = \tau_{in} |in\rangle \langle in|, \quad \tau_{in} = [1 - (v_{in} - G_i)\tilde{G}_{nn}^{ii}]^{-1}, \quad (4)$$

$$\tilde{G}_{nn}^{ii} = \langle in | \tilde{G} | in \rangle,$$

Розв'язавши систему рівнянь можна отримати рівняння для T -матриці у вигляді ряду

$$T = \sum_{(in)} T_{in} = \sum_{(in)} \left[\frac{t_{in}}{1 - I_{in}} + \sum_{(jm) \neq (in)} \frac{t_{in}\tilde{G}t_{jm}}{1 - I_{in}} + \sum_{\substack{(jm) \neq (in) \\ (lp) \neq (jm), (in)}} \frac{t_{in}\tilde{G}t_{jm}\tilde{G}t_{lp}}{1 - I_{in}} \right], \quad (5)$$

$$\text{Где } I_{in} = \sum_{(jm) \neq (in)} \tau_{in}\tau_{jm}\tilde{G}_{nn}^{ij}, \quad \tilde{G}_{nn}^{ij} = \langle in | \tilde{G} | jm \rangle.$$

Якщо знехтувати процесами розсіювання на трьох і більше центрах, то останній член у формулі (5) можна не враховувати, а в перших двох врахувати суми по одному (in) та двох індексах (in), (jm) та (in) і рівність (5) набуває такого вигляду

$$T = \sum_{(in)} \tau_{in} |in\rangle \langle in| + \sum_{(in)} \frac{\tau_{in}\tau_{jm}\tilde{G}_{nn}^{ij} |in\rangle \langle in| + \tau_{in}\tau_{jm}\tilde{G}_{nn}^{ij} |in\rangle \langle jm|}{1 - \tau_{in}\tau_{jm}\tilde{G}_{nn}^{ij}} \quad (6)$$

Когерентний потенціал знаходиться із умови

$$\langle \tau_{in} \rangle = 0$$

і задовольняє рівнянню

$$\sigma_i = \langle v_{in} \rangle - (v_A - \sigma_i) C_{00}^{ni} (v_B - \sigma_i) \quad (7)$$

Усереднимо цей вираз по різних конфігураціях атомів сплаву з врахуванням міжатомних статистичних кореляцій. Конфігураційне усереднення можна визначити, використовуючи випадкові числа заповнення C_{in} , які набувають значень 1 або 0 в залежності від того "є" чи "нема" у вузлі (in) атом сорту q.

Тоді будь яка випадкова величина $X_{i_1 n_1 i_2 n_2 \dots i_l n_l}$, що залежить від від індексів вузлів $(i_1 n_1), (i_2 n_2), \dots, (i_l n_l)$, може бути представлена у вигляді

$$X_{i_1 n_1 i_2 n_2 \dots i_l n_l} = \sum_{q_1 q_2 \dots q_l} C_{i_1 n_1}^{q_1} \dots C_{i_l n_l}^{q_l} X_{i_1 q_1 \dots i_l q_l} \quad (8)$$

де $X_{i_1 q_1 \dots i_l q_l}$ - спектр значень даної випадкової величини.

Використовуючи властивість випадкових чисел

$$\sum_q C_{in}^q = 1, \quad (9)$$

можна показати, що для бінарного сплаву

$$\begin{aligned} C_{in}^q &= C_i^q + (C_{in}^q - C_i^q) (\delta_{qA} - \delta_{qB}), \quad (q=A, B), \\ \bar{P}_{i_1 n_1 \dots i_l n_l}^q &= \bar{P}_{i_1 n_1 \dots i_l n_l}^{AB} (\delta_{qA} - \delta_{qB}) \dots (\delta_{qA} - \delta_{qB}), \\ C_i &= \langle C_{in} \rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\bar{P}_{i_1 n_1 \dots i_l n_l}^q = \langle (C_{i_1 n_1}^q - C_{i_1}^q) \dots (C_{i_l n_l}^q - C_{i_l}^q) \rangle, \quad (11)$$

$C_i^A = x$ та $C_i^B = y_i$ - імовірності заміщення вузлів i-ї підгратки атомами A, B, що дорівнюють

$$x_i = x + \frac{\nu_i}{\nu} \eta, \quad y_i = 1 - x_i$$

для ν підграток першого типу і

$$x_i = x - \frac{\nu_i}{\nu} \eta$$

для ν_2 підгрупток другого типу; $\nu_1 + \nu_2 = \nu$; γ - параметр дальнього порядку; x, y - концентрації компонентів А, В сплаву. $\delta_{\lambda_A}, \delta_{\lambda_B}$ - символи Кронекера. При нехтуванні процесами розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів у виразі, для усередненої T -матриці розсіяння присутні лише двочасткові кореляції $\bar{F}_{i,j}^{ij} = \epsilon_{nm}^{ij}$

Конфігураційно усереднену T -матрицю розсіявання можна подати у вигляді рядів, які збігаються по малих параметрах $a_{nm}^{ij} = (\tau_{iB} - \tau_{iA})^{ij}$ та параметрах міжатомних кореляцій:

$$\langle T \rangle_{\rightarrow}^{ij} = \sum_{(j,m) \neq (i,o)} (A_m)^{-1} (x_i x_j y_i y_j a_m^{ij} a_m^{jk} + \epsilon_m^{ij}) \left\{ [1 - (x_i - y_i) + x_i y_i (x_j - y_j)] \cdot a_m^{i1} a_m^{i1} a_m^{j1} a_m^{j1} (\tau_{iB} - \tau_{iA}) \delta_{ij} + [1 - x_i x_j y_i y_j (a_m^{i1} a_m^{i1})^2] a_m^{ij} (\tau_{jB} - \tau_{jA}) \cdot \exp(i k r_m \delta_{ij}) \right\}, \quad (12)$$

$$A_m^{ij} = (1 - y_i y_j a_m^{i1} a_m^{i1}) (1 + x_i y_i a_m^{i1} a_m^{i1}) (1 + x_i y_j a_m^{i1} a_m^{i1}) (1 - x_i x_j a_m^{i1} a_m^{i1}),$$

$$a_m^{ij} = (\tau_{iB} - \tau_{iA}) G_{om}^{ij}.$$

$$\tau_{iA} = \frac{-\sigma_i}{1 + \sigma_i G_{o0}^{i1}}, \quad \tau_{iB} = \frac{\delta - \sigma_i}{1 + \sigma_i G_{o0}^{i1}},$$

σ_i - когерентний потенціал, δ - потенціал розсіявання.

Величину не врахованого у формулі (12) доданка, обумовленого процесами розсіявання на трьох і більше атомах, можна оцінити, якщо розрахувати усереднені значення перших головних членів залишку ряду для T -матриці, які були відкинуті при виводі формули (8).

Відношення цих доданків в $\langle T \rangle$ -матриці до врахованих приблизно рівно

$$\gamma = \frac{1}{\nu} \sum_{j \neq i} x_i y_j |a_o^{ij}| |a_o^{ii}|, \quad (13)$$

Точність γ отриманого виразу (13) визначається в кожному конкретному випадку. Малість γ забезпечується не лише малістю концентрації домішок y , але і малістю інших параметрів, наприклад недіагональних матричних елементів функції Гріна ефективного середовища або відношення потенціалу домішкового розсіявання до

ширини зони. В дисертаційній роботі встановлено, що на краю енергетичного спектра $\gamma(E)$ прямує до одиниці. На краю спектра в інтервалі енергії ΔE , де $1/2 < \gamma(E) < 1$, кластерний розклад для масового оператора збігається погано і запропонований в роботі метод стає непридатним. Але для достатньо широкої області значень параметрів сплаву значення ширини інтервала $|\Delta E|$ по відношенню до напівширини енергетичної зони $|w|$ виявляється малим і складає $|\Delta E/w| = 10^{-4} - 10^{-3}$.

У третьому розділі проводиться розрахунок густини електронних станів та електропровідності бінарних сплавів, міжатомні кореляції в яких описуються як шляхом багатозазового розсіювання на кластерах із двох атомів, так і з допомогою параметрів ближнього і дальнього порядків. Наведені аналітичні вирази для розрахунку густини станів та електропровідності сплавів.

Як відомо, густина електронних станів зв'язана з функцією Гріна наступним співвідношенням

$$g(E) = - \frac{1}{\pi N} \text{Sp Im} \langle G(E^+) \rangle \quad (14)$$

де N - кількість атомів у сплаві.

Якщо підставити отриманий раніше вираз для $\langle T \rangle$ -матриці у функцію Гріна $\langle G \rangle = \tilde{G} + \tilde{G} \langle T \rangle \tilde{G}$, то можна визначити густину електронних станів (на один атом сплаву)

$$g(E) = - \frac{2}{\pi V} \text{Im} \left\{ \sum_{i,i} \tilde{G}_{i,i}^{00} + \sum_{(j,m) \neq (i,0)} (A_m^{i,i})^{-1} (x_i x_j y_i y_j v_m^{i,i} v_{-m}^{i,i} + E_m^{i,i}) \cdot \right. \\ \left. \cdot \left\{ [(x_i - y_i) + x_i y_i (x_j - y_j) v_m^{i,i} v_{-m}^{i,i}] v_m^{i,i} v_{-m}^{i,i} (\tau_{i,B} - \tau_{i,A}) (\tilde{G}_{00}^{z,i,i}) + \right. \right. \\ \left. \left. + [(1 - x_i x_j y_i y_j (v_m^{i,i} v_{-m}^{i,i})^2) v_m^{i,i} (\tau_{j,B} - \tau_{j,A}) (\tilde{G}_{m0}^{z,i,i})] \right\} \right\}. \quad (15)$$

Для розрахунку тензора електропровідності з урахуванням лише пружного розсіювання використаємо формулу Кубо-Грінвуда [9]

$$\sigma_{\alpha\beta} = - \frac{e^2 \hbar}{2\pi\Omega N} \int dE \left(- \frac{\partial f(E, \mu)}{\partial \mu} \right) \text{Sp} \langle v_\alpha (G(E^+) - G(E^-)) v_\beta (G(E^+) - G(E^-)) \rangle, \quad (16)$$

Для електропровідності сплаву отримаємо наступний вираз

$$\begin{aligned}
\sigma_{\text{скал}} = & -\frac{e^2 \hbar}{2\pi^2 \sqrt{\Delta_0}} \operatorname{Re} \left\{ \sum_l \left[v_{\alpha} (\tilde{G}^- - \tilde{G}^+) v_{\alpha} (\tilde{G}^- - \tilde{G}^+) \right]_{00}^{ll} + 2 \sum_{(jm) \neq (l0)} (A_m^{lj})^{-1} \times \right. \\
& \times (x_l x_j y_l y_j a_m^{lj} a_{-m}^{lj} + \varepsilon_m^{lj}) \left\{ (x_l - y_l) + x_l y_l (x_j - y_j) a_m^{lj} a_{-m}^{lj} a_m^{lj} a_{-m}^{lj} (\tau_{lB} - \tau_{lA}) \right. \\
& \times [\tilde{G}^+ v_{\alpha} (\tilde{G}^- - \tilde{G}^-) v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{00}^{ll} + [1 - x_l x_j y_l y_j (a_m^{lj} a_{-m}^{lj})^2] a_{-m}^{lj} (\tau_{lB} - \tau_{lA}) + \\
& \times [\tilde{G}^+ v_{\alpha} (\tilde{G}^- - \tilde{G}^-) v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{0m}^{lj} (\tau_{lB} - \tau_{lA}) (\tau_{lB} - \tau_{lA}) [\tilde{G}^+ v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{0m}^{lj} [\tilde{G}^+ v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{0m}^{lj} \left. \right\} + \\
& + 2 \sum_{(jm) \neq (l0)} \operatorname{Re} \left\{ (A_m^{lj})^{-1} (x_l x_j y_l y_j a_m^{lj} a_{-m}^{lj} + \varepsilon_m^{lj}) [1 - x_l x_j y_l y_j (a_m^{lj} a_{-m}^{lj})^2] \frac{a_m^{lj}}{a_m^{lj} + a_{-m}^{lj}} \right. \\
& \times (\tau_{lB} - \tau_{lA})^* (\tau_{lB} - \tau_{lA}) [\tilde{G}^- v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{0m}^{lj} [\tilde{G}^- v_{\alpha} \tilde{G}^+]_{0m}^{lj} \left. \right\} \quad (17)
\end{aligned}$$

Рівень Фермі сплаву при низьких температурах визначається із рівняння

$$2z = \int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE, \quad (18)$$

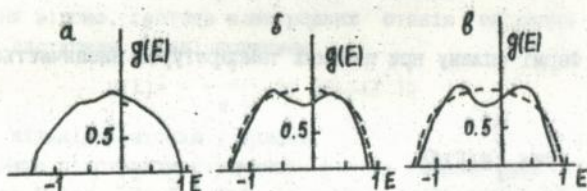
Для систем з довільною симетрією і при використанні багатозонних моделей зроблене припущення, що $\tilde{G}_{nm} = \tilde{G}_{mn}$, не вірне. Тому в загальному випадку тензор електропровідності можна подати у більш складній формі, не розкриваючи конфігураційного усереднення, яке можна виконати не лише аналітично, а і при числовому розрахунку.

Використовуючи аналітичні вирази для густини електронних станів та електропровідності було показано, що ближній порядок приводить до появи на кривій густини станів характерного провалу, величина якого зростає із зростанням параметра ближнього порядку. При наявності в сплаві дальнього порядку на місці провалу виникає енергетична щілина. Якщо рівень Фермі знаходиться не в провалі то електропровідність при ближньому впорядкуванні збільшується. Якщо рівень Фермі попадає в провал, то має місце аномальна поведінка електропровідності: при ближньому впорядкуванні вона зменшується.

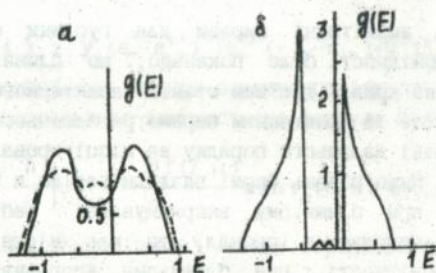
На мал.1 наведені результати розрахунку густини електронних

станів для неупорядкованого сплаву з об'ємноцентрованою ґраткою і концентрацією домішок $y=0,5$ для різних значень параметрів парної кореляції ϵ_0^{12} для першої координаційної сфери:
 а- $\epsilon_0^{12}=-0,0$; б- $\epsilon_0^{12}=-0,05$; в $\epsilon_0^{12}=-0,08$; $\delta/w=-0,5$. Енергія вимірювалась в одиницях напівширини енергетичної зони.

На мал. 2 зображено густину станів сплаву, що впорядковуються: а- $\eta=0,4$; $\epsilon_0^{12}=-0,1$, б- $\eta=0,98$, $\epsilon_0^{12}=0,0$. Штрихові лінії зображують значення густини станів розраховані в НКП, а суцільні лінії - в двошхваловому наближенні. Розрахунки проводились в моделі параболічної зони.



Мал.1. Густина станів $g(E)$ неупорядкованого сплаву для різних значень параметра кореляції ϵ_0^{12} в моделі параболічної зони.

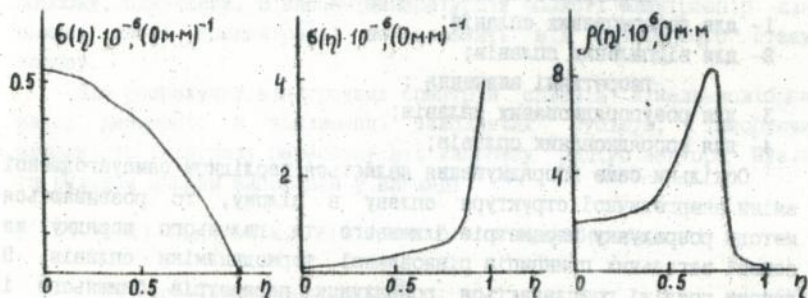


Мал.2. Густина станів $g(E)$ сплаву, що упорядковуються в моделі параболічної зони.

Як впливає із наведених на мал.1 результатів, ближнє упорядкування приводить до появи на кривій енергетичної залежності густини електронних станів характерного провалу в області енергій, що відповідають межі зони Брилюена упорядкованого стану.

Із зростанням ближнього порядку величина провалу зростає, що являє собою тенденцію до розщеплення енергетичної зони при встановленні дальнього порядку (мал.2). Слід підкреслити, що в даному випадку при малих η щілина не виникає. Вона з'являється у вигляді провалу (мал.2а), який переходить у щілину лише при достатньо великому $\eta \rightarrow 1$.

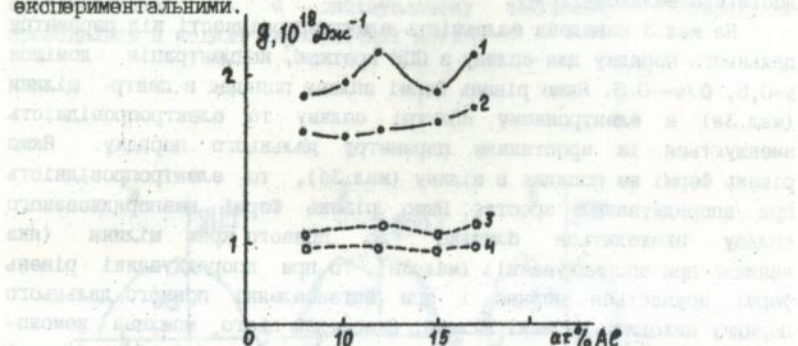
На мал.3 наведена залежність електропровідності від параметру дальнього порядку для сплаву з ОЦК ґраткою, концентрація домішок $y=0,5$, $\delta/w=-0,5$. Якщо рівень Фермі сплаву попадає в центр щілини (мал.3а) в електронному спектрі сплаву то електропровідність зменшується із зростанням параметру дальнього порядку. Якщо рівень Фермі не попадає в щілину (мал.3б), то електропровідність при впорядкуванні зростає: якщо рівень Фермі невпорядкованого сплаву знаходиться близько до правого краю щілини (яка виникає при впорядкуванні) (мал.3в), то при впорядкуванні рівень Фермі зсувається вправо і при встановленні повного дальнього порядку виходить за межі щілини. Внаслідок цього можлива немонотонна зміна електропровідності при впорядкуванні (для більшої наочності на малюнку наведений графік для електропору).



Мал.3. Залежність електропровідності від параметру дальнього порядку η .

Для перевірки достовірності отриманих результатів була

розрахована густина електронних станів на рівні Фермі для сплавів срібло-алюміній та мідь-алюміній (концентраційний склад сплавів такий, що всі вони попадають в область твердого розчину), для яких є відповідні експериментальні результати, отримані із вимірювання низькотемпературної теплоємності цих сплавів. На мал.4 наведена концентраційна залежність густини електронних станів на рівні Фермі для сплаву мідь-алюміній. Суцільні лінії відповідають експериментальним значенням, штриховані - розрахованим теоретично. Можна сказати, що теоретичні значення досить добре співпадають із експериментальними.



Мал.4. Густина електронних станів на рівні Фермі для сплавів мідь-алюміній :

експериментальні значення :

- 1- для деформованих сплавів;
 - 2- для відпалених сплавів;
- теоретичні значення :
- 3- для розупорядкованих сплавів;
 - 4- для впорядкованих сплавів;

Оскільки саме впорядкування являється наслідком самоузгодженої зміни енергетичної структури сплаву в цілому, то розвиваються методи розрахунку параметрів ближнього та дальнього порядку на основі загальних принципів рівноважної термодинаміки сплавів. В даному розділі розглядається розрахунок параметрів ближнього і дальнього порядку. Був отриманий аналітичний вираз, із якого можна з допомогою простої ітераційної процедури одночасно розрахувати параметри ближнього і дальнього порядку. Були розраховані параметри ближнього порядку для сплавів мідь-алюміній, срібло-алюміній та нікель-молібден і було показано, що ці параметри добре

узгоджуються із експериментальними, отриманими із вимірювань розсіювання дифузного рентгенівського проміння.

Четвертий розділ присвячено вивченню впливу ближнього порядку на залишковий опір сплавів нікель-молібден. Ці сплави цікаві тим, що в них існує два типи ближнього порядку (ближній порядок типу $(1\ 1/2\ 0)$) та ближній порядок, характерний для структури Ni_4-Mo і при відповідному концентраційному складі можливий дальній порядок.

Для досліджень були вибрані сплави трьох концентраційних складів з таким розрахунком, щоб проявились обидва типи ближнього порядку і максимально наблизитись до складу сплаву, де можлива поява дальнього порядку : $Ni-11,8; 14$ і 18 ат % Mo .

В початковому стані для кожного сплаву було вибрано дві партії зразків : упорядковані відпаленням при температурі $850^\circ C$ на протязі 1,5 години та розупорядковані пластичною деформацією. Для закалки зразків використовувалась сконструйована для цього установка, яка дозволяє виключити контакт зразка з атмосферою під час закалки.

Всі виміри залишкового електроопору виконувались в рідкому азоті потенціометричним методом. Відносна похибка вимірювань близько 1%.

Було показано що для сплавів усіх концентрацій електроопір впорядкованих (відпалених) сплавів вищий ніж розупорядкованих. При цьому характер зміни електроопору для сплавів різних концентрацій, але коли вони проходили однакову термомеханічну обробку, однаковий. В високотемпературній області електроопір для сплаву даної концентрації не залежить від початкового стану сплаву.

Для розрахунку електронних спектрів сплавів нікель-молібден закон дисперсії в наближенні найближчих сусідів, ігноруючи залежність інтегралу перескоку від напрямку радіус-вектора вузла та вкладом s-зони вибирався у вигляді

$$h(k) = 4h_{01} \left[\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \right], \quad (18)$$

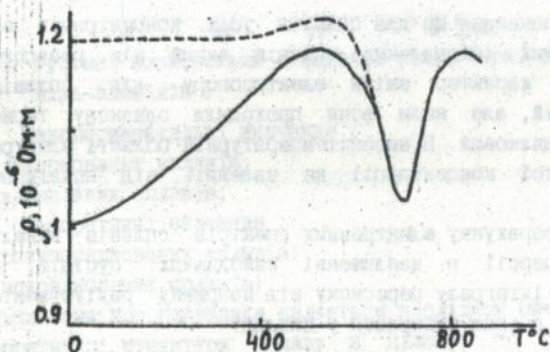
де a - параметр ґратки, $h_{01} = w_A/c_1$ - w_A - напівширина енергетичної зони чистого нікелю, c_1 - число атомів на першій координаційній сфері.

Розрахунки показали, що ближній порядок приводить до появи на

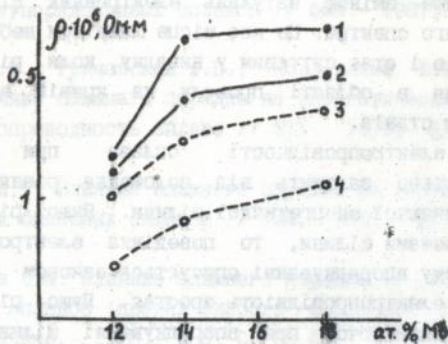
кривій густини електронних станів провалу. Рівень Фермі, який був розрахований чисельно, попадає в цей провал.

На мал. 5 наведені результати вимірів залишкового електроопору при ізохронному відпаленні з наступним загартуванням для сплаву Ni- 18 ат. % Mo. Пунктирною лінією зображено криву для відпалених у вихідному стані зразків, а суцільною - для деформованих. Для сплавів інших концентрацій криві мають аналогічний вигляд. Видно, що для сплавів усіх концентрацій величина електроопору впорядкованих (відпалених) сплавів більша ніж розупорядкованих (деформованих). Оскільки рівень Фермі сплавів Ni- Mo при впорядкуванні попадає в область провалу на енергетичному спектрі, то можна висловити припущення, що така поведінка електроопору цих сплавів в основному обумовлена зміною енергетичного спектру при впорядкуванні.

На мал.6 приведені експериментальні значення електроопору та розраховані числовими методами. Видно, що ці дані досить добре узгоджуються, що підтверджує можливість застосування запропонованого методу для розрахунку електропровідності для сплавів перехідних металів.



Мал. 5 Залежність залишкового електроопору для сплаву Ni- 18 ат. % Mo від температури загартування.



Мал. 6. Концентраційна залежність залишкового електроопору для сплавів нікель-молибден : експериментальні значення :

- 1- для відіалених сплавів;
- 2- для деформованих сплавів;
- теоретичні значення :
- 3- для впорядкованих сплавів;
- 4- для розупорядкованих сплавів.

У висновку сформульовані основні результати роботи, які отримано вперше. В роботі розвинутий новий метод розрахунку енергетичного спектра і електропровідності сплавів з врахуванням статистичних кореляцій в процесі багаторазового розсіяння та ближнього і дальнього впорядкувань.

В методі за нульове одновузлове наближення вибирається НКП. Потім знаходяться поправки до НКП шляхом підсумування внесків розсіяння на кластерах із 2-х, 3-х і т.д. атомів. Внески від розсіяння на кластерах з більшою кількістю атомів зменшуються пропорційно малому параметру γ .

Показано, що при ближньому впорядкуванні на кривій енергетичної залежності густини електронних станів виникає характерний провал. Величина провалу зростає із збільшенням

ступеня ближнього порядку, що являє собою тенденцію до розщеплення енергетичної зони при встановленні дальнього порядку.

Вплив ближнього впорядкування на електропровідність сплавів зумовлюється не лише зміною затухань електронних станів, а і зміною енергетичного спектра. Це має місце лише при несорнівському розсіненні електронів і стає суттєвим у випадку, коли рівень Фермі сплаву знаходиться в області провалу на кривій енергетичної залежності густини станів.

Поведінка електропровідності сплава при дальньому впорядкуванні суттєво залежить від положення рівня Фермі по відношенню до виникаючої енергетичної щільності. Якщо рівень Фермі знаходиться поза межами щільності, то поведінка електропровідності сплава при дальньому впорядкуванні описується законом Смирнова : при впорядкуванні електропровідність зростає. Якщо рівень Фермі попадає в область виникаючої при впорядкуванні щільності, то має місце аномальна поведінка електропровідності : при впорядкуванні вона зменшується.

Експериментально досліджено вплив ближнього впорядкування на електропровідність сплавів Ni-Mo. Показано, що поведінка електропровідності при впорядкуванні має аномальний характер : при впорядкуванні електропровідність зменшується.

Показано, що однозонне наближення в методі когерентного потенціалу дозволяє правильно описати основні закономірності впливу ближнього впорядкування на електропровідність сплавів перехідних металів.

Основні результати дисертації опублікованих роботах:

1. Гаркуша В.В., Лось В.Ф., Репецкий С.П. Виход за рамки одно-узельного приближения с учетом ближнего и дальнего порядка в сплавах // ИМФ.- 1980,- 84, N1,- С.81-100.
2. Гаркуша В.В., Лось В.Ф., Репецкий С.П. Влияние ближнего и дальнего порядка на энергетические характеристики и электропроводность сплавов // Металлофизика.- 1981,- 13, N 9, С.39-48.
3. Гаркуша В.В., Кулиш М.П., Петренко П.В., Репецкий С.П. Влияние изменения энергетического спектра при ближнем упорядочении на электропроводность сплава // ФММ.- 1983, -75, вып. 6, С.5-9

Список прочитованої літератури.

1. Aiyer P.N., Elliott R.J., Krumhansl J.A., Leath P.I. Pair effects and self-consistent correction in disordered alloys // Phys. Rev.- 1969,- 181, N 3, P.1006-1014.
2. Токарь В.И., Масанский И.В. Учет ближнего порядка в электронной теории неупорядоченных сплавов // ФММ.- 1987,- 84, вып. 6, С. 453-456.
3. Ведяев А.В., Грановский А.В., Кондорский Е.И., Котельникова О.И. Влияние ближнего порядка на энергетические характеристики и электропроводность сплава // ФТТ.- 1979,- 21, вып. 4, С.961-967.
4. Батырев И.Г. Влияние ближнего порядка на плотность электронных состояний бинарных сплавов // ФММ.- 1980,- 50, вып. 3, С. 455-462.
5. Бородачев С.М. Влияние ближнего порядка на плотность состояний бинарных сплавов (предел слабого рассеяния в ПКП) // Изв. вузов. Физика.- 1978,- N 5, С. 59-63.
6. Достижения электронной теории металлов // Под ред. П. Циле, Г. Лемана.- М.: Мир, 1984,- 2Т, 652с.
7. Накао М., Дояма М. Effects of long-range and short-range order on the electronic structure of CsCl-type modl alloys // Phys. Rev.- 1980,- V. B22, N 4, P. 2112-2122.
8. Бородачев С.М., Волков В.А., Машаров С.И. Остаточное электро-сопротивление бинарных упорядочивающихся сплавов (приближение когерентного потенциала) // ФММ.- 1976,- 42, вып. 6, С. 1147-1153.

461052

AB 29.447

AB 29.447