

DISORDER IN SOLIDS

Yu. Kh. VEKILOV

The general properties of disorder systems are discussed. As an example, a random alloy with substitutional disorder is considered.

Обсуждаются общие закономерности неупорядоченных систем. В качестве конкретного примера рассмотрен сплав с беспорядком замещения.

БЕСПОРЯДОК В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Ю. Х. ВЕКИЛОВ

Московский институт стали и сплавов

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства неупорядоченных конденсированных систем в последнее время привлекают все большее внимание [1]. Неупорядоченные системы — кристаллы с примесями, сплавы, аморфные тела и др. — являются, можно сказать, объектами общего типа, а упорядоченные структуры типа кристаллической решетки представляют идеализированные объекты. Несмотря на это, вплоть до сравнительно недавнего времени объектами теории твердых тел были в основном свойства идеальных кристаллических систем, трактовка которых упрощалась благодаря симметрии решетки относительно трансляций и преобразований соответствующей точечной группы симметрии (вращений, отражений, инверсии). Построенная теория упорядоченных конденсированных сред существенно использует идеальность их структуры и не может быть перенесена без существенных изменений на неупорядоченные системы. К настоящему времени достигнут существенный прогресс в физике неупорядоченных систем. Установлены закономерности, общие для широкого класса объектов, и развиваются соответствующие методы теоретического анализа. Физика неупорядоченных систем представляет собой обширную область физики конденсированного состояния с разнообразием объектов, методов и тематики работ в различных направлениях. Изложить все многообразие достигнутого в рамках одной лекции невозможно. Здесь будут рассмотрены только положения и закономерности, общие для всех неупорядоченных систем, и в качестве конкретного объекта принята система с композиционным беспорядком в конденсированной среде — твердый раствор (сплав) замещения.

ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Когда говорят о дальнем порядке, имеют в виду то, что между значением некоторой физической величины в произвольной точке и ее значением в бесконечно удаленной точке существует корреляция (определенная взаимозависимость). Это понятие играет важную роль при описании атомного позиционного порядка, в физике магнетизма, сверхпроводимости и т.д. Типы дальнего порядка в природе разнообразны (структурный, магнитный, сверхпроводящий и т.д.). Наиболее известен дальний порядок в кристаллическом твердом теле. В этом случае имеется корреляция плотности. В жидкости движение атомов приводит к флуктуациям плотности,

которые разрушают дальнедействующие корреляции. В кристалле атомы привязаны к узлам, которые образуют кристаллическую решетку, и корреляции типа плотность—плотность в двух различных точках не исчезают. Кристаллы обладают как трансляционным, так и ориентационным дальним порядком. Трансляционный порядок означает возможность построить структуру путем трансляций на некоторый определенный вектор элементарной ячейки — группы атомов, представляющих мотив или “элементарный” строительный блок кристалла. Ориентационный порядок означает, что поворот кристалла вокруг определенной оси совмещает атомные позиции с самими собой. Трансляционная и точечная симметрии периодической структуры кристалла уже сами по себе дают большую информацию о систематике квантовых состояний и структуре электронного и колебательного спектров кристалла независимо от метода теоретического анализа.

Для определения порядка удобно ввести функцию, описывающую корреляцию величины, характеризующей порядок в системе, в разных точках системы: $G(\mathbf{r}) = \langle \psi(0)\psi(\mathbf{r}) \rangle$. При описании позиционного атомного порядка ψ есть плотность системы $\rho(\mathbf{r})$ и $G(\mathbf{r}) = \langle \rho(0)\rho(\mathbf{r}) \rangle$ — корреляционная функция плотность—плотность. Угловые скобки означают термодинамическое усреднение, то есть равновесное значение $G(\mathbf{r})$ при данной температуре. В кристаллах, где существует дальний порядок, корреляционная функция не обращается в нуль на любых масштабах. Если корреляционная функция стремится к нулю при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, тогда никакого дальнего порядка в системе нет и возможен только ближний порядок в расположении атомов. Такое имеет место для аморфных систем, стекол. В них позиционный порядок сохраняется только в пределах одного или нескольких атомных промежутков и корреляционная функция спадает с расстоянием экспоненциально $G(\mathbf{r}) \sim \exp(-|\mathbf{r}|/\xi)$; здесь ξ — корреляционная длина, расстояние, на котором еще существует порядок. В ряде случаев корреляционная функция убывает по степенному закону $G(\mathbf{r}) \sim |\mathbf{r}|^{-\alpha}$. В этом случае имеет место так называемый квазидальний порядок. Такого типа порядок может реализовываться в двумерных структурах (пленки, сверхпроводящие слои и т.д.).

Неполнота порядка характеризует беспорядок в системе. Таким образом, беспорядок — это не только хаос. Этот термин предполагает наличие испорченного порядка или идеала порядка, который в данном случае не реализуется. Беспорядок всегда нарушает ту или иную симметрию и может быть реализован различным образом. Переход от порядка к беспорядку мы подробно рассмотрим в другой статье, а здесь перейдем к описанию общих свойств неупорядоченного состояния.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

В физике неупорядоченных систем уже нельзя непосредственно пользоваться математическим аппаратом теории, развитым для кристаллов. Однако существует нечто общее, характерное для любой конденсированной системы. Говоря о позиционном или структурном беспорядке, следует прежде всего отметить, что всегда существует относительно жесткий каркас, состоящий из атомов или ионов (в совершенном кристалле это решетка, в узлах которой находятся атомы), на фоне которого реализуется динамика более быстрых степеней свободы — электронов проводимости, фононов (кванты колебаний каркаса) и др. Каркас необязательно должен быть жестко фиксированным, но время его перестройки должно быть велико по сравнению с характерным временем более быстрых процессов. В жидкости мгновенный каркас также может удовлетворять этому требованию. Например, в металлической жидкости позиции ионов в каждый момент времени являются равновесными для более легких и соответственно более подвижных электронов проводимости.

Идеальный кристалл, состоящий в общем случае из атомов различных сортов (сплавы), характеризуется как геометрической правильностью положений всех точек каркаса — трансляционной упорядоченностью, так и регулярностью расположения атомов различных сортов, то есть композиционным порядком.

Неупорядоченные системы в зависимости от вида и степени беспорядка в строении их каркаса можно разделить на два класса. Один из них характеризуется отсутствием регулярности в расположении атомов различных сортов. Простейший пример — неупорядоченные твердые растворы или сплавы замещения, когда имеется идеальная (возможно, эффективная) кристаллическая решетка, а неупорядоченность обусловлена тем, что ее узлы занимают атомы одного из компонентов сплава с вероятностью, равной концентрации данного компонента. Вероятность обнаружения компонентов в каждом узле равна c и $(1 - c)$, где c — концентрация растворяемого вещества. В этом случае говорят о беспорядке замещения или композиционном беспорядке. Пример композиционного беспорядка приведен на рис. 1.

Другой класс неупорядоченных систем составляют такие, в которых отсутствует трансляционная симметрия каркаса, то есть отсутствует дальний порядок в расположении атомов и возможен только ближний порядок. Это топологический структурный беспорядок (рис. 2). Такой тип беспорядка характерен для аморфных, жидких и газообразных сред. В твердых телах такой тип беспорядка может реализовываться за счет сильных искажений, обусловленных дефектами, дислокационными петлями, поверхностями разрыва, нарушающих топологию

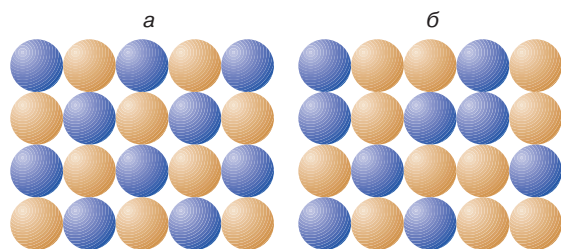


Рис. 1. Пример композиционного беспорядка. Сплав замещения: а – упорядоченный, б – неупорядоченный

структуры. Структурный беспорядок может сочетаться с топологическим, например в аморфных металлических сплавах и металлических стеклах, которые получаются путем быстрой закалки из расплава или напылением на подложку. Для этих объектов широко используется модель случайной плотной упаковки шаров, предложенная ранее для жидкости. Эта модель сравнительно хорошо применима как к жидкостям, так и к твердым телам. Вообще в описании жидкого и твердотельного состояний есть много общего. Так, например, роль примеси замещения может играть и вакансия – точечный дефект решетки. При высокой концентрации вакансий такая система используется часто в качестве грубой модели жидкости. Дырочная (вакансионная) теория жидкости основана на модели решеточного газа, в котором межатомные силы вынуждают атомы занять узлы гипотетической исходной решетки.

Важной закономерностью, присущей всем неупорядоченным системам, являются свойство пространственной однородности в среднем¹ и отсутствие корреляций между значениями характеризующих неупорядоченность случайных величин в бесконечно удаленных друг от друга точках. Следствием этого является самоусредняемость удельных экстенсивных (то есть зависящих от размеров системы) физических величин. Это означает, что эти величины, будучи случайными в конечной системе, стремятся в макроскопическом пределе к определенным неслучайным значениям. Именно такие величины характеризуют экспериментально наблюдаемые физические свойства неупорядоченной системы.

¹ Пространственная неоднородность неупорядоченных систем отражает факт трансляционной инвариантности в среднем, который должен иметь место в неупорядоченной системе макроскопически больших размеров. Это, например, означает, что для системы со случайным межатомным потенциалом $V(\mathbf{r})$ средние по всем возможным позициям атомов в твердом растворе типа $\langle V(\mathbf{r}_1) \rangle$, $\langle V(\mathbf{r}_2) \rangle$, ..., $\langle V(\mathbf{r}_n) \rangle$ должны быть инвариантны относительно сдвигов всех координат \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) на один и тот же вектор \mathbf{a} и при $|\mathbf{a}| \rightarrow \infty$ корреляции должны отсутствовать, то есть указанный выше коррелятор факторизуется на сомножители.

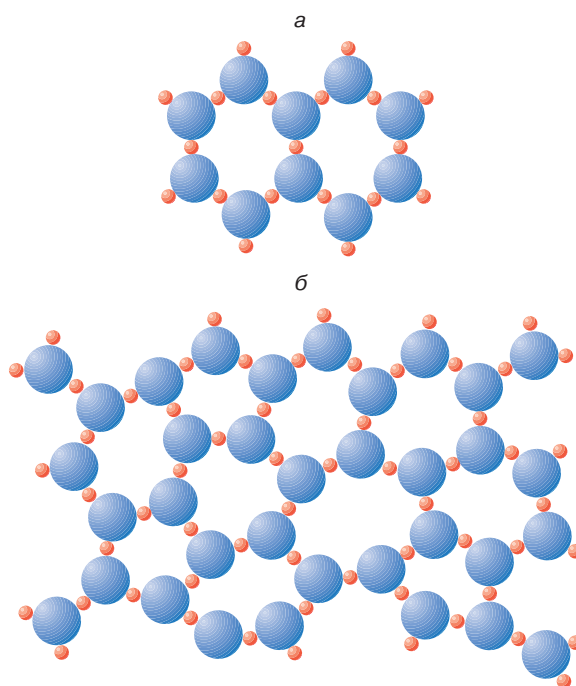


Рис. 2. Пример топологического беспорядка – двумерный кремнезем SiO_2 : а – кварц (упорядоченное состояние); б – стекло (неупорядоченное состояние, появляются пяти- и семичленные кольца)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР

Энергетический спектр (электронный, колебательный) неупорядоченных твердых тел сложнее, чем у совершенных кристаллов. Кроме состояний, амплитуды которых имеют один и тот же порядок во всем объеме кристалла (аналог зонных состояний), имеются локализованные состояния, существенно влияющие на физические свойства объекта. Систематика одночастичных состояний более сложна, чем в периодической (упорядоченной) системе, и время их жизни конечно. Это особенно хорошо продемонстрировать на примере объектов с композиционным беспорядком, где при наличии периодической структуры возможны и зонные и локализованные состояния. В связи с этим обсудим вопрос об определении электронного спектра неупорядоченного металлического сплава замещения.

Теоретическое исследование электронного спектра неупорядоченных сплавов замещения сталкивается с фундаментальными проблемами, такими, как выбор эффективной модели сплава, применимость представлений зонной теории, существования поверхности Ферми [1] для металлического сплава и др. Очевидно, введение примеси в металл приводит к нарушению трансляционной симметрии кристалла и вследствие этого поверхность Ферми может размываться. Это размывание должно увеличиваться с

возрастанием степени беспорядка. Тем не менее можно привести соображения, подтверждающие возможность определения поверхности Ферми.

Прежде всего важным является факт, что в таком сплаве сохраняется трансляционная топология и поэтому в среднем его периодическая структура сохраняется. Это позволяет формально ввести модель эффективной периодической среды, описывающей исходный неупорядоченный сплав. Однако электронные состояния в такой среде будут уже не четко определенными, а размытыми, с конечным временем жизни. Соответственно будет размываться поверхность Ферми. Величина этого размытия, как правило, составляет только проценты от общего объема, ограниченного поверхностью Ферми (то есть занятого электронами). Поэтому представление о наличии поверхности Ферми, разделяющей занятые электронные состояния от свободных, в неупорядоченном сплаве оправданно. К тому же в настоящее время существуют и экспериментальные данные, фиксирующие поверхность Ферми в неупорядоченных концентрированных сплавах.

Исторически одной из первых простейших моделей, примененных к сплавам, была модель “жесткой зоны”. В этой модели предполагается, что все различия в электронной структуре компонентов сплава заключены в различном числе валентных электронов на атом. Согласно модели жесткой зоны, например, медь и никель имеют одинаковую зонную структуру. Различие в физических свойствах объясняется только тем, что на медь приходится одиннадцать электронов, а на никель — десять, так что энергия Ферми будет выше для меди, чем для сплава меди с никелем. Таким образом, энергия Ферми для медно-никелевого сплава определяется числом электронов на атом в сплаве: $n = 11c_{\text{Cu}} + 10c_{\text{Ni}}$, где c_{Cu} и c_{Ni} — атомные доли меди и никеля, и только смещение уровня Ферми влево определяет особенности его электронных свойств. Модель жесткой зоны полностью сохраняет идеологию зонной теории, но ее возможности ограничены. Модель применима в основном для сплавов элементов с близкими зонными структурами и практически не отражает особенностей реальной неупорядоченной системы, хотя иногда она оказывается довольно эффективной.

Наиболее приемлемым для неупорядоченного сплава является введение таких моделей, в которых исходная неупорядоченная система заменяется на некоторую эффективную, обладающую трансляционной симметрией систему. Условие сохранения трансляционной симметрии исключает возможность непосредственного рассмотрения систем с ближним порядком (для них более распространен другой, кластерный подход, когда анализу подвергается выделенная группа атомов с определенной позиционной конфигурацией). Простейшая и сравнительно часто используемая модель неупорядо-

ченного сплава — модель виртуального кристалла. Она определяется следующим образом. Пусть $V_A(\mathbf{r})$ и $V_B(\mathbf{r})$ — одноэлектронные потенциалы компонентов сплава A_cB_{1-c} , тогда потенциал сплава может быть аппроксимирован периодическим потенциалом

$$V_{\text{approx}}(\mathbf{r}) = \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n),$$

где на каждом узле решетки имеется одинаковый потенциал

$$V(\mathbf{r}) = cV_A(\mathbf{r}) + (1 - c)V_B(\mathbf{r}).$$

После этого уже можно применять любой стандартный метод зонной теории для определения электронного спектра сплава. Приближение виртуального кристалла хорошо работает при $V_A(\mathbf{r}) \approx V_B(\mathbf{r})$ и дает точный результат при стремлении концентрации одного из компонентов сплава к нулю. Однако характер состояний неупорядоченной системы фундаментально отличен от характера состояний упорядоченной системы и учесть неупорядоченность, беря за основу упорядоченное состояние, как это делается в приближении виртуального кристалла, невозможно. В приближении виртуального кристалла, например, невозможно учесть такие эффекты, как локализация состояний в сплаве, размытие энергетических уровней из-за конечного времени жизни квазичастиц и т.д.

Позиционное распределение атомов компонентов в сплаве может быть произвольным, и для определения физических характеристик необходимо их усреднить по всем возможным атомным конфигурациям, то есть по ансамблю сплавов. При этом наблюдаемая физическая величина должна быть самоусредняющейся в смысле, описанном выше. Непосредственно величиной, которая определяет спектр электронных состояний и удовлетворяет требованию самоусредняемости, является плотность электронных состояний (число состояний на единичный интервал энергии). Зная эту величину, можно рассчитать основные физические свойства сплава. Поэтому современные методы теории направлены на непосредственное определение этой характеристики. Математической основой практической реализации таких методов является аппарат теории, в которой каждый атом в сплаве рассматривается как эффективный рассеиватель электронов, но уже не со средним потенциалом $V_{\text{approx}}(\mathbf{r})$, как в методе виртуального кристалла, а с эффективным потенциалом (амплитудой рассеяния), представляющим результат многократного рассеяния электрона на данном центре. Это подход так называемой теории многократного рассеяния. По эффективной амплитуде рассеяния и соответственно по вероятности перехода (в результате рассеяния) электрона от одного центра к другому можно определить плотность электронных состояний. Главный вопрос теории в том, как выбрать эффективную среду в качестве основного (“неиспорченного”) состояния

неупорядоченного сплава, а дальше уже ее “портить” беспорядком. Наиболее эффективный подход — выбор эффективной среды, в которой эффекты беспорядка уже учтены и электроны ведут себя как в идеальном кристалле, однако электронные состояния теперь обладают конечным временем жизни и размыты по энергии (как результат беспорядка). Такая схема в электронной теории сплавов получила название приближения когерентного потенциала и оказалась очень эффективной. В настоящее время это приближение является одним из основных в электронной теории неупорядоченных сплавов и успешно развивается. Его применение не ограничено только твердыми растворами. Оно, например, с успехом может быть использовано для систем с топологическим беспорядком — аморфных сплавов и жидкостей. Однако ничто не является совершенно идеальным, и эта схема не учитывает эффектов ближнего порядка. В настоящее время существуют теории, выходящие за рамки приближения когерентного потенциала и дополняющие его учетом эффектов ближнего порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое введение в физику неупорядоченных систем, естественно, не может охватить всех проблем этой обширной области науки, которая активно развивается в самых различных направлениях.

Целью статьи было показать, что существует нечто общее для широкого класса различных неупорядоченных систем, и продемонстрировать это на конкретном примере. Существует богатая литература по различным проблемам и объектам неупорядоченных систем. Здесь нецелесообразно приводить список известных монографий и книг по этим проблемам, написанных в основном для специалистов. Укажем только один источник [2] — книгу, изданную сравнительно давно, но не потерявшую своей значимости и в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Векилов Ю.Х. Межатомная связь и электронная структура твердых тел // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 79–86.
2. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.

* * *

Юрий Хоренович Векилов, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической физики Московского государственного института стали и сплавов. Область научных интересов – теория твердого тела, электронная теория неупорядоченных сплавов, квазикристаллы. Автор более 150 научных статей и одного научного открытия.