1975 г. Ноябрь *Том 117, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

546.3-19:530.145

ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ И ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ *)

Ж. Фридель

Кратко обсуждаются причины широкой распространенности превращений порядок — беспорядок в металлических сплавах. Устойчивость упорядоченного состояния может быть обусловлена электростатическими взаимодействиями или размерными эффектами. Анализ сплавов «нормальных» (sp) металлов показывает главные стимулы процесса и их связь с зонной структурой. Рассмотрены также разбавленные и концентрированные сплавы переходных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Почему металлические сплавы часто испытывают превращение порядок — беспорядок

Мне хочется остановиться на вопросе о том, как знание электронной структуры может быть полезным для понимания природы *межатомных сил*, ответственных за упорядочение сплавов. Я не будут поэтому вовсе касаться термодинамического анализа процессов упорядочения, уже в значительной мере разработанного. Объект нашего рассмотрения представляется более привлекательным и продуктивным.

Далее, программа конференции призывает меня ограничиться *металлическими сплавами*, исключив изоляторы: ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы и кристаллы инертных газов. Тем не менее металлические сплавы сами по себе представляют весьма обширную, интересную и специфическую область. Тому есть три причины, заслуживающие того, чтобы их обсудить сразу.

Большинство элементов периодической системы — металлы

По сути дела, известны три сорта элементов [1]:

Инертные газы: изоляторы с заполненными валентными *sp*-оболочками и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. На них мы не останавливаемся.

*) J. Friedel, Electron Theoretical Foundamentals in Order-Disorder Transformations of Metallic Alloys, Reine und angew. Metallkunde (Einzeldarstel.) 24, 1 (1974). Доклад, прочитанный на Международной конференции по упорядочению в сплавах (Штутгарт, 1973 г.). Перевод А. Я. Беленького.

Ж. Фридель — профессор физики Парижского университета.

© Reine und angewandte Metallkunde 1974.
© Перевод на русский язык, Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1975 г.

Элементы с частично заполненными валентными *sp*-оболочками, в особенности легкие элементы и элементы с почти заполненными *sp*-оболочками. Вследствие того, что эти *s*- и *p*-состояния обладают разной симметрией, но близкими радиусами орбиталей, они образуют *sp*-гибриды $|i, n\rangle$, каждый из которых центрирован строго на данном узле i и ориентирован только в одном направлении n. Построенные таким образом

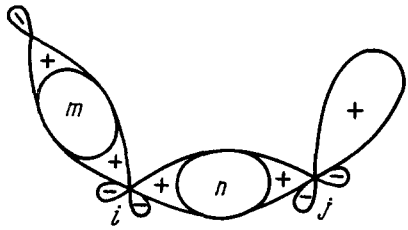

Рис. 1. Ковалентные связи, построенные на *sp*-гибридах соседних узлов i, j, ...

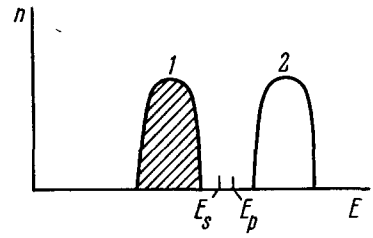

Рис. 2. Плотность состояний ковалентной *sp*-структуры.

1 — связывающая зона; *2* — антисвязывающая зона. E_s и E_p — энергии атомных *s*- и *p*-состояний.

ковалентные структуры характеризуются тем, что при образовании межатомных связей каждый гибрид используется в линейной комбинации один и только *один* раз (рис. 1).

В результате, как можно показать [2-5], валентная *sp*-зона расщепляется на две равные половины: связывающую или валентную зону и антисвязывающую или зону проводимости (рис. 2). Энергия сцепления возникает из-за того, что расщепление на связывающую и антисвязывающую

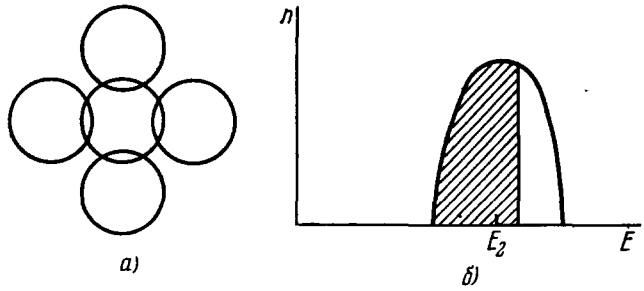

Рис. 3. Металлическая связь.

а) Перекрытие атомных состояний; *б*) атомный уровень энергии E_2, расширившийся в зону с плотностью состояний $n(E)$.

подзоны происходит приблизительно симметрично по отношению к атомным *s*- и *p*-уровням. Если заполнена только связывающая зона, то кристалл является изолятором. Выигрыш энергии в расчете на валентный электрон, образующийся при переходе от газа к твердому телу, составляет половину энергии расщепления и равен интегралу *перекрытия* $\langle i, n | V_i | j, n\rangle$ двух атомных *sp*-гибридов $\langle i, n |$ и $| j, n\rangle$ на рис. 1. V_i — атомный потенциал одного из участвующих атомов. Уменьшение энергии сцепления обусловлено энергией *sp*-переходов, приводящих к несовпадению чисел *s*- и *p*-электронов, участвующих в связях, и в свободных атомах.

Все остальные элементы суть металлы. Если продолжать использовать для простоты язык «сильной связи» или ЛКАО, то для рассматриваемых здесь структур характерным обычно является участие каждой атомной орбитали в *более, чем одной* связи (рис. 3, *а*). В результате, как

можно показать [2, 5-6], данный тип атомных орбиталей уширяется в одну зону. Ее ширина, будучи снова функцией интегралов перекрытия между двумя соседями, растет с увеличением числа межатомных связей, образованных каждым атомом *).

Коль скоро уширение в зону происходит в обе стороны относительно атомного уровня E_l, отвечающего данному состоянию, частично заполненная зона обладает меньшей энергией, чем атомное состояние. Наибольшее сцепление достигается при заполнении уровней примерно наполовину.

Элементы трех *переходных* периодов имеют в этой ситуации d (и s-)-состояния. В этих металлах предпочтительно устанавливается ковалентная связь на d — p-гибридах. Тому способствуют два обстоятельства: большая энергия d — p-переходов и слишком большая разница радиусов атомных d- и p-орбиталей. Как можно ожидать, у этих металлов наблюдаются плотноупакованные структуры (ГЦК и ГПУ) с максимальным числом соседей $p = 12$. Однако анизотропия d-оболочек приводит к анизотропии интегралов перекрытия такой, что при некоторых степенях заполнения зоны оказываются выгодными менее плотные структуры (ОЦК). С этой точки зрения может быть понято систематическое чередование структур в каждом переходном периоде: ГЦК — ГПУ — ОЦК — ГПУ — ГЦК [7].

Я не буду останавливаться на редкоземельных металлах и актинидах, где наличие f-оболочек усложняет ситуацию, в остальном аналогичную переходным металлам [2, 8-9].

Нельзя, однако, оставить в стороне «нормальные» металлы, открывающие sp-периоды. Здесь опять выгодна металлическая связь, поскольку ковалентное (sp) состояние не очень устойчиво. Причина в том, что радиусы атомных орбиталей этих элементов весьма велики. Наибольшему сцеплению отвечает такая длина связей, при которой значение атомного потенциала V_i в интеграле перекрытия мало́. Малые интегралы перекрытия дают в результате лишь незначительное расщепление [10] связывающих и антисвязывающих зон **).

Твердые растворы широко распространены в металлических сплавах

Коль скоро металлов так много, неудивительно, что для любого из них, скажем, А, обычно удается подобрать несколько других элементов (В, С), обладающих близким атомным размером и близкой «электроотрицательностью», т. е. характерной энергией валентных электронов. Часто, но не обязательно,— это соседи по периодической таблице. Замена атома А на атом В в матрице А должна происходить довольно легко, с малой энергией растворения [12].

Точнее говоря, если матрица — металл, то кулоновский потенциал возмущения, вносимого при растворении в ней любой примеси, должен быть, в рамках классической физики, заэкранирован полностью. Таким образом, растворенный атом сохраняет внутри своего атомного объема почти весь свой электронный заряд, и потенциал возмущения, вносимого им в матрицу, во внешней области должен быть слабым [13]. Малость потенциала возмущения, действующего на соседние ядра матрицы, означает,

*) Полная ширина зоны растет как число соседей p, а ширина, вычисленная с помощью второго момента, растет пропорционально $\sqrt{p}$.

**) В некоторых крайних случаях такие «ковалентные» структуры все же оказываются выгодными. При этом, однако, обе зоны слегка перекрываются, приводя к характерным металлическим свойствам полуметаллов [11]. Этот случай здесь не будет рассматриваться.

что «размерный» эффект оказывается минимальным, а энергия деформации, запасенная в матрице,— незначительной [14]. Другими словами, растворенный атом не слишком сильно притягивает или отталкивает соседние ядра. Сохранение атомного заряда означает, что электронная энергия растворенного атома в основном такая же, как и у чистого растворенного металла. Два рассмотренных эффекта объясняют, почему во многих сплавах область твердого раствора велика, если *мала энергия растворения* [13].

Малы энергии упорядочения

Большинство твердых растворов при низких температурах стремится к расслоению или упорядочению. Таково следствие неравенства взаимодействий между атомами различных сортов. Однако для металлических сплавов характерны *пониженные значения энергии упорядочения*. Таким образом, превращение типа порядок — беспорядок в твердом состоянии во многих случаях происходит ниже точки плавления.

Причины здесь те же, по которым малы энергии растворения. Физически упорядочение может быть обусловлено двумя факторами:

Разность размеров, вызывающая энергию напряжений в неупорядоченном твердом растворе. Эта энергия, по крайней мере частично, высвобождается в некоторых упорядоченных структурах с чередующимися атомами разных размеров (рис. 4, *а*, *б*).

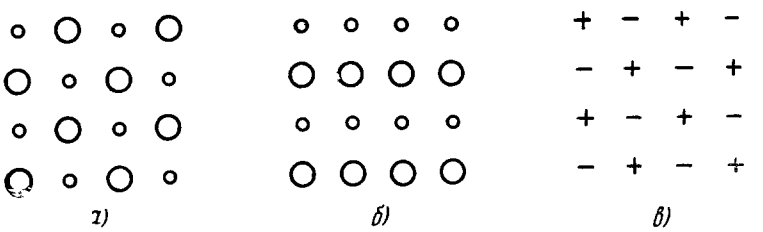

Рис. 4. Два типа факторов, приводящих к упорядочению.
а, *б*) Разность размеров, *в*) перенос заряда.

Перенос заряда от атомов одного сорта к атомам другого, приводящий к электростатическому упорядочению, когда каждый ион окружен ионами противоположного знака (рис. 4, *в*).

Как мы уже видели, и размерный и электростатический эффекты в металлических твердых растворах должны быть подавлены благодаря металлическому экранированию *).

Подводя итог, мы видим, что причиной широкой распространенности твердых растворов металлов и их частой упорядоченности является малость межатомных сил, характерная для проводников.

Более строгое рассмотрение требует большей конкретизации. Сначала я приведу общие выводы, которые могут быть сделаны в отношении сплавов нормальных металлов, а затем кратко остановлюсь на случае сплавов с переходными элементами.

Прежде, однако, я должен подчеркнуть, что наш качественный анализ до сих пор основывался на простейшей из всех возможных картине независимых коллективизированных электронов *типа Хартри*. Я буду оставаться в рамках этого приближения, достаточного для наших целей. Более изощренные подходы, учитывающие некоторым приближенным

*) Размерный фактор, по-видимому, не может рассматриваться как малый в случае растворов внедрения, образующихся при растворении металлоидов (H, B, C, N, O) в металлах (см. [43]). (*Прим. перев.*)

способом корреляционные поправки, необходимы для рассмотрения следующих явлений:

магнетизма (и особенно влияния магнетизма на упорядочение, а также влияния упорядочения на магнетизм),

сверхпроводимости (здесь существенно только влияние упорядочения на сверхпроводимость, ввиду малости сверхпроводящих эффектов),

переходов металл — диэлектрик.

Я не буду касаться этих весьма интересных вопросов. Хотелось бы лишь отметить, что первый из них представляет особый интерес для металлов первого переходного периода и в настоящее время может быть рассмотрен более детально, чем это делалось до сих пор.

СПЛАВЫ «НОРМАЛЬНЫХ» МЕТАЛЛОВ

Для таких сплавов элементов A и B, находящихся в начале *sp*-периодов, дно зоны характеризуется почти параболической плотностью состояний, так что валентные электроны ведут себя почти как свободные.

Действительно, как известно, в присутствии различных атомов валентные электроны ведут себя как газ свободных электронов, слабо рассеивающихся атомными псевдопотенциалами [15] V_i^A, V_j^B, центрированными в узлах R_i, R_j . . . Полезно выделить в этих псевдопотенциалах две части: псевдозаряды внутренних ионов и локальное экранирующее поле валентных электронов, слегка притягивающихся или отталкивающихся в результате рассеяния в области данного иона. Полные псевдопотенциалы представляют собой, таким образом, «голые» псевдопотенциалы сердцевины ионов, *«одетые» локальным экранированием валентных электронов* *). В результате полный псевдопотенциал оказывается в основном заэкранированным на длине порядка межатомного расстояния. Малые «осцилляции», которые остаются вне этой области для изолированного атома (рис. 5), представляют собой квантовый эффект, типичный для проводников и обусловленный фермиевским обрывом электронного спектра [13] [16]. Бо́льшая часть этих осцилляций может быть весьма точно описана их асимптотической формой: $V_i \to ar^{-3} \cos(2k_M r + \varphi)$, где k_M — фермиевское волновое число. Амплитуда a и фаза φ суть функции рассеивающего потенциала.

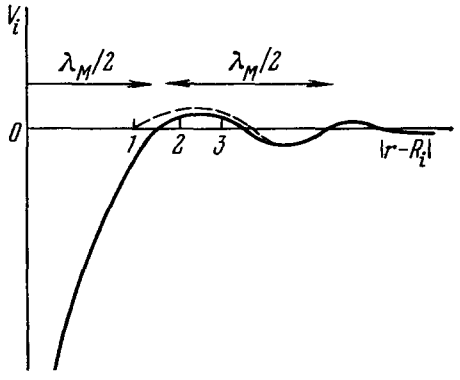

Рис. 5. Экранированный псевдопотенциал.

Штриховой линией показано асимптотическое поведение. *1—3* — положения ближайших соседей в сплавах с валентностями *1—3* (схематические).

Поскольку псевдопотенциалы V_i малы, весьма разумно описывать физические свойства сплава в виде ряда по степеням V_i **). Мы теперь рассмотрим действие этой методики в ситуациях с последовательно увеличивающейся степенью порядка.

*) В этом обычном определении «голый» псевдопотенциал понимается в смысле возмущения, действующего на исходное состояние типа «желе»: однородный электронный газ на фоне равного компенсирующего заряда ионов, однородно размазанного в пространстве. При этом «голый» псевдопотенциал содержит электростатический вклад свободного электронного газа, находящегося в данной атомной ячейке, или взятую с обратным знаком часть компенсирующего ионного «желе».

**) Точнее, по степеням их фурье-компонент $V_i(\mathbf{K}) = \int V_i \exp[-i\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)]\, d^3r$. Последние связаны с фурье-компонентами «голых» псевдопотенциалов сердцевины

Жидкие растворы

Рассмотрим сначала сплав $A_{1-x}B_x$ в наиболее разупорядоченном (жидком) состоянии.

Рассеяние на псевдопотенциалах подмешивает к волновой функции свободного электрона $|\mathbf{K}\rangle = |v^{-1/2}\exp i\mathbf{Kr}\rangle$ малую долю другого состояния $|\mathbf{K}'\rangle$. Каждое такое состояние «живет» теперь конечное время $\tau_{\mathbf{K}}$, причем неопределенность энергии равна $\Delta E \approx h\tau_{\mathbf{K}}^{-1}$. Время жизни $\tau_{\mathbf{K}}$ связано с электросопротивлением сплава ρ и с его локальным порядком.

Первый неисчезающий член в разложении сопротивления по степеням V_i есть член второго порядка *):

$$\rho = \sum_i \mathcal{A}_i''(V_i^2) + \sum_{i,j>i} \mathcal{B}_{ij}''(V_iV_j) + O_3(V_i). \tag{1}$$

Диагональные члены вида V_i^2 описывают рассеяние на независимых атомах, их вклад зависит только от химического состава сплава x. Перекрестные члены V_iV_j описывают интерференцию, связанную с многократным рассеянием. Эти слагаемые зависят от геометрической конфигурации атомов.

Энергия сплава записывается аналогично *):

$$E = \mathcal{E} + \sum_i \mathcal{E}_i'(V_i) + \sum_i \mathcal{E}_i''(V_i^2) + \sum_{i,j>i} \mathcal{E}_{ij}''(V_iV_j) + O_3(V_i); \tag{2}$$

$\mathcal{E}$ — энергия «желе» свободных электронов той же средней плотности, что и в сплаве. Члены первого порядка $\mathcal{E}_i'$ и диагональные члены второго порядка $\mathcal{E}_i''$ снова зависят только от состава сплава. Во втором порядке по V_i перекрестные слагаемые $\mathcal{E}_{ij}''(V_iV_j)$ ответственны за ближнее упорядочение.

Каждое из этих перекрестных слагаемых в сопротивлении и в энергии может быть рассчитано в предположении, что данная пара атомов помещена в свободный электронный газ. Коль скоро псевдопотенциалы V_i допустимо рассматривать как сферически-симметричные, слагаемые и электросопротивления, и энергии изотропны и являются функциями только расстояния. Итак, при постоянном объеме и во втором порядке по псевдопотенциалу V_i межатомное взаимодействие сводится к *парным, центральным силам*.

Точнее говоря, можно показать, что каждый парный член взаимодействия $\mathcal{E}_{ij}''(V_iV_j)$ описывает действие псевдопотенциала V_i одного атома

ионов [17]: $V_i(\mathbf{K}) = V_i^0(\mathbf{K})/\varepsilon(\mathbf{K})$, где $\varepsilon(\mathbf{K}) = 1 - (4\pi/vK^2)\sum_{\substack{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}\\ k<k_M}}(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'})^{-1}\times$ $\times\delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{K}) = 1 + (\pi K^3)^{-1}[2Kk_M + (1/2)(4k_M^2 - K^2)\ln|(K+2k_M)/(K-2k_M)|]$ — диэлектрическая проницаемость свободного электронного газа с волновым вектором Ферми k_M, отвечающая возмущению с волновым вектором $\mathbf{K}$ (v — объем сплава). Используются атомные единицы $e = \hbar = m = 1$. Логарифмическая аномалия с бесконечной (отрицательной) производной $\varepsilon(\mathbf{K})$ в точке $K = 2k_M$ связана с резким обрывом ферми-распределения при $k = k_M$. Поскольку $V_i^0(K)$ — регулярная функция, аналогичная аномалия имеется у $V_i(K)$. Преобразование Фурье превращает эту логарифмическую аномалию в дальнодействующие осцилляции V_i с длиной волны, равной $\lambda_M/2$. Далекие фурье-компоненты $V_i(K) \approx V_i^0(K)$ определяют поведение V_i на малых расстояниях.

*) Здесь снова в величинах ρ и E фигурируют фурье-компоненты V_i и V_j.

на псевдозаряд Z_j сердцевины иона другого атома [18] *). Поведение псевдопотенциалов V_i на малых расстояниях обеспечивает сильное локальное отталкивание между ионами, приводящее к локальному *геометрическому порядку*, характерному для жидкостей [19]. Дальнодействующие осцилляции потенциала не вполне одинаковы для разных пар атомов AA, AB и BB. Это определяет некоторую склонность каждого атома окружать себя такими же или другими атомами, в зависимости от знака V_i и Z_j на расстоянии ближайшего соседа (*химическое упорядочение*). В большинстве жидких сплавов атомы упакованы довольно плотно (10—11 соседей). Расстояние до ближайшего соседа при этом пропорционально фермиевской длине волны и отвечает точкам, отмеченным на рис. 5 для разных значений средней валентности сплава [20]. Таким образом, в одновалентных металлах псевдозаряд ионов не полностью заэкранирован на расстоянии ближайших соседей; отсюда можно ожидать, что два одинаковых атома (AA или BB) отталкиваются сильнее, чем два разных (AB или BA). В результате каждый атом предпочитает окружить себя атомами другого сорта. В металлах с большей валентностью, таких как Al, расстояние до ближайшего соседа приходится на первый горб осцилляций, возникающее переэкранирование обращает знаки взаимодействий и определяет тенденцию атомов одного сорта к обособлению.

Ясно, однако, что описанные эффекты химического ближнего упорядочения, связанные с малыми колебаниями псевдопотенциала, значительно слабее, нежели геометрическое отталкивание на малых расстояниях. Последнее остается существенным вплоть до гораздо более высоких температур. Действительно, для большинства жидких растворов энергии химического упорядочения не превышают малой доли электрон-вольта на атом, что пренебрежимо мало.

Неудивительно, наконец, что существует прямая пропорциональность между перекрестным членом в электросопротивлении и в энергии ближнего порядка в том случае, когда направления пар атомов относительно направления тока усреднены. Знак коэффициента пропорциональности таков, что уменьшение степени ближнего порядка (вызванное, скажем, увеличением температуры) всегда приводит к уменьшению сопротивления (теорема Била — Моно [21]), если взаимодействие описывается асимптотическим пределом.

Кристаллические растворы

Проходя через точку плавления, жидкий раствор испытывает свое первое из возможных превращений порядок — беспорядок.

Для анализа многих физических свойств полезно теперь ввести *среднюю решетку*, обладающую средними псевдопотенциалами:

$$\bar{V} = (1 - x)\, V_A + x V_B \tag{3}$$

в узлах истинной кристаллической решетки.

Полное рассеяние валентных электронов представляет теперь сумму двух членов.

---

*) Формально имеем $\mathscr{E}''_{ij} = \int V_i Z_j\, d^3r = v \sum_{\mathbf{K}} [K^2 \varepsilon(\mathbf{K})/4\pi]\, V_i(\mathbf{K})\, V_j^*(\mathbf{K}) \times \exp[i\mathbf{K}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] = v \sum_{\mathbf{K}} [K^2 V_i^0(\mathbf{K})\, V_j(\mathbf{K})/4\pi\varepsilon(\mathbf{K})] \exp[i\mathbf{K}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)]$; здесь $\varepsilon(K)$ — диэлектрическая проницаемость свободного электронного газа для волнового вектора K, $V^0(K) = \varepsilon(K)\, V_j(K)$ — фурье-компонента «голого» псевдопотенциала, а $Z_j(\mathbf{K}) = (K^2/4\pi)\, \varepsilon(K)\, V_j(K)$ — фурье-компонента псевдозаряда сердцевины иона.

Когерентное рассеяние средней решеткой, возмущающее спектр E (**k**), но не приводящее к конечному времени жизни. Пространственное упорядочение обусловливает эффекты, связанные с зоной Бриллюена (рис. 6, *а*). При этом, по крайней мере в окрестности граней зоны Бриллюена, каждое блоховское состояние $\psi_{\mathbf{k}}$ содержит более чем одну плоскую волну $|\mathbf{K}\rangle$ с большой амплитудой. В известной «динамической» теории рассеяния рентгеновских лучей это отвечает необходимости использовать двух- (или более) волновое приближение.

Некогерентное рассеяние, обусловленное разностью между истинным сплавом и средней решеткой и ответственное за конечное время жизни и сопротивление. В этом случае одноволновое, «кинематическое» приближение, используемое для жидких сплавов, вполне применимо: беспорядок

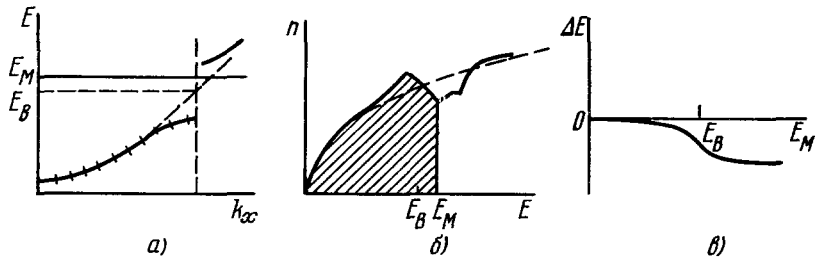

Рис. 6. Влияние зоны Бриллюена на спектр E (k) (*а*), на плотность состояний n (E) (*б*) и на среднюю одноэлектронную энергию в валентной зоне (*в*).

подмешивает слегка к каждому блоховскому состоянию $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ малую долю других состояний, что ограничивает время его жизни.

Различие между процессами этих двух типов ярко проявляется, например, при изучении твердых растворов с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена [22]. Здесь удается отделить влияние конечного времени жизни блоховского состояния $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ от искривления поверхности Ферми E_M (k).

Роль средней решетки. Возникновение зоны Бриллюена как результат когерентного рассеяния, очевидно, понижает энергию большинства электронов, если уровень Ферми E_M попадает в область энергетической щели E_B (см. рис. 6, *а*). Учет всех направлений в k-пространстве приводит лишь к незначительным положительным и отрицательным отклонениям плотности состояний от параболы свободных электронов (рис. 6, *б*). Если уровень Ферми E_M находится где-то в окрестности энергии E_B так, что он может касаться грани зоны Бриллюена, средняя одноэлектронная энергия системы понижается (рис. 6, *в*).

Эти соображения составляют основу анализа Мотта и Джонса [11] устойчивости кристаллических фаз в металлах и сплавах и знаменитых правил Юм-Розери [12]. Критика такого подхода исходит из того, что в приближении Хартри сумма одноэлектронных энергий учитывает энергию взаимодействия рассматриваемых частиц (в данном случае — экранирующих электронов друг с другом) дважды и, следовательно, не равна полной энергии [18].

Вместе с тем, теорема Пика и Бландина [23] показывает, что если мы, как в данном случае, интересуемся полной энергией электронного газа, то вплоть до второго порядка по E применимо кинетическое (одноволновое) приближение, так что в более точном, динамическом (многоволновом) приближении нет необходимости. Таким образом, разложение (2) для

энергии все же справедливо в отношении когерентной части псевдопотенциала $\overline{V}$ *).

Стабильность различных кристаллических структур может быть поэтому изучена [15, 18, 24] с помощью разложений (2), причем парные взаимодействия отвечают средним потенциалам $\overline{V}_i$.

Сильное отталкивание на малых расстояниях обеспечивает при данном среднем атомном объеме существование только компактных структур с большим числом соседей на достаточно больших расстояниях. Сильное взаимодействие между ближайшими соседями приводит к аналогичным, хотя и несколько отличающимся, следствиям, что и в жидком состоянии. Оно подавляет скрытую теплоту и температуру плавления.

Более слабые *дальнодействующие осцилляции*, связывающие остальные пары атомов, окончательно определяют выбор решетки и возможности фазовых изменений кристаллической структуры. Неудивительно поэтому, что во многих случаях фазовых переходов, наблюдаемых ниже точки плавления, тепловой эффект меньше, чем скрытая теплота плавления. Поскольку эти дальнодействующие осцилляции хорошо описываются своим асимптотическим разложением, можно показать, что полная энергия сплава, согласно выражению (2), изменяется с изменением средней валентности сплава в основном так же, как одноэлектронная энергия в схеме Мотта и Джонса **) (рис. 6, *в*).

Отличия реального сплава от средней решетки. Благодаря конечному времени жизни состояний валентных электронов эти отклонения ответственны за *электросопротивление* сплава и за *эффекты ближнего упорядочения* ***). Оба эти явления могут быть рассмотрены, исходя из разложений (1) и (2), в которых полный псевдопотенциал заменен псевдопотенциалом *возмущения* $V_i - \overline{V}_i$.

---

*) Во втором порядке по V_j вклады когерентной и некогерентной частей псевдопотенциала складываются независимо, поскольку перекрестные члены вида $\overline{V}_i\,(V_i - \overline{V}_i)$ после усреднения по положениям различных атомов i исчезают, если средний псевдопотенциал выбран согласно условию: $\sum_i V_i(\mathbf{K}) - \overline{V}_i(\mathbf{K}) = 0$.

**) В случае простых кристаллических структур с одним атомом на ячейку суммирование по i и по $j \neq i$ в члене парного взаимодействия в формуле (2) сводится к суммированию фурье-компонент по узлам обратной решетки $\mathbf{K}_R$: $\sum_{j\neq i,\, i} \mathscr{E}^{*}_{ij} = Nv \sum_{\mathbf{K}=\mathbf{K}_R} [K^2 |\overline{V}_i^0(K)|^2/4\pi\varepsilon(K)]$; здесь «голые» средние псевдопотенциалы $\overline{V}_j^0$, $\overline{V}_i^0$ имеют регулярный фурье-образ, а логарифмическая аномалия $\varepsilon(K)$ при $K = 2k_M$ проявляется (с положительной производной) в аналогичной аномалии энергии парного взаимодействия [18]. Член второго порядка в приближении Хартри в анализе Джонса и Мотта имел бы вид

$$H_2 = \sum_{\substack{K'\neq K\\ K<k_M}} [\langle K|\overline{V}|K'\rangle\langle K'|\overline{V}|K\rangle/(E_K - E_{K'})] =$$

$$= \frac{N}{2} \sum_{K<k_M} \sum_{\mathbf{K}'=\mathbf{K}+\mathbf{K}_R} [\langle K|\overline{V}_i|K'\rangle\langle K'|\overline{V}_j|K\rangle/(E_K - E_{K'})] =$$

$$= Nv \sum_{\mathbf{K}=\mathbf{K}_R} [K^2 |\overline{V}_i^0(K)|^2 (1 - \varepsilon^{-1}(K))/4\pi\varepsilon(K)].$$

***) Они также слегка влияют на устойчивость данной кристаллической структуры, хотя, как уже отмечалось, только в членах второго порядка по отклонению.

Возможны три типа отклонений:

Химические флуктуации, обусловленные разностью между псевдопотенциалами атомов А и В.

Возникающая разность парных взаимодействий обычно пренебрежимо мала на больших расстояниях. Даже на расстоянии ближайших соседей эта разность не очень велика, поскольку она определяется отклонением $V_i - \overline{V}_i$, а не полным потенциалом. В этой связи становится понятным, почему многие металлические твердые растворы обнаруживают лишь пониженную тенденцию к локальному химическому упорядочению: стремление атома одного компонента (А) иметь в качестве ближайшего соседа атом сорта А или В весьма незначительно, по тем же соображениям, которые были высказаны в отношении жидких сплавов. Количественной мерой этой тенденции обычно служит энергия $w = (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/2$, малая по сравнению со скрытой теплотой плавления [20].

Таким образом, в пределе высоких температур T разложение больцмановской экспоненты описывает уменьшение ближнего порядка (пропорционально w/k_BT) и вклада в электросопротивление, которое стремится к значению, отвечающему *неупорядоченному* твердому раствору с хаотическим распределением атомов А и В по узлам решетки [25]. Согласно теореме Била — Моно, ближнее упорядочение должно дать *положительную* поправку к электросопротивлению, пропорциональную w/k_BT (рис. 7). Разумеется, как хорошо известно, ближние корреляции усложняются с понижением температуры, особенно вблизи точки фазового перехода второго рода (рис. 7, *а*).

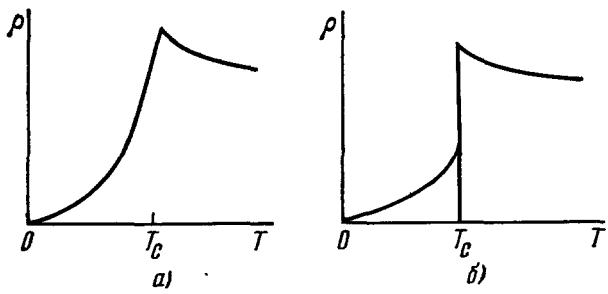

Рис. 7. Электросопротивление металла при переходе порядок — беспорядок.
а) Переход II рода; *б*) переход I рода.

Флуктуации размера, вызванные различием электростатического взаимодействия атомов А и В со своим окружением. Результирующие силы могут несколько сместить атомы окружения, что приводит к возникновению упругой компенсирующей реакции среды. Следствием этого является хорошо известное низкотемпературное уширение рентгеновских линий.

Эффекты этого типа интенсивно исследовались на разбавленных твердых растворах, где они приводят к линейному изменению средних параметров решетки. Проведенные численные расчеты связывали это изменение с электростатическим действием псевдопотенциалов возмущения, как было описано выше [14]. Аналогично могут быть рассмотрены и концентрированные сплавы, если использовать подобные псевдопотенциалы возмущения, или, более приближенным методом, учитывая точно взаимодействие каждого атома с усредненной матрицей. Насколько мне известно, таких расчетов до сих пор не было проведено *). Был проделан лишь приближенный анализ уширения рентгеновских линий, исходя из представления о неравных расстояниях между ближайшими соседями АА, ВВ и АВ.

---

*) Результаты расчетов равновесного параметра решетки неупорядоченных сплавов некоторых нормальных металлов содержатся в работах [44-46]. (*Прим. перев.*)

Тепловые колебания, отвечающие смещениям атомов из положений равновесия и ответственные за фононный вклад в сопротивление. Здесь снова был проделан только грубый анализ: колебания средней решетки (со средними упругими константами), высокотемпературное разложение в модели Эйнштейна. Были также, по-видимому, предприняты некоторые шаги на пути точного машинного моделирования малых кристаллов и использования приближенных методов усреднения.

Упорядоченные кристаллические растворы

С понижением температуры нарастающие эффекты ближнего упорядочения должны в конце концов уступить место появлению соответствующей новой фазы, если не произойдет чего-либо более драматического:

в растворах, в которых одинаковые атомы притягиваются на коротких расстояниях, возникают *когерентные выделения* (зоны Гинье-Престона), обогащенные одним элементом в ущерб концентрации этого элемента в матрице;

в растворах, в которых одинаковые атомы отталкиваются на коротких расстояниях, возникает *упорядоченная фаза*.

Обсуждение упорядоченных фаз можно провести по той же схеме, что использовалась выше для кристаллических растворов [20].

Средний когерентный потенциал содержит теперь дополнительный член V, пропорциональный параметру дальнего порядка S, определенному обычным образом. В результате возникают новые грани зоны Бриллюена и дополнительные поправки к плотности состояний $n(E)$. Соответствующие искажения поверхности Ферми, по-видимому, наблюдались [26].

Простая идея Мотта и Джонса наводит на мысль, что предпочтительно образование такой сверхструктуры, у которой грани зоны Бриллюена касаются ферми-сферы свободных электронов. При этом возмущение плотности состояний $n(E)$ оказывается вблизи уровня Ферми, так что значение $n(E_M)$ несколько понижается при установлении порядка. По-видимому, такое и имеет место в сплаве Cu_3Au (табл. I).

Таблица I

Влияние упорядочения на плотность состояний на уровне Ферми [27], измеренное по низкотемпературной электронной теплоемкости γT, и на средние упругие константы, измеренное по низкотемпературной эффективной температуре Дебая θ

	γ, 10^{-3} $\frac{дж}{град \cdot моль}$		θ, °K	
	Упоряд.	Неупоряд.	Упоряд.	Неупоряд.
Cu_3Au	0,652	0,676	285	269
Ni_3Fe	3,30	4,18	440	430
FeCo	2,40	2,85	436	404
Ti_3Al	1,9	4,0	480	410
Ni_3Mn	4,9	9,4	—	—
CuPt	0,530	0,825	385	357
$Cu_{59}Pd_{41}$	0,563	0,783	296	312

Более строгое рассмотрение устойчивости упорядоченных структур возможно на основе теоремы Пика и Бландина. Согласно этой теореме энергия упорядоченной, равно как и неупорядоченной структуры может быть представлена в виде суммы (температурно не зависящих) парных

взаимодействий (формула (2)), выраженных через потенциал возмущения $V_i - \bar{V}_i$. При абсолютном нуле температур это приводит к дальнодействующему потенциалу возмущения $\bar{\bar{V}}$.

Как уже отмечалось, этот механизм не обеспечивает высокой стабильности упорядоченных фаз, поскольку экранирование валентными электронами существенно ослабляет парные взаимодействия (и делает их осциллирующими) на больших расстояниях и сильно ограничивает взаимодействие между ближайшими соседями.

Отклонения от дальнего порядка вызывают некогерентное рассеяние валентных электронов и обуславливают появление электросопротивления.

Химические флуктуации степени дальнего порядка могут рассматриваться в упорядоченной фазе аналогично ближнему упорядочению в кристаллических твердых растворах [25]. Можно исходить из выражения (1), в котором потенциал V_i заменен на $V_i - \bar{V}_i - \bar{\bar{V}}_i$. При нуле температур эти флуктуации исчезают, по крайней мере, если достигается термодинамическое равновесие, что приводит к типичному падению электросопротивления с температурой, показанному на рис. 7.

Размерный эффект может, в принципе, быть изучен тем же способом, что и в разупорядоченных твердых растворах. При этом, поскольку химическое упорядочение приводит к понижению симметрии по сравнению со средней решеткой разупорядоченного сплава (ср. рис. 4, *а* и *б*), то эффект когерентности может вызвать небольшое искажение средних параметров решетки.

В любом случае эффект когерентности может скомпенсировать заметную часть энергии искажений неупорядоченного твердого раствора и, таким образом, послужить существенным фактором стабилизации упорядоченной структуры, как это было подчеркнуто во введении.

Как и ранее, не было предпринято попыток применить развитые здесь модели к анализу рассмотренных эффектов.

Часто считают, что фононный вклад в сопротивление мало меняется при упорядочении. Это разумно, но не вполне точно. В самом деле, упругая энергия (упругие константы) несколько изменяются при упорядочении, как это видно из табл. I в случае Cu_3Au. Этот вопрос также не был теоретически изучен в случае металлических сплавов. Подобные эффекты могут оказаться существенными при термодинамическом описании.

Теоретические дополнения и усовершенствования

Возможные дополнения. Кроме упомянутых возможностей непосредственного применения метода возмущений к анализу размерных эффектов, упругих констант, энергии колебаний, этот метод позволяет рассчитать энергии дефектов-двойников и *дефектов упаковки* в кристаллах или *границ антифазных доменов в упорядоченных структурах* (рис. 8).

В этих случаях, при условии, что граница плоская в атомном смысле, полезно рассматривать кристалл как совокупность плотноупакованных атомных плоскостей. При этом суммирование по парам атомов в формуле (2) можно выполнить сначала по атомам, принадлежащим одной плоскости, а затем по взаимодействиям плоскостей между собой [28]. Достоинства этого метода проявляются при сравнении различных кристаллических

структур или исследовании упругих волн. Однако он особенно удобен для расчета энергии сдвиговых дефектов. Нужно рассчитать разность энергий взаимодействия атомных плоскостей выше и ниже плоскости дефекта, образованного смещением половины кристалла на вектор **b** (см. рис. 8).

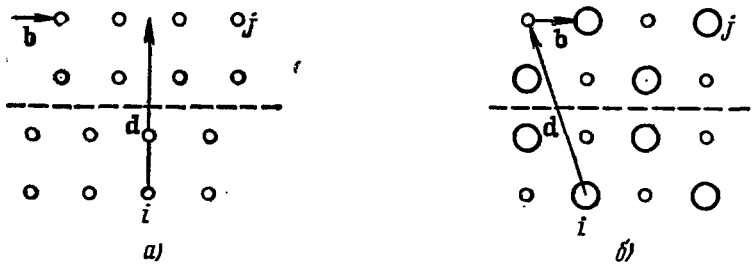

Рис. 8. Планарные дефекты.
а) Дефект упаковки; *б*) граница антифазных доменов.

Этот метод выявляет существенную деталь: для сплавов низкой валентности взаимодействие плоскостей атомов спадает с расстоянием экспоненциально, для сплавов же с высокой валентностью оно убывает с характерными осцилляциями *). В первом случае достаточно учесть взаимодействие только между первой и второй ближайшими плоскостями, во втором — асимптотическое выражение должно быть просуммировано по большому числу плоскостей. Данный метод расчета особенно успешен при вычислении энергии дефектов упаковки [28], однако мне не известно, применялся ли он в случае одиночной границы антифазных доменов.

Твердые растворы, содержащие повторяющиеся дефекты упаковки, а также упорядоченные сплавы с *повторяющимися границами антифазных доменов*, могут рассматриваться аналогично. Длина периодичности должна быть такой, чтобы новая грань зоны Бриллюена оказалась вблизи сферы Ферми [29]. Что же касается энергии упорядочения, то ее лучше всего рассчитывать с помощью предложенного Бландиным метода суммирования парных взаимодействий [30].

---

*) Вычислим энергию взаимодействия атома i с атомами j, принадлежащими другой плоскости (см. рис. 8):

$$\sum_j \mathscr{E}''_{ij}(\mathbf{b}) - \sum_j \mathscr{E}''_{ij}(0) = v \sum_j \sum_K K^2 \frac{V_i^0(K)\, V_j^0(K)}{4\pi\varepsilon(K_\perp)} \exp\left[i\mathbf{K}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)\right] (e^{i\mathbf{K}\mathbf{b}} - 1) =$$

$$= N_s v \sum_{\mathbf{K}_\parallel = \mathbf{K}_s} \sum_K K^2 \frac{V_i^0(K)\, V_j^0(K)}{4\pi\varepsilon(K)} e^{i\mathbf{K}\mathbf{d}} (e^{i\mathbf{K}\mathbf{b}} - 1).$$

При преобразовании было учтено, что трансляционная симметрия сохраняется вдоль плоскости дефекта. Вектор **d** связывает положение узла i с положением плоскости, находящейся в идеальном кристалле. **b** — трансляция, создающая дефект, N_s — число узлов в плоскости, параллельной дефекту. Наконец, $\mathbf{K}_s$ — векторы обратной решетки, связанные с трансляциями кристалла параллельно дефекту, $\mathbf{K}_\perp$ и $\mathbf{K}_\parallel$ — компоненты **K**, перпендикулярные и параллельные дефекту. Благодаря последнему множителю член с $\mathbf{K}_s = 0$ не дает вклада. Если какой-либо из векторов $\mathbf{K}_s$ меньше, чем $2k_M$, то интеграл по $K_\perp$ содержит вклад от членов, в которых $\varepsilon(K)$ имеет логарифмическую анамалию при $K_\perp = \sqrt{4k_M^2 - K_s^2}$. Соответствующие слагаемые убывают с расстоянием от узла i, осциллируя с длиной волны $2\pi/K_\perp$. Вклады других K_s содержат члены, в которых $\varepsilon(K)$ регулярна, убывающие с расстоянием экспоненциально. Для сплавов низкой валентности внутри сферы Ферми нет векторов K_s, для сплавов высокой — их несколько. Пороговые концентрации отвечают первым фазам Юм-Розери.

Усовершенствования. Систематическое обобщение данного подхода для учета членов высших порядков, несомненно, сопряжено с безнадежным усложнением.

Можно, однако, попытаться сохранить в разложении некоторые классы членов высших порядков, имеющие определенный физический смысл. В этом направлении были сделаны следующие попытки:

сохранить когерентное (*динамическое*) приближение для рассмотрения эффектов средней решетки [11];

учесть фазовые сдвиги (первого порядка) в дальнодействующих осцилляциях парного взаимодействия. В неупорядоченных сплавах эта величина оказывается комплексной, что приводит к обрезанию взаимодействий множителем $\exp(-r/l)$, где l — средняя длина свободного пробега, обусловленная некогерентным рассеянием [31];

удержать в слагаемых третьего порядка лишь те трехчастичные взаимодействия, которые приводят к зависимости энергии от ориентировки связей [32];

учесть в слагаемых высших порядков только диагональные члены, иными словами, рассмотреть точно рассеяние каждым отдельным атомом [33].

Нет сомнения в том, что учет этих дополнительных слагаемых улучшит описание ряда физических свойств сплава. Однако главная трудность связана с самосогласованием: как учет самого самосогласованного экранирования, так и корректная оценка его вклада в полную энергию весьма затруднены, когда речь идет о расчетах членов любого порядка выше, чем второй. Описанные здесь попытки усовершенствования теории дают поэтому в лучшем случае лишь качественные указания.

СПЛАВЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Сплавы с низкой концентрацией переходных металлов

Рассмотрим сначала сплавы, в которых число атомов переходных металлов мало, так что каждый из них окружен только атомами нормального металла.

Начнем с одиночной *примеси* переходного металла в «нормальной» матрице. Локализованная и частично заполненная d-оболочка этой примеси резонирует с коллективизированными k (sp)-состояниями матрицы с образованием «виртуально связанного» уровня [34]. Результатом этого является появление в плотности делокализованных состояний небольшого пика, центрированного у энергии E_d d-оболочки и обладающего шириной

$$w = \frac{|V_{kd}|^2}{E_M}.$$

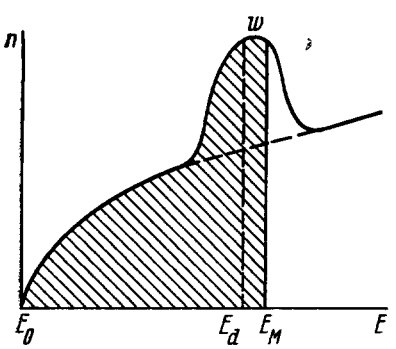

Рис. 9. Плотность состояний сплава переходных металлов.

Здесь V_{kd} — надлежащим образом нормированный член полного гамильтониана, ответственный за перемешивание d- и k-состояний, а E_M — энергия Ферми, отсчитанная от дна E_0 sp-зоны (рис. 9).

Валентные электроны, приходящиеся на эту область энергии, сильно *рассеиваются*, причем максимальное сечение рассеяния связано с временем жизни $\tau \approx \hbar/w$ виртуального состояния. Результатом этого рассеяния

является экранирующий заряд, сосредоточенный в основном в d-состоянии примеси. Таким образом, *потенциал возмущения*, вносимого в матрицу, заэкранирован в значительной степени, так же как псевдопотенциалы атомов нормальных металлов. Отличие состоит лишь в большей амплитуде и дополнительном фазовом сдвиге дальнодействующих осцилляций. Взаимодействие переходной примеси с атомами окружающей ее нормальной матрицы снова может быть описано с помощью метода возмущений. Можно ограничить разложение членами парного взаимодействия, когда потенциал переходного атома действует на псевдозаряды окружающих его «голых» ионов матрицы. Такой подход, по-видимому, довольно хорошо описывает электронную структуру и его результаты полуколичественно коррелируют с такими эффектами, как размерный фактор [30].

При рассмотрении *неупорядоченных* твердых растворов с малой, но конечной концентрацией переходных атомов, приходится учитывать их взаимодействие. Ясно, что благодаря весьма эффективной экранировке их потенциалов возмущения это взаимодействие не может быть слишком сильным. Действительно, в достаточно разбавленных сплавах остаточное электросопротивление практически линейно по концентрации. Это указывает на то, что метод возмущений еще применим, и что перекрестные члены второго порядка в выражении (1) малы. Точнее говоря, эти перекрестные слагаемые и соответствующее парное взаимодействие в энергии может быть рассчитано для больших расстояний с использованием асимптотического разложения потенциала возмущения. Можно показать, что энергия и ширина каждого виртуального d-уровня зависят от локальных изменений потенциала и электронной плотности, вызванных другими виртуальными d-уровнями [35]. В случае d-оболочек, заполненных примерно наполовину, сдвиг уровня пренебрежимо мал. При этом удается понять, склонны ли атомы примеси образовывать пары или нет. Эта склонность определяется тем, увеличивается или нет ширина уровня при данном расстоянии в результате взаимодействия. Если да, то средняя энергия d-электрона уменьшается. Эти грубые соображения, во всяком случае, показывают, что результирующее дальнодействующее химическое взаимодействие остается весьма малым.

Применимость проведенного анализа становится сомнительной в отношении переходных примесей, являющихся ближайшими соседями, хотя подобного рода рассуждения использовались для изучения условий магнетизма таких пар. Может случиться, что в некоторых таких разбавленных сплавах переходные атомы, находящиеся в положении ближайших соседей, испытывают сильное короткодействующее химическое воздействие.

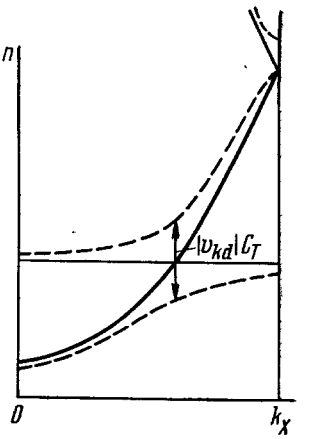

Рис. 10. kd-зоны в разбавленном, упорядоченном сплаве переходных металлов.

В достаточно разбавленных *упорядоченных* сплавах ситуация довольно похожа, за исключением того, что анализ зонной структуры может быть выполнен в k-пространстве. Члены V_{kd} гамильтониана смешивают состояния первоначально плоской d-зоны с состояниями широкой sp-зоны, как это показано схематически на рис. 10. Это смешение размывает d-уровень, превращая его в пик полной плотности состояний, похожий на тот, который изображен на рис. 9. В самом деле, если концентрация примесных переходных атомов c_T стремится к нулю, можно ожидать, что обусловленное ими возмущение плотности состояний совпадет с тем, которое

было бы в отсутствие взаимодействия между этими атомами. Наоборот, если концентрация c_T достаточно велика, чтобы грань первой зоны Бриллюена попала заметно выше точки пересечения d- и sp-зон, как в случае, показанном на рис. 10, следует ожидать, что пик d-состояний имеет ширину по крайней мере порядка $|V_{kd}|c_T$. Если c_T не слишком мало́ по сравнению с единицей, и если принять для переходных металлов $|V_{kd}| \approx \approx E_M/3$, то многократное когерентное рассеяние на переходных атомах может привести к уширению [36] d-зоны, бо́льшему, чем на величину w, характерную для независимых виртуальных d-уровней *). Реалистические случаи, такие, как AuMn или гейслеровы сплавы, детально не рассматривались. Усложняющим обстоятельством здесь часто является их магнетизм. Тем не менее нет сомнения в том, что простой анализ перемешивания состояний d- и sp-зон может пролить некоторый свет на проблему упорядочения.

Концентрированные сплавы переходных металлов

Я сделаю несколько замечаний по вопросам, которые еще будут обсуждаться на этой конференции. Уширение атомных sp-состояний снова приводит к образованию заметного горба в плотности состояний (см. рис. 9). В настоящее время можно описывать [37] этот эффект аналогично случаю разбавленных сплавов, т. е. приписывать его последовательному резонансному рассеянию sp-электронов различными атомными d-состояниями. Ячеечные (приближенные) потенциалы, обычно используемые, могут быть рассчитаны практически точно. Результаты, однако, оказываются довольно сложными и затрудняют любую процедуру самосогласования, если присутствует какой-либо беспорядок [38]. Для упрощенной оценки порядков величин полезно поэтому использовать более традиционный метод ЛКАО, упоминавшийся во введении [6]. При этом исходят из атомных d-функций, частично перекрывающихся для соседних узлов так, что становится возможным прямой обмен электронами между двумя атомными d-оболочками без участия валентных sp-состояний. В результате этой делокализации d-электронов образуется d-зона, которая может рассматриваться отдельно, независимо от sp-зоны в том (обычном) случае, когда ее собственная ширина несколько больше, чем матричный элемент гибридизации V_{kd} d- и sp-состояний.

Теперь удобно рассмотреть два типа таких сплавов.

Сплавы переходных металлов, близко расположенных в периодической системе [39]. Здесь ситуация напоминает случай сплавов нормальных металлов. Можно ввести среднюю решетку и малые отклонения от нее. Эти отклонения вызваны разностью энергий атомных d-состояний элементов T и T' или разностью интегралов перекрытия $\langle i | V_i | j \rangle$ для связей TT, TT' и $T'T'$.

---

*) Если грань зоны Бриллюена далеко, и ее эффект пренебрежимо мал, а матричный элемент V_{kd} есть константа, не зависящая от k, можно легко показать, что возмущение плотности состояний, связанное с d-состояниями, сводится к δ-функции в точке E_d, отвечающей 8 состояниям на атом, плюс добавка $\delta n(E) = v_a/\pi^2 = [(E_k - E_d)^2/|V_{kd}|^2]$, где E_k — энергия невозмущенного sp-состояния с тем значением k, которое отвечает энергии E, а v_a — атомный объем. Плотность состояний такой зоны имеет три пика: при $E = E_d$, на дне и у вершины sp-зоны. Этот крайний случай, однако, выходит за рамки данного пункта, поскольку для его реализации требуется плотная упаковка атомов переходного металла.

Средняя решетка может быть определена, как и в чистом переходном металле, так, чтобы минимизировать среднюю энергию заполненных одноэлектронных состояний d-зоны.

Отклонения от средней решетки можно учесть по методу возмущений. В неупорядоченных твердых растворах полное отклонение может быть описано как сумма самосогласованных вкладов, отвечающих данному атому или данной связи. Каждое из этих «атомных» отклонений экранируется на больших расстояниях: вносимый им потенциал возмущения в основном локализован, однако имеет дальнодействующие осцилляции, длина волны которых связана с фермиевской длиной волны. Благодаря своему действию на ближайших соседей это «одетое» возмущение ответственно за размерные эффекты и химические эффекты ближнего порядка. В случае почти заполненной или почти пустой d-зоны фермиевская длина волны d-электронов или d-дырок велика. Можно поэтому ожидать, что одинаковые атомы стремятся оттолкнуться на близких расстояниях. В случае зон, заполненных примерно наполовину, ситуация более сложна и может приводить к противоположным эффектам. Так или иначе, следует ожидать, что и химический, и размерный факторы относительно малы, поскольку большое число d-электронов обеспечивает довольно эффективное экранирование *).

*) Рассмотрим, например, простую кубическую решетку, в которой атомные уровни в узлах i смещены на малые величины Δ_i. Мы, однако, пренебрежем изменением интегралов перекрытия для различных связей («диагональная» аппроксимация). Для простоты пренебрежем также вырождением d-состояний и их анизотропией, т. е. уподобим d-зону некоторой s-зоне. Каждому блоховскому состоянию $|\mathbf{k}\rangle$ невозмущенной решетки можно сопоставить рассеянную (бегущую) волну, которая в борновском приближении имеет вид

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = (1 + G_0^+\Delta)\,|\mathbf{k}\rangle,$$

где $\Delta = \sum_i \Delta_i\,|i\rangle\langle i|$ — потенциал возмущения, а $G_0^+(E_{\mathbf{k}}) = (E_{\mathbf{k}} - \mathscr{H}_0 + i\varepsilon)^{-1}$ — невозмущенный гриновский оператор ($\mathscr{H}_0$ — невозмущенный гамильтониан, ε — бесконечно малая величина). Рассеяние на потенциале Δ изменяет электронную плотность в узле j в первом порядке по Δ на величину

$$\delta\rho_j^e = \sum_{k<k_M} [\,|\langle j|\psi_{\mathbf{k}}\rangle|^2 - |\langle j|\mathbf{k}\rangle|^2] = \sum_{k<k_M,\,i} \langle j|G_0^+|i\rangle\,\Delta_i\,\langle i|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|j\rangle + \text{комп. сопр.},$$

где используется псевдополная система атомных функций $|i\rangle$. Поскольку

$$\langle j|G_0^+|i\rangle = \sum_{\mathbf{k}'} \langle j|\mathbf{k}'\rangle\,(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + i\varepsilon)^{-1}\,\langle\mathbf{k}'|i\rangle,$$

легко получаем

$$\delta\rho_{\mathbf{K}}^e = \Delta_{\mathbf{K}} \sum_{\substack{k<k_M \\ \mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{K}+\mathbf{K}_R,\,\mathbf{K}_R}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + i\varepsilon)^{-1},$$

где $x_{\mathbf{K}} = \sum_j x_j \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_j)$, а суммирование идет по всем векторам обратной решетки $\mathbf{K}_R$. Это соотношение позволяет обобщить понятие диэлектрической проницаемости на случай узких зон и рассмотреть экранирование локализованных возмущений. Если считать, что Δ_i медленно меняется в пространстве, то для простой кубической решетки с параметром a имеем $\nabla^2\Delta \approx (3a^2)^{-1} \sum_{\text{по } j,\ \text{соседним с } i} (\Delta_j - \Delta_i)$. Используя уравнение Пуассона, легко получаем

$$\Delta_K = \delta\rho_K^i\,\Big[(3a^2)^{-1} \sum_{\substack{\text{по } j, \\ \text{соседним с } i}} \exp[i\mathbf{K}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] - 1 - \sum_{\substack{\mathbf{k}<\mathbf{k}_M,\ \mathbf{K}_R \\ \mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{K}+\mathbf{K}_R}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + i\varepsilon)^{-1}\Big]^{-1},$$

где $\delta\rho_i^i$ — локализованное ионное возмущение, заэкранированное электронной плотностью $\delta\rho_j^e$. Логарифмические аномалии $\delta\rho_K^e$ и Δ_K снова обусловлены резким фермиевским обрывом суммирования по волновым векторам $\mathbf{k}$. Эти аномалии ответственны за дальнодействующие осцилляции $\delta\rho_i^e$ и Δ.

В упорядоченных сплавах разумно предположить, что новые грани зоны Бриллюена будут касаться поверхности Ферми, приводя к малым возмущениям плотности состояний d-зоны, таким, что плотность состояний на уровне Ферми стремится понизиться, приводя к уменьшению полной энергии заполненных d-состояний при упорядочении [6]. Эта энергия упорядочения может быть рассчитана более точным и более самосогласованным способом, если опять просуммировать парные взаимодействия, построенные из потенциала возмущения одного атома и «голого» возмущения иона — другого. Этот подход оправдывает применение довольно короткодействующих парных взаимодействий, вне зависимости от степени порядка, в термодинамических расчетах (так называемое «квазихимическое» приближение).

Все эти предсказания в общем оправдываются: отклонения от идеальности для большинства таких сплавов мало́, тенденция к упорядочению наблюдается в сплавах, принадлежащих концу первого переходного периода (например, NiFe, NiCo, CoFe). Наконец, уменьшение плотности состояний $n(E_M)$ при упорядочении довольно распространено (см. табл. I).

Сплавы элементов, находящихся далеко в периодической системе. Метод возмущения здесь уже неприменим. Приходится использовать более грубые приближения. Наиболее простым является «приближение когерентного потенциала» (CPA), рассматривающее точно рассеяние одним атомов, окруженным «сглаженной» матрицей, характеризуемой средним потенциалом и средним временем релаксации [40]. Не входя в детали этой обширной и сложной области, необходимо отметить, что данный класс содержит сплавы двух типов [41]:

сплавы TT′ *двух переходных элементов с d-состояниями достаточно близкой энергии и образующие лишь одну широкую* d-зону;

сплавы TT′, *в которых два типа d-состояний сильно различаются, и две зоны d-типа не перекрываются.* Сплавы TA переходного металла T и нормального — A, имеющие d-зону с аналогичными свойствами.

Разумно ожидать более сильных эффектов упорядочения в сплавах второго типа: топология межатомных перескоков у каждой d-зоны при этом более чувствительна к упорядочению.

В обоих случаях, как можно показать, приближение CPA с необходимостью ведет к статистическому рассмотрению, учитывающему только дальний порядок (т. е. приближение Брэгга — Вильямса). Анализ эффектов ближнего упорядочения может быть проведен только при условии более детального рассмотрения непосредственного окружения каждого из атомов [42].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Паулинг, Природа химической связи, М., ИЛ, 1947.
2. J. Friedel, J. Phys. Chem. Sol. 1, 175 (1956).
3. G. Leman, Ann. de Phys. 18, 1 (1963).
4. D. Weaire, M. F. Thorpe, Phys. Rev. **B4**, 2508 (1971).
5. J. Friedel, M. Lanoo, J. de Phys. **34**, 115 (1973).
6. Ж. Фридель, в кн. Физика металлов, ч. I. Электроны, под ред. Дж. Займана, М., «Мир», 1972, стр. 373.
7. F. Duckastelle, F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Sol. **131**, 1295 (1971); **132**, 285 (1972).
8. B. Coqblin, J. R. Schneffer, Phys. Rev. **185**, 847 (1969).
9. J. Friedel, Repport CEA n° 766 (1958).
R. Jullien, B. Coqblin, Phys. Rev. **138**, 5263 (1974).
10. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., Физматгиз, 1962.
11. N. F. Mott, H. Jones, Metals and Alloys, Oxford, Univ. Press, 1936.
12. W. Hume-Rothery, The Metallic State, Oxford, Oxford Univ. Press, 1931.

13. J. Friedel, Adv. Phys. **3**, 446 (1954).
14. A. Blandine, J. L. Deplante, J. Friedel, J. Phys. Soc. Japan **18**, 11, 85 (1963) см. также [30].
15. В. Хейне, в кн. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, Теория псевдопотенциала, М., «Мир», 1973, стр. 11.
16. J. Friedel, Phil. Mat., **43**, 153 (1952).
17. J. S. Langer, S. H. Vosko, J. Phys. Chem. Sol. **12**, 196 (1960).
18. A. Blandine, in, в кн. Стабильность фаз в металлах и сплавах, М., «Мир», 1970, стр. 47.
19. T. E. Faber, Theory of Liquid Metals, Cambridge, Cambr. Univ. Press, 1972.
20. A. Blandine, J. L. Deplante, J. Phys. et Radium **23**, 609 (1962); ср. [14].
21. M. T. Beal, J. Friedel, Phys. Rev. **A135**, A466 (1964).
22. D. H. Lowndes, K. M. Miller, R. G. Poolsen, M. Springford, Proc. Roy. Soc. **A331**, 497 (1972).
23. R. Pick, A. Blandin, Phys. kondens. Mater. **3**, 1 (1964) (ср. [32]).
24. R. Pick, J. de Phys. **28**, 539 (1968).
25. M. T. Beal, J. Phys. Chem. Sol. **15**, 77 (1960); **25**, 543 (1964).
26. E. E. Havinga, H. Damsma, M. H. Van Maaren, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2653 (1970).
27. R. Kventzler, Phys. Stat. Sol. **58**, 1 (1973).
28. A. Blandin, J. Friedel, G. Saada, J. de Phys. **27**, C3, 128 (1966).
29. H. Sato, R. S. Toth, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 2015 (1968).
R. S. Toth, H. Sato, Acta Metallurg. **16**, 413 (1968).
30. J. L. Deplante, These (Orsay, 1969); CNRS n° AI3496; ср. также: J. de Phys. **28**, 465 (1967).
31. P. G. de Gennes, J. Phys. et Radium, **23**, 630 (1962).
32. В. Хейне, Д. Уэйр, цит в [15] книга, стр. 295.
33. М. Коэн, В. Хейне, ibid., стр. 55.
34. J. Friedel, Can. J. Phys. **34**. 1190 (1956),
P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961Z).
35. B. Caroli, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1427 (1967) (ср. [32]).
36. E. Daniel, частное сообщение.
37. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, Теория псевдопотенциала, М., «Мир», 1973.
38. J. Friedel, J. Phys. **F3**, 785 (1973).
39. F. Qavtier, F. Lenglart, Phys. Rev. **A139**, 705 (1963).
40. P. Solven, ibid. **156**, 809 (1967); 178, 1136 (1969).
B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, ibid. **175**, 747 (1968).
41. F. Brovers, J. Giner, J. Van der Rest, J. Phys. **F4**, 214 (1974); ср. также: M. Plishke, D. Mattis, Phys. Rev. Lett. **27**, 42 (1971); Phys. Rev. **B7**, 2430 (1973).
42. F. Brovers, M. Cyrot, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev., ibid., p. 4370; F. Brovers, F. Duckastelle, F. Gautier, J. Van der Rest, J. Phys. **F3**, 2120 (1973).

Литература, добавленная переводчиком

43. А. Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, М., «Наука», 1974.
44. Г. Л. Краско, З. А. Гурский, ФТТ **14**, 321 (1972).
45. А. Я. Беленький, Г. Л. Краско, ФТТ **15**, 3473 (1973).
46. А. Я. Беленький, Г. Л. Краско, ФТТ **16**, 1248 (1974).