

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACSnumbers: 63.50.Lm, 71.10.-w, 71.23.An, 72.10.Di, 72.15.Cz, 75.30.Mb, 75.50.Kj

Кластерная модель жидкого или аморфного металла. Квантово-статистическая теория. Аморфный металл

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Квантово-статистическая теория аморфного металла (АМ) строится на примере Fe–В. Полагаем, что кластеры ближнего порядка K_j высокоспиновых (ВС) ионов Fe разделены полостями h_{ij} низкоспиновых (НС) ионов Fe, ковалентно связанных с катионами V^+ . Амплитуды волновых функций НС ионов Fe (ξ_1) и ионных состояний V^+ (ξ_+) рассчитаны в представлении многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) D_r^1 и P_R . Вариационный принцип связывает величины $\xi_1(T)$ и $\xi_+(T)$, спадающие с ростом температуры $T < T_{\min}$. Разрушение АМ-фазы (кристаллизация при $T \rightarrow T_{\min} - 0$) обусловлено энтропией V^0 -атомов и связанной с ней теплоёмкостью $C_V(T)$. Устойчивость АМ поддерживается энтропией флуктуаций химических связей (ФХС) катионов и зонных электронов. Часть электросопротивления (ЭС) создаётся механизмами захвата носителей тока ковалентными состояниями и ФХС. Она падает с ростом T . Рассеяние на «примесных» фононах даёт растущую линейно с ростом T часть ЭС. Сочетание этих эффектов позволяет получить материал с постоянным (при изменении T) ЭС для $T < T_{\min}$.

Квантово-статистична теорія аморфного металу (АМ) будується на прикладі Fe–В. Вважаємо, що кластери близького порядку K_j високоспінових (ВС) йонів Fe розділено порожнинами h_{ij} низькоспінових (НС) йонів Fe, ковалентно зв'язаних з катіонами V^+ . Амплітуди хвильових функцій НС йонів Fe (ξ_1) і йонних станів V^+ (ξ_+) розраховано в представленні багатоелектронних операторних спинорів (БЕОС) D_r^1 і P_R [2]. Варіаційний принцип пов'язує величини $\xi_1(T)$ і $\xi_+(T)$, які зменшуються при зростанні температури $T < T_{\min}$. Руйнування АМ-фазы (кристалізація при $T \rightarrow T_{\min} - 0$) зумовлено ентропією V^0 -атомів і пов'язаною з нею підвищеною теплоємністю $C_V(T)$. Стійкість АМ підтримується ентропією флуктуацій хімічних зв'язків (ФХЗ) катіонів і зонних електронів. Частина електроопору (ЕО) створюється механізмами захоплення носіїв току ковалентними станами і ФХЗ. Вона зменшується при зростанні T . Розсіяння на «домішко-

вих» фонах дає зростаючу лінійно з ростом T частину ЕО. Комбінація цих ефектів дає можливість одержати матеріали зі сталим (при зміні T) ЕО для $T < T_{\min}$.

The quantum-statistical theory of amorphous metal (AM) is developed by an example of Fe–B. As supposed, the short-range order clusters (K_j) of high-spin (HS) Fe ions are separated by holes (h_{ij}) of low-spin (LS) Fe ions covalently bonded with B^+ cations. Wave-functions' amplitudes of LS Fe ions (ξ_1) and B^+ ionic states (ξ_+) are calculated within the many-electron operator spinors (MEOS) representation, D_r^1 and P_R . The variation principle links values $\xi_1(T)$ and $\xi_+(T)$ decreasing with the increase of temperature $T < T_{\min}$. The AM-phase destruction (crystallization at $T \rightarrow T_{\min} - 0$) is caused by B^0 -atoms' entropy and high heat capacity $C_V(T)$ caused by it. The chemical-bond fluctuations (CBF) entropy of cations and band electrons supports the AM stability. One part of electrical resistance (ER) is created by capture mechanisms of electrical-current carriers by covalent states and CBF. It is decreasing with the T increasing. Scattering on 'impurity' phonons gives ER part, which increases linearly with the T increasing. Combination of these effects allows to obtain materials with constant ER (when T changes) for $T < T_{\min}$.

Ключевые слова: кластеры высокоспиновых ионов Fe, полости низкоспиновых (НС) ионов Fe и примесных B^+ -ионов, «примесные» флуктуации химических связей (ФХС) и фононы, теплоёмкость, электросопротивление.

(Получено 12 ноября 2013 г.)

1. ПОСТУЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Аморфные металлы (АМ) — перспективный класс магнитно-мягких материалов. Отсутствие трансляционной инвариантности ослабляет их магнитную анизотропию (ФМА), что делает их ферромагнитную (ФМ) фазу мягкой. Это же позволяет рассчитывать АМ аналогично (кластерному) жидкому металлу (ЖМ). В противоположность ЖМ, кристаллизующемуся при понижении температуры $T < T_L$, ленты АМ теряют свою хаотическую микроструктуру при нагревании до $T > T_K$. Важным свойством (особенно ФМ ленточных АМ) является наличие в их составе катионов (В, Р, Si, ...) с концентрацией $x_B \sim 0,1$. Такой сплав рентгеноструктурный анализ позволяет интерпретировать как ансамбль нанокластеров размером $L_K \sim 1$ нм [1].

Между кластерами (K_1 и K_2 на рис. 1) полагаем полости (h) [2]. В каждой полости h_{12} катионы (например, В) образуют квазимолекулы с катионами АМ. Постулируем разные волновые функции внутри K_j и в полостях h_{ij} . Аналогично для катионов, входящих в квазимолекулу, и для свободных, типа B^0 , на поверхности и на краях ленты АМ.

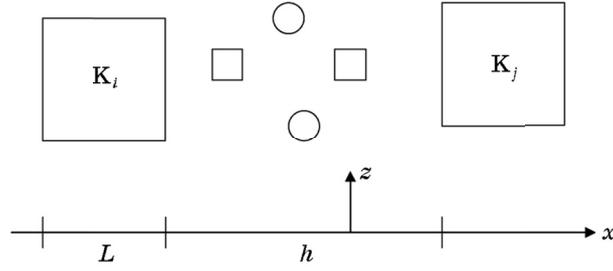


Рис. 1. Модель строения аморфного металла (АМ) на примере Fe–В в форме кластеров $K_{i,j}$ и полостей между ними, заполненных HS–Fe ионами (квадраты) и V^+ -ионами (кружки).

Распространен простой путь получения АМ: быстрое переохлаждение ЖМ при $T < T_L$. Переход первого рода ЖМ — кристалл заменяется неоднородной кластеризацией. Отсутствие дальнего порядка не запрещает ближний порядок узлов \mathbf{r} решетки. Система АМ становится твердой и квазиупругой. Без трансляционной инвариантности квазиимпульс \mathbf{k} становится «плохим» квантовым числом. Для его использования вводится интеграл неортогональности

$$Z_{k-q} = \sum_r e^{i(k-q)r}, \quad |Z_{k-q}|^2 = N, \quad (1.1)$$

где N — число узлов. Генезис кластерной модели подтверждается опытом на АМ ленте Fe–В [1]. При ее нагревании появляются частицы α -Fe ($L \sim 20$ нм) и Fe_3V ($L \sim 50$ нм). Поэтому в качестве основной модели выбираем Fe–В.

Кроме зонных фермионов f_r вводим волновые функции ионов. Для двух состояний (катиона V^+ и атома V^0) вводим в узле \mathbf{r} [2]

$$\psi_r^+(V) = \xi_+ P_r^1 + \xi_0 B^0, \quad P_r^1 = P_r = \{P_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad P_r^+ = \bar{P}_r, \quad P_r \bar{P}_r = 1, \quad (1.2)$$

число ковалентных электронов $n = 1$, спин k (спиновая матрица σ). Соотношения антикоммутации многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) P_r и ряд Фурье для них

$$[P_r, \bar{P}_R]_+ = \delta_{rR}, \quad P_r = \sum_k P_k e^{ikr}, \quad P_k = \sum_r P_r e^{-ikr} / Nx \xi_+^2. \quad (1.3)$$

Здесь x — «активная» концентрация катионов V^+ . Процесс кристаллизации должен сопровождаться увеличением концентрации атомов V^0 (ξ_0^2) с выходом их на поверхность ленты. Компоненты Фурье P_k представляют флуктуации химических связей (ФХС).

Вводим объем кластера $V_K \sim L^3$ и ширину $\Delta L < 1$ нм для полости h . Волновая функция иона Fe должна быть линейной комбинацией функций групп t_{2g} -электронов ($n = 3$, МЭОС D_r^1), которые реализуют

высокоспиновое (ВС) состояние, а также e_g -электронов ($n = 1$, D_r^1), проявляющихся в низкоспиновом (НС) состоянии иона Fe, и n_b части $3d$ -электронов, уходящих в зону проводимости [3]:

$$\psi_r^+(\text{Fe}) = \xi_3 D_r^3 + \xi_1 D_r^1 + \sum_{\sigma} \xi_{b\sigma} f_{1\sigma}^+, \quad n_{br} = f_r^+ f_r. \quad (1.4)$$

Все типы операторов (зонные и МЭОС) относятся к фермионам (соотношения коммутации (1.3)) благодаря условиям локальности МЭОС (1.2) [2, 4]. Для зонных фермионов пока опускаем спиновый индекс σ , равно как для ионов V^+ ($c_{r\sigma} \approx 1$). МЭОС

$$D_r^j = \{d_{r\sigma L}, c_{r\sigma j}, v_{rLj}\}, \quad c_{r\sigma S(s)}^2 = [1 + \sigma S_r(s)], \quad (1.5)$$

включают спиновые факторы $c_{r\sigma S(s)}$ для ВС Fe (спин S_r), НС Fe (s_r), а также орбитальные φ_{rLj} [2]. Уход n_b электронов в зону проводимости обеспечивает дробность спинового (магнитного) момента иона Fe [3, 5].

Квантование ансамбля АМ (кластеров и полостей) выполняем с помощью гамильтонианов взаимодействий пар Fe–Fe (ВС и НС), Fe–V и зонных электронов. Спектры и условия устойчивости рассчитываются в парном приближении. Для более тонких эффектов приходится учитывать высшие порядки гамильтонианов.

Расчет ФХС в разд. 2 определяет условия устойчивости АМ (разд. 3). Отсюда находим энтропию и теплоемкость (разд. 4) и ход процесса кристаллизации (разд. 5). Электросопротивление (ЭС, примесное) рассчитываем в разд. 6 как процесс рассеяния токовых (зонных) электронов в полостях h между кластерами. Сопротивление току внутри кластеров считаем обычным для кристалла [4]. Фононы и вклад тепловых квазичастиц в ЭС рассчитывается в разд. 7. Обсуждение и выводы — в разд. 8.

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Основные свойства АМ отражают межэлектронные взаимодействия и соответствующие спектры. Важнейшая роль зонных электронов даже в непереходных АМ (типа Cu–P, V, ...) осложняется ФХС от квазимолекул типа $Cu_y V_x$. Переходные АМ, в частности, интересный наномagnetик Fe–(V, P, Si, ...), своими свойствами обязаны, в первую очередь, ковалентным взаимодействиям разных катионов, их связью с зонными электронами и ФХС. Неоднородность энергии Ферми $\varepsilon_F(\mathbf{r})$ для АМ может оказаться менее существенной, чем для ЖМ [2]. Поэтому в первом приближении используем интегральную величину ε_F . Условия локальности МЭОС (1.2) [4]

$$d_r^j \bar{d}_r^j = 1, \quad d_r = \sum_k d_k e^{ikr}, \quad d_k^j = \sum_r d_r^j e^{-ikr} / N \xi_j^2, \quad [d_k^j, d_q^j]_{\pm} = \delta_{kq} / N \xi_j^2, \quad (2.1)$$

делают их строго определенными в антисимметричных пространствах Фока. Амплитуды волновых функций (1.2) и (1.4) $\xi_j(T)$ находим из вариационного принципа.

Ковалентные взаимодействия для расчета спектров [2, 4] используем в \mathbf{k} -представлении, разделяя их на квазиоднородные H_k и резко неоднородные H_{kq} (с несохранением квазиимпульса \mathbf{k})

$$H[k, q, \xi_j] = \sum_k H_k + \sum_{k,q} H_{kq}, \quad \tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - \epsilon_F. \quad (2.2)$$

Спектральная, в нулевом (квазиоднородном) приближении, часть

$$H = \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k + \sum_j \Gamma_k^{jj} [\sigma] d_{k\sigma}^j \bar{d}_{k\sigma}^j \xi_j^2 + x^2 \xi_+^2 \Gamma_k^{pp} P_k \bar{P}_k + x \xi_+ (\gamma P_k f_k + \text{H.c.}) + \xi_1 (\omega d_k^1 f_k + \text{H.c.}) + \xi_1 \xi_+ x (\Gamma_k^{p1} d_k^1 \bar{P}_k + \text{H.c.}) \quad (2.3)$$

дополняется, в полостях h , «примесной» частью

$$H_{kq} = -Z_{k-q} \{x \xi_1 \xi_+ \Gamma_{kq}^{p1} d_k^1 \bar{P}_q + x \xi_+ \gamma f_k^+ \bar{P}_q + \omega \xi_1 d_k^1 f_q + x \xi_1 \xi_+ \Gamma_{kq}^{3p1} d_q^3 \bar{d}_0^1 \bar{P}_0 f_k + \dots + \text{H.c.}\}. \quad (2.4)$$

Здесь выписан только один тройной член с участием t_{2g} -электронов.

При расчете спектров, ФХС и зонных (ϵ_F), основным считаем (2.3). Члены (2.4) существенно перенормируют ФХС, выделяя примесные ветви. Они же создают примесное электросопротивление (ЭС). Поэтому в расчете методом боголюбовских двухвременных функций Грина [4] тщательный учет (2.4) основан на разделении функций Грина нулевого порядка

$$G_{qk}^f = \langle\langle f_q | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_{qk}^{1(p)} = \langle\langle \bar{d}_q^1 (\bar{P}_q | f_k^+ \rangle\rangle, \quad q = k, \quad G^{3pF} = \langle\langle d_q^3 \bar{d}_0^3 \bar{P}_0 | F_k^+ \rangle\rangle \quad (2.5)$$

и следующих порядков для $q \neq k$ и т.п.

Уравнения движения (2.5)

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\epsilon}_q) & \omega \xi_1 & x \xi_+ \gamma \\ (\omega/\xi_1) & (E - \Gamma_q^{11}) & x(\xi_+/\xi_1) \Gamma_q^{p1} \\ (\gamma/\xi_+) & (\omega \xi_1/\xi_+) & (E - x \Gamma_q^{pp}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{qk}^f \\ G_{qk}^1 \\ G_{qk}^p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{qk} + Z_{k-q} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} R_f[k, q] \\ R_1 \\ R_p \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Второй столбец справа (2.6) отражает влияние трансляционной неинвариантности и спектры. Спектр ФХС внутри кластеров обычен для α -Fe [4]

$$E_k^{(3)} = \Gamma_k^{33} + 0[\Gamma_{kq}^{3p1}] \cong \Gamma_{33} k^2. \quad (2.7)$$

Новые («примесные») ветви ФХС получаем, приравнивая 0 определитель (2.6) при $(k, q) \ll k_F$ (импульс Ферми), когда $\tilde{\epsilon}_k \cong -\epsilon_F$. Поскольку вклад первого порядка (от R_j) не мал, найдем первое приближение (2.6).

Интегральные члены (2.6) для $q = k$

$$\begin{aligned} R_1 &= \sum_g Z_{g-k} (\omega G_{gh}^f + x \xi_1 \Gamma^{p1} G_{gh}^p + \Gamma^{3pf} G_{gh}^{3pf}) / \xi_1, \\ R_p &= \sum_g (Z_{g-k} / \xi_+) (\xi_1 \Gamma^{p1} G_{gh}^1 + \gamma G_{gh}^f), \\ R_f &= \sum_g Z_{g-k} (x \xi_+ \gamma G_{gh}^p + \omega \xi_1 G_{gh}^1). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Из (2.6) находим функции Грина первого порядка G_{gh}^j и подставляем их в R_j .

Определитель матрицы (2.6) при $k \ll k_F$ равен $\Delta_3 \cong \epsilon_F \Delta_{2q}$, где

$$\Delta_{2q} = (E - \Gamma_q^{11} - \kappa_1 \omega^2 / \epsilon_F) (E - x \Gamma_q^{pp} - \kappa_2 \gamma^2 / \epsilon_F) - x \omega \Gamma_q^{p1} + O(\omega^2). \quad (2.9)$$

Здесь κ_j — константы. Отсюда получаем две примесные ветви ФХС. Конкретизируем случай $\Gamma \gg x \Gamma^{pp}$. Имеем

$$\begin{aligned} E_k^{(1)} &= (\Gamma_k^{11} + x \omega | \Gamma_k^{p1} |^2 / \Gamma_k^{11} \epsilon_F) + \kappa_1 (\omega^2 / \epsilon_F) \cong \Gamma_1 k^2 + E_{10}, \\ E_k^{(p)} &= x (\Gamma_k^{pp}) - \omega | \Gamma_k^{p1} |^2 / \epsilon_F \Gamma_k^{11} + \kappa_2 \gamma^2 / \epsilon_F \cong \Gamma_p k^2 + E_{20}, \\ \Gamma_1 &\cong \Gamma_{11} + x \omega \Gamma_{p1}^2 / \epsilon_F \Gamma_{11}, \quad \Gamma_p \cong x (\Gamma_{pp} - \omega \Gamma_{p1}^2 / \epsilon_F \Gamma_{11}). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Знаки величин κ_j следуют из решений уравнений (2.6). Предполагаем (из некоторых оценок) $\kappa_j > 0$. Так определяем щели E_{j0} примесных ветвей ФХС.

Получается, что «хаос» (трансляционная неинвариантность) дополнительно стабилизирует АМ-фазу. Величины щелей

$$E_{10} = \kappa_1 \omega^2 / \epsilon_F, \quad E_{20} = x \kappa_2 \gamma^2 / \epsilon_F \quad (2.10')$$

определяются зонно-ковалентными связями.

Учитывая, что обе ветви ФХС (2.10) имеют щели, что отражает роль хаотичности наносистемы АМ, найдем соответствующее влияние ее на интегральную энергию Ферми ϵ_F . В пределе $E \rightarrow \tilde{\epsilon}_k \gg | \Gamma_k^{ij} |$ получаем определитель (2.6)

$$\Delta_3 \cong (E - \tilde{\epsilon}_k) E^2 - E(\omega^2 + x \gamma^2) \cong 0. \quad (2.11)$$

Его нули дают основную часть зонного спектра (вдали от κ_F)

$$\tilde{\varepsilon}_k^{(1)} \cong \tilde{\varepsilon}_k + (\omega^2 + x\gamma^2)/\tilde{\varepsilon}_k, \quad \varepsilon_F^{(1)} \cong \varepsilon_F + (\omega^2 + x\gamma^2)/\varepsilon_F, \quad \varepsilon_k \ll \varepsilon_F, \quad (2.12)$$

с перенормировкой энергии Ферми. Изменение $\varepsilon_F^{(1)}$ связано с передачей (путем ФХС) ковалентных электронов e_g в зону проводимости. Добавочные отклонения от параболичности (исходного) зонного спектра

$$\varepsilon_k^{(0)} \cong k^2/2m^* \quad (2.13)$$

также отражают влияние ФХС.

Более громоздкий расчет вблизи поверхности Ферми ($E \rightarrow \tilde{\varepsilon}_k \rightarrow 0$) связан с пересечением (рис. 2) зонной кривой (2.13) с ветвями ФХС (2.10). Возникающая в результате кроссинга неоднозначность всего электронного спектра вблизи $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_F(k_F)$ требует топологического анализа. Очевидно прямое влияние возможной аппроксимации спектров на термодинамику и электромагнитные свойства АМ, см. анализ в [4]. При линейной аппроксимации $\tilde{\varepsilon}_k^{(1)}$ ($k \rightarrow k_F$) придется учитывать две линии кроссинга рис. 2.

Рассчитанные спектры квазичастиц (ФХС и зонных) в форме фермионов (2.10)–(2.11) позволяют записать их общий вклад в термодинамический потенциал (ТДП) в стандартной квантостатистической форме (далее $1/\beta = k_B T \ll E$)

$$\Phi_T^{el} = \sum_{jk} E_k^j n_F(E_k^j), \quad n_F(E) = (e^{\beta E} + 1)^{-1} \cong e^{-\beta E}. \quad (2.14)$$

Аппроксимация функции Ферми n_F больцмановским фактором (2.14) оправдана сравнительно «низкотемпературной» областью устойчивости АМ-фазы

$$k_B T \ll (\varepsilon_F, |\Gamma_{ij}|), \quad \Gamma_k^{ij} \cong \Gamma_{ij} k^2. \quad (2.15)$$

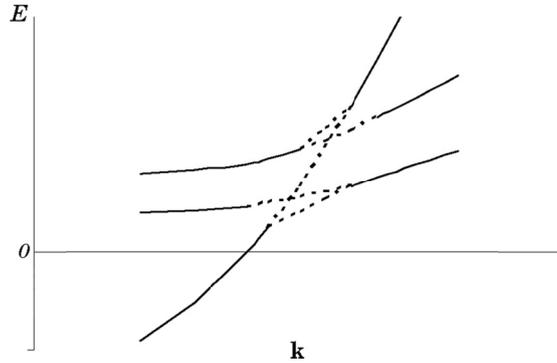


Рис. 2. Кроссинги зонной ветви $\tilde{\varepsilon}(k)$ с примесными ветвями флуктуаций химических связей (ФХС) $E^{+,-}(k)$.

Внешне вклад ФХС (2.10) в ТДП выглядит просто в приближении «квазипериодичности», т.е. «условно хорошего» квантового числа k

$$\begin{aligned} \Phi_T^j &= N_j(x, \xi_j) e^{-\beta E_{0j}} [(k_B T / \Gamma_j)^{5/2} \alpha_j + \\ &+ \Theta_j(E_{0j} / \Gamma_j) (k_B T)^{3/2}], \quad (j = 1, p). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Однако вся специфика АМ-состояния — в зависимости факторов N_j от амплитуд волновых функций ξ_j . Она будет выяснена в разд. 3.

3. ОСНОВЫ РАСЧЕТА УСТОЙЧИВОСТИ АМ-СОСТОЯНИЯ

Полагая АМ-фазу достаточно устойчивой в рассчитанных ниже условиях, будем исходить из вариационного принципа. Минимизация ТДП требует выявления, кроме очевидных вкладов (2.16), энтропийных добавок в ТДП. Последние возникают из роли аморфизирующих добавок.

Для расчета ТДП используем полный ковалентно-зонный гамильтониан, по аналогии с [2], но с включением примеси (В). Согласно (1.2)–(1.6) имеем

$$\begin{aligned} H(\xi_j, x) &= -\sum_{jR} \Gamma^{jj} d_r^j \bar{d}_R^j \xi_j^2 - x^2 \xi_+^2 \sum_{rR} \Gamma^{pp} P_r \bar{P}_R - x \xi_1 \xi_+ \sum_{rR} (\Gamma^{p1} d_r^1 \bar{P}_R + \text{H.c.}) - \\ &- x \xi_+ \sum_{rR} (\gamma P_r f_R + \text{H.c.}) - \xi_1 \sum_{rR} (\omega d_r^1 f_R + \text{H.c.}) + \sum_k \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k + \sum_j (U_j \xi_j^4 / 2) \end{aligned} \quad (3.1)$$

для $j = 1, p$. Зонный гамильтониан, вместо члена в (3.1), используем в форме

$$\langle H^b \rangle \cong b_A \epsilon_F^m(x, \xi_j), \quad m > 1. \quad (3.2)$$

Члены одноионного отталкивания (Хаббарда U_j) учитываем только для НС Fe и V^+ -ионов.

Предварительный расчет выполняем для ТДП, полученного формальным усреднением (3.1). Добавляем к нему важнейший член энтропии нейтральных В-атомов

$$S_0^B = k_B \ln W_0^B, \quad \text{где } W_0^B = (\xi_0^2)^{Nx}, \quad S_0^B = Nx \ln(1 - \xi_+^2), \quad (3.3)$$

поэтому в ТДП включается энтропийный член

$$\Phi_A^S = -k_B TN \ln(1 - \xi_+^2), \quad (3.4)$$

способствующий уменьшению доли аморфизирующих V^+ -ионов с ростом T . Этот процесс — одна из причин разрушения АМ-фазы и кристаллизации ленты.

Для НС ионов полагаем, аналогично ВС Fe [2, 4], доминирование обмена A_1 Хунда, отключающего член Хаббарда (U_1)

$$U_1 \rightarrow U_1 - A_1 \rightarrow 0. \quad (3.5)$$

Это ослабляет активную роль НС ионов (ξ_1), тесно связанную с V^+ -ионами (ξ_+).

Варьируем нулевой ТДП

$$\Phi(y, z) = \Phi_A^S + \Phi_T, \quad y = \xi_+^2, \quad z = \xi_1^2, \quad (3.6)$$

равный сумме (3.4) и среднему от гамильтониана (3.1)

$$\Phi_T/N = -\sum_j \Gamma_T^{jj} \xi_j^2 - x \xi_+ \xi_1 \Gamma_T^{p1} - \xi_1 \omega_T - x \xi_+ \gamma_T + x U_p \xi_+^4 / 2. \quad (3.7)$$

Здесь

$$\begin{aligned} N \Gamma_T^{jj} &= \sum_{rR} \Gamma^{jj} (r - R) \langle d_r^j \bar{d}_R^j \rangle, \quad N \Gamma_T^{p1} = \sum_{rR} \Gamma^{p1} \langle d_r^1 \bar{P}_R \rangle, \quad N \omega_T = \sum_{rR} \omega \langle d_r^1 f_R \rangle, \\ N \gamma_T &= \sum_{rR} \gamma \langle P_r f_R \rangle, \quad \Gamma_T^{33} - \Gamma_T^{11} = \Gamma_F > 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Корреляторы

$$K_{(ij)}^{dd} = \langle d_r^i \bar{d}_R^j \rangle, \dots \quad (3.8')$$

находим, используя спектры (ФХС и зонные) из разд. 2.

Вариационный принцип

$$\begin{aligned} (\delta\Phi/\delta z)N &= \Gamma_F - (\omega_T + x\sqrt{y}\Gamma_T^{p1})/2\sqrt{z} = 0, \\ (\delta\Phi/\delta y)/xN &= U_p y - x\Gamma_T^{pp} + [k_B T/(1-y)] - \\ &- (\gamma_T + \Gamma_T^{p1}\sqrt{z})/2\sqrt{y} = 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Сразу получаем

$$\xi_1 = \sqrt{z} = (\omega_T + x\sqrt{y}\Gamma_T^{p1})/2\Gamma_F \quad (3.10)$$

сильную зависимость концентрации НС Fe-ионов $\xi_1^2(y)$ от числа V^+ -ионов. Подставляем (3.10) в (3.9) и находим

$$\begin{aligned} y &\cong \{x(\Gamma_T^{pp} + |\Gamma_T^{p1}|^2/\Gamma_F) - [k_B T/(1-y_0)]\} + \\ &+ (\gamma_T + \Gamma_T^{p1}\omega_T/2\Gamma_F)/2\sqrt{y_0}\}/U_p. \end{aligned} \quad (3.11)$$

При $y_0 \cong y > 0,1$ последний член в скобке (3.11) зонно-ковалентной

природы можно считать относительно слабой поправкой. Второй (энтропийный) член в скобке (3.11) важен для процесса кристаллизации, когда $y \rightarrow 0$.

Число НС ионов (3.10) определяется в основном концентрацией примеси (x) и амплитудой B^+ -ионов ξ_+ .

Расчеты корреляторов (см. ниже) дают

$$\Gamma_T^{pp} \cong \Gamma^{pp}(1 - \alpha_{pp} T^{5/2}), \quad \Gamma_T^{p1} \cong \Gamma^{p1}(1 - \alpha_{p1} T^{5/2}), \quad \Gamma_F(T) \cong \Gamma_F(0), \quad (3.12)$$

с коэффициентами

$$\alpha_{pp} \sim \Gamma_{pp}^{-5/2}, \quad \alpha_{p1} \sim T_{p1}^{-5/2}, \quad T_{p1} = \{\Gamma_{11}, \Gamma_{pp}\}. \quad (3.13)$$

Сложнее результаты для зонно-ковалентных корреляторов, т.е.

$$\omega_T \sim \bar{\omega}(T/\Gamma_{11})^{\Theta_1}, \quad \gamma_T \sim \bar{\gamma}(T/\Gamma_{jj})^{\Theta_p}, \quad (\Theta_p, \Theta_1) \geq 1, \quad (3.14)$$

сильнее зависящих от T .

4. ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Для хаотичных (хотя и твердых) образований типа АМ энтропия оказывается важной стабилизирующей характеристикой. Результат (3.11) показывает сильную зависимость концентрации B^+ ионов от энтропийных слагаемых ТДП. Это, прежде всего, зонно-ковалентные (γ и ω) члены. Их вклад, связанный с ФХС, достаточно велик при $T > 10^2$ К. Однако следует проанализировать их роль при низких T .

Для этого используем часть зонно-ковалентного гамильтониана, появляющуюся вследствие трансляционной неинвариантности

$$H_0^{c-b} = \sum_k \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k - [\xi_1 N \sum_k Z_k \omega d_0^1 f_k + \xi_+ N x \sum_k Z_k \gamma P_0 f_k + \text{H.c.}] - \xi_1^2 N \Gamma_d d_0^1 \bar{d}_0^1 - N \xi_+^2 \Gamma_p P_0 \bar{P}_0, \quad (4.1)$$

$$\Gamma_d = \Gamma^{11}(0), \quad \Gamma_p = \Gamma^{pp}(0). \quad (4.1')$$

Вводим функции Грина

$$G_d^{(p,f)} = \left\langle \left\langle \bar{d}_0^1(\bar{P}_0, f_k) \mid f_k^+ \right\rangle \right\rangle. \quad (4.2)$$

Из уравнений движения для (4.2)

$$(E - \Gamma_d) G_k^d - \sum_q Z_q \omega G_q^f / \xi_1 = 0,$$

$$(E - \Gamma_p \mathbf{x})G_k^p - \sum_q \gamma Z_q (G_q^f / \xi_+ \mathbf{x}) = 0 \quad (4.3)$$

имеем, при $\Gamma_{d,p} \gg \tilde{\xi}_k$,

$$G_k^d \cong \omega G_k^f / \Gamma_d N \xi_1, \quad G_k^p \cong \gamma G_k^f / N \xi_+ \Gamma_p \mathbf{x}. \quad (4.4)$$

Отсюда для корреляторов имеем

$$\begin{aligned} K_0^d &= \langle d_0^1 f_k \rangle = (\omega / N \Gamma_d \xi_1) n_k, \\ K_0^p &= \langle P_0^f f_k \rangle + (\gamma / N \Gamma_p \mathbf{x} \xi_+) n_k, \quad n_k = \langle f_k^+ f_k \rangle \end{aligned} \quad (4.5)$$

выражение через плотность зонных электронов n_k .

Подставляем корреляторы (4.5) в ТДП (3.7) как результат усреднения полного гамильтониана с учетом (4.1). Получаем к зонно-ковалентным параметрам добавки

$$\Delta \omega_T = (\omega^2 / \Gamma_d) n_e, \quad \Delta \gamma_T = (\gamma^2 / \Gamma_p \mathbf{x}) n_e, \quad \sum_k n_k / N = n_e. \quad (4.6)$$

Эти добавки (нулевого порядка) к энергии стабилизации АМ-состояния являются индикаторами степени его хаотичности.

Для предварительных оценок опускаем в (3.11) зонно-ковалентные члены, в частности (4.6), имеем для (нулевого) решения $y(T)$

$$y_0 = \{ \mathbf{x} (\Gamma_T^{pp} + |\Gamma_T^{p1}|^2 / \Gamma_F) - k_B T \} / U_p, \quad (4.7)$$

что используем при оценке отброшенного члена $\sim 1/y^{1/2}$ (3.11) при $y_0 \geq 0,1$. Стабильность АМ-фазы определяется наличием V^+ -ионов. Это есть условие положительности амплитудного фактора $\xi_+^2 = y > 0$.

Используя для оценок его нулевую часть (4.7), получаем верхнюю границу (по температуре T) устойчивости АМ фазы

$$T < T_{\min} \cong \mathbf{x} (\Gamma_T^{pp} + |\Gamma_T^{p1}|^2 / \Gamma_F) / k_B. \quad (4.8)$$

Очевидна необходимость достаточной концентрации аморфизирующей примеси $x > 0,1$. При $\Gamma^{ij} \sim 0,5$ эВ получаем для критерия (4.8)

$$T_{\min} \cong x \cdot 5 \cdot 10^3 \text{ К} \approx 500 \text{ К} \text{ при } x = 0,1. \quad (4.8')$$

Качественный результат оценок (4.8) показывает, что ковалентная связь разных катионов $HC-V^+$ (Γ^{p1}) и квазимолекул V^+-V^+ (Γ^{pp}) стабилизирует АМ-фазу. Аналогична роль зонно-ковалентных (хаотизирующих) энергий типа (3.14) и (4.6).

Окончательный вид критерия (4.8) при $y \rightarrow 0$ требует учета (3.14) и достаточно громоздок. Однако ввиду хаотичности системы и сложного характера диффузии в ней ионов B^0 сравнительно грубая оценка (4.8) реальна. Для разрушения АМ-состояния необходим выход (диффузия) избыточных B^0 ионов на поверхность аморфной ленты. Разрушительную роль играет также «притяжение» освободившихся (от Fe–B-связи) НС ионов к кластерам. Внутри кластера они переходят в ВС состояние.

Поэтому ковалентная связь $\Gamma^{33} > \Gamma^{11}$ является разрушительной силой для АМ состояния. В процессе его разрушения растет как магнитный момент, так и магнитная жесткость (кубическая магнитная анизотропия ВС Fe-кластеров).

Теплоемкость, как характеристика, важна для стабильности АМ фазы, поскольку именно нагревание способствует переходу к трансляционно-инвариантному состоянию (сплаву). Повышенная теплоемкость отражает черты хаотизации. В рамках температурного интервала (4.8) найдем вклады в теплоемкость, прежде всего, от хаотических членов гамильтониана АМ-фазы.

Хаотическая энтропия (3.3) B^0 -атомов сопровождается вкладом в теплоемкость (при постоянном объеме V)

$$\Delta C_V^B = T \partial S_0^B / \partial T \cong TNx / (1 - \xi_+^2)^2 U_p \quad (4.9)$$

согласно решению (3.11) для малой (относительно) амплитуды ионов B^+ , т.е. $\xi_+^2 \ll 1$. Результат (4.9) проявляется в процессе кристаллизации.

Электронная подсистема дает несколько вкладов в C_V . Ковалентные связи влияют на термодинамику через спектры квазичастиц (ФХС). Их нижняя (примесная) ветвь (2.10) E_k^p дает вклад

$$\Delta C_V^p \cong \alpha_p (k_B T / \Gamma_p)^{3/2} \exp(-\beta E_0^p), \quad \alpha_p \sim N_p \Gamma_p \alpha, \quad \alpha \ll 1, \quad (4.10)$$

при

$$\beta E_0^p \ll 1, \quad (x \xi_+^2) \cong \text{const}, \quad \Gamma_p = x(\Gamma_{pp} - \omega | \Gamma_{p1} |^2 / \Gamma_{11}) \ll \Gamma_{11}, \Gamma_{33}. \quad (4.11)$$

Из-за малости Γ_p вклады (4.10), а также (4.9), превосходят вклады других ветвей ФХС E_k^1 и E_k^{33} .

По сравнению с ними малы также фоннный и зонный вклады в C_V (рис. 3).

Достаточно большая «хаотическая» теплоемкость ускоряет диффузию (см. разд. 5) и способствует кристаллизации. Нарастание $C_V(T)$ с ростом T заканчивается при $T > T_{\min}$ (4.8). Поэтому переход АМ-кристалл характеризуется как скачком энтропии (3.3) вниз, так и широким максимумом $C_V(T)$. При $T > T_{\min}$ кристаллическая

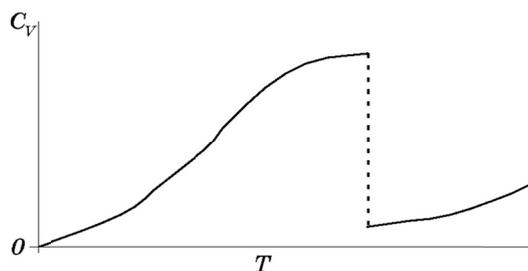


Рис. 3. Рассчитанная теплоемкость $C_V(T)$ как функция температуры T .

фаза (близкая к α -Fe) имеет малую (ковалентную) теплоемкость

$$C_V^{(33)} = \alpha_3 (k_B T / \Gamma_{33})^{5/2}, \quad \alpha_3 = \alpha \Gamma_{33}, \quad \alpha \ll 1. \quad (4.12)$$

Из-за большого знаменателя величина (4.12) мала по сравнению с (4.10).

5. ДИФФУЗИЯ

Как следует из разд. 4, устойчивость АМ-состояния напрямую связана с подавлением диффузии. Наиболее вероятны процессы диффундирования НС Fe и атомов V^0 . Влияние на них ковалентных связей см. на рис. 4. Барьер для движения с изменением заряда $V^0 \rightarrow V^+ \rightarrow V^0$ возникает из разрыва связей V^+-Fe (НС), и оценивается ковалентная часть

$$E_b^{cov} = \Gamma^{p1} z_{p1} \text{ при } z_{p1} \sim 1 - 3. \quad (5.1)$$

Число z_{p1} ближайших соседей НС (Fe)-V неоднородно.

Другой вклад в E_b связан с изменением заряда V^+ в «море» зонных

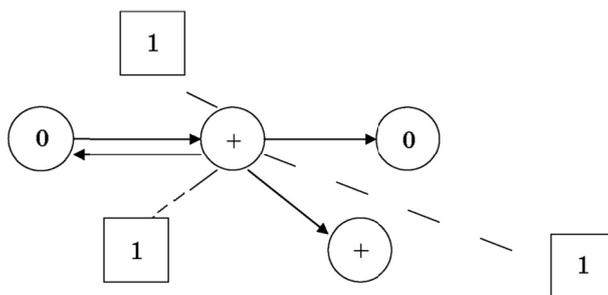


Рис. 4. Схема (перескоковой) диффузии атомов V^0 в полостях между кластерами (стрелки). Штриховыми линиями показаны (обрывающиеся в этом акте) ковалентные связи V^+ (+) и НС-Fe (1).

электронов. В окрестности кластера К (рис. 5) проход V^+ изменяет зонную энергию. Это добавляет в E_b вклад, согласно

$$E_b^e = -\gamma z_{pe}, \quad \gamma > 0, \quad z_{pe} \sim 1 - 10, \quad (5.2)$$

где параметр зонно-ковалентной связи γ берется из (3.7), а число зонных электронов, участвующих в процессе, варьируется.

Суммарная энергия активации диффузии В тогда равна

$$u_{aB} = E_b^{\text{cov}} + |E_b^e| \sim 0,1 \text{ эВ.}$$

Коэффициент диффузии $V^0 \rightarrow V^+ \rightarrow V^0$ оцениваем

$$D_B(T) = D_{B0} \exp(-\beta u_{aB}), \quad D_{B0} \sim (x\xi_+^2)N. \quad (5.3)$$

Предэкспоненциальный множитель определяем долей V^+ -ионов ($\sim \xi_+^2$). Уменьшение доли V^+ -ионов (3.11) с ростом T делает существенной диффузию Fe-ионов (НС). Барьер E_b^F складывается из (5.1) и вероятности «прилипания» НС-иона к кластеру К с изменением ковалентности НС ($D^1 \rightarrow BC(D^3)$).

Коэффициент диффузии Fe

$$D_{Fe} = D_{(Fe)0} \exp[-\beta u_{a(Fe)}], \quad D_{(Fe)0} \sim \xi_1^2(T), \quad u_{a(Fe)} \cong u_{aB} \quad (5.4)$$

оцениваем предэкспоненциальным фактором $D_{(Fe)0}(T)$, уменьшающимся с ростом T . Энергия активации имеет ту же природу, что и (5.1). Вероятность «прилипания» иона Fe к кластеру увеличивает

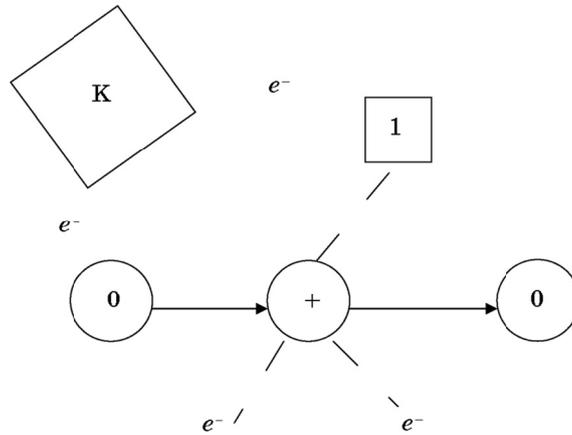


Рис. 5. Схема расчета вкладов связей зонных электронов (e) в энергию u_a активации диффузии.

$u_{a(\text{Fe})}$. Однако (положительная) энергия связи ВС–НС ($D^3 - D^1$) играет возрастающую роль уже по мере уменьшения доли B^+ -ионов (3.11).

6. ПРИМЕСНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ (ЭС)

Электрический ток (зонных электронов) течет через кластеры с обычным для металла рассеянием на фононах, ФХС и т.п. Эта часть R_k электросопротивления (ЭС) $R(T)$ аналогична чистому металлу. Новый и гораздо больший вклад в ЭС дает рассеяние в полостях между кластерами. Заполняющие полости B^+ - и НС–Fe-ионы полностью аналогичны точечным дефектам (примесям). Рассеяние токовых (зонных) электронов на них отличает АМ-фазу. Используем модель Друде для металла. Электропроводность

$$\sigma = R^{-1} = Ne^2\tau/m^* \quad (6.1)$$

в приближении эффективной массы носителей m^* . Плотность зонных электронов N считаем независимой от T . Поэтому $R(T)$ будет определяться усредненным временем релаксации $\tau(T)$. В отличие от жидкого металла (ЖМ) [2], у которого, при $T \sim 10^3$ К, основную роль играет температурное ЭС, т.е. рассеяние на квазичастицах (ФХС и др.), АМ фаза при $T \sim 10^2$ К должна характеризоваться примесным ЭС.

Считая примесями B^+ (P_R) и РС–Fe (d_r^1) ионы, описываем рассеяние электронов гамильтонианом

$$H = \sum_k \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k - \sum_{kq} Z_{k-q} [x\xi_+ \omega(1 + \delta_{q0}) P_q f_k + \gamma\xi_1(1 + \delta_{q0}) d_q^1 f_k + \text{H.c.}]. \quad (6.2)$$

Здесь работают два механизма релаксации зонных f_k электронов: (1) захват токовых квазичастиц ковалентными связями (катионами B^+ и НС–Fe) (члены $\sim \delta_{q0} d$ (6.2)), или «энергетическая» релаксация, (2) рассеяние на ФХС с изменением энергии-импульса носителя тока.

6.1. Сначала рассмотрим первый механизм

Вводим функции Грина

$$G_k^{d(p,f)} = \left\langle \left\langle \bar{d}_0^1(\bar{P}_0, f_k) \mid f_k^+ \right\rangle \right\rangle \quad (6.3)$$

и уравнения движения

$$\begin{aligned} (E - \tilde{\epsilon}_k) G_k^f - Z_k^* (\xi_1 \omega G_k^d + \xi_+ \gamma x G_k^p) &= 1, \\ (E - \Gamma_1) G_k^d - \sum_q (Z_q \omega / \xi_1) G_q^f - (x \xi_+ / \xi_1) \Gamma_{p1} G_k^p &= 0, \end{aligned}$$

$$(E - \Gamma_p x)G_k^p - \sum_q (Z_q \gamma / \xi_+) G_q^f - (\xi_1 \Gamma_{p1} / \xi_+) G_k^d = 0, \quad (6.4)$$

где

$$\Gamma_1 = \Gamma_{11}(0), \Gamma_p = \Gamma_{pp}(0). \quad (6.5)$$

Опускаем процедуру диагонализации (6.4), учитываем $|Z_k|^2 = \Theta_j$ и получаем

$$G_k^d \cong \Theta_1 (\omega / \xi_1) G_k^f / (E - \Gamma_1), G_k^p \cong \Theta_p (\gamma / \xi_+) G_k^f / (E - x \Gamma_p), \\ \Theta_1 = \xi_1^2, \Theta_p = \xi_+^2. \quad (6.6)$$

Подставляем (6.5) в (6.4), получаем перенормировку зонного спектра.

Мнимая часть перенормирующего члена

$$\text{Im}(\Delta \varepsilon_k) = 2\pi \{ \omega^2 \delta(\tilde{\varepsilon} - \Gamma_1) \xi_1 + \xi_+ \gamma^2 \delta(\tilde{\varepsilon}_k - x \Gamma_p) \} = \tau_k^{-1}. \quad (6.7)$$

Первый член в фигурной скобке (6.7) соответствует релаксации носителей вследствие захвата зонных электронов НС (Fe)-ионами. Подставляя парциальный член (6.7) в формулу Друде (6.1), усредняем выражение для ЭС по зонному спектру. Получаем, в приближении эффективной массы $m^*(k_F) \cong \text{const}$, выражение для ЭС

$$R_0(T) \cong (m^* / e^2 N) \{ \xi_1(T) A_d (\omega^2 / \Gamma_1) + \xi_+ A_p (\gamma^2 / \Gamma_p) \}. \quad (6.8)$$

Коэффициенты $A_{d,p}$ должны сильно изменяться при учете реальной формы поверхности Ферми, т.е. с учетом кроссинга зонного спектра с ФХС.

Зависимость от T входит в часть ЭС (6.8), «захватную», через амплитуды волновых функций Fe (ξ_1) и В (ξ_+). В процессе кристаллизации амплитуды НС–Fe и В⁺ ионных состояний уменьшаются согласно (3.10) и (3.11). Поэтому с ростом T вклад (6.8) в ЭС должен уменьшаться.

6.2. Рассеяние на ФХС

Второй механизм описывает непрерывная часть (6.2) для $q \neq 0$. Вводим функции Грина (обобщение(6.3))

$$G_{k,q}^{f(d,p)} = \langle \langle f_q(\bar{d}_q, \bar{P}_q) | f_k \rangle \rangle. \quad (6.9)$$

Уравнения движения аналогичны (6.4), и их удобно записать в матричной форме

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\varepsilon}_k) & x\gamma\xi_+ & \omega\xi_1 \\ (\gamma/\xi_+) & (E - \Gamma_q^{pp}x) & \Gamma_q^{p1}(\xi_1/\xi_+) \\ (\omega/\xi_1) & (x\Gamma_q^{1p}\xi_+/\xi_1) & (E - \Gamma_q^{11}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{qk}^f \\ G_{kq}^p \\ G_{kq}^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{kq} + Z_{k-q} + Q_{kq}^f \\ Q_{kq}^p \\ Q_{kq}^d \end{pmatrix}, \quad (6.10)$$

где интегральные члены

$$\begin{aligned} Q_{kq}^f &= \sum_t Z_{k-t} (x\xi_+ G_{tq}^p + \xi_1 G_{tq}^d), \\ Q_{kq}^p &= \sum_t Z_{k-t} [(\gamma/\xi_+) G_{tq}^f + \Gamma_t^{p1}(\xi_1/\xi_+) G_{tq}^d], \\ Q_{kq}^d &= \sum_t Z_{k-t} [\omega G_{tq}^f + x\Gamma_t^{1p}\xi_+ G_{tq}^p]/\xi_1. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Для перенормировки спектра носителей тока (зонных) важны первые члены интегральных выражений Q_{kq}^{dp} . На них обращаем внимание в формулах решений для $G_{kq}^{(d,p)}$.

Имеем

$$G_{tq}^p = \Omega_{kq}^p + \sum_h Z_{k-h} \{-[\Delta_{p2}(t)\gamma] + [\Delta_{d2}(t)\omega]\} G_{hk}^f / \Delta_3(t), \quad (6.12)$$

где интегральные выражения в форме первых членов (6.12) пока не важны. Аналогично получаем выражение для G_{kq}^d и далее для Q_{kq}^d . Члены, содержащие G_{qk}^f , выделяем. Здесь, согласно (2.8), обозначены

$$\begin{aligned} \Delta_3(t) &\cong \varepsilon_F (E - E_t^{(1)})(E - E_t^{(p)}), \\ \Delta_{p2}(t) &= \gamma(E - \Gamma_t^{11}) - \omega\Gamma_t^{p1}, \\ \Delta_{d2}(t) &= (E - \tilde{\varepsilon}_t)(E - \Gamma_t^{11}) - \omega^2 \cong \varepsilon_F (E - \Gamma_t^{11}) - \omega^2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

для $t \ll k_F$.

Подставляем (6.12) и аналогичное выражение для G_{kq}^d в (6.11) и затем в уравнения (6.10). Получаем перенормировку зонного спектра за счет поглощения носителя тока (f_k) катионами с испусканием ФХС ($E_t^{(j)}$). Поправка первого приближения к зонному спектру

$$\Delta E_k^f = \sum_t (\xi_1 \Delta_{d2} \omega - x\xi_+ \gamma \Delta_{p2}) / \Delta_3(t). \quad (6.14)$$

Обратное время релаксации τ_k^{-1} находится из мнимой части (6.14). Она связана с нулями определителя $\Delta_3(t)$, т.е. с энергиями «примесных» ФХС ($E_t^{(j)}$). Соответствующую расшифровку δ -функций Дирака выполняем в параболическом приближении для зонного спектра.

Для упрощения расчетов пренебрегаем щелями в спектрах ФХС (2.10)

$$E_k^{(1)} \cong \Gamma_1 k^2, \quad E_k^{(p)} \cong \Gamma_p k^2. \quad (6.15)$$

Мнимая часть зонного спектра дает энергию рассеяния (обратное время релаксации)

$$\begin{aligned} \tau_k^{-1} &= \text{Im } E_k^f = \\ &= 2\pi \sum_q \{(\xi_1 \omega A_1 - x \xi_+ \gamma A_p) \delta(\tilde{\epsilon}_k - E_q^{(1)}) + (\xi_1 \omega B_1 - x \xi_+ \gamma B_p) \delta(\tilde{\epsilon}_k - E_q^{(p)})\}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Интеграл (6.16) за счет δ -функций берется по направлениям (Θ_q, φ_q) вектора \mathbf{q} . Значения

$$q = [(k^2 - k_F^2) / 2m^* \Gamma_{1,p}]^{1/2} \quad (6.17)$$

ограничивают область возбуждаемых волновых векторов ФХС. Это учитываем при усреднении затухания (6.16) по зонному спектру.

Вычисление интеграла (6.16), как функционала спектров ФХС, конкретизирует функции A_j . Последующее усреднение (6.16) с учетом (6.17) по плотности состояний зонного спектра с функциями распределения $n_F(E_k^f)$ должно учитывать кроссинг с ФХС вблизи поверхности Ферми. В окончательном виде входящую в формулу Друде функцию $\tau(T)$ представляем в символической форме

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &\cong \sum \tau_k^{-1} n_F(\tilde{\epsilon}_k) = \xi_1(T) \omega (W_{11} \Gamma_1^{-3/2} + W_{1p} \Gamma_p^{-3/2}) + \\ &+ x \xi_+(T) \gamma (W_{p1} \Gamma_1^{-3/2} + W_{pp} \Gamma_p^{-3/2}). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Подставляем (6.18) в формулу Друде для ЭС (6.1) и полагаем суммарную плотность носителей тока (зонных электронов в межкластерных полостях) слабо зависящей от T . Получаем убывающее с ростом T значение ЭС

$$R_c(T) \cong \xi_1(T) \omega F_1 + x \xi_+(T) \gamma F_p, \quad (6.19)$$

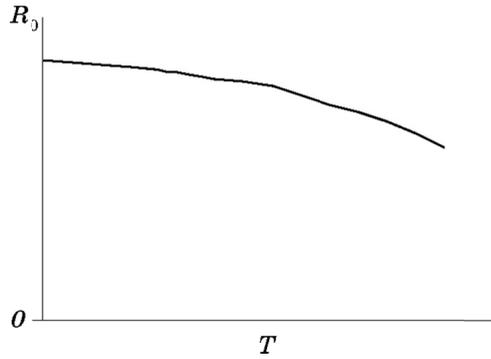


Рис. 6. Рассчитанный примесный вклад в электросопротивление (ЭС) R_0 как функция температуры T .

(см. рис. 6).

Ковалентно-зонные связи γ и ω , равно как и функционалы спектров ФХС, т.е. ковалентные параметры, полностью характеризуют АМ фазу. По ним можно определить АМ системы с разными значениями ЭС.

Неметаллический («полупроводниковый») ход $R(T)$ заметно меняется после кристаллизации ($T > T_K$). Для этого рассмотрим спектр фононов АМ фазы и их вклад в ЭС за счет рассеяния на них.

7. ФОНОНЫ И ТЕПЛОВЫЕ ВКЛАДЫ В ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Полагаем, что внутрикластерные фононы учитываются по аналогии с кристаллическими квазичастицами [5], основное внимание уделим «примесным» фононам. Они возникают в межкластерных полостях h_{ij} [4].

Сдвиги u_j ($j = 1, B$) ионов НС (1) и B^+ (B) приводят к фононному гамильтониану. Получаем его, разлагая ковалентные параметры в ряды по u_j . Например,

$$\Gamma^{ij}(r - R) = \Gamma^{ij}(r_0 - R_0) + \dots + \Gamma_{r,R}'' u_r u_R + \dots \quad (7.1)$$

Член

$$\sum_{rR} \Gamma_{rR}'' u_r u_R = N \Gamma_0'' u_r u_R - \sum_{\alpha\beta rR} \Gamma(\partial u_r / \partial r_\alpha)(\partial u_R / \partial R_\beta) \quad (7.2)$$

рядами Фурье

$$u_r = \sum_k u_k \exp(ikr + i\omega t) \quad (7.3)$$

приводится к виду (коэффициенты Γ бинарны по МЭОС)

$$\Delta H[i, j] = - \sum \Gamma(q)[\xi_i, \xi_j](\delta_{kq} + Z_{k-q}) k_\alpha q_\beta u_{k\alpha} u_{q\beta}, \quad (7.4)$$

квадратичному по квазиимпульсам.

Вводя кинетические члены (M_1, M_B — массы ионов), получаем суммарный гамильтониан

$$\begin{aligned} H^{ph} = & \frac{1}{2} \sum_{kqj} (\omega^2 M_j)(\delta_{kq} + Z_{k-q}) u_{kj} u_{qj} - \sum_{kqj} \Gamma^{ij} \xi_j^2 k_\alpha q_\beta u_{kj} u_{qj} (\delta_{kq} + Z_{k-q}) - \\ & - \sum_{kq} x \xi_1 \xi_+ (\Gamma^{p1} + \text{H.c.})(\delta_{kq} + Z_{k-q}) k_\alpha q_\beta u_{k1} u_{qB}, \quad \xi_+ \rightarrow \xi_+ x. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Уравнения движения

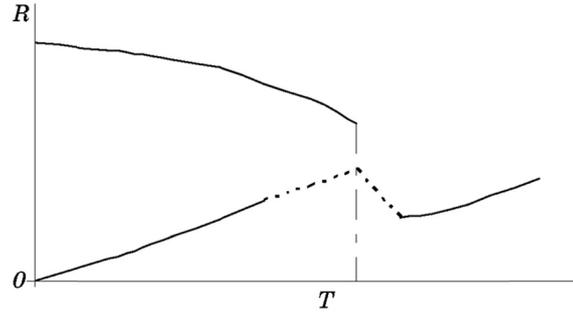


Рис. 7. Суммарная (рис. 6 и разд. 7) форма зависимости ЭС от T .

$$\begin{pmatrix} [(\omega^2 M_1/2) - \xi_1^2 \Gamma^{11} k^2] & \xi_1 \xi_+ x \Gamma^{p1} k^2 \\ \xi_1 \xi_+ x \Gamma^{1p} k^2 & [(\omega^2 M_B/2) - x^2 \xi_+^2 \Gamma^{pp} k^2] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{k1} \\ u_{kB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_1 \\ \Omega_B \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

после диагонализации матрицы (7.6) дают спектры примесных фононов

$$\begin{aligned} \omega_{+,-}^2(k) = & \left\{ \sum_j \xi_j^2 \Gamma^{jj} / M_j \right\} k^2 \pm \left[\left\{ \sum_j (\xi_j^2 \Gamma^{jj} / M_j) k^2 \right\}^2 + \right. \\ & \left. + 4 \left\{ \xi_1 \xi_+ x^2 \Gamma^{p1} k^2 \right\}^2 / M_1 M_B \right]^{1/2} / 2. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Ограничиваемся только продольными фононами ($k = k_z$). Спектр поперечных фононов требует детального анализа конфигураций ионов в полостях h_{ji} .

Линейные законы дисперсии «примесных» фононов позволяют рассматривать рассеяние на них зонных (токовых) электронов стандартным методом [5]. Это дает линейный по T вклад в ЭС

$$\Delta R^{ph} \sim T, \Delta R^{CBF} \sim T. \quad (7.8)$$

Суммарный вид ЭС показан на рис. 7. Падение ЭС с ростом T согласуется с экспериментальными данными. Ход ЭС $R(T)$ резко меняется после кристаллизации ($T > T_k$).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Кластерная модель в данное время наиболее плодотворно интерпретирует свойства аморфных сплавов. Наблюдается динамика кластеров [6] как их диффузия во времени при росте или испарении в двух измерениях. Эти же идеи использует теория [7] динамики частиц классической жидкости. Полиморфизм метгласов $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ и $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{20}$ под давлением 1–10 ГПа связыва-

ется с их неоднородной электронной структурой (кластерами) [8]. Кластерная модель используется для прогнозирования объемных метглассов [9]. Нелинейность ЭС $R(T)$ аморфных $\text{Fe}_{85-75}(\text{B}_{15}, \text{Ni}_5\text{B}_{20}, \dots)$ интерпретируется моделью кластеров [10]. Кластерная основа аморфного $\text{Ti}(\text{NiCu})$ подтверждается [11] неизменностью данных о валентной зоне (электронная спектроскопия). Отметим кластерную связь структур Fe-Si-B в жидком, аморфном и нанокристаллическом состояниях [12]. Радиационная аморфизация [13] разделяет ферро- и ферритмагнитные (кластерные) фазы, понижая намагниченность (M_s), коэрцитивную силу ($H_c \rightarrow 0$), $T_c \sim 500$ К, для $\text{R}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Закалка, аморфизируя $\text{Gd}_{75}\text{M}_{25}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), создает кластеры с магнитным моментом Co , что приводит к большому магнетокалорическому эффекту [14].

Температурная стабильность и малые H_c наблюдаются в аморфных $(\text{Fe}, \text{Co})(\text{Mo}, \text{Zr}, \text{Hf})$ [15]. Неожиданно для авторов [16] аморфный $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ кристаллизуется через фазу икосаэдрических кластеров. Аналогична эволюция аморфных $\text{Fe}_{0,8}\text{B}(\text{P})_{0,2}$ [17]. Исследование кристаллизации и магнетизма кластеров проведено в [18]. Отметим применение модели нанокластеров для интерпретации мессбуаэровских данных $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{77}\text{B}_{23}$ [19].

Этот обзор и полученные в предлагаемой теории результаты позволяют сделать выводы.

1. Кластерная модель позволяет построить непротиворечивую квантово-статистическую теорию неоднородного (аморфного) сплава на примере Fe-B .
2. Несохранение волнового вектора \mathbf{k} допускает возбуждение и поглощение квазичастиц (ФХС, фононов, зонных фермионов) ионными состояниями. Появляются щели в их спектрах и добавочная стабилизация АМ-фазы.
3. Стабильность АМ-фазы поддерживается B^+ -ионами. Уменьшение их доли $\xi_+^2(T)$ с ростом T дестабилизирует АМ фазу. Соответственно падает доля $\xi_1^2(T)$ НС-Fe-ионов.
4. Предельная температура T_{\min} кристаллизации АМ-фазы (потери ее устойчивости) линейно зависит от концентраций (x) разных примесей (B, \dots), их связи Γ_{pp} и ковалентных связей B^+ -НС (Fe) типа Γ_{p1} .
5. Энтропия B^0 -атомов (S^0) дестабилизирует АМ фазу. Процесс кристаллизации АМ в аналог $\alpha\text{-Fe}$ при $T \rightarrow T_{\min} - 0$ обусловлен диффузией B^0 -атомов и выходом их на поверхность.
6. Теплоемкость $C_V(T)$ при $T < T_{\min}$ велика из-за сильной зависимости $S^0(T)$. Широкий максимум $C_V(T)$ вблизи T_{\min} обусловлен падением $\xi_+^2(T)$, т.е. ростом доли B^0 -атомов.
7. Характерные для АМ-фазы примесные вклады в электросопротивление (ЭС) $R_0(T)$ сильно зависят от концентраций B^+ - и НС-Fe-ионов.
8. «Примесные» фононы имеют линейный (обычный) закон диспер-

сии. Рассеяние токовых (зонных) электронов на них дает линейный ($R^{ph} \sim T$) по T вклад в ЭС. Конкуренция примесного и фононного вкладов в ЭС приводит к нелинейности ЭС как функции T , что и наблюдается [10].

9. Ход ЭС как функция T резко меняется при кристаллизации ($T > T_{\min}$). Создаются условия для получения материалов с постоянным ЭС в заданном интервале T .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Покатилов, *Физика твердого тела*, **54**, № 3: 1880 (2012).
2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.* (в печати).
3. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
4. А. И. Мицек, *Успехи физики металлов*, **13**, № 4: 345 (2013).
5. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 5: 591 (2011); *ibidem*, **34**, № 1: 1 (2012); *ibidem*, **34**, № 3: 309 (2012); *ibidem*, **34**, № 6: 721 (2012).
6. Y. Saito, M. Dufay, and O. Pierre-Lanis, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, No. 24: 245504 (2012).
7. B. D. Goddard, A. Nold, N. Sawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 120603 (2012).
8. G. Le, Y. Y. Wang, P. K. Liaw et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 125501 (2012).
9. P. F. Guan, T. Fujita, A. Hirota et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 17: 175501 (2012).
10. М. И. Захаренко, Т. В. Калныш, М. П. Семенько, *Физика металлов и металлостроение*, **113**, № 8: 804 (2012).
11. В. В. Сеньковский, *Физика твердого тела*, **54**, № 6: 1441 (2012).
12. А. П. Шпак, А. Г. Ильинский, О. Н. Слуховский и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 6: 751 (2012).
13. А. Е. Теплых, Ю. Г. Чукалкин, С. Г. Богданов и др., *Физика металлов и металлостроение*, **113**, № 6: 597 (2012).
14. Д. А. Шишкин, *Физика металлов и металлостроение*, **113**, № 5: 485 (2012).
15. V. N. Filippov, *Functional Mater.*, **19**, No. 1: 27 (2012).
16. O. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 21: 215505 (2011).
17. Г. Е. Абросимова, *Успехи физических наук*, **181**, № 12: 1265 (2011).
18. А. В. Носенко, М. Г. Бабич, М. П. Семенько, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 9: 1183 (2010).
19. В. С. Покатилов, Н. Б. Дьяконова, Е. Г. Дмитриева и др., *Наноматериалы и наноструктуры*, **4**, № 1: 29 (2013).

REFERENCES

1. V. S. Pokatilov, *Fiz. Tverd. Tela*, **54**, No. 3: 1880 (2012) (in Russian).
2. A. I. Mitsek, V. N. Pushkar', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* (to be published) (in Russian).
3. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
4. A. I. Mitsek, *Uspekhi Fiziki Metallov*, **13**, No. 4: 345 (2013) (in Russian).

5. A. I. Mitsek, V. N. Pushkar', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 591 (2011); *ibidem*, **34**, No. 1: 1 (2012); *ibidem*, **34**, No. 3: 309 (2012); *ibidem*, **34**, No. 6: 721 (2012) (in Russian).
6. Y. Saito, M. Dufay, and O. Pierre-Lanis, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, No. 24: 245504 (2012).
7. B. D. Goddard, A. Nold, N. Sawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 120603 (2012).
8. G. Le, Y. Y. Wang, P. K. Liaw et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 125501 (2012).
9. P. F. Guan, T. Fujita, A. Hirota et al., *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 17: 175501 (2012).
10. M. I. Zakharenko, T. V. Kalnysh, M. P. Semen'ko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 8: 804 (2012) (in Russian).
11. V. V. Sen'kovskiy, *Fiz. Tverd. Tela*, **54**, No. 6: 1441 (2012) (in Russian).
12. A. P. Shpak, A. G. Il'inskiy, O. N. Slukhovskiy et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 751 (2012) (in Russian).
13. A. E. Teplykh, Yu. G. Chukalkin, S. G. Bogdanov et al., *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 6: 597 (2012) (in Russian).
14. D. A. Shishkin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 5: 485 (2012) (in Russian).
15. B. N. Filippov, *Functional Mater.*, **19**, No. 1: 27 (2012).
16. O. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 21: 215505 (2011).
17. G. E. Abrosimova, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **181**, No. 12: 1265 (2011) (in Russian).
18. A. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 9: 1183 (2010) (in Russian).
19. V. S. Pokatilov, N. B. D'yakonova, E. G. Dmitrieva et al., *Nanomaterialy i Nanostruktury*, **4**, No. 1: 29 (2013) (in Russian).