

С. В. ВОНСОВСКИЙ, А. А. СМИРНОВ и А. В. СОКОЛОВ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 28 VII 1951)

1. Оптические свойства металлических сплавов до сих пор не являлись предметом теоретических исследований. Вместе с тем, изучение этих свойств таит в себе ряд возможностей для получения сведений о внутренней природе металлических сплавов. Естественнее всего начать исследование оптических свойств сплавов с рассмотрения самого простейшего случая, а именно, обобщить известную схему расчета Друде—Зинера⁽¹⁾ для неупорядоченного сплава любой структуры. В основе этой теории лежат формулы для удельной электропроводности σ и диэлектрической проницаемости ϵ :

$$\sigma = \frac{Ne^2\gamma}{2\pi m^*(\nu^2 + \gamma^2)}, \quad (1)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{2\sigma}{\gamma}, \quad (2)$$

в которых учитывается взаимодействие электронов проводимости с тепловыми колебаниями решетки путем введения времени свободного пробега (релаксации) $\tau = 1/2\pi\gamma$, m^* — эффективная масса электрона в кристаллической решетке. Таким образом, в этой теории учитывается лишь ускоряющий эффект сравнительно медленно переменного поля электромагнитных волн (низкие частоты), а квантовыми переходами полностью пренебрегается*.

Пусть мы имеем бинарный неупорядоченный сплав; обозначим концентрацию первой компоненты сплава через c , тогда концентрация второй будет $(1-c)$. Так как мы желаем найти оптические постоянные неупорядоченного металлического сплава, то в формулах (1) и (2) под величиной γ следует понимать следующее выражение (в приближении удовлетворения правила Маттиссена):

$$\gamma = c\gamma_1 + (1-c)\gamma_2 + Dc(1-c), \quad (3)$$

где $\tau_1 = 1/2\pi\gamma_1$ — время релаксации, соответствующее рассеянию электронов на атомах первого сорта, $\tau_2 = 1/2\pi\gamma_2$ — на атомах второго сорта, а D соответствует времени релаксации для остаточного сопротивления сплава. Выражение для последнего в общем случае упорядочивающегося бинарного сплава любого состава было получено ранее одним из нас⁽²⁾ и равно $\frac{1}{\tau_{12}} = D \left[c(1-c) - \frac{l}{1-l} (q-c)^2 \eta^2 \right]$, где η — степень дальнего порядка, $l = N'/N$ — относительная концентрация узлов первого сорта бинарного сплава, а параметр $q=1$ для $c \gg l$ и $q=c/l$ для $c \ll l$. Для неупорядоченного сплава любой структуры

* Как было показано одним из нас⁽³⁾, формулы (1) и (2) сохраняют силу и в общей теории системы взаимодействующих электронов в кристаллической решетке. Все различие заключается в способе вычисления времен релаксации и эффективной массы.

$\gamma_1 = 0$ и поэтому $1/\tau_{12} = Dc(1-c)$, как это и использовано в (3)*. Подставив (3) в (1) и (2), получим:

$$\sigma = \frac{e^2 N}{2\pi m^* \nu^2} \frac{[Dc(1-c) + c\gamma_1 + (1-c)\gamma_2]}{[Dc(1-c) + c\gamma_1 + (1-c)\gamma_2]^2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\sigma}{Dc(1-c) + c\gamma_1 + (1-c)\gamma_2}. \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) непосредственно следует, что оптические постоянные неупорядоченного металлического сплава являются функциями концентрации. Рассмотрим, как будет изменяться отражательная и излучательная способности с изменением концентрации сплава. Используя (4) и (5), можно построить график изменения коэффициента отражения сплава серебро—золото для случая малых частот (инфракрасная область) при следующих данных (3):

$$\nu = 10^{14} \text{ сек}^{-1}, \quad \gamma_1 = 4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}, \quad \gamma_2 = 5,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}, \quad D = 6 \cdot 10^{14} \text{ с.}$$

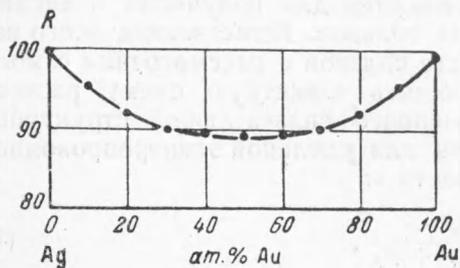


Рис. 1. Отражательная способность сплава серебро—золото

График отражательной способности сплава имеет вид «цепной линии» с минимумом при концентрации, равной 0,5 (см. рис. 1). Легко сообразить, что график излучательной способности будет иметь вид выпуклой линии с максимумом также при концентрации, равной 0,5.

Систематических исследований отражательной и излучательной способности неупорядоченных сплавов в зависимости от состава в области инфракрасного излучения не производилось. Поэтому сравнение полученных теоретических результатов с опытом затруднено. Имеются немногочисленные работы, посвященные измерению отражательной способности металлических сплавов. В частности, в работе Бергмана и Гуертлера (4) для сплава меди с никелем в зависимости от состава измерения проводились при разных длинах волн: 4600, 5000, 5500, 6000 и 6300 Å. Прямого сравнения этих данных с теоретическими результатами проводить нельзя, поскольку опытные значения λ относятся к видимой части спектра, а теория, строго говоря, справедлива лишь для коротковолновой ветви инфракрасной части спектра. Однако из опытных кривых $R(\lambda)$ видно, что с ростом длины волны ($\lambda = 6000$ и 6300 Å) имеется тенденция к образованию провисающих «цепных» линий. Здесь весьма желательно иметь опытные данные отражательной и излучательной способности в зависимости от состава для далекой инфракрасной части спектра, где полученные нами формулы имеют законную силу.

2. Расчет оптических постоянных сплава с произвольным составом и степенью дальнего порядка в области видимого и ультрафиолетового света можно провести по схеме, предложенной М. И. Сергеевым и М. Г. Черниховским (5,6) (в приближении почти свободных электронов). Ограничимся рассмотрением случая частично-упорядоченного сплава с пространственно-центрированной кубической решеткой. При вычислении ε и σ будем предполагать, что сплав обладает почти заполненной верхней полосой энергетического спектра. При этом усло-

* Далее мы предполагаем (см. (2), § 3), что эффективная масса m^* в кристаллической решетке сплава гораздо слабее зависит от его концентрации, чем время релаксации.

вии можно ввести эффективную массу электрона, что значительно упрощает вычисления.

Одним из нас (7) была рассмотрена общая теория движения электрона в кристаллической решетке сплава с произвольным составом и степенью дальнего порядка. В частности, для энергии электрона в пространственно-центрированной кубической решетке сплава было получено следующее выражение:

$$E = \omega + \varepsilon_* + \left(c - \frac{1}{2}\right) \chi \pm \pm \left[(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2 \cos^2 \frac{k_x a}{2} \cos^2 \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где ω — энергия нулевого приближения, ε_* , χ и ε_0 — константы, не зависящие от c и η , k_x , k_y , k_z — составляющие волнового вектора и a — постоянная решетки. Пользуясь общим выражением для эффективной массы

$$m_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(k) / \partial k^2}, \quad (7)$$

можно определить эффективную массу электрона для верхней почти заполненной энергетической полосы, где $\cos^2 \frac{k_i a}{2} \approx 1 - \frac{k_i^2 a^2}{2}$. В данном случае формула (7), в силу (6), примет вид:

$$m_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{16 \varepsilon_0^2 a^2} [(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2]. \quad (8)$$

Общие формулы дисперсии, по которым нам следует вычислять ε и σ , содержат матричные элементы импульса электрона. Используя соотношения (6) и (8), мы получим следующее выражение для матричных элементов импульса:

$$p_{kk'} = - \frac{g_1 |V_g| \hbar^2 [(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2]^{1/2}}{16 m a^3 \varepsilon_0^2} \frac{1}{v_{kk'}^0}, \quad (9)$$

где $v_{kk'}^0 = \frac{\hbar}{m a^2} [\pi g^2 + (\mathbf{k}g)]$, $\mathbf{g} (g_1, g_2, g_3)$ — целочисленный вектор, связанный с вектором обратной решетки, $|V_g|$ — коэффициенты Фурье в разложении потенциала решетки, а для частоты перехода электрона из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' имеем соотношение вида:

$$v_{kk'} = \frac{16 m a^2 \varepsilon_0^2}{\hbar^2 [(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2]^{1/2}} v_{kk'}^0. \quad (10)$$

В результате довольно сложных вычислений получаем формулы Сергеева и Черниховского, обобщенные на случай сплава с произвольным составом и степенью дальнего порядка:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4e^2 \varepsilon_0^2}{\pi^4 \hbar^2 a v^2 [(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2]^{1/2}} \left\{ \frac{4\pi}{3} p_0^3 + \sum_g \left[\frac{m^2 a^4}{\hbar^4 v^2} \frac{g_1^2 |V_g|^2}{g^3} v_g^{(1)} v_g^{(2)} \ln \frac{v_g^{(2)}}{v_g^{(1)}} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2}{512 \varepsilon_0^2 g^3 v^2} g_1^2 |V_g|^2 \left((v_{\eta}^{(2)} + v) (v_{\eta}^{(1)} + v) \ln \left| \frac{v_{\eta}^{(2)} + v}{v_{\eta}^{(1)} + v} \right| + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (v_{\eta}^{(2)} - v) (v - v_{\eta}^{(1)}) \ln \left| \frac{v_{\eta}^{(2)} - v}{v_{\eta}^{(1)} - v} \right| \right) \right] \right\}, \quad (11)$$

$$\sigma = \frac{e^2 [(q - c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64 \varepsilon_0^2]^{1/2}}{256 \pi^3 \hbar^2 a \varepsilon_0^2 v^3} \sum_g \frac{g_1^2 |V_g|^2}{g^3} (v_{\eta}^{(2)} - v) (v - v_{\eta}^{(1)}), \quad (12)$$

где введены следующие обозначения: p_0 — радиус сферы Ферми в пространстве импульсов,

$$v_g^{(1)} = \frac{\hbar g}{ma^2} (\pi g - p_0), \quad v_g^{(2)} = \frac{\hbar g}{ma^2} (\pi g + p_0),$$

$$v_\eta^{(1)} = \frac{16\varepsilon_0^2 g}{\hbar [(q-c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64\varepsilon_0^2]^{1/2}} (\pi g - p_0), \quad v_\eta^{(2)} = \frac{16\varepsilon_0^2 g}{\hbar [(q-c)^2 \chi^2 \eta^2 + 64\varepsilon_0^2]^{1/2}} (\pi g + p_0).$$

Полученные выражения имеют довольно сложный вид. Однако из них легко можно сделать тот вывод, что оптические свойства сплава будут существенно зависеть как от концентрации, так и от степени дальнего порядка. При $\eta=0$ эти формулы в точности совпадают с соответствующими выражениями Сергеева — Черниковского.

3. При получении формул (11) и (12) не накладывалось никаких ограничений на величину степени дальнего порядка η . Однако интересно рассмотреть случай зависимости оптических характеристик вблизи температуры перехода из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Полагая параметр дальнего порядка η значительно меньше единицы ($\eta \ll 1$), мы получаем для ε и σ в окрестности температуры перехода следующие выражения:

$$\varepsilon = 1 - \frac{e^2 \varepsilon_0}{2\pi^4 \hbar^2 a v^2} \left\{ \frac{4\pi}{3} p_0^3 (1 - \alpha \eta^2) - \sum_g \frac{g_1^2 |V_g|^2}{4g^3 v^2 \varepsilon_0^2} \left[(v_g^{(1)\varepsilon_0} v_g^{(2)\varepsilon_0} - \delta(g) \eta^2) \ln \frac{v_g^{(2)\varepsilon_0}}{v_g^{(1)\varepsilon_0}} - \right. \right.$$

$$- \frac{\varepsilon_0^2}{2} \left[((v_g^{(2)\varepsilon_0} + v) (v_g^{(1)\varepsilon_0} + v) - D \eta^2) \ln \frac{v_g^{(2)\varepsilon_0} + v - \alpha_2 \eta^2}{v_g^{(1)\varepsilon_0} + v - \alpha_1 \eta^2} + \right.$$

$$\left. \left. + ((v_g^{(2)\varepsilon_0} - v) (v - v_g^{(1)\varepsilon_0}) + D \eta^2) \ln \frac{v_g^{(2)\varepsilon_0} - v - \alpha_2 \eta^2}{v_g^{(1)\varepsilon_0} - v - \alpha_1 \eta^2} \right] \right\}, \quad (13)$$

$$т. е. \varepsilon(\eta) \cong 1 - A + B \eta^2 = \varepsilon_0 + B \eta^2,$$

$$\sigma = \frac{e^2}{32\pi^3 \hbar^2 a \varepsilon_0 v^3} \sum_g \frac{g_1^2 |V_g|^2}{g^3} [(v_g^{(2)\varepsilon_0} - v) (v - v_g^{(1)\varepsilon_0}) + D \eta^2] = \sigma_0 + c \eta^2, \quad (14)$$

где

$$\alpha = \frac{(q-c)^2 \chi^2}{128\varepsilon_0^2}, \quad \alpha_1 = \frac{(q-c)^2 \chi^2 g}{64\varepsilon_0 \hbar} (\pi g - p_0), \quad \alpha_2 = \frac{(q-c)^2 \chi^2 g}{64\varepsilon_0 \hbar} (\pi g + p_0);$$

$$D = \frac{(q-c)^2 \chi^2}{32} \left[\frac{g^2}{\hbar^2} (\pi^2 g^2 - p_0^2) - \frac{v^2}{4\varepsilon_0^2} \right], \quad \delta(g) = \frac{(q-c)^2 \chi^2 g^2}{32\hbar^2} (\pi^2 g^2 - p_0^2).$$

Интересно заметить, что выражения (13) и (14) имеют вид, почти аналогичный соответствующим величинам для ферромагнитных металлов⁽⁸⁾, в которых вместо η стоит относительная намагниченность y . Уже на основании этого можно заключить, что оптические свойства упорядочивающихся сплавов в видимой части спектра тоже должны обладать аномалией при температурах ниже точки перехода, характер которой определяется температурной зависимостью степени дальнего порядка $\eta(T)$. К сожалению, опытных данных по измерению оптических постоянных упорядочивающихся сплавов пока в литературе нет. Особенно желательно иметь такие данные для области температур в окрестности точки Кюри упорядочения сплава.

В заключение следует отметить, что получено качественное объяснение аномалий оптических свойств в упорядочивающихся сплавах в рамках обычной одноэлектронной теории.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Зейц, Современная теория твердого тела, § 147, 1949. ² А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 17, 743 (1947). ³ Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, § 52, 1938. ⁴ Р. Бергман и W. Гуертиг, Zs. Techn. Phys., 16, 235 (1935). ⁵ М. И. Сергеев и М. Г. Черниковский, ЖЭТФ, 4, 235 (1934). ⁶ М. И. Сергеев, ЖЭТФ, 8, 948 (1938). ⁷ А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 17, 730 (1947). ⁸ С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ЖЭТФ, 19, 615 (1949). ⁹ С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 337 (1948).