

Cu_3Au 的电阻率和长程有序

雷 啸 霖

(中国科学院上海冶金研究所)

1981 年 4 月 29 日收到

提 要

基于作者最近发展的晶态合金电阻理论, 本文对 Cu_3Au 电阻率的温度系数随长程有序度增加而增大的现象给出一个解释. 用一个简单的模型势计算 Cu_3Au 的 ρ_T 及 $(d\rho_T/dT)$, 所得结果与实验资料一致.

一、引 言

早就发现, Cu_3Au 电阻率中依赖于温度的部分随有序度的增加而明显增加. Coles^[1] 指出, Cu_3Au 合金 $\rho(273\text{K}) - \rho(4.2\text{K})$ 的实验值在无序态为 $1.76\mu\Omega\text{cm}$, 有序态为 $2.91\mu\Omega\text{cm}$. Anquetil^[2] 详细测量了不同有序度的 Cu_3Au 样品的电阻率, 并用 X 射线衍射方法确定长程有序参量 η , 发现 $(d\rho/dT)$ 随 η 增加而增大. 最近, Rossiter 和 Bykovec^[3] 的实验资料进一步证实了这个结论.

但是, 从无序转变到有序时 Cu_3Au 的德拜温度改变很少^[4,5], 表明晶格振动行为变化不大. 因此, 一般把电阻率的这个差异归之为有序引起的电子能带结构的变化: 在超晶格布里渊区边界出现的能隙使费密表面形变, 这个形变降低了有效自由电子数, 因而增加有序态的电阻. 迄今为止尚未见到从这个概念出发对电阻率作比较仔细的计算. 不久前 Rossiter^[6] 唯象地把一个依赖于 η 的“有效传导电子数”

$$n_{\text{eff}} = n_0(1 - A\eta^2)$$

加到电阻率的弛豫时间表达式中, 得到合金电阻率的一个公式

$$\rho(\eta, T) = \rho_0(0) \frac{1 - \eta^2}{1 - A\eta^2} + \frac{BT}{n_0(1 - A\eta^2)},$$

并用以说明有序-无序系统的电阻率行为. 应当指出, 按这个概念, 有效传导电子数不仅影响电阻率晶格热振动部分, 也要影响剩余电阻. 但这样给出的剩余电阻对 η 的依赖性与实验已证明的结果^[2]

$$\frac{\rho_0(\eta) - \rho_0(1)}{\rho_0(0) - \rho_0(1)} \simeq 1 - \eta^2$$

是不符的. 另一方面, 实验同时发现^[4,5], 当样品经历有序-无序转变时电子比热系数仅增加 4%, 光吸收谱改变也很少. 这表明费密表面处的电子态密度等能带特性也只有微弱的变化. 因此很难理解“有效传导电子数”随 η 有那么大的增减.

本文基于最近发展的晶态合金电阻率的 Ziman 型理论^[7], 讨论有序-无序合金系统

中电阻率热部随 η 变化的规律, 对 Cu₃Au 中 $d\rho/dT$ 随长程有序增加而增大的现象给出一种解释.

二、理 论

按照文献[7]所发展的替代式合金电阻理论, 对德拜型声子谱, 不考虑多声子效应时, 二组元(A, B)的晶态合金系统的电阻率 ρ 为¹⁾

$$\rho - \rho_0 \equiv \rho_T = \rho_D + \rho_N + \rho_S + \rho_U. \quad (1)$$

这里 ρ_0 是剩余电阻率

$$\rho_0 = \frac{12\pi Q_0}{e^2 \hbar v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} dK K^3 T(K, 0), \quad (2)$$

因而 ρ_T 是晶格热振动引起的电阻率. (1)式中

$$\begin{aligned} \rho_D = \rho^* \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \left(\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{3}{q_D^6} \int_0^{2k_F} dK K^5 \int_0^{\Theta/T} dx \left[\frac{x^2}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \right. \\ \left. \times T \left(K, \frac{T}{\Theta} q_D x \right) - \frac{x}{e^x - 1} T(K, 0) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \rho_N = \rho^* \left(\frac{\Theta}{T} \right) \left(\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{q_D^6} \int_0^{q_D} dK \\ \times \frac{K^5 I_0(K)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta K}{T q_D}\right) - 1 \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta K}{T q_D}\right) \right]}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\rho_S = \rho^* \left(\frac{T}{\Theta} \right) \left(\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{\Lambda_S}{2H_S q_D^4} \int_0^{2k_F} dK K^4 I_{H_S}(K) \int_{\alpha_S}^{\beta_S} dx \frac{x}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (5)$$

$$\alpha_S = \frac{\Theta}{T} \frac{1}{q_D} |H_S - K|,$$

$$\beta_S = \frac{\Theta}{T} \frac{1}{q_D} \left[(H_S - K)^2 + \frac{4}{\Lambda_S} H_S K \right]^{1/2},$$

$$\rho_U = \rho^* \left(\frac{T}{\Theta} \right) \left(\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{\Lambda_U}{2H_U q_D^4} \int_{q_D}^{2k_F} dK K^4 I_{H_U}(K) \int_{\alpha_U}^{\beta_U} dx \frac{x}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (6)$$

$$\alpha_U = \frac{\Theta}{T} \frac{1}{q_D} |H_U - K|,$$

$$\beta_U = \frac{\Theta}{T} \frac{1}{q_D} \left[(H_U - K)^2 + \frac{4}{\Lambda_U} H_U K \right]^{1/2},$$

其中

$$\rho^* \equiv \frac{3\pi}{4} \left(\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \right)^2 \frac{\hbar Q_0 q_D^2}{e^2 M v_F^2 k_B \Theta} \left(\frac{q_D}{k_F} \right)^4,$$

a_0 为玻尔半径. (2)和(3)式中的 $T(K, q)$ 为

$$T(K, q) = |t_A - t_B|^2 \{ (C_A C_B - \gamma_1 \gamma_2 \eta^2) \}$$

1) 本文所用的符号与文献[7]相同, 一般不再说明.

$$-\frac{1}{2s} \sum_{\lambda} \sum_{l \neq 0} \frac{\sin Kl}{Kl} \frac{\sin ql}{ql} [\varepsilon_{\lambda}^{\text{AB}}(\mathbf{l}) + \varepsilon_{\lambda}^{\text{BA}}(\mathbf{l})] \}; \quad (7)$$

(4)至(6)式中的 $I_{\mathbf{H}}$ 是静态散射因子

$$I_{\mathbf{H}}(K) = \frac{1}{S^2} \sum_{\lambda, \lambda'} \bar{\varepsilon}_{\lambda}^*(K) \varepsilon_{\lambda'}(K) e^{i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_{\lambda} - \mathbf{r}_{\lambda'})}, \quad (8)$$

η 是 Bragg-Williams 长程有序参量.

Cu_3Au 为面心立方结构,理想有序时 Cu 原子处于面心位置, Au 原子处于立方顶点,每一晶胞中有三个 Cu 原子和一个 Au 原子. 设晶格常数为 a , 每原子体积为 $\Omega_0 = a^3/4$, 晶胞倒格矢 $\mathbf{H} = (2\pi/a)(h_1, h_2, h_3)$ (h_1, h_2 和 h_3 为整数). 对电阻率有主要贡献的几个倒格矢及有关参数列于表 1.

表 1

类 型	$h_1 \ h_2 \ h_3$	矢长 H	重数 A	$I_{\mathbf{H}}$ 表达式
N	0 0 0	0	1	$\frac{1}{16} 3\varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Au}} ^2$
S	1 0 0	$\frac{2\pi}{a}$	6	$\frac{\eta^2}{16} \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Au}} ^2$
S	1 1 0	$\frac{2\sqrt{2}\pi}{a}$	12	$\frac{\eta^2}{16} \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Au}} ^2$
U	1 1 1	$\frac{2\sqrt{3}\pi}{a}$	8	$\frac{1}{16} 3\varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Au}} ^2$
U	2 0 0	$\frac{4\pi}{a}$	6	$\frac{1}{16} 3\varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Au}} ^2$

更远的倒格矢忽略. 同时我们也不考虑短程相关效应,即把(7)式简化为

$$T(K, q) = \frac{3}{16} (1 - \eta^2) |\varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Au}}|^2. \quad (9)$$

由于实验表明 Cu_3Au 经历有序-无序转变时德拜温度及电子比热变化都很少,作为初步近似,我们假定声子行为(即 Θ), 电子结构 (v_F 及 k_F) 及两组元的散射矩阵 ε_{Cu} 和 ε_{Au} 都不随 η 变化. 晶格常数随有序的微小改变自然是可以忽略的,所以在整个有序度范围,德拜波矢

$$q_D = \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (10)$$

及电子费密波矢

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2}{\Omega_0} Z \right)^{1/3} \quad (11)$$

都是不变的,有效价 Z 恒取为 1.

这样,按照(1)至(6)式,晶态 Cu_3Au 系统热振动引起的电阻率 ρ_T 随长程有序 η 的变化规律可写成

$$\begin{aligned} \rho_T(\eta) &= \rho^* [(1 - \eta^2)\kappa_D + \kappa_N + \kappa_U + \eta^2\kappa_S] \\ &= \rho^* [(\kappa_N + \kappa_U + \kappa_D) + (\kappa_S - \kappa_D)\eta^2]. \end{aligned} \quad (12)$$

$\kappa_D, \kappa_N, \kappa_U$ 和 κ_S 都是 T 的函数,它们的表达式很易从(3)至(6)式得到. 电阻率的温度

系数因而为

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{\rho^*}{\Theta} \left[\left(\frac{d\kappa_N}{dt} + \frac{d\kappa_U}{dt} + \frac{d\kappa_D}{dt} \right) + \left(\frac{d\kappa_S}{dt} - \frac{d\kappa_D}{dt} \right) \eta^2 \right], \quad (13)$$

这里 $t = T/\Theta$. 计算表明 κ_D 比 κ_S 小得多, 而且 κ_D 随 t 的增加在高温下是趋于饱和的, 所以(12)式表明同一温度下有序态的热电阻比无序态要大; 而(13)式则清楚地显示电阻率的温度系数随 η 增加而增加. 这正是实验所得到的结果.

三、与实验比较

具体计算 κ_D , κ_N , κ_U 和 κ_S 需要知道在 Cu_3Au 系统中 Cu 和 Au 的散射矩阵(赝势形式因子) $t_{\text{Cu}}(K)$ 和 $t_{\text{Au}}(K)$. 这样的赝势至少要从一个自洽的能带计算才能较准确地得到. 对 Cu_3Au 合金目前还没有这类计算结果可用. 作为一个粗略的近似, 我们采取局部的裸离子赝势. 按照 Aschraft^[8], 在小核近似下, 一个离子产生的裸势可近似表作

$$v(r) = \begin{cases} -Ze^2/r & \text{当 } r > R_{\text{core}}; \\ 0 & \text{当 } r < R_{\text{core}}. \end{cases} \quad (14)$$

这里 R_{core} 是离子核的半径, Ze 是离子电荷. 裸赝势形式因子 $v(K)$ 是 r 空间裸势的傅里叶变换

$$v(K) = \frac{1}{Q_0} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} v(r) d\tau, \quad (15)$$

Q_0 为元胞体积. Cu 和 Au 都是单价金属, 可以设想形成合金时其离子核的半径及离子电荷改变不大, 即认为 Cu_3Au 中 Cu 的裸势与 Au 的裸势从 r 空间看与纯金属中的裸势是一样的. 因此, 若 $k_{f\text{Cu}} = (3\pi^2/Q_{0\text{Cu}})^{1/3}$ 是纯 Cu 中的电子费密波矢, $k_{f\text{Au}} = (3\pi^2/Q_{0\text{Au}})^{1/3}$ 是纯 Au 中的电子费密波矢, 而 $v_{\text{Cu}}(K/2k_{f\text{Cu}})$ 和 $v_{\text{Au}}(K/2k_{f\text{Au}})$ 分别是纯 Cu 和纯 Au 中的赝势形式因子, 假定屏蔽与关联效应有通常的形式, 则在 Cu_3Au 中 Cu 和 Au 的赝势形式因子分别为

$$t_{\text{Cu}}\left(\frac{K}{2k_F}\right) = \alpha_{\text{Cu}}^3 g\left(\alpha_{\text{Cu}}, \frac{K}{2k_F}\right) v_{\text{Cu}}\left(\frac{K}{2k_F} \alpha_{\text{Cu}}\right), \quad (16)$$

$$t_{\text{Au}}\left(\frac{K}{2k_F}\right) = \alpha_{\text{Au}}^3 g\left(\alpha_{\text{Au}}, \frac{K}{2k_F}\right) v_{\text{Au}}\left(\frac{K}{2k_F} \alpha_{\text{Au}}\right). \quad (17)$$

这里 k_F 是 Cu_3Au 中电子的费密波矢,

$$\alpha_{\text{Cu}} = \frac{k_F}{k_{f\text{Cu}}}, \quad \alpha_{\text{Au}} = \frac{k_F}{k_{f\text{Au}}}. \quad (18)$$

如采用 Shaw^[9] 的介电函数, 则

$$g(\alpha, x) = \frac{x^2 + \lambda\alpha^{-1}f(\alpha x)[1 - G(\alpha x)]}{x^2 + \lambda f(x)[1 - G(x)]}, \quad (19)$$

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|, \quad (20)$$

$$G(x) = 1 - \exp(-2.14x^2), \quad (21)$$

$$\lambda = (\pi a_0 k_F)^{-1}. \quad (22)$$

$\nu_{\text{Cu}}(K/2k_{\text{FCu}})$ 及 $\nu_{\text{Au}}(K/2k_{\text{FAu}})$ 有资料可用, 我们取 Moriarty^[10] 给出的 $\text{Cu}(k_{\text{FCu}} = 0.7189 \text{ a.u.})$ 和 $\text{Au}(k_{\text{FAu}} = 0.6360 \text{ a.u.})$ 的赝势值. Cu_3Au 的晶格常数取为 $a = 7.071 \text{ a.u.}$, 故有 $\lambda = 0.4583$, $\alpha_{\text{Cu}} = 0.9661$, $\alpha_{\text{Au}} = 1.0920$.

用这样得到的 $\epsilon_{\text{Cu}}(K/2k_{\text{F}})$ 和 $\epsilon_{\text{Au}}(K/2k_{\text{F}})$, 我们按(3)至(6)式计算了 Cu_3Au 的 κ_{D} , κ_{N} , κ_{U} 和 κ_{S} 作为 ϵ 的函数. 在图 1 中我们画出了 $\rho_{\text{T}}(1)/\rho^* = \kappa_{\text{N}} + \kappa_{\text{U}} + \kappa_{\text{S}}$ 及 $\rho_{\text{T}}(0)/\rho^* = \kappa_{\text{N}} + \kappa_{\text{U}} + \kappa_{\text{D}}$, 同时还画出了 κ_{D} . 图 2 画出了 Anquetil^[2] 及 Rossiter 和 Bykovec^[3] 对不同有序度的 Cu_3Au 样品测量得的 $d\rho/dT$ 值以及按(13)式计算的 $d\rho/dT-\eta$ 曲线. 参数 ρ^*/Θ 值取为 $0.0490 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$, 曲线是按 $\epsilon = 1$ 的值计算的. 实际上只要 $\epsilon > 0.4$, $d\rho/dT$ 随 ϵ 变化很小. 由此, 当参数 ρ^*/Θ 取定后, 在 $\epsilon > 0.4$ 的任一温度 T 处的 ρ_{T} 值基本上就确定了, 不再依赖于 Θ . 在上述 ρ^*/Θ 值下, $T = 273\text{K}$ 时 ρ_{T} 的计算值为

$$\begin{array}{ccc} \text{无序态 } (\eta = 0) & & \text{有序态 } (\eta = 1) \\ \rho_{\text{T}} & 2.17 \mu\Omega\text{cm} & 3.28 \mu\Omega\text{cm} \end{array}$$

与实验基本相符. 值得指出, 对 $\text{Cu}_3\text{Au}(M = 96.9 \text{ amu})$, 按(7)式得的 $\rho^*(\mu\Omega\text{cm}) \simeq 1.87 \times 10^4 / \Theta \nu_{\text{F}}^2$ (Θ 以 K 为单位, ν_{F} 以 10^8 cm/sec 为单位), 可见上面所用的 ρ^*/Θ 值是在合理的范围内.

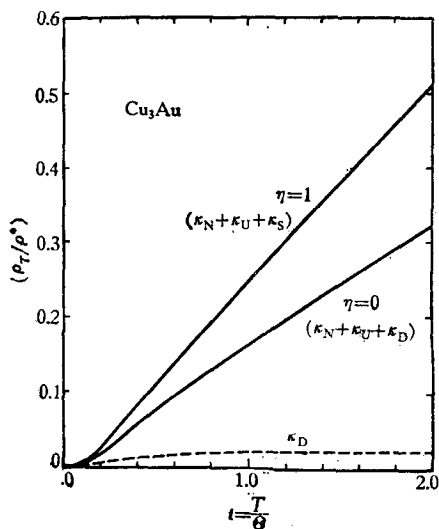


图 1 ρ_{T}/ρ^* 作为 $\epsilon = (T/\Theta)$ 的函数

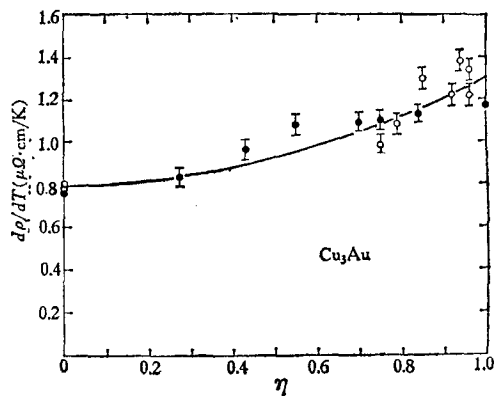


图 2 Cu_3Au 的 $d\rho/dT$ 随长程有序参数 η 的变化实线是理论值; $\bullet$ 为 Anquetil 的实验值 (273K); $\circ$ 为 Rossiter 和 Bykovec 的实验值 (100K)

当然, 由于我们所用的赝势很粗糙, 要求与实验定量符合意义不大. 但从前面的结果可以肯定: Cu_3Au 中电阻率的温度系数 $d\rho/dT$ 随长程有序 η 增加而增大的事实完全可以在我们的电阻率模型中得到理解.

进行此项工作时谢雷鸣、甘骏人同志给予许多帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] B. R. Coles, *Physica*, **26** (1960), 143.
- [2] M. C. Anquetil, *J. de Physique et de Radium*, **23** (1962), 113.
- [3] P. L. Rossiter, B. Bykovec, *Phil. Mag. B*, **38** (1978), 555.
- [4] J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **108**(1957), 650.
- [5] D. L. Martin, *Phys. Rev. B*, **14** (1976), 369.
- [6] P. L. Rossiter, *J. Phys. F*, **10** (1980), 1459.
- [7] 雷啸霖, 物理学报, **29**(1980), 1395.
- [8] N. W. Aschroft, *J. Phys. C*, **1** (1968), 232.
- [9] R. W. Shaw, *J. Phys. C*, **3** (1970), 1140.
- [10] J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B*, **1** (1970), 1363.

ELECTRICAL RESISTIVITY AND LONG-RANGE ORDER IN Cu_3Au

LEI XIAO-LIN

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, an explanation for the increase in temperature coefficient of electrical resistivity of Cu_3Au with increasing degree of long-range order is given on the basis of a recent theory of resistivity for crystalline alloys proposed by the author. The ρ_T and $d\rho/dT$ of Cu_3Au calculated by using a simple model pseudopotential appear to be in relatively good agreement with experimental data.