

УДК 539.2

©1994

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

В.Ф.Лось, С.П.Репецкий, К.П.Годлевский

Исследованы особенности электронной структуры упорядочивающегося сплава с учетом реальной зависимости энергии электрона от волнового вектора для кристалла определенной симметрии. Изучено поведение электропроводности сплава при ближнем и дальнем упорядочении. Расчеты плотности электронных состояний и электропроводности проведены для бинарных сплавов замещения с ОЦК-решеткой. Установлены причины аномального поведения электропроводности сплавов при упорядочении, связанные с изменением энергетического спектра электронов при установлении корреляции в расположении атомов.

Исследованию влияния статистических корреляций в расположении атомов (ближнего и дальнего порядков) на энергетический спектр электронов и электропроводность сплавов посвящено множество работ (см., например, [1-8]). В работах [2-8], в частности, показано, что при ближнем упорядочении сплава на кривой энергетической зависимости плотности электронных состояний возникает характерный провал, который при установлении дальнего порядка приводит к образованию энергетической щели. В работах [3-5] показано, что поведение электропроводности при упорядочении сплава существенно зависит от положения уровня Ферми по отношению к возникающему провалу.

Установлено, что изменения энергетического спектра при упорядочении сплава приводят к аномальному поведению электропроводности в случае, если уровень Ферми лежит в области указанного провала: с упорядочением сплава электропроводность уменьшается. Однако указанные закономерности поведения электропроводности при упорядочении сплавов исследованы в работах [3-5] в рамках определенных упрощенных моделей для затравочного энергетического спектра электронов.

Целью настоящей работы является исследование особенностей электронной структуры упорядочивающегося сплава с учетом реальной зависимости энергии электрона от волнового вектора для кристалла определенной симметрии. Изучено поведение электропроводности сплава при ближнем и дальнем упорядочении.

Исследование проведено методом работ [2,3], основанным на кластерном разложении для полной T -матрицы рассеяния. В указанном методе в качестве нулевого одноузельного приближения выбирается ПКП. Затем находятся поправки к ПКП путем суммирования вкладов процессов рассеяния на кластерах из двух, трех и т.д. атомов.

Показано, что вклады соответствующих процессов рассеяния убывают с увеличением числа частиц в кластере по некоторому малому параметру. Исследование указанного параметра показывает, что он может быть малым в широкой области изменения характеристик сплава, если значения энергии не равны значениям на краю зоны.

Пренебрегая вкладами процессов рассеяния на кластерах из трех и более атомов, выражение для плотности электронных состояний бинарного сплава А-В (на атом) можно представить в аналитическом виде [2]

$$g(E) = -\frac{2}{\pi\nu} \operatorname{Im} \left\{ \sum_i \tilde{G}_{00}^{ii} + \sum_{i,(jm) \neq (i0)} (A_m^{ij})^{-1} \left(x_i x_j y_i y_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji} + \varepsilon_m^{ij} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\left[x_i - y_i + x_i y_i (x_j - y_j) a_m^{ij} a_{-m}^{ji} \right] a_m^{ij} a_{-m}^{ji} (\tau_{ib} - \tau_{ia}) \left(\tilde{G}^2 \right)_{00}^{ii} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left[1 - x_i x_j y_i y_j (a_m^{ij} a_{-m}^{ji})^2 \right] a_m^{ij} (\tau_{jb} - \tau_{ja}) \left(\tilde{G}^2 \right)_{m0}^{ji} \right) \right\}, \quad (1)$$

где

$$A_m^{ij} = (1 - y_i y_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji}) (1 + x_j y_i a_m^{ij} a_{-m}^{ji}) (1 + x_i y_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji}) (1 - x_i x_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji}).$$

Формула (1) получена в однозонном приближении для s -зоны в модели диагонального беспорядка. В выражении (1) x_i, y_i — вероятности замещения узлов i -й подрешетки атомами А, В, равные

$$x_i = x + \frac{\nu_2}{\nu} \eta, \quad y_i = 1 - x_i$$

для ν_1 подрешеток первого типа и

$$x_i = x - \frac{\nu_1}{\nu} \eta$$

для ν_2 подрешеток второго типа; $\nu_1 + \nu_2 = \nu$; η — параметр дальнего порядка; $x, y = 1 - x$ — концентрации компонентов А, В сплава,

$$\varepsilon_m^{ij} \equiv \varepsilon_{0m}^{ij} = \langle (C_{i0}^B - \langle C_{i0}^B \rangle) (C_{jm}^B - \langle C_{jm}^B \rangle) \rangle$$

— параметры парных межатомных корреляций (m — номер узла в подрешетке); C_{in}^λ — случайные числа, принимающие значения 1 или 0 в зависимости от того, есть или отсутствует в узле (in) атом сорта λ ($\lambda = A, B$); скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по расположениям атомов сплава,

$$a_m^{ij} \equiv a_{0m}^{ij} = (\tau_{ib} - \tau_{ia}) \tilde{G}_{0m}^{ij}, \\ \tau_{i\lambda} = \left[1 - (\nu_\lambda - \sigma_i) \tilde{G}_{00}^{ii} \right]^{-1} (\nu_\lambda - \sigma_i), \quad (2)$$

ν_λ — диагональный матричный элемент в представлении Ванье оператора потенциальной энергии электрона в поле атома сорта λ ; $\tau_{i\lambda}$ — диагональный матричный элемент одноцентрового оператора рассеяния; σ_i — когерентный потенциал для i -й подрешетки.

Матричные элементы функции Грина эффективной среды \tilde{G}_{nm}^{ij} определяются выражением

$$\tilde{G}_{nm}^{ij} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{G}_{\mathbf{k}}^{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n + \rho_i - \mathbf{r}_m - \rho_j)}, \quad (3)$$

где величина $\tilde{G}_{\mathbf{k}}^{ij}$, определяющая функцию Грина в \mathbf{k} -представлении, является матрицей, обратной по отношению к матрице

$$(E - \sigma_i) \delta_{ij} - h_{\mathbf{k}}^{ij},$$

$h_{\mathbf{k}}^{ij}$ — Фурье-образ интеграла перескока h_{nm}^{ij} , \mathbf{r}_n определяет начало координат n -й элементарной ячейки упорядоченного сплава, ρ_i — положение узла i -й подрешетки в элементарной ячейке, N — число элементарных ячеек. Волновой вектор \mathbf{k} в формуле (3) изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна упорядоченного сплава.

Когерентный потенциал σ_i для i -й подрешетки определяется уравнением

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \langle v_{in} \rangle - (v_a - \sigma_i) \tilde{G}_{00}^{ii} (v_b - \sigma_i), \\ \langle v_{in} \rangle &= x_i v_a + y_i v_b. \end{aligned} \quad (4)$$

В пренебрежении вкладами процессов рассеяния на кластерах из трех и более атомов статическая электропроводность сплава (при учете только упругого рассеяния) может быть представлена в виде [3]

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\alpha} &= \frac{e^2 \hbar}{2\pi\nu\Omega_0} \operatorname{Re} \sum_i \left\{ - \left[v_{\alpha} (\tilde{G} - \tilde{G}^+) v_{\alpha} (\tilde{G} - \tilde{G}^+) \right]_{00}^{ii} - 2 \sum_{(jm) \neq (i0)} (A_m^{ij})^{-1} \times \right. \\ &\times \left(x_i x_j y_i y_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji} + \varepsilon_m^{ij} \right) \left\{ 2 \left[x_i - y_i + x_i y_i (x_j - y_j) a_m^{ij} a_{-m}^{ji} \right] a_m^{ij} a_{-m}^{ji} \times \right. \\ &\times (\tau_{ib} - \tau_{ia}) \left[\tilde{G} v_{\alpha} (\tilde{G} - \tilde{G}^+) v_{\alpha} \tilde{G} \right]_{00}^{ii} + \left[1 - x_i x_j y_i y_j \left(a_m^{ij} a_{-m}^{ji} \right)^2 \right] \times \\ &\times \left[2 a_{-m}^{ji} (\tau_{ib} - \tau_{ia}) \left[\tilde{G} v_{\alpha} (\tilde{G} - \tilde{G}^+) v_{\alpha} \tilde{G} \right]_{0m}^{ij} - (\tau_{ib} - \tau_{ia}) (\tau_{jb} - \tau_{ja}) \times \right. \\ &\times \left. \left[\tilde{G} v_{\alpha} \tilde{G} \right]_{0m}^{ij} \left[\tilde{G} v_{\alpha} \tilde{G} \right]_{0m}^{ij} \right\} - 4 \sum_{(jm) \neq (i0)} \operatorname{Re} \left[(A_m^{ij})^{-1} \left(x_i x_j y_i y_j a_m^{ij} a_{-m}^{ji} + \varepsilon_m^{ij} \right) \times \right. \\ &\times \left[1 - x_i x_j y_i y_j \left(a_m^{ij} a_{-m}^{ji} \right)^2 \right] \frac{a_m^{ij}}{a_m^{ij} + a_m^{ij*}} (\tau_{ib} - \tau_{ia})^* (\tau_{jb} - \tau_{ja}) \times \\ &\times \left. \left. \left[\tilde{G}^+ v_{\alpha} \tilde{G} \right]_{0m}^{ij} \left[\tilde{G} v_{\alpha} \tilde{G}^+ \right]_{0m}^{ij} \right\}_{E=\mu} \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

Стоящий в выражении (5) уровень Ферми μ при низких температурах определяется уравнением

$$2Z = \int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE, \quad (6)$$

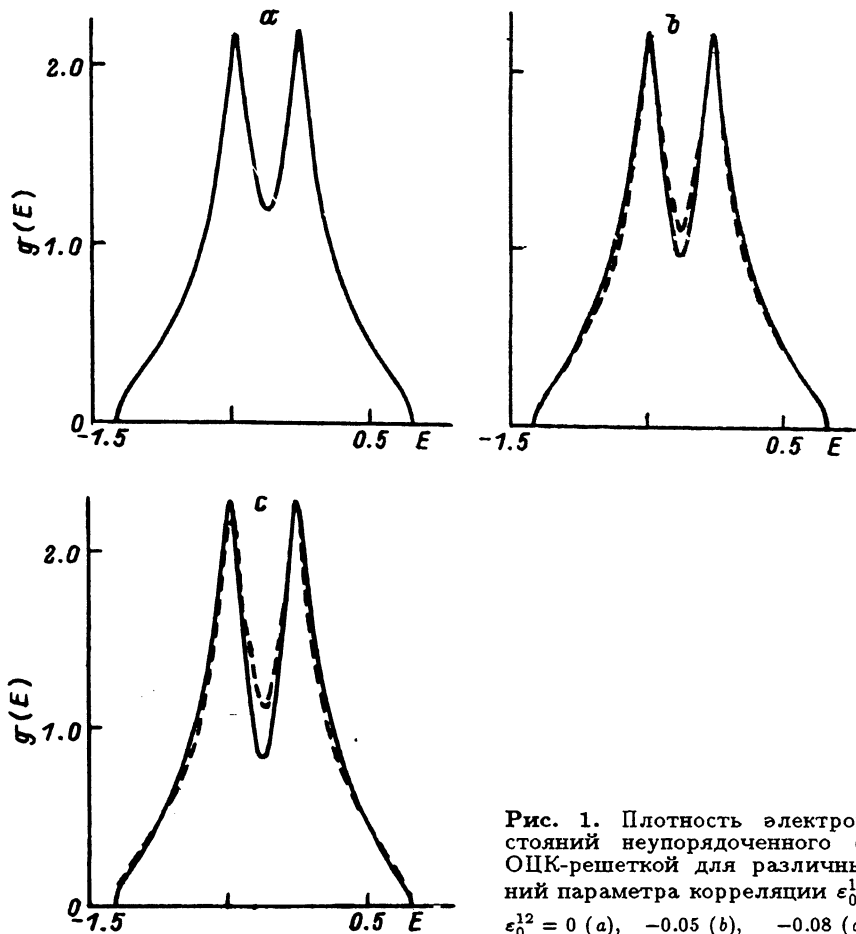


Рис. 1. Плотность электронных состояний неупорядоченного сплава с ОЦК-решеткой для различных значений параметра корреляции ϵ_0^{12} . $\epsilon_0^{12} = 0$ (а), -0.05 (б), -0.08 (с).

где Z — отношение числа занятых энергетических уровней к полному числу уровней в зоне.

Рассмотрим упорядочивающийся сплав с ОЦК-решеткой ($\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$). Функция Грина эффективной среды $\tilde{G}_{\mathbf{k}}(E)$ в этом случае имеет вид

$$\tilde{G}_{\mathbf{k}}(E) = \left\| \begin{pmatrix} (E - \sigma_1 - h_{\mathbf{k}}^{11}) & -h_{\mathbf{k}}^{12} \\ h_{\mathbf{k}}^{21} & (E - \sigma_2 - h_{\mathbf{k}}^{11}) \end{pmatrix} \right\|^{-1}. \quad (7)$$

В приближении ближайших соседей

$$h_{\mathbf{k}}^{12} = h_{\mathbf{k}}^{21} = 8h_{00}^{12} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}, \quad h_{\mathbf{k}}^{11} = 0.$$

Диагональные матричные элементы функции Грина $\tilde{G}_{\mathbf{k}}(E)$ (7) равны

$$\tilde{G}_{\mathbf{k}}^{ii} = A_{\mathbf{k}}^{ii} / D_{\mathbf{k}} \quad (i = 1, 2), \quad (8)$$

где

$$A_{\mathbf{k}}^{11} = (E - \sigma_2), \quad A_{\mathbf{k}}^{22} = (E - \sigma_1), \quad D_{\mathbf{k}} = (E - \sigma_1)(E - \sigma_2) - (h_{\mathbf{k}}^{12})^2.$$

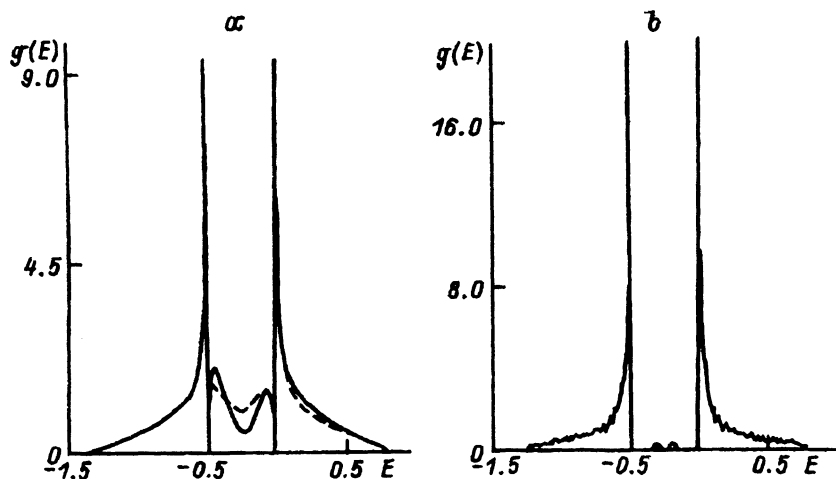


Рис. 2. Плотность состояний упорядочивающегося сплава с ОЦК-решеткой. η, ϵ_0^{12} : а — 0.4, -0.1; б — 0.98, 0.

Матричные элементы функции Грина эффективной среды \tilde{G}_{nm}^{ij} вычисляются по формулам (3), (8) путем суммирования по k в пределах неприводимой области зоны Бриллюэна. В приближении ближайших соседей имеет место соотношение [2], вытекающее из определения \tilde{G} (3)

$$\tilde{G}_{00}^{12} = [(E - \sigma_1)\tilde{G}_{00}^{11} - 1] / (C_1 h_{00}^{12}),$$

C_1 — координационное число на первой координационной сфере (для ОЦК $C_1 = 8$).

На рис. 1, 2 представлены результаты расчета энергетической зависимости электронных состояний (1) сплавов с различными значениями параметра дальнего порядка η и параметров парных межатомных корреляций $\epsilon_0^{ij} = \epsilon_0^{12}$. Концентрации компонент сплава А и В равны $x = y = 0.5$. Энергия измерялась в единицах $w = 8|h_{00}^{12}|$. Параметр рассеяния $\delta = v_B - v_A = -0.5$.

На рис. 1 изображена плотность электронных состояний неупорядоченного сплава ($\eta = 0$) с ОЦК-решеткой для различных значений параметра корреляции ϵ_0^{12} . На рис. 2 показана кривая $g(E)$ упорядочивающегося сплава. Штриховые кривые — плотность электронных состояний, вычисленная в ПКП (первое слагаемое в формуле (1)); сплошные кривые — плотность электронных состояний, вычисленная в двухузельном приближении по формуле (1).

Рассмотрим более подробно особенности энергетического спектра сплава с ОЦК-решеткой. На кривой энергетической зависимости плотности электронных состояний $g(E)$ (рис. 1, а) существует характерный провал. Как показывают приведенные в работе [2] расчеты, величина провала с увеличением потенциала примесного рассеяния δ возрастает, что является тенденцией к отщеплению примесной зоны. Из вида энергетического спектра h_k следует, что в центре энергетической зоны для чистого ОЦК-кристалла имеется особенность Ван Хова. В указанной области плотность состояний чистого кристалла стремится

к бесконечности. Этим обусловлено то, что частичное расщепление примесной энергетической зоны появляется при существенно меньших значениях δ , чем в некоторых модельных расчетах, например в модели полуэллиптической зоны [2]. Из рис. 1,2 следует, что провал в центре энергетической зоны увеличивается при увеличении значений коэффициента межатомных корреляций ε_0^{12} (рис. 1,а,б). При установлении дальнего упорядочения ($\eta = 0.4$, $\varepsilon_0^{12} = -0.1$; $\eta = 0.98$, $\varepsilon_0^{12} = 0$) в области провала образуется энергетическая щель (рис. 2,а,б). Вследствие того что положение щели в энергетическом спектре зависит от направления волнового вектора, она проявляется на кривой энергетической зависимости плотности состояний только при достаточно большом значении $|\delta|/w \geq 0.3$.

На рис. 3 представлены результаты расчета электропроводности $\sigma_{\alpha\alpha}$ неупорядоченных сплавов ($\eta = 0$) для различных положений уровня Ферми в энергетической зоне. Плотность электронных состояний указанных сплавов приведена на рис. 1,а,б. Значения электропроводности соответствуют полуширине энергетической зоны $w = 10^{-13}$ Дж и постоянной решетки $a = 3,5 \cdot 10^{-10}$ м. Штриховой кривой обозначена проводимость разупорядоченного сплава ($\varepsilon_0^{12} = 0$), сплошной кривой — проводимость сплава с ближним порядком ($\varepsilon_0^{12} = -0.05$).

В случае, если уровень Ферми лежит вне области указанного выше провала, ближнее упорядочение сплава приводит к увеличению электропроводности. Как следует из рис. 3, существует область значений уровня Ферми с аномальным поведением электропроводности: при ближнем упорядочении электропроводность уменьшается. Положение этой области соответствует положению провала на кривой энергетической зависимости плотности электронных состояний (рис. 1). Это значит, что указанная аномалия в поведении электропроводности при ближнем упорядочении связана с изменением энергетического спектра электронов [3].

Отметим, что этот результат не может быть получен в рамках борновского приближения.

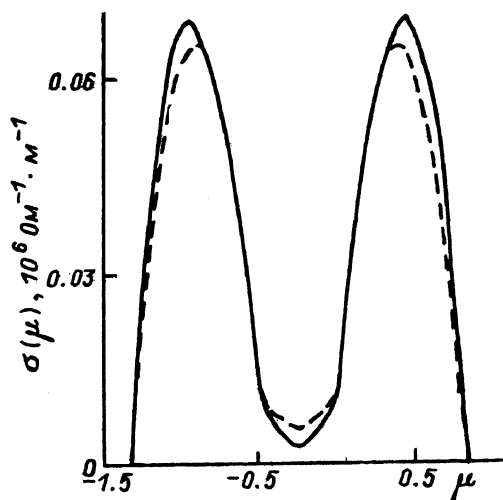


Рис. 3. Зависимость электропроводности от положения уровня Ферми.

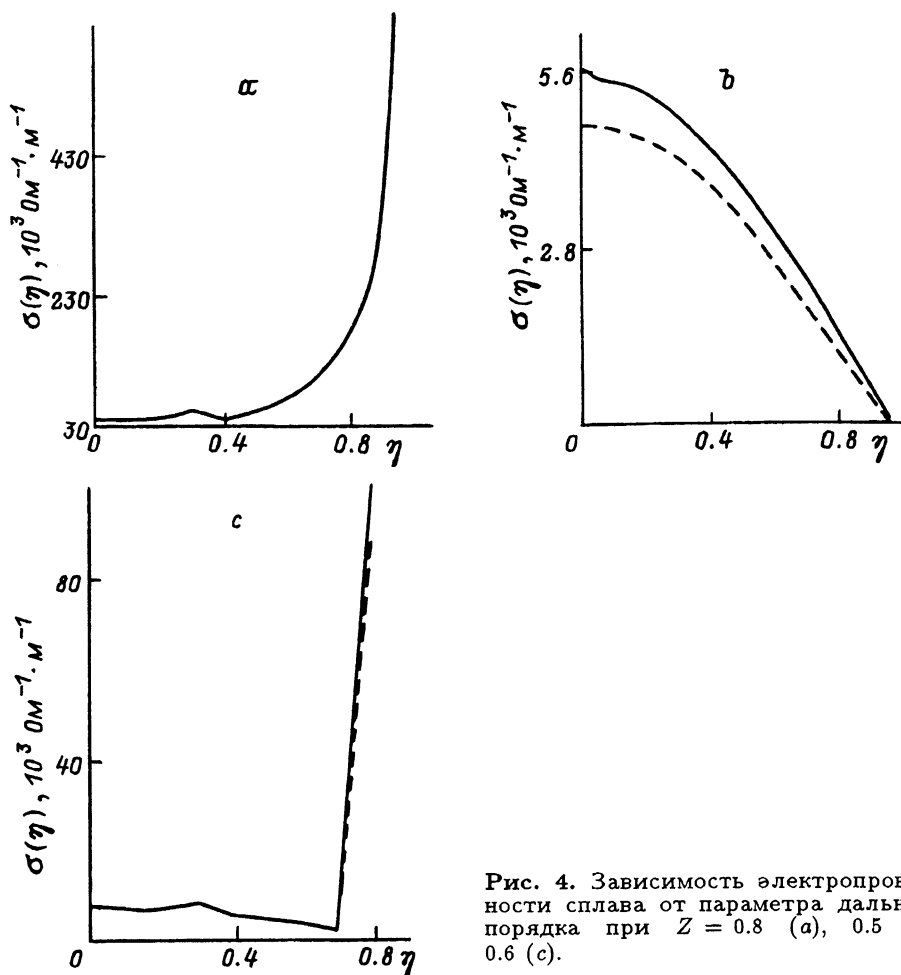


Рис. 4. Зависимость электропроводности сплава от параметра дальнего порядка при $Z = 0.8$ (а), 0.5 (б), 0.6 (с).

На рис. 4 приведена зависимость электропроводности от параметра дальнего порядка η ($\epsilon_0^{12} = 0$) при различных значениях отношения числа занятых энергетических уровней к полному числу уровней. Штриховые кривые — расчеты в приближении ПКП. При $Z = 0.8$, когда уровень Ферми μ находится вне щели у верхнего края зоны, электропроводность $\sigma_{\alpha\alpha}$ с увеличением степени дальнего порядка возрастает (рис. 4,а). При $Z = 0.5$, когда уровень Ферми попадает в середину щели, в рассматриваемом однозонном приближении при установлении дальнего порядка значение электропроводности сплава стремится к нулю (рис. 4,б). При $Z = 0.6$ уровень Ферми μ для разупорядоченного сплава находится между серединой и правым краем возникающей при упорядочении щели. Положение уровня Ферми μ зависит от η , и при полном упорядочении он выходит из области щели. Этим объясняется немонотонное поведение электропроводности при упорядочении в данном случае (рис. 4,с).

Рассмотренное здесь поведение электропроводности при дальнем упорядочении сплавов с различным значением электронной концентрации Z качественно согласуется с результатами, полученными ранее в

модельных расчетах [3]. Однако количественное сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными требует приведенного здесь учета реальной зависимости энергии электрона от волнового вектора для кристаллов с определенной симметрией.

Как следует из рис. 4, б, процессы рассеяния на парах атомов могут оказывать существенное влияние на электропроводность сплава. Изломы на кривых рис. 4, а, с связаны с неточностью численных расчетов уровня Ферми, обусловленных разной зависимостью плотности состояний от энергии в области щели (рис. 2).

Существование аномального поведения электропроводности сплавов при ближнем упорядочении (рис. 3) действительно подтверждается экспериментальными исследованиями (см., например, [9]). Проведенные в работе [9] исследования показывают, что остаточное электросопротивление сплавов Cu-Al, Ag-Al при ближнем упорядочении уменьшается, а остаточное электросопротивление сплавов Fe-Al при этом увеличивается. Такое аномальное поведение электропроводности сплавов Fe-Al при ближнем упорядочении можно объяснить отмеченным выше влиянием изменения энергетического спектра электронов. Полученные в работе [9] результаты для сплавов Fe-Al качественно согласуются с результатами расчетов (рис. 3). Однако количественное описание поведения электропроводности этих сплавов при упорядочении требует выхода за рамки использованного здесь однозонного приближения. Выход за рамки однозонного приближения с учетом рассеяния на кластерах представляет собой более трудную задачу, которая будет рассмотрена в дальнейшем.

Список литературы

- [1] Ведяев А.В., Грановский А.Б., Кондорский Е.И., Котельникова О.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 961-967.
- [2] Гаркуша В.В., Лось В.Ф., Репецкий С.П. // ТМФ. 1990. Т. 8. № 1. С. 91-100.
- [3] Лось В.Ф., Репецкий С.П. // ТМФ. 1992. Т. 91. № 2. С. 279-293.
- [4] Лось В.Ф., Репецкий С.П., Гаркуша В.В. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 9. С. 11-19.
- [5] Петренко П.В., Лось В.Ф., Репецкий С.П., Кулиш Н.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1160-1170.
- [6] Кулиш Н.П., Петренко П.В., Репецкий С.П., Шатний Т.Д. // ФММ. 1990. № 10. С. 51-60.
- [7] Кулиш Н.П., Петренко П.В., Репецкий С.П., Шатний Т.Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3185-3196.
- [8] Kulish N.P., Petrenko P.V., Repetskii S.P., Shatnii N.D. // Phys. Stat. Sol.(b). 1991. V. 165. N 2. P. 143-156.
- [9] Грабовский Ю.Е., Давидовский В.М., Кулиш Н.П., Мельникова Н.А., Петренко П.В., Репецкий С.П., Татаров А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 4. С. 176-181.

Институт металлофизики АН Украины
Киев

Киевский государственный университет
им. Тараса Шевченко

Поступило в Редакцию
9 августа 1993 г.