

Влияние пластической деформации на электронные свойства сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$

© Н.И. Коуров, А.Ю. Волков, Ю.В. Князев, М.А. Коротин, В.А. Казанцев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г.)

В окончательной редакции 19 мая 2008 г.)

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением под давлением в наковальнях Бриджмена (ИПДК) на поведение электрических, магнитных и оптических свойств сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$. Показано, что при разупорядочении сплава кюри-вейссовские константы парамагнитной составляющей изменяются незначительно. При этом независимая от температуры отрицательная по знаку составляющая магнитной восприимчивости уменьшается более чем в 5 раз. В результате воздействия ИПДК величины электросопротивления и отрицательной термоэдс, наоборот, возрастают в несколько раз. Поведение оптической проводимости обуславливается с учетом результатов зонных расчетов.

Работа выполнена по плану РАН (темы: № г.р. 01.2.006 13395 и 01.2.006 13392). А.Ю. Волков благодарит Фонд содействия отечественной науки за финансовую поддержку.

PACS: 72.15.Eb, 75.47.Np, 78.40.Kc, 81.40.Rs

1. Введение

Бинарные сплавы Cu-Pd вблизи эквиатомного состава находят широкое применение в промышленности в качестве проводников слабых электрических сигналов и как катализаторы [1]. Поэтому к настоящему времени кристаллическая структура и физико-механические свойства данных сплавов изучены достаточно подробно [2–4]. Электронные свойства сплавов Cu-Pd наиболее полно отражены в [5]. Особое внимание уделялось исследованию сплавов состава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ [2]. Показано, что атомно-разупорядоченный сплав $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, имеющий гранецентрированную кубическую структуру $A1$, в результате нагрева переходит в упорядоченную объемно центрированную кубическую $B2$ -структуру при $T \geq 600$ К. При дальнейшем повышении температуры образца вновь происходит структурное превращение из $B2$ - в $A1$ -фазу вблизи $T \sim 900$ К. В результате последующего охлаждения в сплаве при $T \sim 850$ К реализуется только один фазовый переход беспорядок–порядок из $A1$ - в $B2$ -структуру.

Разупорядоченную $A1$ -фазу можно либо зафиксировать путем сверхбыстрой закалки образцов в воде от температур выше 1050 К, либо получить с помощью пластической деформации. Согласно [3], под воздействием интенсивной пластической деформации под высоким давлением в наковальнях Бриджмена (ИПДК) во всем объеме образца формируется разупорядоченная структура. Вследствие указанных структурных перестроек естественно ожидать существенных изменений электронных свойств сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$. Полная информация о таких изменениях электронных свойств позволяет осознанно выбирать составы и методы обработки сплавов с целью получения в них необходимых для практики функциональных характеристик.

Целью настоящей работы является изучение магнитных, электрических и оптических свойств сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, находящегося в различных структурных состояниях, а также сравнение полученных экспериментальных данных с результатами электронных зонных расчетов.

2. Материалы и методики эксперимента

Выплавка сплава производилась под вакуумом с разливкой в графитовый тигель. Взятые для плавки исходные компоненты имели чистоту не хуже 99.98%. Полученный слиток диаметром 5 мм гомогенизировался в течение 3 h при температуре 1123 К, а затем закаливался в воде. В качестве заготовок для ИПДК использовались шайбы диаметром 5 мм и толщиной 0.35 мм, которые были подвергнуты кручению на 27 оборотов под давлением 8 ГПа. Наковальни Бриджмена были изготовлены из карбида вольфрама. Достигнутая таким образом степень истинной деформации составила $\epsilon \sim 8$, где [3]

$$\epsilon = \ln[1 + (\varphi \cdot r)/h_k]^{1/2} + h_k/h_0. \quad (1)$$

В выражении (1) φ — угол поворота наковален, r — расстояние от оси вращения наковален, h_k и h_0 — начальная и конечная толщины образца. Эволюция микроструктуры сплава в процессе ИПДК подробно исследована в [3]. Было показано, что в результате пластической деформации во всем объеме образца формируется нанокристаллическая разупорядоченная структура с размерами кристаллитов от 5 до 100 nm.

В настоящей работе электронные свойства исследовались сначала для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, исходно разупорядоченного методом ИПДК. Затем определялись

их изменения, произошедшие после нагрева образцов до $T > 1050$ К. Измерения удельного сопротивления ρ осуществлялись в интервале температур $2 < T < 1100$ К четырехконтактным способом на постоянном токе. Абсолютная дифференциальная термоэдс S определялась при $80 \leq T \leq 350$ К. Магнитная восприимчивость измерялась в диапазоне температур 2–400 К с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5XL. Оптическая проводимость σ исследовалась поляризметрическим методом при комнатной температуре. Затем она анализировалась с учетом электронной структуры, рассчитанной методом линейаризованных маффин-тин-орбиталей в приближении сильной связи и атомных сфер (штутгартский код TB-LMTO-ASA v.47 [6]) для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, находящегося в разупорядоченном A1- и упорядоченном B2-фазовых состояниях.

3. Электрические свойства

Результаты измерений удельного сопротивления сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ в разных фазовых состояниях приведены на рис. 1, а. В области низких температур $T \leq 30$ К $\ll \theta_D$ (где $\theta_D \sim 300$ К — температура Дебая для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ [7]) зависимости $\rho(T)$ в обоих случаях описываются обычным для немагнитных металлов выражением

$$\rho(T) = \rho_0 + bT^2 + cT^5. \quad (2)$$

Измерения сопротивления в магнитных полях $H \leq 7$ МА/м показывают их слабое влияние на величину коэффициентов в соотношении (2). При этом остаточное сопротивление ρ_0 , характеризующее степень атомного порядка образца, при структурном превращении изменяется по величине от $25.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ в разупорядоченной A1-фазе до $6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ в упорядоченной B2-фазе. Коэффициент электрон-электронной составляющей b имеет достаточно высокие значения, что объясняется его усилением за счет механизма $s-d$ -рассеяния Мотта [8]. Для B2- и A1-фазовых состояний коэффициент b равняется $1.53 \cdot 10^{-4}$ и $1.1 \cdot 10^{-43} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ соответственно, Коэффициент c , определяющий механизм рассеяния электронов проводимости на фононах, не претерпевает существенных изменений, увеличиваясь при переходе из B2- в A1-фазу от $1.7 \cdot 10^{-9}$ до $2.5 \cdot 10^{-9} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^5$. Следовательно, результаты измерений низкотемпературного сопротивления не обнаруживают существенной перестройки электронной и фононной подсистем при структурном превращении A1 \rightarrow B2. Наблюдаются только значительные изменения параметров механизма рассеяния электронов проводимости на статических неоднородностях сплава.

В широком интервале температур вблизи комнатной наблюдается практически линейная зависимость $\rho(T)$, обусловленная в основном электрон-фононной составляющей. Структурное превращение A1 \rightarrow B2 в интервале температур $490 < T < 540$ К сопровождается резким (\sim в 4 раза) уменьшением величины ρ . Ранее в [4]

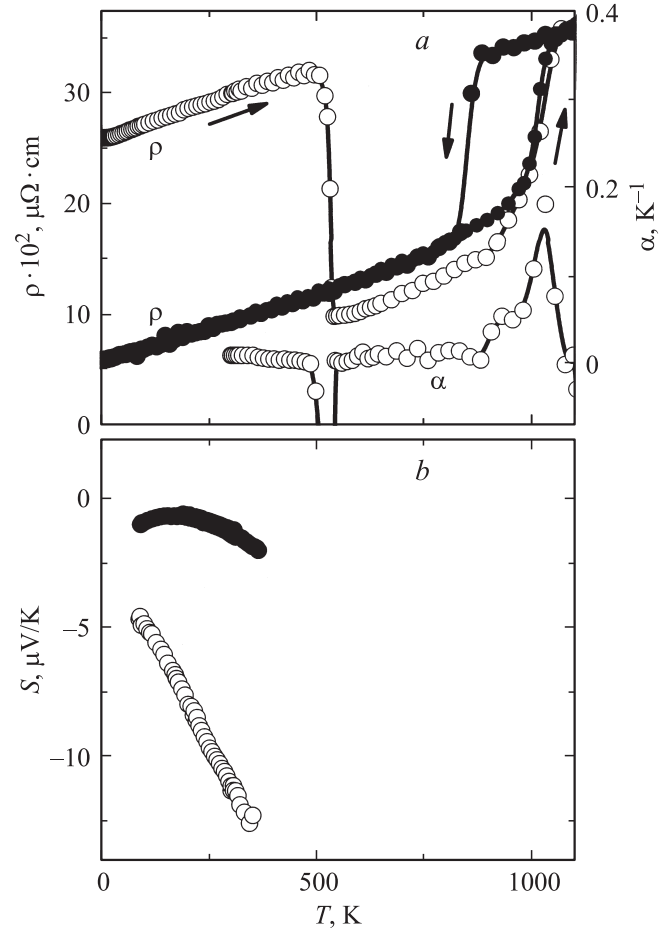


Рис. 1. Электрические свойства сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ для исходно разупорядоченного методом ИПДК образца (светлые символы) и для образца после нагрева до $T \sim 1100$ К (темные символы). Стрелки показывают направление изменения температуры.

отмечалось, что пластическая деформация существенно снижает температуру начала реакции упорядочения в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$. К примеру, в сплаве, деформированном с помощью волочения на 90% ($\epsilon \sim 2$), структурное A1 \rightarrow B2-превращение фиксируется при 560 К. Это практически на 100 К ниже, чем наблюдается в образцах, разупорядоченных путем закалки в воде. Как следует из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, а, в результате воздействия ИПДК (при $\epsilon \sim 8$) температура начала упорядочения исследуемого сплава снижается еще приблизительно на 60 К.

При дальнейшем нагреве сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ происходит сначала плавный рост сопротивления с наклоном $\rho(T)$, близким к тому, что наблюдается в A1-фазе из-за электрон-фононной составляющей. Затем вследствие приближения к точке структурного превращения B2 \rightarrow A1 на кривой $\rho(T)$ появляется перегиб, который переходит в резкое возрастание сопротивления в интервале $900 < T < 1070$ К. Отметим, что на температурной зависимости температурного коэффициента со-

противления $\alpha = (1/\rho_0)\Delta\rho/\Delta T$ в окрестности $B2 \rightarrow A1$ -превращения наблюдаются два максимума. Такое поведение электрических свойств исследуемых сплавов подтверждает точку зрения о двухстадийном характере структурного превращения $B2 \rightarrow A1$ в сплавах $\text{Cu}-\text{Pd}$ [9].

Поведение $\rho(T)$ сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ в высокотемпературной $A1$ -фазе, как и в упорядоченном $B2$ -состоянии, определяется в основном электрон-фононной составляющей. При охлаждении образца обратное структурное превращение $A1 \rightarrow B2$ осуществляется при $T \sim 850$ К, т.е. ниже точки прямого превращения $B2 \rightarrow A1$ практически на 100 К. Дальнейшее охлаждение сплава не приводит к изменению его $B2$ -фазового состояния вплоть до предельно низких температур. При циклических нагревах и охлаждениях образцов зависимости $\rho(T)$ в области структурного фазового превращения $B2 \leftrightarrow A1$ воспроизводятся. Очевидно, что большая величина сопротивления в разупорядоченной $A1$ -фазе по сравнению с $\rho(T)$ в упорядоченной $B2$ -фазе связана, прежде всего, с усилением рассеяния носителей тока из-за неоднородности кулоновского потенциала, обусловленной атомным беспорядком.

Поведение термоэдс в $A1$ - и в $B2$ -фазовых состояниях, полученных указанным выше способом, показано на рис. 1, *b*. Видно, что в ГЦК-фазе в исследованном интервале температур (80–350 К) зависимость $S(T)$ является линейной функцией. Следовательно, в данном случае мы имеем дело с диффузионной термоэдс. В обоих фазовых состояниях термоэдс имеет отрицательный знак, т.е. в однозонном приближении можно считать, что основными носителями тока в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ являются электроны. В двухзонном моттовском приближении выражение для термоэдс имеет следующий вид [10]:

$$\begin{aligned} S_d &= -(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) \cdot (\partial \ln \rho / \partial E)_{E_F} \\ &= -(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) \cdot (3/2 E_F - n'_d / n_d)_{E_F}, \end{aligned} \quad (3)$$

где k_B — константа Больцмана, e — заряд электрона, n_d и n'_d — плотность электронных состояний (ПЭС) и первая производная от кривой плотности состояний d -зоны на уровне Ферми E_F .

Достаточно большие абсолютные значения $S(T)$, по крайней мере для разупорядоченного сплава, свидетельствуют о преобладании второго члена в (3). Отсюда можно заключить, что E_F в рассматриваемых сплавах находится в правом склоне суммарной кривой ПЭС $n(E)$, так как на уровне Ферми плотность s -состояний значительно меньше ПЭС в d -зоне. Кроме того, существенное различие величины термоэдс в $A1$ - и $B2$ -фазах указывает на значительную перестройку электронной зонной структуры сплава вблизи E_F при структурном превращении. Если считать, что $n(E_F)$ в основном определяется величиной n_d , а производная n'_d в двух структурных состояниях различается незначительно, то

изменение $S(T)$ в области $A1 \leftrightarrow B2$ -превращений свидетельствует о большей величине ПЭС n_d в $B2$ -фазе по сравнению с ее величиной в $A1$ -фазе. Однако этот вывод противоречит тому, что следует из данных по низкотемпературной теплоемкости для сплава аналогичного состава, разупорядоченное состояние в котором получено путем закалки образца в воде [7].

4. Магнитные свойства

Сплав $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ при низких температурах в $A1$ - и в $B2$ -структурных состояниях является парамагнетиком. Из рис. 2, *a* следует, что при $T = 2$ в сильных магнитных полях зависимости $M(H)$ нелинейны, что естественно связать с нарушением условия линейного приближения для намагниченности $k_B T \gg \mu H$ при вычислении восприимчивости в классической теории Ланжевена. При $T \geq 30$ К во всем исследованном интервале полей в сплаве наблюдается линейная зависимость намагниченности от поля. Переход от низких температур к комнатным сопровождается изменением знака магнитной восприимчивости с положительного на отрицательный, т.е. сплав становится диамагнитным.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплава, определенные в магнитном поле $H = 0.8$ МА/м, ниже которого $M(H)$ можно считать линейной функцией во всем исследованном интервале температур, приведены на рис. 2, *b*. Видно, что результаты измерений магнитной восприимчивости в пределах погрешности эксперимента описываются обобщенным законом, который учитывает положительную, типа Кюри–Вейсса, и независимую от температуры отрицательную составляющие [11]

$$\chi = \chi_0 + \frac{N_A \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B \cdot (T - \theta_P)}, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро. В результате обработки экспериментальных данных, согласно (4), для исследованных образцов в разупорядоченной $A1$ -фазе определяются значения парамагнитной температуры Кюри $\theta_P = -3.2$ К, эффективного магнитного момента, рассчитанного на формульную единицу (f.u.), $\mu_{\text{eff}} = 1.23 \mu_B/\text{f.u.}$, и величина независимой от температуры составляющей $\chi_0 = -3.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. В упорядоченной $B2$ -фазе имеем соответственно $\theta_P = -2.52$ К, $\mu_{\text{eff}} = 1.24 \mu_B/\text{f.u.}$ и $\chi_0 = -20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Следовательно, при структурных превращениях $A1 \leftrightarrow B2$ в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ кюри-вейссовские константы изменяются незначительно. В то же время отрицательная по знаку составляющая восприимчивости, независимая от температуры, изменяется более чем в 5 раз.

Для рассматриваемых состояний сплава кюри-вейссовский вклад в магнитную восприимчивость можно отнести за счет присутствия в исследованных образцах неконтролируемых добавок магнитных примесей. При этом обменное взаимодействие между эффективными

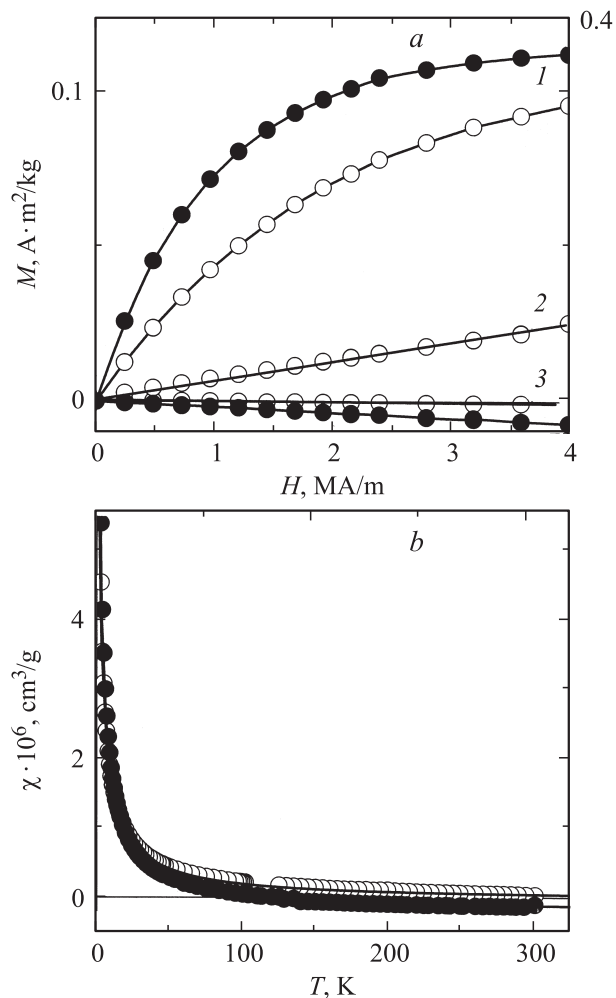


Рис. 2. Магнитные свойства сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ для исходного разупорядоченного методом ИПДК (светлые символы) и отожженного при $T \sim 1100$ К (темные символы) образцов: *a* — полевые зависимости намагниченности при $T = 2$ (1), 30 (2) и 300 К (3); *b* — магнитная восприимчивость в зависимости от температуры, измеренная в поле $H = 0.8$ МА/м. Сплошные линии — результат обработки экспериментальных данных $\chi(T)$ согласно (3).

магнитными моментами носит антиферромагнитный характер. Возможность формирования моментов экспериментально полученной величины за счет расщепления подзон с разными направлениями спинов вблизи атомов палладия менее вероятна, так как перестройка зонной структуры в результате структурных превращений $A1 \leftrightarrow B2$ должна сопровождаться более сильным изменением величины μ_{eff} , чем это обнаружено на эксперименте.

Известно [11], что независящая от температуры составляющая магнитной восприимчивости определяется парамагнетизмом Паули, который пропорционален плотности состояний на уровне Ферми [$\chi_P = 2\mu_B^2 n(E_F)$], диамагнетизмом Ландау [$\chi_d = -(m_0/m^*)^2 \chi_P/3$] электронов проводимости и диамагнетизмом ионного остова. Обыч-

но в сплавах переходных металлов с достаточно большой $n(E_F)$ парамагнетизм Паули превышает диамагнетизм электронов проводимости и ионного остова. Однако сплав $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ имеет достаточно низкие для *d*-металлов значения коэффициента электронной теплоемкости: для разупорядоченной *A1*-фазы $\gamma \sim 0.78$ мДж/моль · К², для упорядоченной *B2*-фазы $\gamma \sim 0.57$ мДж/моль · К² [5], что соответствует ПЭС $n(E_F) \leq 0.2$ states/eV · f.u.

Наличие большого по величине диамагнитного вклада в магнитную восприимчивость свидетельствует об определяющей роли легких носителей с массой m^* меньшей, чем масса свободных электронов m_0 ($m^* < \sqrt{3}m_0$), в поведении электронных свойств рассматриваемых сплавов. В то же время присутствие легких носителей указывает на анизотропию поверхности Ферми, на наличие в ней тонких особенностей. Таковыми могут являться шейки, существующие, согласно зонным расчетам [12], на поверхности Ферми сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ в плоскости (110) вдоль направления $\Gamma-R$ первой зоны Бриллюэна. Следует отметить, что в данном случае экспериментально определенная величина χ_0 не характеризует напрямую ПЭС $n(E_F)$. Однако, предполагая слабое изменение величины m^* при пластической деформации сплава, из результатов измерений χ_0 можно определить поведение ПЭС на E_F при структурном превращении $A1 \rightarrow B2$, которое, как и в случае термоэда, противоречит полученному из теплоемкости [7] для образцов, закаленных в воде.

5. Расчеты зонной структуры и оптические свойства

Для выяснения особенностей структуры электронного спектра рассматриваемого сплава как в упорядоченном *B2*-, так и в разупорядоченном *A1*-состояниях нами были проведены зонные расчеты линейризованным методом мафин-тин-орбиталей в приближении сильной связи и атомных сфер. При этом радиусы атомных сфер Cu и Pd выбирались одинаковыми 0.143 нм и неизменными во всех проведенных расчетах. Электронные спектры, полученные для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, приведены на рис. 3 в сравнении со спектрами эквивалентного сплава CuPd.

Упорядоченная *B2*-фаза моделировалась следующим образом. Расчет проводился для параметра решетки 0.299 нм [2]. Электронная структура эквивалентного сплава CuPd вычислялась для ОЦК-решетки пространственной группы симметрии $Pm\bar{3}m$ с двумя неэквивалентными атомами. Для моделирования состава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ использовалась сверхъчейка, полученная увеличением одного из векторов трансляции решетки $Pm\bar{3}m$ в 5 раз и содержащая 10*d*-атомов. При замещении одного из атомов Pd атомом Cu симметрия решетки понижается до $P4/mmm$, и возникают 4 неэквивалентные позиции атомов Cu и 2 неэквивалентные позиции атомов Pd. Поэтому на рис. 3 представлены усредненные парциальные плотности *d*-состояний Cu и Ps.

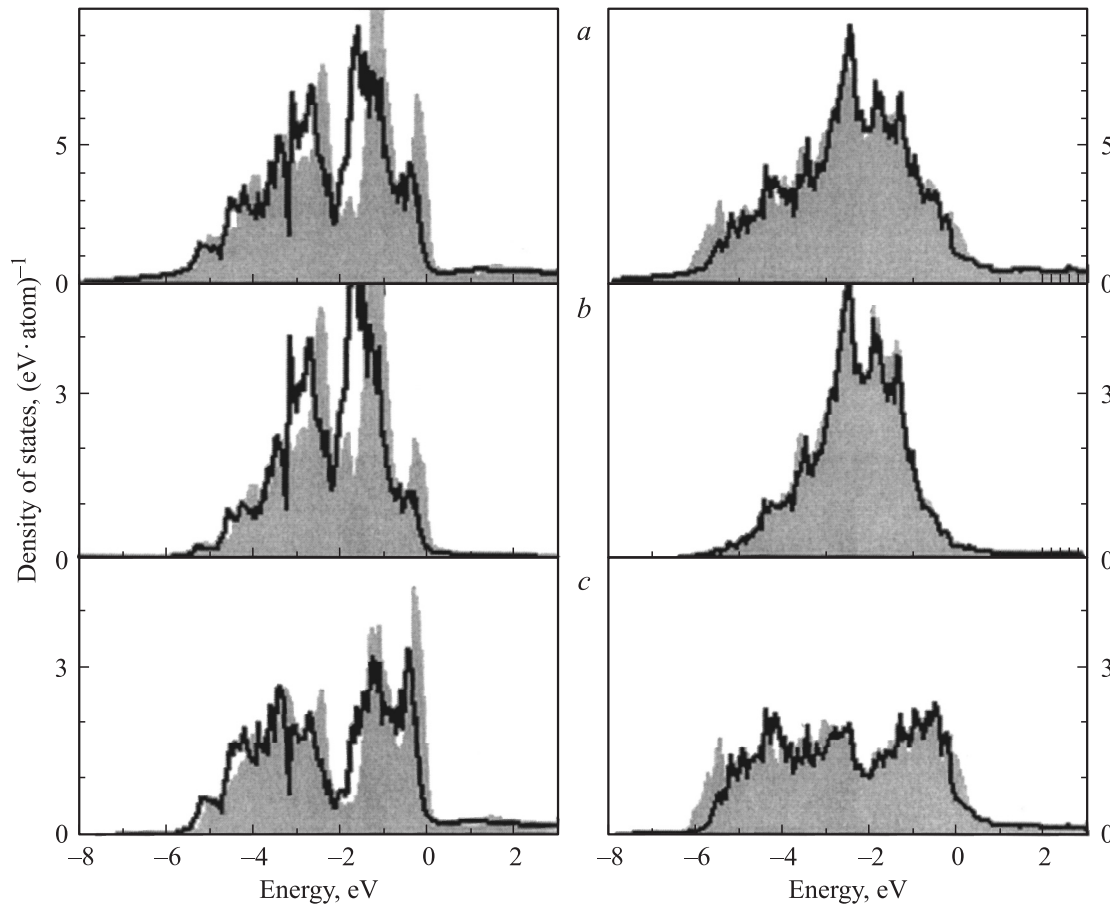


Рис. 3. Рассчитанные ПЭС для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ (сплошные линии) в упорядоченном $B2$ -состоянии (слева) и в разупорядоченном $A1$ -состоянии (справа). a — полная ПЭС, b — усредненная парциальная ПЭС для d -состояний Cu, c — усредненная парциальная ПЭС для d -состояний Pd. Затемненные участки показывают соответствующие ПЭС для сплава эквимолярного состава CuPd. $E_F = 0$.

Разупорядоченная $A1$ -фаза рассчитывалась для параметра решетки 0.3746 nm [2]. Рассматривалась ГЦК-решетка с двумя неэквивалентными атомами, которая имеет тетрагональную симметрию $P4/mmm$. Затем один из двух вырожденных по длине векторов трансляции увеличивали в 5 раз и атомы Cu и Pd располагали стохастически так, что все они становились неэквивалентными из-за различного атомного окружения. Электронная структура эквимолярного разупорядоченного сплава CuPd рассчитывалась именно для такой сверхъядчейки. Состав $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ моделировался заменой одного из атомов Pd атомом Cu.

Результаты расчетов электронной зонной структуры сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ для упорядоченной $B2$ - и разупорядоченной $A1$ -фаз показаны на рис. 3 в сравнении с зонной структурой сплава эквимолярного состава CuPd, находящегося в тех же фазовых состояниях. Видно, что электронный спектр при отклонении состава сплава от эквимолярного и при атомном разупорядочении сглаживается. Это особенно заметно в интервале энергий $E < 1 \text{ eV}$. В результате отклонения состава сплава от эквимолярного в сторону увеличения концентрации меди расчетная величина $n(E_F)$ уменьшается, что согласуется

с поведением ПЭС на E_F , которое следует из электронной составляющей теплоемкости [7]. Однако расчетная ПЭС $n(E_F)$ в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ в несколько раз выше, чем это получается из результатов измерений низкотемпературной теплоемкости рассматриваемых сплавов.

Согласно зонным расчетам, $B2 \rightarrow A1$ -превращение сопровождается увеличением ПЭС $n(E_F)$ от 1.14 до 1.71 states/eV·f.u. в сплаве CuPd и от 0.63 до 1.00 states/eV·f.u. в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$. Из рис. 3 видно, что E_F в исследованных сплавах лежит на правом склоне кривой ПЭС $n(E)$, что согласуется с выводом, который следует из результатов измерений термоэдс. Однако характер изменения ПЭС $n(E_F)$ при структурном превращении $B2 \rightarrow A1$, получаемый из зонных расчетов, не подтверждается экспериментальными данными по поведению термоэдс и составляющей χ_0 в магнитной восприимчивости для случая разупорядочения сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ методом ИПДК. В то же время тенденция изменения $n(E_F)$ при структурном превращении $B2 \rightarrow A1$, которая следует из зонных расчетов, согласуется с экспериментальными данными по низкотемпературной теплоемкости для рассматриваемого сплава, разупорядоченного путем закалки в воде [7].

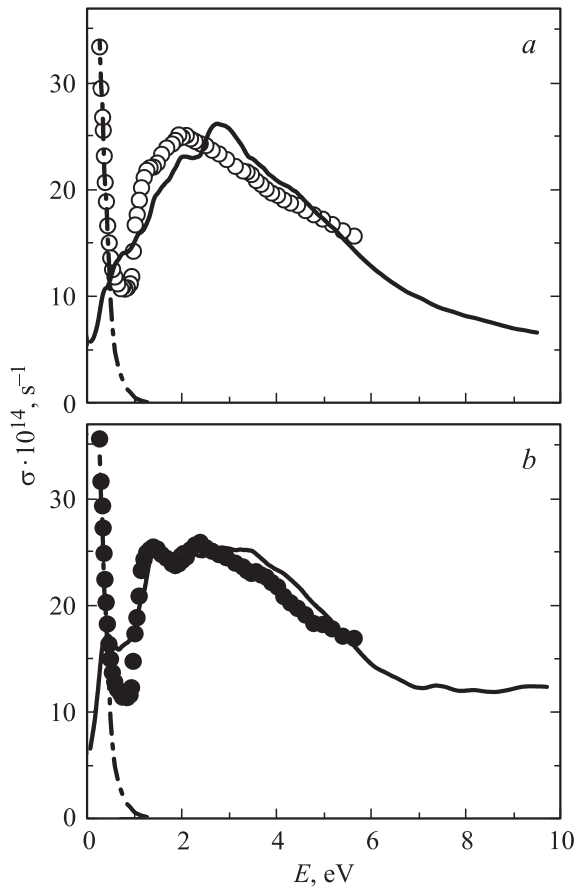


Рис. 4. Оптическая проводимость при комнатной температуре для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ в разупорядоченном методом ИПДК A1- (светлые символы) и упорядоченном B2- (темные символы) состояниях. Штрихпунктирная кривая показывает соответствующие друдевские вклады. Межзонные проводимости для A1- (a) и B2- (b) фаз, полученные из соответствующих расчетных ПЭС и соотнесенные с экспериментальными данными в максимуме $\sigma(E)$, показаны сплошными линиями.

Исследование спектров оптического поглощения дает дополнительную информацию об особенностях трансформации электронной структуры сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ при структурном превращении A1 \rightarrow B2. На рис. 4 представлены энергетические зависимости оптической проводимости $\sigma(E)$ для обеих фаз, рассчитанные из измеренных поляриметрическим методом значений оптических постоянных (показателей преломления и поглощения) в спектральном интервале $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ ($0.082\text{--}5.64\ \text{eV}$). В низкоэнергетической области при $E < 0.9\ \text{eV}$ поведение $\sigma(E)$ определяется резким друдевским подъемом, пропорциональным ω^{-2} (ω — частота световой волны) и характерным для внутризонного механизма возбуждения носителей тока электромагнитным полем световой волны. С ростом частоты при $E > 0.9\ \text{eV}$ в обоих состояниях сплава вид частотной дисперсии оптической проводимости свидетельствует о доминирующей роли межзонного поглощения света. Область квантового поглощения характеризуется спектральными особенно-

стями, интенсивность и локализация которых зависят от структурного состояния сплава. Так, спектре $\sigma(E)$, полученном для упорядоченной B2-фазы, наблюдаются два максимума при энергиях фотонов 1.4 и 2.4 eV соответственно. При переходе в разупорядоченную A1-фазу спектральный профиль оптической проводимости существенно изменяется. В данном случае он характеризуется одним широким пиком при 1.9 eV и „плечом“ при 1.2–1.4 eV.

Наблюдаемая трансформация экспериментальной частотной зависимости межзонного поглощения указывает на существенное изменение структуры энергетических зон вблизи E_F при B2 \rightarrow A1-фазовом превращении. Взаимосвязь между теоретически вычисленной зависимостью $n(E)$ и межзонной оптической проводимостью $\sigma(E)$ выражается интегральной функцией на основе свертки ПЭС выше и ниже E_F . Такие расчеты σ для двух структурных фаз, проведенные нами в первом приближении при условии равной вероятности всех прямых и не прямых (с участием фононов) межзонных переходов, приведены на рис. 4 сплошными линиями. Результаты расчетов показывают, что при разупорядочении сплава происходят значительные изменения в частотной дисперсии межзонной оптической проводимости, причем наиболее существенно — в энергетическом интервале до 2.5 eV. В целом характер перестройки теоретических зависимостей $\sigma(E)$ в диапазоне выше 1 eV при переходе из A1- в B2-состояние качественно соответствует наблюдаемому в эксперименте. Наиболее удовлетворительное согласие расчетной и экспериментально полученной энергетических зависимостей оптических проводимостей наблюдается для упорядоченного сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$. По-видимому, модель расчета электронного спектра, используемая для сплава, находящегося в упорядоченной B2-фазе, более соответствует истинной, чем в случае разупорядоченной A1-фазы. Поскольку экспериментальная кривая $\sigma(E)$ является суперпозицией межзонного и внутризонного (показан штрихпунктиром на рис. 4) вкладов, изменения в $\sigma(E)$ при $E < 1\ \text{eV}$, происходящие в процессе структурного превращения A1 \rightarrow B2, могут сглаживаться на фоне низкоэнергетического подъема в инфракрасном диапазоне спектра.

По значениям оптических постоянных в низкоэнергетической области спектра, в которой влияние квантового поглощения на диэлектрические функции незначительно, получены величины релаксационной γ и плазменной Ω частот электронов проводимости. Известно [13], что параметр γ аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитным полем и в пределе ($\omega \rightarrow 0$) пропорционален статическому сопротивлению $\gamma = Ne^2/m\sigma(0)$ (e, m, N — заряд, масса и концентрация электронов соответственно, $\sigma(0)$ — статическая проводимость). В свою очередь величина $\Omega^2 = 4\pi\sigma(\omega^2 + \gamma^2)/\gamma$ для произвольного закона дисперсии энергетических зон пропорциональна ПЭС $n(E_F)$ [13]. В упорядоченном B2-состоянии сплава эти параметры равны $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$ и $\omega^2 = 36 \cdot 10^{30}\ \text{s}^{-2}$.

В результате разупорядочения ($A1$ -состояние) они приобретают значения $\gamma = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ и $\omega^2 = 31 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$. Тенденция изменения γ коррелирует с резким ростом сопротивления при $B2 \rightarrow A1$ превращении (рис. 1). При этом соответствующее изменение Ω^2 примерно на 20% свидетельствует о понижении $n(E_F)$, что качественно согласуется с экспериментальными данными термоэдс и магнитной восприимчивости для сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$, исходно деформированного методом ИПДК.

6. Заключение

Таким образом, проведенные исследования сплава $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ показывают, что формирование $B2$ -фазы для образцов, в которых $A1$ -фаза получена методом ИПДК, наблюдается при температуре практически на 160 К ниже, чем в случае образцов, разупорядоченных путем закалки в воде [2]. Фазовое превращение порядок—беспорядок в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ сопровождается существенным изменением электронных свойств. Остаточные сопротивления в упорядоченном и разупорядоченном состояниях отличаются более чем в 4 раза. Поведение термоэдс свидетельствует, что в обеих фазах основными носителями тока являются электроны. Наличие большой величины диамагнитной (ландауовской) составляющей восприимчивости указывает на определяющую роль носителей тока с малыми эффективными массами. В свою очередь значительное изменение величин термоэдс и независимой от температуры составляющей магнитной восприимчивости при структурном превращении $A1 \rightarrow B2$ свидетельствует о существенной перестройке поверхности Ферми и электронного спектра сплава. Однако направление изменения ПЭС $n(E_F)$ при структурном превращении, которое следует из экспериментальных данных термоэдс, магнитной восприимчивости и оптической проводимости в случае разупорядочения сплава методом ИПДК, противоположно тому, которое получается из электронных зонных расчетов и результатом измерений низкотемпературной теплоемкости для сплава, разупорядоченного закалкой в воде [7]. Это противоречие может быть следствием того, что структура сплава, разупорядоченного методом ИПДК, отличается от модельного вида, который использовался при зонных расчетах и имеет место в случае разупорядочения образца закалкой в воде. Действительно, структурные исследования [3] указывают на присутствие в сплаве $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ после его деформации на высокие степени искаженной ГЦК-фазы либо кубооктаэдрической структуры. Отметим, что подобные особенности структурного состояния не наблюдаются для сплава, закаленного в воде.

Список литературы

- [1] Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. Сплавы палладия. Наука, М. (1967). 215 с.
- [2] T. Shiraishi. J. Jpn. Inst. Metals. **46**, 245 (1982).

- [3] О.В. Антонова, А.Ю. Волков, А.М. Пацелов. Физ. мезомех. **9**, 91 (2006).
- [4] А.Б. Телегин, Н.Н. Сюткин, О.Д. Шашков. ФММ **52**, 627 (1981).
- [5] А.А. Рудницкий. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. Изд-во АН СССР, М. (1956). 147 с.
- [6] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986).
- [7] Y. Sato, J.M. Sivertsen, L.E. Toth. Phys. Rev. B **1**, 1402 (1970).
- [8] M.J. Rice. Phys. Rev. Lett. **20**, 1439 (1968).
- [9] А.А. Клопов, А.С. Тайлашев, Э.В. Козлов. В сб.: Упорядочение атомов и свойства сплавов. Наук. думка, Киев (1979). С. 115.
- [10] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. Под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [11] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [12] I. Wilkinson, R.J. Hughes, Zs. Major, S.B. Dugbale, M.A. Alam, E. Bruno, V. Ginatempo, E.S. Giuliano. Phys. Rev. Lett. **87**, 216401 (2001).
- [13] К.П. Гуров. Основания кинетической теории. Наука, М. (1966). 351 с.