

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ГОДЛЕВСЬКИЙ Костянтин Петрович

УДК 539.2

**ЗМІНА ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ ЕЛЕКТРОНІВ ТА АНОМАЛЬНА
ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ СПЛАВІВ ПРИ
ВПОРЯДКУВАННІ**

Спеціальність 01.04.07

Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1996

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00759846 (\$)

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ГОДЛЕВСЬКИЙ Костянтин Петрович

УДК 539.2

**ЗМІНА ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ ЕЛЕКТРОНІВ ТА АНОМАЛЬНА
ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ СПЛАВІВ ПРИ
ВПОРЯДКУВАННІ**

Спеціальність 01.04.07

Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1996

НВ 34.337

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка.

Наукові керівники: член-кор. НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Макара В.А.

доктор фізико-математичних наук,
професор Репецький С.П.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник
Інституту металофізики НАН України
Кучеренко Ю.М.

доктор фізико-математичних наук,
зав. лабораторією Інституту хімії
поверхні НАН України Гречко Л.Г.

Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства
НАН України

Захист відбудеться "22" квітня 1996 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої ради Д 01.01.22 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук при Київському університеті ім.Тараса Шевченка за адресою: 252022, Київ-22, МПС, проспект Глушкова, 6, фізичний факультет Київського університету ім.Тараса Шевченка, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського університету ім.Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий "22" березня 1996 р.
Вчений секретар спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук

ЛНБ ім. В. Стефана
АН України

Охрімєнко Б.А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Поглиблення уявлень про фізичні властивості конденсованих неупорядкованих систем (сплавів, неупорядкованих напівпровідників, аморфних матеріалів, тощо) пов'язані з розвитком їх електронної теорії. Традиційні представлення про фізичні властивості сплавів базуються на борнівському наближенні. Але цей підхід не дає змоги описати системи з великою різницею потенціалів розсіяння компонентів. Це, наприклад, має місце при описанні сплавів на основі церкідних та благородних металів. Суттєві успіхи при описі властивостей неупорядкованих систем зумовлені застосуванням теорії багатократного розсіяння і, зокрема, наближення когерентного потенціалу. Найбільший успіх був досягнутий при описі сплавів заміщення.

Наближення когерентного потенціалу (НКП) є кращим одновузловим наближенням при описанні фізичних властивостей сплавів. Однак, для врахування статистичних кореляцій в розташуванні атомів (ближнього порядку), необхідно вийти за рамки одновузлового наближення, тобто врахувати розсіяння на кластерах.

Основними узагальненнями НКП є: несамоузгоджене двохвузлове наближення, самоузгоджене двохвузлове наближення, молекулярне наближення когерентного потенціалу, наближення "блукаючого кластера" та метод приєднаного простору. Проте, метод несамоузгодженого двохвузлового наближення може бути застосованим тільки у випадку низької концентрації. В кластерних узагальненнях наближення когерентного потенціалу, які ґрунтуються на розгляді одиничного кластеру в ефективному середовищі, порушується трансляційна інваріантність кристалу і аналітичність усередненої по конфігураціям функції Гріна. В молекулярному наближенні когерентного потенціалу штучно вводиться надґратка, що теж призводить до порушення вихідних трансляційних властивостей кристалу.

Наближення блукаючого кластера вирішує задачу побудови самоузгодженої апроксимації, що враховує розсіяння на кластерах із збереженням аналітичності усередненої по конфігураціям функції Гріна системи і вихідної трансляційної інваріантності кристалу. Проте цей метод розвинутий для повністю неупорядкованого сплаву.

Метод присданого простору, будучи еквівалентним методу блукаючого кластера у випадку повністю неупорядкованого сплаву, допускає, проте, узагальнення на випадок сплавів з ближнім порядком.

Такий аналіз вищезгаданих методів робить доцільним розвиток нових підходів. В світлі сказаного розвиток методів розрахунку енергетичного спектру та фізичних властивостей сплавів з врахуванням статистичних міжатомних кореляцій представляється актуальною проблемою теорії неупорядкованих систем.

Метою роботи являється: розвиток методу розрахунку енергетичного спектру електронів і електропровідності сплавів з врахуванням статистичних кореляцій в розташуванні атомів, тобто ближнього і дальнього порядків, а також кореляцій, що обумовлені інтерференцією в розсіянні електронів різними атомами; дослідження основних закономірностей впливу ближнього і дальнього впорядкувань на електронну структуру і електропровідність сплавів.

Наукова новизна результатів. В роботі розвинутий метод розрахунку енергетичного спектру електронів сплаву із врахуванням статистичних міжатомних кореляцій в розташуванні атомів. Даний метод, який оснований на кластерному розкладі для повної T -матриці розсіяння, відрізняється від розвинутих раніше. У вказаному методі за нульове одновузлове наближення вибрано НКП, котре застосовне, взагалі кажучи, для будь-яких концентрацій компонентів сплаву. Потім знаходяться поправки до НКП шляхом сумування вкладів процесів розсіяння на кластерах із двох, трьох і т.д. атомів і показується, що вклади відповідних

процесів розсіяння зменшуються зі збільшенням числа частинок у кластері по деякому малому параметру. Дослідження вказаного параметра покаже, що він може бути малим в широкій області зміни характеристик сплаву (включаючи концентрацію компонентів), якщо не підходить досить близько по енергії до краю зони.

Розвинутий метод розрахунку двохчастинкової функції Гріна (електропровідності) сплаву з врахуванням статистичних кореляцій в розташуванні атомів, тобто ближнього і дальнього порядків, а також кореляцій, обумовлених інтерференцією в розсіянні електронів різними атомами. Метод оснований на кластерному розкладі для повної T -матриці розсіяння. В якості нульового наближення використовується НКП.

За допомогою розвинутих методів в роботі досліджені основні закономірності впливу ближнього і дальнього впорядкувань на електронну структуру і електропровідність бінарних сплавів заміщення з урахуванням реальної залежності енергії електрона від хвильового вектора і вперше одержані наступні результати:

1. При ближньому впорядкуванні на кривій енергетичної залежності густини електронних станів виникає характерний провал. Зі збільшенням ступеня ближнього порядку величина провалу зростає, що представляє собою тенденцію до розщеплення енергетичної зони при встановленні дальнього порядку. Вплив ближнього впорядкування на електропровідність сплаву обумовлений не тільки зміною затухання електронних станів при встановленні кореляцій в розташуванні атомів, але і зміною енергетичного спектру.
2. У випадках для яких рівень Фермі сплаву знаходиться поза межами області провалу, ближнє впорядкування на першій координаційній сфері призводить до збільшення електропровідності. При ближньому впорядкуванні електропровідність сплаву зменшується, якщо рівень Фермі знаходиться в області вказаного провалу.

3. Поведінка електропровідності сплаву при дальньому впорядкуванні суттєво залежить від положення рівня Фермі по відношенню до виникаючої при цьому енергетичної щільності. Якщо рівень Фермі знаходиться поза межами щільності, то поведінка електропровідності сплаву при дальньому впорядкуванні задовольняє відомому закону Смирнова: із впорядкуванням вона зростає. Якщо рівень Фермі попадає в область виникаючої при впорядкуванні енергетичної щільності, то має місце аномальна поведінка електропровідності: при дальньому впорядкуванні сплаву вона може суттєво зменшитись.

Практична значимість роботи. Вказані результати дозволяють обґрунтувати застосовність розвинутого в роботі методу для опису електронної структури і впливу ефектів впорядкування, пов'язаних із виникненням щільності в енергетичному спектрі електронів, на електропровідність сплавів. Даний метод може бути використаний не тільки для розрахунку електронних спектрів, але і енергетичних спектрів інших елементарних збуджень (фононів, екситонів, магнонів), а також фазових діаграм сплавів. Він може бути застосований як для опису поведінки фізичних властивостей сплавів і інших неупорядкованих систем при фазових перетвореннях, так і для прогнозування поведінки нових матеріалів в тих чи інших умовах.

Автор захищає:

1. Кластерний розклад для усередненої функції Гріна сплаву з врахуванням статистичних міжатомних кореляцій.
2. Зміна енергетичного спектра електронів при ближньому впорядкуванні описується в рамках однозонної моделі зменшення густини електронних станів в області енергій, що відповідають границі зони Брілюена повністю впорядкованого сплаву.
3. Зміна електропровідності сплаву залежить від електронної концентрації, що визначає положення рівня Фермі по

відношенню до виникаючої при впорядкуванні енергетичної щільності. У випадку, коли рівень Фермі знаходиться поза щільною, електропровідність сплаву зростає. Якщо рівень Фермі потрапляє в область провалу, то має місце аномальна зміна електропровідності: з упорядкуванням сплаву електропровідність зменшується.

За темою дисертації опубліковано 7 робіт у формі наукових статей, тез доповідей на наукових конференціях.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на європейській науково-дослідній конференції "Електронна структура твердих тіл" (Гаусдаль, Норвегія, 1994р.) та на міжнародній нараді з статистичної фізики і теорії конденсованих систем (Львів, Україна, 1995р.).

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох глав і висновків. Загальний об'єм дисертації складає 149 стор. друкованого тексту. Дисертація містить 31 малюнок, список літератури із 203 найменувань.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У Вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи, доведено новітність та практичне значення роботи, обговорено винесені на захист положення.

У першій главі висвітлюється суть різних одноузлових наближень в теорії неупорядкованих систем і основні проблеми їх узагальнень. Розглядається розвинутий в роботі метод виходу за межі одноузлового наближення, оснований на кластерному розкладі для усередненої по конфігураціям повної T -матриці розсіяння. Вказаний метод врахування статистичних міжатомних кореляцій при розсіянні електронів у сплаві співставляється з викладеними у літературі іншими підходами.

У другій главі викладена процедура отримання кластерного розкладу для повної T -матриці розсіяння. Запропонований метод самоузгодженого кластерного розкладу для масового оператора конфігураційно усередненої функції Гріна сплаву. Вводиться

малий параметр розкладу. На основі аналітичного і чисельного досліджень вказаного малого параметра визначається область збіжності запропонованого в роботі кластерного розкладу.

Описані числові методи розрахунку матричних елементів функції Гріна для реального закону дисперсії (залежність енергії електрону від напрямку хвильового вектора) чистого металу - основного компонента сплаву. Показано, як ці методи можуть бути використані при чисельному розрахунку енергетичних спектрів електронів і фізичних властивостей реальних сплавів. Аналізується точність методів.

Гамільтоніан, що описує в однозонному наближенні сильного зв'язку одноелектронні стани бінарного сплаву, можна представити у вигляді

$$H = \sum_{(in)} |in\rangle v_{in} \langle in| + \sum_{(jm) \neq (in)} |in\rangle h_{nm}^j \langle jm| \quad (1)$$

де h_{nm}^j - недіагональний у представленні Ваньє матричний елемент гамільтоніана (інтеграл перескоку), котрий у прийнятому наближенні діагонального безладу не залежить від випадкового розподілу атомів, v_{in} - діагональний матричний елемент, котрий приймає значення v_A чи v_B в залежності від того, який атом A чи B знаходиться у вузлі (in) , $|in\rangle$ - функція Ваньє, n -номер вузла підгратки.

Додамо і віднімемо у виразі (1) діагональний у вузловому представленні трансляційно інваріантний оператор $\sum_{(in)} |in\rangle \sigma_i \langle in|$, де σ_i - діагональний матричний елемент потенціалу деякого ефективного впорядкованого середовища (когерентного потенціалу), залежний від номера підгратки.

В результаті гамільтоніан сплаву можна представити у вигляді

$$H = \tilde{H} + \tilde{V}; \quad \tilde{H} = \sum_{(in)} |in\rangle \sigma_i \langle in| + \sum_{(in)} |in\rangle h_{nm}^j \langle jm|;$$

$$\tilde{V} = \sum_{(in)} \tilde{v}_{in}; \quad \tilde{v}_{in} = (\tilde{v}_{in} - \sigma_i) |in\rangle \langle in|; \quad (2)$$

Записуюча функція Гріна сплаву $G(E) = (E-H)^{-1}$, аналітична у верхній напівплощині значень комплексної енергії E , задовольняє рівнянню Дайсона

$$G = \tilde{G} + \tilde{G} \tilde{V} G, \quad (3)$$

де $\tilde{G} = (E - \tilde{H})^{-1}$ -функція Гріна для ефективного гамільтоніана \tilde{H} у формулі (2).

Оператор T -матриці розсіяння на випадковому потенціалі \tilde{V} визначається співвідношенням

$$G = \tilde{G} + \tilde{G} T \tilde{G} \quad (4)$$

і задовольняє рівнянню

$$T = \tilde{V} + \tilde{V} \tilde{G} T, \quad (5)$$

яке випливає із формул (3), (4).

Представимо оператор T -матриці розсіяння у вигляді

$$T = \sum_{(m)} T_m \quad (6)$$

Підставляючи вираз (2) для потенціалу розсіяння \tilde{V} і вираз (6) у рівняння (5), виділяючи в ньому доданки з T_m і розв'язуючи відносно T_m , одержимо

$$T_m = t_m + t_m \tilde{G} \sum_{(jm) \neq (m)} T_j, \quad (7)$$

де

$$t_m = (I - \tilde{v}_m \tilde{G})^{-1} \tilde{v}_m \quad (8)$$

-оператор розсіяння на одному вузлі, I -одиничний оператор.

Для будь-якого оператора A справедлива безпосередньо перевіряема тотожність

$$(I - AP_m)^{-1} = 1 + (1 - \langle in | A | in \rangle)^{-1} AP_m, \quad (9)$$

де $P_m = |in\rangle\langle in|$ -проекційний оператор.

Використовуючи вираз (2) для оператора \tilde{v}_m і тотожність (9) оператор t_m можна представити у вигляді

$$t_m = \tau_m P_m; \quad \tau_m = P_m (1 - (v_m - \sigma_i) \langle in | \tilde{G} | in \rangle)^{-1} (v_m - \sigma_i). \quad (10)$$

Скориставшись викладеним у роботі [1] методом, продовжимо виділення оператора T_m із систем рівнянь, що складається із рівняння (7) і аналогічних рівнянь для T_{jm} при $(jm) \neq (m)$. Для цього у рівняннях для T_{jm} при $(jm) \neq (m)$ виділимо

доданок, який містить T_{in} , підставимо ці вирази для T_{jm} у вираз (7), розв'яжемо отримане рівняння відносно T_{in} і, використовуючи тотожність (9), в результаті отримаємо [2,3]:

$$T = \sum_{(in)} T_{in} = \sum_{(in)} \left(\frac{t_{in}}{1-l_{in}} + \sum_{(jm) \neq (in)} \frac{t_{in} \tilde{G} t_{jm}}{1-l_{in}} + \sum_{\substack{(jm) \neq (in) \\ (lp) \neq (jm), (in)}} \frac{t_{in} \tilde{G} t_{jm} \tilde{G} t_{lp}}{1-l_{in}} \right), \quad (11)$$

$$\text{Але } l_{in} = \sum_{(jm) \neq (in)} \tau_{jn} \tau_{jm} \tilde{G}_{nm} \tilde{G}_{jn}^{\#}, \quad \tilde{G}_{nm}^{\#} = \langle in | \tilde{G} | jm \rangle.$$

Нехтуючи процесами розсіяння на трьох і більше центрах, третій доданок правої частини виразу (11) можна не враховувати, а в перших двох потрібно врахувати тільки суми по одному (in) і двом індексам (in) , $(jm) \neq (in)$. В результаті одержимо

$$T = \sum_{(in)} \tau_{in} |in\rangle \langle in| + \sum_{(in), (jm) \neq (in)} \frac{\tau_{in}^2 \tau_{jm} \tilde{G}_{nm} \tilde{G}_{jn}^{\#} |in\rangle \langle in| + \tau_{in} \tau_{jm} \tilde{G}_{nm}^{\#} |in\rangle \langle jm|}{1 - \tau_{in} \tau_{jm} \tilde{G}_{nm} \tilde{G}_{jn}^{\#}}. \quad (12)$$

При необхідності врахування процесів розсіяння на трьох і більше центрах викладену вище процедуру виділення операторів T_{in} необхідно продовжити. Вираз (12) для T -матриці еквівалентний ряду

$$T = \sum_{(in)} \tau_{in} |in\rangle \langle in| + \sum_{(in), (jm) \neq (in)} (\tau_{in} \tilde{G}_{nm} \tau_{jm} |in\rangle \langle jm| + \tau_{in} \tilde{G}_{nm} \tau_{jm} \tilde{G}_{nm} \tau_{in} |in\rangle \langle in| + \tau_{in} \tilde{G}_{nm} \tau_{jm} \tilde{G}_{nm} \tau_{in} \tilde{G}_{nm} \tau_{jm} |in\rangle \langle jm| + \dots), \quad (13)$$

котрий можна одержати також із формул (6),(7),(10), нехтуючи вкладом процесів розсіяння на трьох і більше вузлах.

Усереднимо вираз (12) по різним конфігураціям із врахуванням статистичних міжатомних кореляцій. Конфігураційне усереднення можна визначити, використовуючи випадкові числа заповнення C_{in}^{λ} , що приймають значення 1 чи 0 в залежності від того "є" чи "немає" у вузлі (in) атом сорту λ . Тоді будь-яка випадкова величина $X_{i_1 i_2 \dots i_n}$, залежна від індексів вузлів (i_1, i_1) , $(i_2, i_2), \dots, (i_n, i_n)$, може бути представлена у вигляді

$$X_{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n} C_{i_1}^{\lambda_1} C_{i_2}^{\lambda_2} \dots C_{i_n}^{\lambda_n} X_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}, \quad (14)$$

Але $X_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}$ -спектр значень даної випадкової величини.

Використовуючи властивість випадкових чисел $\sum_i C_n^i = 1$

можна показати, що для бінарного сплаву

$$C_n^i = C_i^i + (C_n^B - C_i^B)(\delta_{iB} - \delta_{iA}), \quad (\lambda = A, B), \quad (15)$$

$$P_{i_1 i_2 \dots i_n} = P_{i_1 i_2 \dots i_n}(\delta_{i_1 B} - \delta_{i_1 A})(\delta_{i_2 B} - \delta_{i_2 A}) \dots (\delta_{i_n B} - \delta_{i_n A}),$$

де $C_i^i = \langle C_n^i \rangle$; $P_{i_1 i_2 \dots i_n} = \langle (C_{i_1}^i - C_i^i)(C_{i_2}^i - C_i^i) \dots (C_{i_n}^i - C_i^i) \rangle$, $C_i^A = x_i$; $C_i^B = y_i$ - ймовірності заміщення вузлів i -ої підгратки атомами A, B , рівні $x_i = x - \frac{v_i}{V} \eta$, $y_i = 1 - x_i$ для v_i підграток першого типу і $x_i = x + \frac{v_i}{V} \eta$, для v_i підграток другого типу. $v_1 + v_2 = v$, η -параметр дальнього порядку; $x, y = 1 - x$ - концентрації компонентів A, B сплаву, δ_{iA}, δ_{iB} - символи Кронекера.

Нехтуючи процесами розсіяння на трьох і більше центрах у виразі для конфігураційно усередненої T -матриці фігурують тільки двохчастинкові (парні) кореляції $P_{nm}^{ij} = \varepsilon_{nm}^{ij}$, котрі для однорідного впорядкування задовольняють співвідношенню

$$\varepsilon_{nm}^{ij} = \varepsilon_{m-n}^{ij} \quad (16)$$

Оскільки в якості нульового наближення вибране середовище, яке характеризується когерентним потенціалом (див. (2), (3)), поставимо вимогу, щоб вклад у конфігураційно усереднену T -матрицю процесів розсіяння на кожному окремому вузлі дорівнював нулю, тобто

$$\langle \varepsilon_{in} \rangle = 0; \quad \langle \varepsilon_{in} \rangle = x_i \varepsilon_{iA} + y_i \varepsilon_{iB}; \quad (17)$$

$$\varepsilon_{i\lambda} = (1 - (v_i - \sigma_i) \bar{G}_m)^{-1} (v_i - \sigma_i) \quad (\lambda = A, B).$$

Ця вимога призводить до рівняння для когерентного потенціалу i -ї підгратки

$$\sigma_i = \langle v_n \rangle - (v_i - \sigma_i) \bar{G}_m (v_i - \sigma_i); \quad \langle v_n \rangle = x_i v_A + y_i v_B. \quad (18)$$

Матричні елементи функції Гріна ефективного середовища визначаються виразом

$$\bar{G}_m^{-j} = N^{-1} \sum_k \bar{G}_k^j e^{ik(n-k-\rho)}, \quad (19)$$

де матриця $\left[\bar{G}_k^j \right]$ функції Гріна у k -представленні є матрицею, оберненою по відношенню до $\| (E - \sigma_i) \delta_{ij} - h_k^{-j} \|$; h_k^{-j} - Фур'є-образ інтеграла перескоку, r_n визначає початок координат n -ї

елементарної комірки впорядкованого сплаву, ρ -положення вузла i -ї підгратки в елементарній комірці, N -число елементарних комірок. Хвильовий вектор k змінюється у межах першої зони Брілюєна впорядкованого сплаву.

Для одержання кластерного розкладу для повної T -матриці розсіяння викладену вище процедуру виділення операторів T_{in} із системи рівнянь (7) (див. (11)) потрібно продовжити (див., наприклад, [2,3]).

Представимо конфігураційно усереднену запізнюючу функцію Гріна сплаву у вигляді

$$\langle G \rangle = (E - \bar{H} - \Sigma)^{-1}, \quad (20)$$

Σ - масовий оператор, залежний від комплексної енергії E , задаваної у верхній напівплощині. Якщо випадковий потенціал $\bar{V} = 0$, то функція Гріна $\langle G \rangle$ переходить у функцію Гріна $\bar{G} = (E - \bar{H})^{-1}$, що відповідає ефективному гамільтоніану \bar{H} (2). Оскільки у k -представленні (представленні власних функцій гамільтоніану \bar{H}) всі усереднені величини діагональні, матричні елементи введених функцій Гріна визначаються виразами

$$\begin{aligned} \langle G \rangle_{nm}^g &= N^{-1} \sum_k \langle G \rangle_k^g \exp(ik(r_n + \rho - r_m - \rho_j)) \\ \bar{G}_{nm}^g &= N^{-1} \sum_k \bar{G}_k^g \exp(ik(r_n + \rho - r_m - \rho_j)) \end{aligned} \quad (21)$$

де величини $\langle G \rangle_k^g$ і \bar{G}_k^g , що визначають функцію Гріна у k -представленні, являються матрицями, оберненими по відношенню до матриць $(E - \sigma_1)\delta_j - H_k^g - \Sigma_k^g$, $(E - \sigma_1)\delta_j - H_k^g$ відповідно, Σ_k^g - масовий оператор у k -представленні. Хвильовий вектор k у формулі (21) змінюється у межах першої зони Брілюєна впорядкованого сплаву.

Таким чином, для знаходження густини одноелектронних станів, котра визначається функцією Гріна $\langle G \rangle$, потрібно визначити σ_1 і обчислити масовий оператор Σ .

Масовий оператор Σ пов'язаний з усередненою по конфігураціям атомів повною T -матрицею розсіяння $\langle T \rangle$ співвідношенням

$$\Sigma = \langle T \rangle (I + \tilde{G} \langle T \rangle)^{-1} \quad (22)$$

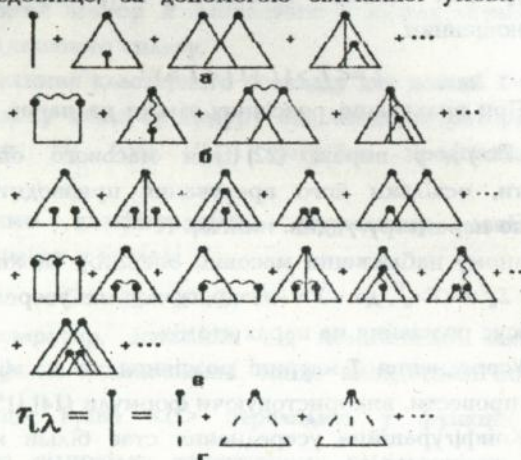
При врахуванні розсіяння тільки на парах атомів множник $(I + \tilde{G} \langle T \rangle)^{-1}$ у виразі (22) для масового оператора можна опустити, оскільки його врахування призводить до поправок, малих по параметру y (див. нижче).

У вказаному наближенні масовий оператор можна представити у вигляді $\Sigma_k^y = \langle T \rangle_k^y$, де $\langle T \rangle$ - незвідна частина усередненої T -матриці, що описує розсіяння на парах атомів.

Усереднення T -матриці розсіяння по конфігураціям атомів можна провести, використовуючи формули (14), (15).

Конфігураційне усереднення стає більш наглядним, якщо представити усереднену T -матрицю у вигляді діаграм (мал. 1), принцип побудови яких випливає з формули (13) при використанні формул (14), (15). Точка з виходячою однією лінією позначає матричний елемент оператора розсіяння (10) для атома сорту λ у вузлі (in) τ_λ , точка з двома лініями - $\tau_{\lambda\lambda}^2$ і т.д., причому різні точки відповідають різним вузлам ґратки. Горизонтальна лінія зображує G_{nm}^y . Вузлам, з'єднаним хвилястою лінією, приписується множник $P_{i_1 n_1 i_2 n_2}^{\lambda_1 \lambda_2}$, кожному з інших вузлів - $C_i^\lambda \equiv \langle C_{in}^\lambda \rangle$. По внутрішнім вузлам, $(i_1 n_1)$, $(i_2 n_2)$, ..., а також по $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ передбачається сумування. Діаграмами "а" на мал. 1 зображена усереднена T -матриця без врахування міжатомних статистичних кореляцій, що визначаються параметрами кореляції ϵ_{nm}^y . Діаграми "б" описують члени, обумовлені парними кореляціями ϵ_{nm}^y . На мал. 1 б наведені також перші головні діаграми, які описують процеси розсіяння на групах з трьох і чотирьох атомів (вузлів). Величини τ_λ , зображені на мал. 1 а-б точкою з виходячою лінією, в свою чергу можна представити (у відповідності з виразами (10), (14)) діаграмним рядом "г", де точка з однією виходячою лінією позначає $v_\lambda \sigma_\lambda$, з двома лініями - $(v_\lambda \sigma_\lambda)^2$ і т.д.

Якщо визначити когерентний потенціал σ_i , що характеризує ефективне середовище, за допомогою звичайної умови рівності



Мал. 1. Діаграми для незвідної частини усередненої T -матриці розсіяння із врахуванням ближнього і дальнього порядків.

нулю усередненого оператора розсіяння на одному вузлі (17), то всі графіки, які містять точку з однією виходячою лінією (наприклад, перші два графіки на мал. 1а), дають нульовий вклад, а інші члени ряду для усередненої T -матриці, зображені на мал. 1а, б і які представляють собою процеси розсіяння на парах атомів із врахуванням ближнього і дальнього порядків у сплаві, можуть бути просумовані точно.

Однак, крім двохвузлових графіків можна врахувати і частину графіків, що описують розсіяння на трьох і більше вузлах, котрі призводять до перенормування пропагатора G_{nm}^{ij} . Для цього визначимо когерентний потенціал σ_i ефективного середовища умовою

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\tau}_{in} \rangle &= 0, & \langle \tilde{\tau}_{in} \rangle &= x_i \tilde{\tau}_{iA} + y_i \tilde{\tau}_{iB}, \\ \langle \tilde{\tau}_{i\lambda} \rangle &= [1 - (v_\lambda - \sigma_i) \langle G_{00}^{ij} \rangle]^{-1} (v_\lambda - \sigma_i), \quad (\lambda = A, B). \end{aligned} \quad (23)$$

Тут $\langle G \rangle_{00}^{\mu}$ -діагональний матричний елемент функції Гріна сплаву (20), (21). Оскільки ми цікавимося двоховузловим перенормованим (самоузгодженим) наближенням, функція Гріна $\langle G \rangle_{00}^{\mu}$ в (23) визначається із врахуванням всіх процесів розсіяння на одному і двох вузлах. Таким чином, визначення (23) дозволяє врахувати крім двоховузлових трьохвузлові і чотирьохвузлові графіки (наприклад, $1-4^{\text{а}}$, $7^{\text{а}}$, $10^{\text{а}}$, $12^{\text{а}}$ на мал. 1в). Для цього в горизонтальні лінії внутрішніх пропаторів $\bar{G}_{mm}^{-\mu}$ на діаграмах мал. 1 необхідно вбудувати всі діаграми мал. 1а, б. Умова (23) забезпечує занулення суми всіх графіків на мал. 1 а-в з однією зовнішньою точкою і вказаними перенормованими внутрішніми пропаторами. Неважко бачити, що з умови (23) випливає наступне рівняння для когерентного потенціалу

$$\sigma_i = \langle v_m \rangle - (v_A - \sigma_i) \langle G \rangle_{00}^{\mu} (v_B - \sigma_i), \langle v_m \rangle = x_i v_A + y_i v_B. \quad (24)$$

Отже, в розглянутому наближенні потрібно просумувати вклади в усереднену T -матрицю двоховузлових членів.

Врахуємо, що із умови (23) випливає

$$\begin{aligned} \langle \bar{\tau}_{in}^m \rangle &= x_i y_i [x_i^{m-1} - (-y_i)^{m-1}] (\bar{\tau}_{iB} - \bar{\tau}_{iA})^m \\ \bar{\tau}_{iB} - \bar{\tau}_{iA} &= [x_i^m - (-y_i)^m] (\bar{\tau}_{iB} - \bar{\tau}_{iA})^m \end{aligned} \quad (25)$$

Використовуючи вирази (14)-(16) та (25), одержимо для розглянутого вкладу в \sum_k^{μ} (22) ряди геометричної прогресії, які точно можна просумувати. В результаті отримаємо систему рівнянь, що складається із рівняння для когерентного потенціалу σ_i (24) та рівняння для масового оператора

$$\begin{aligned} \Sigma_k^{\mu} &= \sum_{(j,m) \neq (i,0)} (A_m^{\mu})^{-1} (x_i x_j y_i y_j a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu} + \varepsilon_m^{\mu}) \times \\ &\times \left\{ [x_i - y_i + x_i y_i (x_j - y_j) a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu}] a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu} (\bar{\tau}_{iB} - \bar{\tau}_{iA}) \delta_{ij} + \right. \\ &\left. + [1 - x_i x_j y_i y_j (a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu})^2] a_m^{\mu} (\bar{\tau}_{jB} - \bar{\tau}_{jA}) e^{\alpha(\tau_m + \beta - A)} \delta_{jL} \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

де

$$\begin{aligned} A_m^{\mu} &= (1 - y_i y_j a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu}) (1 + x_j y_i a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu}) (1 + x_i y_j a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu}) \times \\ &\times (1 - x_i x_j a_m^{\mu} a_{-m}^{\mu}); \quad a_m^{\mu} \equiv a_{0m}^{\mu} = (\bar{\tau}_{iB} - \bar{\tau}_{iA}) \langle G \rangle_{0m}^{\mu}, \quad \varepsilon_m^{\mu} \equiv \varepsilon_{0m}^{\mu}. \end{aligned}$$

Густина одноелектронних станів, що припадає на один атом, дорівнює

$$\xi(E) = -\frac{2}{\pi V} \operatorname{Im} \sum_l \langle G \rangle_{00}^l. \quad (27)$$

У використуваному тут однозонному наближенні для визначеності розглядається s -зона.

У виразі (26) для масового оператора функції Гріна сплаву не враховані процеси розсіяння на 3^x вузлах. Відносні величини неврахованих вкладів у масовий оператор визначаються параметрами

$$\tilde{\gamma}_{0m}^{-y} = \left| \sum_{(j,m), (j',m'), (l)} x_{j,l} y_{j,l} \left(\frac{\langle G \rangle_{0m_1}^y}{\langle G \rangle_{0m}^y} \right)^2 (a_{m,m}^{j,l})^2 \right|. \quad (28)$$

Внаслідок того, що під знаком суми в цьому виразі $\langle G \rangle_{0m_1}^y / \langle G \rangle_{0m}^y < 1$ (див. формулу (33)), параметри $\tilde{\gamma}_{0m}^{-y}$ не перевищують значення

$$\tilde{\gamma}_{0m}^{-y} = \left| \sum_{(j,m), (j',m'), (l)} x_{j,l} y_{j,l} (a_{m,m}^{j,l})^2 \right|. \quad (29)$$

Вираз (26) для масового оператора справедливий при умові малості величин $\tilde{\gamma}_{0m}^{-y}$, котрі грають роль малих параметрів теорії. Іншими малими параметрами являються також параметри міжатомних кореляцій ϵ_m^{ij} . При відсутності дальнього порядку ($\eta=0$) вираз для малого параметра $\tilde{\gamma}$ має вигляд

$$\tilde{\gamma} = xy \left| \sum_{m \neq 0} (a_m)^2 \right| = xy \left| (\tilde{\tau}_B - \tilde{\tau}_A)^2 ((\langle G \rangle^2)_{00} - (\langle G \rangle_{00})^2) \right|. \quad (30)$$

Використовуючи означення $\tilde{\tau}_A$ (23), можна отримати корисне співвідношення між уявними частинами когерентного потенціалу σ і діагонального матричного елемента усередненої функції Гріна $\langle G \rangle_{00}$.

$$[1 + xy |\tilde{\tau}_B - \tilde{\tau}_A|^2 |\langle G \rangle_{00}|^2] \operatorname{Im} \sigma = xy |\tilde{\tau}_B - \tilde{\tau}_A|^2 \operatorname{Im} \langle G \rangle_{00}. \quad (31)$$

Аналогічне співвідношення для функції Гріна ефективного середовища отримане в роботі [4]. Краї енергетичного спектру відповідають точкам екстремуму дисперсійної залежності h_k (див.

формулу (21)), яка в даних областях енергії для кристалів кубічної симетрії може бути представлена у вигляді

$$h_{\mathbf{k}} = w + p\mathbf{k}^2, \quad (32)$$

де $w = \text{const}$, $p = \text{const}$. Для вказаних областей енергії

$$\langle G \rangle_{0m} = \frac{1}{k_0 r_m} e^{ik_0 r_m} \text{Im} \langle G \rangle_{00}, \quad (33)$$

де $k_0 = k'_0 + ik''_0$ - полюс функції Гріна $\langle G \rangle_{\mathbf{k}}$ ($k'_0 \gg k''_0$).

Підставляючи вираз (33) в (30), отримуємо

$$\tilde{\gamma} = \chi y \left| \tilde{r}_B - \tilde{r}_A \right|^2 \left(\text{Im} \langle G \rangle_{00} \right)^2 \left| \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(k_0 r_m)^2} e^{-2ik_0 r_m} e^{2ik_0 r_m} \right|. \quad (34)$$

Члени суми у виразі (34) зменшуються зі збільшенням відстані між вузлами ґратки по закону $\exp(-2k_0 r_m) / |k_0 r_m|^2$, $k_0'' > 0$. Враховуючи співвідношення $k_0'' \sim \text{Im} \sigma$ і (31) можна зробити висновок, що на краю енергетичної зони (де $\text{Im} \langle G \rangle_{00} \sim g(E) \rightarrow 0$) значення параметру $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}(E)$ (34) суттєво більше його значення в центрі зони. Цей висновок підтверджується результатами числових розрахунків енергетичної залежності параметра $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}(E)$ (див. нижче). Аналогічний висновок зроблений в роботі [5] відносно малого параметра, що використовується для оцінки точності НКП.

При несамоузгодженому кластерному розкладі вираз для малого параметра γ одержується з наведених вище виразів для параметра $\tilde{\gamma}$ заміною конфігураційно усередненої функції Гріна співзвучу $\langle G \rangle$ на функцію Гріна ефективного середовища \tilde{G} . Для оцінки параметра γ використаємо очевидну тотожність

$$\left(1 - \frac{d\sigma}{dE} \right)^{-1} \frac{d\tilde{G}_{00}}{dE} = \left(\tilde{G}^2 \right)_{00}, \quad (35)$$

а також вираз

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{\langle r_n^2 \rangle}{1 + \langle r_n^2 \rangle (\tilde{G}_{00})^2} \frac{d\tilde{G}_{00}}{dE}, \quad (36)$$

який одержаний диференціюванням по енергії рівності (17). Замінивши в (30) $\langle G \rangle$ на \tilde{G} і скориставшись формулами (35), (36), отримаємо

$$\gamma = \left| \frac{P}{1+P} \right|, \quad (37)$$

$$P = - \frac{\langle r_n^2 \rangle}{1 + \langle r_n^2 \rangle (\tilde{G}_{00})^2} \left[\frac{1}{1 + \langle r_n^2 \rangle (\tilde{G}_{00})^2} \frac{d\tilde{G}_{00}}{dE} + (\tilde{G}_{00})^2 \right].$$

Таким чином, енергетична залежність параметра $\gamma = \gamma(E)$ визначається залежністю від енергії діагонального матричного елемента функції Гріна ефективного середовища $\tilde{G}_{00} = \tilde{G}_{00}(E)$ і когерентного потенціалу $\sigma = \sigma(E)$.

Підставляючи (32) у (21), для краю енергетичного спектру отримаємо

$$\tilde{G}_{00} = - \frac{\Omega_0}{2\pi^2 p} \left[k_m + i \frac{\pi}{2} \left(\frac{E - \sigma - w}{p} \right)^{1/2} \right]; \quad k_m = [6\pi^2 / \Omega_0]^{1/3}, \quad (38)$$

де Ω_0 -атомний об'єм. Використовуючи вираз (38) і враховуючи, що на краю енергетичного спектру $\text{Im}\sigma \rightarrow 0$ (див. формулу (31)), рівняння (18) для когерентного потенціалу σ можна розв'язати аналітично. При цьому можна показати, що похідна по енергії від уявної частини (а зовні енергетичної зони-похідна від дійсної частини) функції Гріна \tilde{G}_{00} прямує на краю спектра при $E \rightarrow E_{\text{краю}}$ до нескінченності по закону $(E - E_{\text{краю}})^{1/2}$. Звідси випливає, що параметр γ (37) при $E \rightarrow E_{\text{краю}}$ прямує до свого максимального значення, яке рівне 1. Це підтверджується числовими розрахунками параметра $\gamma(E)$ (див. мал.2). Аналогічний результат отриманий в роботі [6].

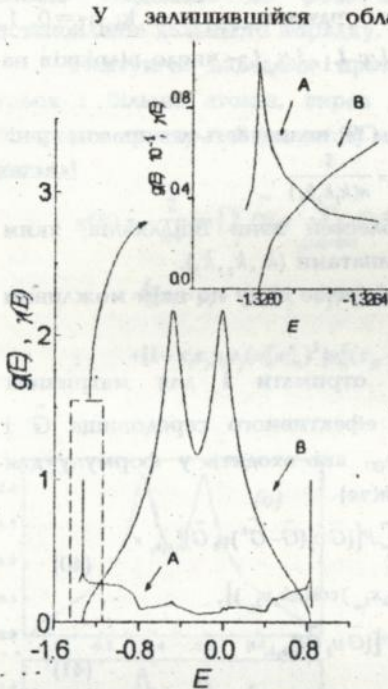
На краю енергетичного спектра в інтервалі енергій ΔE , де $1/2 \leq \gamma(E) \leq 1$, кластерний розклад для масового оператора збігається погано і запропонований метод стає незастосовним.

Значення вказаного інтервалу енергії для широкої області значень параметрів сплаву є досить малим і складає $|\Delta E/w| = 10^{-4} \cdot 10^{-3}$ (див. мал.2).

Самоузгоджене врахування процесів розсіяння на парах атомів призводить у випадку невпорядкованого сплаву (у порівнянні з несамоузгодженим) до розмиття країв спектра і звуження області ΔE поганої збіжності кластерного розкладу.

Величина $|\frac{\Delta E}{w}|$ зменшується приблизно на 10%. Як показують

числові розрахунки, максимальне значення параметру $\gamma = 0.8$ (у випадку сплаву з ближнім порядком) також менше максимального значення $\gamma = 1$.



Мал.2. Густина стану (крива В) та параметр γ (крива А) для неупорядкованого сплаву з ОЦК-ґраткою

енергетичного спектру електронів.

Використовуючи умову інваріантності H'_k відносно операцій симетрії елементарної комірки впорядкованого сплаву, область сумування по k в формулі (19) можна привести до незвідної області зони Бріллюена.

Формула (19) при цьому приводиться до вигляду

$$\bar{G}_{0m}^y = \frac{1}{N} \sum_{k_1 k_2 k_3} \rho(k_1 k_2 k_3) \bar{G}_{k_1 k_2 k_3}^y \sum_P P[\cos(\pi k_1 x_{1m}) \cos(\pi k_2 x_{2m}) \cos(\pi k_3 x_{3m})], \quad (39)$$

У залишившійся області спектру розбіжність між результатами самоузгодженого і несамоузгодженого розрахунків для неупорядкованого сплаву несуттєва.

Ближнє впорядкування призводить, крім того, до звуження енергетичної зони. В самоузгодженому розрахунку величина звуження суттєво більша у порівнянні з несамоузгодженням.

Таким чином, розглянутий самоузгоджений кластерний розклад для масового оператора функції Гріна сплаву має більш вузьку область поганої збіжності у порівнянні з несамоузгодженням, а розрахунки із застосуванням вказаного методу можуть суттєво уточнити вигляд

де $\bar{N} = 6 \sum_{k_1 k_2 k_3} \rho(k_1 k_2 k_3)$, $x_{1,m}$, $x_{2,m}$, $x_{3,m}$ - координати вузла (jm) (проекції радіус-векторів $\mathbf{r}_m = \mathbf{r}_m + \rho$), виміряні в постійній ґратки a ; $k_1 = \frac{n_1}{L}$, $k_2 = \frac{n_2}{L}$, $k_3 = \frac{n_3}{L}$ - безрозмірні координати вектора \mathbf{k} ; $n_1 = 0, 1, \dots, L_1$; $n_2 = 0, 1, \dots, L_2$; $n_3 = 0, 1, \dots, L_3$; L_1, L_2, L_3 - число відрізків на осях, $k_1, k_2, k_3 \geq 0$.

Ваговий множник у формулі (39) визначається виразом

$$\rho(k_1 k_2 k_3) = \frac{1}{n(k_1 k_2 k_3)},$$

де $n(k_1 k_2 k_3)$ - число незвідних областей зони Брілюєна, яким одночасно належить точка з координатами (k_1, k_2, k_3) .

В формулі (39) $\sum_P P[f(k_1 k_2 k_3)]$ означає суму по всім можливим перестановкам k_1, k_2, k_3 .

Аналогічні вирази можна отримати і для матричних елементів добутку функції Гріна ефективного середовища \tilde{G} і оператора α -проекції швидкості v_α , які входять у формулу для електропровідності сплава (див. нижче)

$$[\tilde{G} v_3 (\tilde{G} - \tilde{G}^t) v_3 \tilde{G}^t]_{\text{ом}}^y = \frac{1}{N} \sum_{k_1 k_2 k_3} \rho(k_1 k_2 k_3) \sum_P P \left[[\tilde{G} v_3 (\tilde{G} - \tilde{G}^t) v_3 \tilde{G}^t]_{k_1 k_2 k_3}^y \times \right. \\ \left. \times \cos(\pi k_1 x_{1,m}) \cos(\pi k_2 x_{2,m}) \cos(\pi k_3 x_{3,m}) \right], \quad (40)$$

$$[\tilde{G} v_3 \tilde{G}^t]_{\text{ом}}^y = \frac{i}{N} \sum_{k_1 k_2 k_3} \rho(k_1 k_2 k_3) \sum_P P \left[[\tilde{G} v_3 \tilde{G}^t]_{k_1 k_2 k_3}^y \times \right. \\ \left. \times \cos(\pi k_1 x_{1,m}) \cos(\pi k_2 x_{2,m}) \sin(\pi k_3 x_{3,m}) \right]. \quad (41)$$

Точність розрахунку матричних елементів по формулам (39-41) можна оцінити виразом

$$\left| \frac{\Delta \tilde{G}_{\text{ом}}^y(E)}{\tilde{G}_{\text{ом}}^y(E)} \right| \sim \frac{\omega}{\bar{N} |\text{Im} \sigma_y(E)|}$$

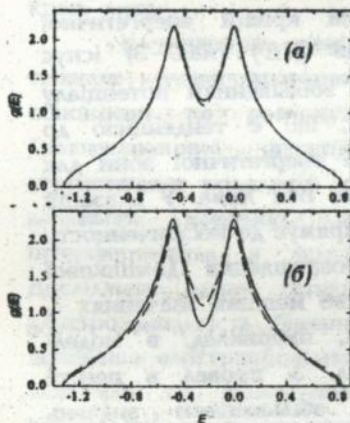
де ω - напівширина енергетичної зони. В виконаних у роботі розрахунках \bar{N} дорівнювало $\sim 8 \times 10^3$.

Третя глава присвячена опису електронної структури сплавів, що впорядковуються. Досліджено вплив ближнього і дальнього впорядкувань на густину одноелектронних станів барних сплавів заміщення. Показано, що при ближньому

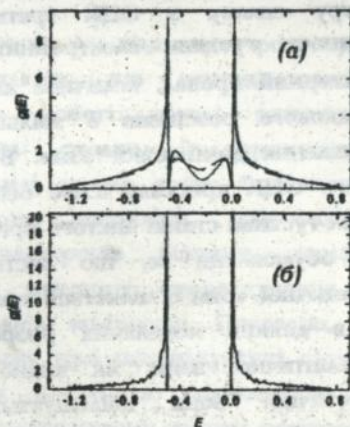
впорядкуванні на кривій енергетичної залежності густини станів сплавів виникає характерний провал. Зі збільшенням степені ближнього порядку величина провалу зростає, що представляє собою тенденцію до розщеплення енергетичної зони при встановленні дальнього порядку.

Нехтуючи вкладом процесів розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів, вираз для густини електронних станів бінарного сплаву А-В (на атом) можна представити в аналітичному вигляді

$$g(E) = -\frac{2}{\pi V} \operatorname{Im} \left\{ \sum_i \tilde{G}_{i0}^+ + \sum_{i,j} (A_{ij}^+)^{-1} (x, x, y, y, a_n^+ a_n^+ + \epsilon_n^+) \times \right. \\ \times \left. \left([x, -y, +x, y, (x, -y), a_n^+ a_n^+] a_n^+ a_n^+ (\tau_B - \tau_A) (G^2)_{00}^+ + \right. \right. \\ \left. \left. + [1 - x, x, y, y, (a_n^+ a_n^+)^2] a_n^+ (\tau_B - \tau_A) (G^2)_{00}^+ \right) \right\}. \quad (42)$$



Мал.3. Густина електронних станів неупорядкованого сплаву



Мал.4. Густина електронних станів сплаву, що впорядковується

де $A_{\alpha}^{\beta} = (1 - y, y, a_{\alpha}^{\beta} a_{-\alpha}^{\beta}) (1 + x, y, a_{\alpha}^{\beta} a_{-\alpha}^{\beta}) (1 + x, y, a_{\alpha}^{\beta} a_{-\alpha}^{\beta}) (1 - x, x, a_{\alpha}^{\beta} a_{-\alpha}^{\beta})$.

На мал. 3, 4 представлені результати розрахунку енергетичної залежності густини електронних станів (42) сплавів з різними значеннями параметра дальнього порядку η і параметрів парних міжатомних кореляцій $\epsilon_0^{12} = \epsilon_0^{22}$ для ОЦК-гратки. Концентрації компонентів сплаву А і В рівні $x=y=0.5$. Енергія вимірювалась в одиницях $\omega = 8|A_{00}^{12}|$. Параметер розсіяння $\delta = \nu_2 - \nu_1 = -0.5$.

На мал. 3 зображена густина електронних станів невпорядкованого сплаву ($\eta=0$) для різних значень параметра кореляцій ϵ_0^{12} ($\epsilon_0^{12}=0$. (а); $\epsilon_0^{12}=-0.08$ (б)). На мал. 4 показана крива $g(E)$ сплаву що впорядковується. Пунктирні криві - густина електронних станів, розрахована в НКП (перший доданок в формулі (42)); суцільні криві - густина електронних станів, яка розрахована в двуквузловому наближенні по формулі (42).

Розглянемо більш детально особливості енергетичного спектру сплаву з ОЦК граткою. На кривій енергетичної залежності густини електронних станів $g(E)$ (мал. 3) існує характерний провал, величина якого зі збільшенням потенціалу домішкового розсіяння δ збільшується, що є тенденцією до відщеплення домішкової зони. В центрі енергетичної зони для чистого ОЦК кристалу існує особливість Ван Хофа. У вказаній області густина станів чистого кристалу прямує до нескінченності. Цим обумовлене те, що часткове розщеплення домішкової енергетичної зони з'являється при суттєво менших значеннях δ , ніж в деяких модельних розрахунках, наприклад, в моделі напівеліптичної зони. Як видно з мал. 3, провал в центрі енергетичної зони збільшується із збільшенням значень коефіцієнта міжатомних кореляцій ϵ_0^{12} . При встановленні дальнього впорядкування ($\eta=0.4$, $\epsilon_0^{12}=-0.1$ (а); $\eta=0.98$, $\epsilon_0^{12}=0$ (б)) в області провалу утворюється енергетична щілина (мал. 4). Так як положення щілини в енергетичному спектрі залежить від напрямку хвильового вектора, то вона проявляється на кривій

енергетичної залежності густини станів при досить великому значенні $|\delta/\omega \geq 0.3$.

Положення краю щілини відповідає значенню хвильового вектора, що приходить на межу зони Брілюена. З цієї точки зору в роботі досліджувався вплив впорядкування на електронну структуру сплавів не тільки з ОЦК-граткою, але і з ГЦК-граткою, оскільки згідно вказаним уявленням розщеплення енергетичної зони останніх з відмічених сплавів носить більш складний характер.

На відміну від сплаву з ОЦК-граткою положення щілини в енергетичному спектрі сплаву з ГЦК-граткою залежить від знаку різниці потенціалів розсіяння $\delta = v_B - v_A$. Щілина ділить площу під кривою енергетичної залежності густини станів у співвідношенні 1:3 і розміщена при $\delta < 0$ ближче до лівого краю зони. При $\delta > 0$ щілина розміщена, як показують розрахунки, ближче до правого краю зони.

У четвертій главі пропонується підхід до розрахунку тензора електропровідності сплавів, що впорядковуються, оснований на розвинутому в роботі методі розрахунку двохчастинкової функції Гріна сплаву із врахуванням статистичних кореляцій у розподілі атомів, тобто ближнього і дальнього порядків, а також кореляцій, обумовлених інтерференцією в розсіянні електронів різними атомами. Досліджено вплив ближнього і дальнього впорядкування на електропровідність бінарних сплавів заміщення. Показано, що поведінка електропровідності сплаву при впорядкуванні суттєво залежить від положення рівня Фермі по відношенню до виникаючої при цьому щілини в енергетичному спектрі електронів.

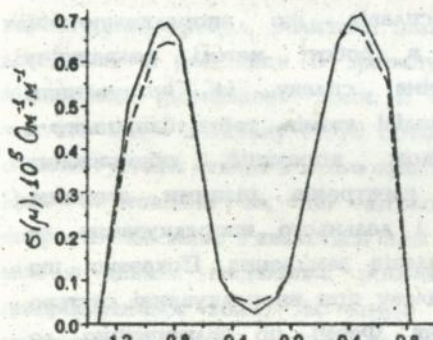
Проведене обговорення отриманих в роботі результатів і їх порівняння з експериментальними даними.

Нехтуючи внесками процесів розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів статична електропровідність сплаву (при врахуванні тільки пружнього розсіяння) може бути представлена у вигляді

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\alpha} = & \frac{e^2 \hbar}{2\pi v \Omega_0} \operatorname{Re} \sum_j \left\{ -\langle v_x (\bar{G} - \bar{G}') v_x (\bar{G} - \bar{G}') \rangle_{\mathbb{K}_0} - 2 \sum_{(j\mu) \neq (j0)} (A_{j\mu}^{\alpha})^{-1} \times \right. \\
 & \times (x, x, y, y, a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha} + \varepsilon_{\mu}^{\alpha}) \{ 2x, -y, +x, y, (x, -y) a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha} \} a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha} \times \\
 & \times (\tau_{\alpha} - \tau_{\mu}) \langle \bar{G} v_x (\bar{G} - \bar{G}') v_x \bar{G} \rangle_{\mathbb{K}_0} + [1 - x, x, y, y, (a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha})^2] \times \\
 & \times \{ 2a_{-\mu}^{\alpha} (\tau_{\alpha} - \tau_{\mu}) \langle \bar{G} v_x (\bar{G} - \bar{G}') v_x \bar{G} \rangle_{\mathbb{K}_0} - (\tau_{\alpha} - \tau_{\mu}) (x, x, -\tau_{\alpha}) \times \\
 & \times \langle \bar{G} v_x \bar{G} \rangle_{\mathbb{K}_0} \langle \bar{G} v_x \bar{G} \rangle_{\mathbb{K}_0} \} - 4 \sum_{(j\mu) \neq (j0)} \operatorname{Re} \{ (A_{j\mu}^{\alpha})^{-1} (x, x, y, y, a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha} + \varepsilon_{\mu}^{\alpha}) \times \\
 & \times [1 - x, x, y, y, (a_{\mu}^{\alpha} a_{-\mu}^{\alpha})^2] \frac{a_{\mu}^{\alpha}}{a_{\mu}^{\alpha} + a_{-\mu}^{\alpha}} \} (\tau_{\alpha} - \tau_{\mu}) (\tau_{\alpha} - \tau_{\mu}) \times \\
 & \times \langle \bar{G}' v_x \bar{G} \rangle_{\mathbb{K}_0} \langle \bar{G} v_x \bar{G}' \rangle_{\mathbb{K}_0} \Big\}_{E = \mu},
 \end{aligned} \tag{43}$$

де v_{α} - оператор α -проекції оператора швидкості електрона, матричні елементи якого в \mathbb{k} -представленні дорівнюють

$$v_{\alpha\alpha}^{\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \hbar v_{\alpha}}{\partial k_{\alpha}} \delta_{\mu\alpha}. \tag{44}$$



Мал.5. Залежність електропровідності неупорядкованого сплаву від положення рівня Фермі

Рівень Фермі μ , що знаходиться у виразі (43), при низьких температурах визначається рівнянням $2Z = \int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE$, де Z - відношення числа зайнятих енергетичних рівнів до повного числа рівнів в зоні. На мал. 5 представлені результати розрахунку електропровідності $\sigma_{\alpha\alpha}$ неупорядкованих сплавів ($\eta=0$) для

різних положень рівня Фермі в енергетичній зоні. Густина електронних станів вказаних сплавів наведена на мал. 3, а, б. Значення електропровідності відповідають напівширині енергетичної зони $\omega = 10^{-18}$ Дж і постійній ґратки $a = 3.5 \times 10^{-10}$ м.

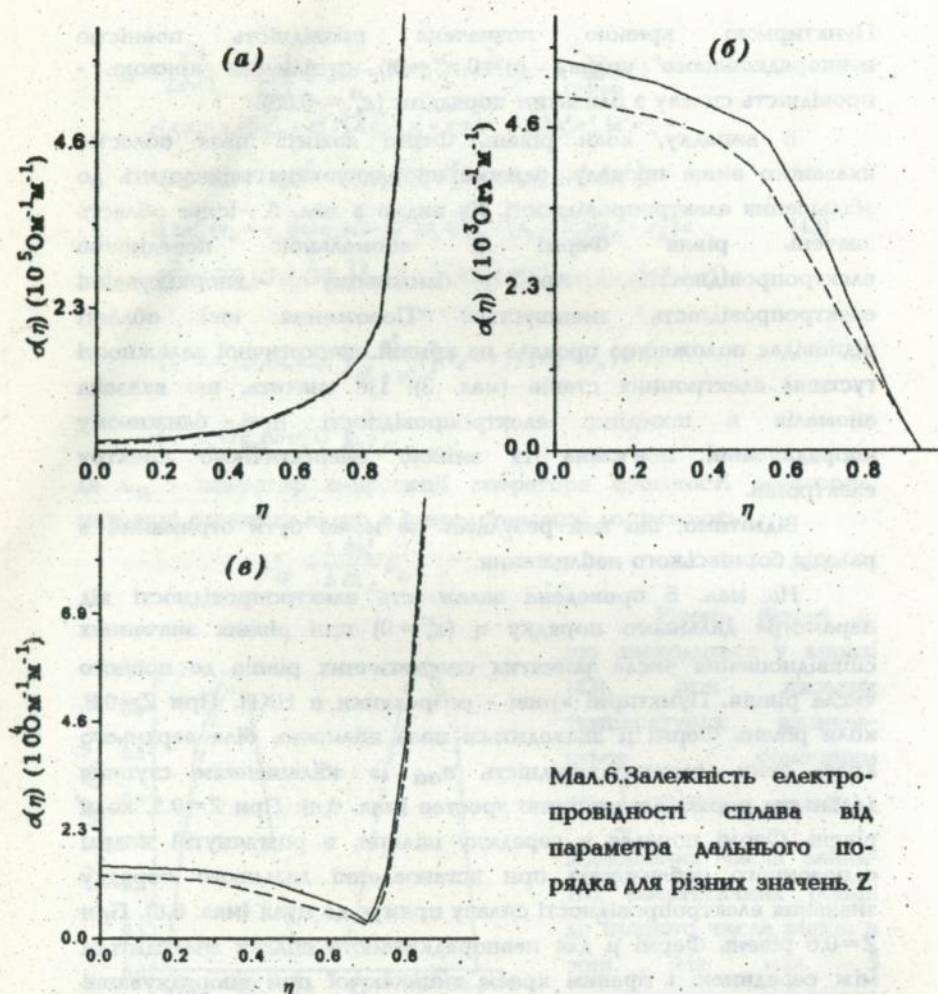
Пунктирною кривою позначена провідність повністю неупорядкованого сплаву ($\eta=0, \epsilon_0^{12}=0$), суцільною кривою - провідність сплаву з близьким порядком ($\epsilon_0^{12}=-0.08$).

В випадку, коли рівень Фермі лежить поза областю вказаного вище провалу, ближнє впорядкування призводить до збільшення електропровідності. Як видно з мал. 5, існує область значень рівня Фермі з аномальною поведінкою електропровідності: при близькому впорядкуванні електропровідність зменшується. Положення цієї області відповідає положенню провалу на кривій енергетичної залежності густини електронних станів (мал. 3). Це значить, що вказана аномалія в поведінці електропровідності при близькому впорядкуванні пов'язана із зміною енергетичного спектру електронів.

Відмітимо, що цей результат не може бути отриманий в рамках борнівського наближення.

На мал. 6 приведена залежність електропровідності від параметра дальнього порядку η ($\epsilon_0^{12}=0$) при різних значеннях співвідношення числа зайнятих енергетичних рівнів до повного числа рівнів. Пунктирні криві - розрахунки в НКП. При $Z=0.8$, коли рівень Фермі μ знаходиться поза щільною, біля верхнього краю зони, електропровідність $\sigma_{\alpha\alpha}$ із збільшенням ступеня дальнього порядку монотонно зростає (мал. 6,а). При $Z=0.5$, коли рівень Фермі попадає в середину щільності, в розглянутій моделі однозонного наближення при встановленні дальнього порядку значення електропровідності сплаву прямує до нуля (мал. 6,б). При $Z=0.6$ рівень Фермі μ для неупорядкованого сплаву знаходиться між серединою і правим краєм виникаючої при впорядкуванні щільності. Положення рівня Фермі μ залежить від η , і при повному впорядкуванні він виходить за область щільності. Цим пояснюється немонотонна поведінка електропровідності в даному випадку (мал. 6,в).

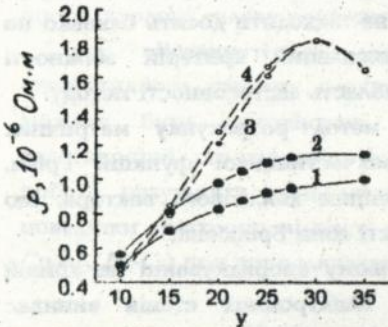
Як впливає з мал. 6,б, процеси розсіяння на парах атомів можуть суттєво впливати на електропровідність сплаву.



Мал.6. Залежність електропровідності сплава від параметра дальнього порядку для різних значень Z

На мал. 7 представлені концентраційні залежності питомого електроопору неупорядкованого (1) і впорядкованого (2) сплавів $Ni-Cr$ [7]. Впорядкування сплавів досягалося шляхом відпалу при температурі 900°C з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури.

На мал. 7 представлені також результати розрахунку



Мал. 7. Концентраційна залежність залишкового питомого електроопору ρ сплавів Ni-Cr.

залишкового електроопору вказаних сплавів, що зроблені за допомогою формули (43) в наближенні сильного зв'язку при врахуванні найближчих сусідів (3-невпорядкований, 4-впорядкований сплав). Напівширина d -зони w чистого Ni та параметр розсіяння $\delta = v_B - v_A$ розраховувались за допомогою Ха-метода. Наведені на мал. 7 результати розрахунку

знаходяться у якісній згоді з експериментальними даними. Як випливає з розрахунків, рівень Фермі μ попадає в область провалу на кривій густини станів, що і призводить у даному випадку до зменшення електропровідності сплавів при впорядкуванні.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Розвинутий метод розрахунку енергетичного спектру електронів сплаву для реальної залежності енергії електронів від хвильового вектора, що оснований на кластерному розкладі для усередненої функції Гріна з урахуванням міжатомних статистичних кореляцій. В розвинутому методі за нульове одновузлове наближення вибрано НКП, яке може бути застосованим для будь-яких концентрацій компонентів сплаву. Потім знаходяться поправки до НКП шляхом сумування вкладів процесів розсіяння на кластерах із двох, трьох і т.д. атомах. Показано, що вклади відповідних процесів розсіяння зменшуються із збільшенням числа частинок в кластері по малому параметру χ .

2. Дослідження параметру γ показує, що він є малим в широкій області зміни характеристик сплаву (включаючи концентрацію компонентів), якщо не підходить досить близько по енергії до краю спектру. Встановлений критерій збіжності кластерного розкладу і визначена область застосовності методу:

3. Розвинутий чисельний метод розрахунку матричних елементів одночастинкової та двочастинкової функцій Гріна, оснований на сумуванні по значенням хвильового вектора, що змінюється у межах незвідної області зони Брілюєна.

4. Показано, що при ближньому впорядкуванні на кривій енергетичної залежності густини електронних станів виникає характерний провал в області енергій, що відповідають границі зони Брілюєна впорядкованого сплаву, котрий при встановленні дальнього порядку призводить до утворення енергетичної щілини.

5. Вплив ближнього впорядкування на електропровідність сплаву обумовлений не тільки зміною затухання електронних станів при встановленні кореляції у розміщенні атомів, але і зміною енергетичного спектру. Останній ефект має місце тільки при неборнівському характері розсіяння електронів і стає суттєвим у випадку, коли рівень Фермі сплаву знаходиться в області вказаного вище провалу на кривій енергетичної залежності густини станів.

6. У випадку, коли рівень Фермі сплаву знаходиться поза межами області провалу, ближнє впорядкування на першій координаційній сфері призводить до підвищення електропровідності; якщо рівень Фермі знаходиться в області виникаючого провалу спостерігається аномальна поведінка електропровідності при ближньому впорядкуванні.

7. Поведінка електропровідності сплаву при дальньому впорядкуванні суттєво залежить від положення рівня Фермі по відношенню до виникаючої енергетичної щілини. Якщо рівень Фермі знаходиться поза щілиною, то поведінка електропровідності сплаву підкорюється відомому закону Смирнова: із впорядкуванням вона зростає. Якщо рівень Фермі попадає в

область виникаючої при впорядкуванні енергетичної щільності, то має місце аномальна поведінка електропровідності: при дальньому впорядкуванні сплаву вона суттєво зменшується.

8. Розвинуті у даній роботі методи розрахунку енергетичного спектру електронів і електропровідності сплавів можуть бути використані для опису поведінки фізичних властивостей сплавів при фазових перетвореннях. Отримані в роботі результати дозволяють пояснити причини аномальної поведінки електропровідності деяких сплавів (таких, наприклад, як CuAu_3 , Ni-Cr) при впорядкуванні.

Список цитованої літератури:

1. Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982. 360с.
2. Кулиш Н.П., Петренко П.В., Репецкий С.П., Шатний Т.Д. Влияние ближнего упорядочения на электронный энергетический спектр, теплоемкость и остаточное электросопротивление бинарных сплавов //ФТТ. 1990. Т.32. N11. С.3185-3196.
3. Kulish N.P., Petrenko P.V., Repetskii S.P., Shatnii T.D. Coherent Potential Method in the Electronic Theory of Disordered Alloys //Phys. stat. sol.(b). 1991. V.165. N2, P.143-156.
4. Ducastelle F. Analytic properties of the coherent potential approximation and of its molecular generalisations//J.Phys.1974.V.C7.N10.P.1795-1816.
5. Treglia G., Ducastelle F., Gautier F. Generalised perturbation theory in disordered transition metal alloys: Application to the self-consistent calculation of ordering energies //J. Phys. 1978. V.F8. N 7. P.1437-1456.
6. Скрипник Ю.В. О сходимости групповых разложений для функции Грина неупорядоченной системы //УФЖ. 1991. Т.36. N10. С.1569-1573.
7. Мельникова Н.А., Петренко П.В., Репецкий С.П., Шевченко В.А. Исследование температурной зависимости остаточного

электросопротивления в сплавах никель-хром методом модельного псевдопотенциала // ФММ. 1976. Т. 42. №1. С.205-207.

Головні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Лось В.Ф., Репецкий С.П., Каленик А.А., Годлевский К.П. Самосогласованное двухузельное приближение в теории электронных спектров // Металлофизика. 1992. Т.14. №11. С.3-13.
2. Лось В.Ф., Репецкий С.П., Годлевский К.П. Изменение электронного спектра и электропроводности сплавов при упорядочении // Металлофизика и новейшие технологии. 1994. Т.16. №10. С.3-11.
3. Лось В.Ф., Репецкий С.П., Годлевский К.П. Аномальное поведение электропроводности упорядочивающихся сплавов // ФТТ. 1994. Т.36. №1. С.194-201.
4. V.F.Los, V.A.Makara, S.P.Repetsky, A.A.Kalenik, K.P.Godlevsky Change of electronic spectrum and anomalous behaviour of alloys electrical conductivity during ordering // European research conference "Electronic Structure of Solids". Gausdal, Norway. August 27 - September 1, 1994. p. P29.
5. Годлевский К.П., Зеленский П.А., Кулиш Н.П., Петренко П.В., Репецкий С.П. Влияние изменения энергетического спектра при ближнем упорядочении на остаточное электросопротивление бинарных сплавов // ФММ. 1995. Т.80. №3. С.9-17.
6. S.P.Repetsky and K.P. Godlevsky Cluster expansions method in the theory disordered system // Statistical Physics. Condensens Metter Theory. Міжнародна нарада з статистичної фізики і

теорії конденсованих систем. Львів, Україна, 11-14 вересня 1995р. с.29.

7. Годлевський К.П., Репецький С.П. Зміна енергетичного спектру і аномальна поведінка електропровідності сплавів при впорядкуванні. //Вісник Київського Університету.Серія: фізико-математичні науки. Київ. 1995. С.276-294.

Годлевский К.П.

Изменение энергетического спектра электронов и аномальное поведение электропроводности сплавов при упорядочении.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. - физика твердого тела. Киевский университет им. Тараса Шевченко. Киев. 1996.

Защищается 7 научных работ, в которых исследованы особенности электронной структуры упорядочивающихся сплавов с учетом реальной зависимости энергии электрона от волнового вектора для кристаллов кубической симметрии. Изучено поведение электропроводности сплавов при ближнем и дальнем упорядочении. Исследование проведено методом, основанным на кластерном разложении для полной T -матрицы рассеяния. Установлены причины аномального поведения электропроводности сплавов при упорядочении, связанные с изменением энергетического спектра электронов при установлении корреляции в расположении атомов.

Godlevskii K.P.

Change of energy spectrum of electrons and anomalous behaviour of alloys electrical conductivity during ordering.

The dissertation is applied for candidate degree in physico-mathematical sciences according to the speciality 01.04.07 - physics status solidi. Kiev T.Shevchenko University, 1996.

7 scientific publications are maintained in which the electronic structure of ordering alloy has been studied for cubic crystal with

due regard to the real electronic energy dependence on wave vector. The electrical conductivity of alloys during short-range and long-range ordering has been studied. In the investigation there was employed the method based on cluster extension for full T -matrix of scattering. During ordering, the electrical conductivity of alloys changed anomalously due to a change in the energy spectrum of electrons as a result of correlation in atomic positions.

Ключові слова:

кластерний розклад, кореляція, впорядкування, самоузгодження, незвідна область, густина станів, електропровідність.

Ця робота була частково підтримана Міжнародною Соросівською програмою підтримки освіти в галузі точних наук (ISSEP), грант №PSU052027

Піп. до друку/4.03.96. Формат 60x84/16. Друк офс. Папір друк.
Ум. друк. арк. 2,0 Тираж 100 Зам. 410

Друкарня Південно-Західної залізниці. м.Київ, вул Лисенка, 6

445940

AB 34.337

AB 34.337