

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НЕВПОРЯДКОВАНИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ТЕОРІЇ РОЗСІЯННЯ

П. М. Якібчук, О. В. Волков, С. О. Вакарчук

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

*Кафедра фізики металів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 2 лютого 2005 р.; в остаточному вигляді — 6 червня 2005 р.)

У роботі реалізовано методику розрахунку густини станів невідпорядкованих перехідних металів, що базується на використанні методу  $T$ -матриць, який запропонував Ллойд у межах узагальненої теорії Займана, щодо опису транспортних властивостей та енергетичної структури невідпорядкованих металів. Такий підхід дає змогу уникнути тих труднощів, що з'являються при використанні перенормованої теорії збурень у подібних розрахунках. Отримані результати, а саме, наявність двогорбої резонансної зони в перехідних металах груп Fe та Co, добре узгоджуються з модельними уявленнями про енергетичну будову зони провідності, які використовують, пояснюючи магнетні та транспортні властивості перехідних металів.

**Ключові слова:** густина станів, фазові зсуви, модельний потенціал, псевдоцілина.

PACS number(s): 43.38.Kw

### I. ВСТУП

Відомо декілька підходів, які використовують, досліджуючи електронну структуру невідпорядкованих металів. Так, добре відомий метод, який запропонували Едвардс і Балентайн [1–3], що базується на використанні теорії збурень за електрон-йонним потенціалом. У випадку сильних електрон-йонних взаємодій для кількісної оцінки величини псевдоцілини в цьому методі необхідно врахувати вищі порядки теорії збурень [4]. Окрім того, густину електронних станів потрібно розраховувати з одноелектронної функції Гріна з урахуванням уявної частини масового оператора. Нехтування нею призводить до того, що густина станів у ділянці енергій, близьких до поверхні Фермі, має розриви другого роду. “Замивання” цих розривів відбувається завдяки врахуванню уявної частини масового оператора, тобто загасання енергетичного спектра електронів провідності внаслідок їх розсіювання на флюктуаціях структури.

Інший підхід до вивчення електронної структури невідпорядкованих металів пов'язаний із варіаційним принципом. Так, у [5] на основі запропонованої варіаційної хвильової функції електрона в металі отримано вирази для енергетичного спектра та густини станів невідпорядкованого металу. Інтегральне рівняння, що визначає енергетичний спектр, має загальніший вигляд, ніж традиційні вирази теорії збурень. Оскільки електрон-йонна взаємодія входить у теорію через електрон-йонний структурний фактор, це дає змогу застосувати теорію й тоді, коли модельний потенціал не є малою величиною й теорія збурень незастосовна. У граничних випадках при умові малости екранованого формфактора модельного потенціалу одержаний варіаційний вираз для енергетичного спектра переходить у відомі вирази теорії збурень Релея–Шредингера та Бріллоуна–Вігнера. Зазначимо, що при розрахунку електрон-йонного структурного фак-

тора [5] використовується та сама теорія збурень за потенціалом.

У працях [6] для розрахунку густини станів невідпорядкованих простих металів застосовано метод  $T$ -матриць у межах теорії Ллойда–Займана і при цьому отримано добре узгодження розрахованих та експериментальних величин. Оскільки цей метод дає змогу використовувати резонансні взаємодії, то природно було б застосувати його до опису електронної структури невідпорядкованих перехідних та рідкісноземельних металів. Реалізація цієї методики дала б змогу уникнути тих труднощів, які з'являються при використанні перенормованої теорії [7] збурень у розрахунку енергетичної структури металів з резонансними станами.

У нашій статті застосовано методику розрахунку густини станів невідпорядкованих перехідних металів, яка ґрунтується на методі  $T$ -матриці, який запропонував Ллойд у межах узагальненої теорії Займана.

### II. ГУСТИНА ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У МЕЖАХ ФОРМАЛІЗМУ $T$ -МАТРИЦЬ ЛЛОЙДА–ЗАЙМАНА

Відомо [6], що густину електронних станів у зоні провідності металу можна записати у вигляді

$$N(E) = N_{\text{id}}(E) - \frac{2}{\pi} \text{Sp} \frac{d}{dE} \text{Arg} \langle T(E) \rangle_{\text{conf}}, \quad (1)$$

де  $N_{\text{id}}(E)$  — вільноелектронне наближення густини станів;  $T(E)$  — узагальнена  $T$ -матриця системи.

Аналогічно до випадку простих металів аргумент  $T$ -матриці всієї системи запишемо так:

$$\text{Arg}\langle T(E) \rangle_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \text{Arg}[S_q(\mathbf{k} + \mathbf{q} | T_s(E) | \mathbf{k})^2], \quad (2) \quad T_s(E) = \frac{4\pi}{\Omega_0 \sqrt{2E}} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

де  $S_q$  — структурний фактор непорядкованого металу, а  $T_s(E)$  —  $T$ -матриця розсіяння окремого йона.

Для знаходження  $T$ -матриці окремого йона використаємо парціальний розклад

у якому  $\delta_l(E)$  — парціальні фазові зсуви, розраховані для окремого йона,  $P_l(\cos \theta)$  — поліном Лежандра [10].

Тоді

$$N(E) = \frac{\Omega_0 \sqrt{2E}}{\pi^2} - \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE} \arctg \left[ \frac{\{S_{q(\theta)} [\text{Re } T(E, \theta)^2 - \text{Im } T(E, \theta)^2]\}_\theta}{\{2S_\theta \text{Im } T(E, \theta) \text{Re } T(E, q)\}_\theta} \right], \quad (4)$$

де  $S_{q(\theta)}$  — структурний фактор йонної підсистеми металу, як функція кута розсіяння  $\theta$ . У випадку пружного розсіяння на ізоенергетичній поверхні  $q(\theta) = \sqrt{2E(1 - \cos \theta)}$ . Уявна та дійсна частини одноузлової  $T$ -матриці визначаються відповідно

$$\text{Im } T(E, \theta) = \sum_l (2l+1)(2l+1) \sin 2\delta_l(E) P_l(\cos \theta),$$

$$\text{Re } T(E, \theta) = \sum_l (2l+1)(1 - \cos 2\delta_l(E)) P_l(\cos \theta).$$

Відомо [8], що парціальні фазові зсуви можна встановити з умови:

$$\delta_l(k) = \arctg \left( \frac{j_l(kR_c) - R_l^{(+)}(k, r \rightarrow R_c)}{n_l(kR_c)} \right). \quad (5)$$

Тут  $R_c$  — радіус дії одноузлового потенціалу електрон-йонної взаємодії,  $R_l^{(+)}(k, r)$  — радіальні складові парціальної хвилі, що визначаються з рівняння Ліпмана-Швінгера [9]. У випадку розсіяння електрона провідності на окремому йоні металу це рівняння запишемо так:

$$|\varphi_k^\pm\rangle = |\phi_k\rangle + G_0 w(r) |\varphi_k^{(+)}\rangle, \quad (6)$$

де  $\varphi_k^\pm = \sum R_l^{(+)}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$  — хвильова функція розсіяного електрона, а  $\phi_k(\mathbf{r})$  — плоска хвиля.

Екранований потенціал електрон-йонної взаємодії в

перехідному металі  $w(r)$  можна записати як суму неекранованого модельного потенціалу (МП)  $w^{(0)}(r)$  та потенціалу екранування  $w^{\text{scr}}(r)$

$$w(r) = w^{(0)}(r) + w^{\text{scr}}(r). \quad (7)$$

Як було показано в [7], неекранований МП перехідного металу має таку структуру:

$$w^{(0)}(r) = w^{(0)}(r) + w_{\text{add}}(r) + w_{\text{hyb}}(r).$$

Тут  $w_{\text{add}}(r)$  — додаткова складова потенціалу;  $w_{\text{hyb}}(r)$  — гібридаційна складова;  $w^{(0)}(r)$  — нелокальна модельна складова [4,5]. Вони визначаються так:

$$w_{\text{add}}(r) = \Delta |d\rangle \langle d| + |d\rangle \langle d| \Delta,$$

$$w_{\text{hyb}}(r) = \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta}{E - E_d},$$

$$w^{(0)}(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_l e^{-\frac{r}{R_l}} \left( \frac{Z}{r} + A_l \right) P_l.$$

Тут  $|d\rangle$  — хвильова  $d$ -стану,  $E_d$  — середина резонансної зони,  $\Delta$  — оператор, що описує відхилення потенціалу електрон-йонної взаємодії в металі від потенціалу окремого йона.

Як показано в [6], потенціал екранування можна записати у вигляді

$$w^{\text{scr}}(r) = \frac{\Omega_0}{2\pi^2} \int_0^\infty \left[ \frac{4\pi Z(\epsilon^*(q) - 1)}{q^2 \Omega_0 \epsilon^*(q)} + g(q) \right] q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq, \quad (8)$$

де  $g(q)$  — складова формфактора перехідного металу, яка враховує екранування нелокальної частини МП  $w^{(0)}(r)$ ;  $\epsilon^*(q)$  — діелектрична проникність перехідного металу. Процедура розрахунку цих величин наведено в [7].

Ураховуючи структуру електрон-йонного МП перехідного металу, рівняння Ліпмана–Швінгера (6) можна переписати у формі

$$|\varphi_k^\pm\rangle = |\phi_k\rangle + G_0 w^0(r) |\varphi_k^{(+)}\rangle + G_0 w^{\text{scr}}(r) |\varphi_k^{(+)}\rangle + G_0 \Delta |d\rangle \langle d | \varphi_k^{(+)}\rangle + G_0 |d\rangle \langle d | \Delta | \varphi_k^{(+)}\rangle + G_0 \frac{\Delta |d\rangle \langle d | \Delta | \varphi_k^{(+)}\rangle}{E - E_d}. \quad (9)$$

Зауважимо, що додаткова та гібридизаційна складові МП перехідного металу містять множник типу  $|d\rangle \langle d|$ , який виникає внаслідок того, що  $d$ -стани не є власними станами рівняння Шредингера для перехідного металу. Враховуючи це, розкладемо (9) за парціальними хвилями

$$R_l^{(+)}(k, r) = j_l(kr) + 2k \int_0^\infty j_l(kr_<) n_l(kr_>) v_l(r') R_l^{(+)}(k, r') r'^2 dr' + \delta_{l,2} F_d(r, k), \quad (10)$$

де

$$v_l(r) = -\frac{Z}{r} + e^{-\frac{r}{R_l}} \left( \frac{Z}{r} + A_l \right) + w^{\text{scr}}(r).$$

Узявши до уваги, що  $|d\rangle = \phi_d(r') Y_2^m(\theta, \phi)$ , отримаємо:

$$\begin{aligned} F_d(k, r) &= 2k \int_0^\infty j_2(kr_<) n_2(kr_>) \phi_d(r') r'^2 dr' \int_0^\infty \phi_d(r') \Delta(r') R_2^{(+)}(k, r') r'^2 dr' \\ &+ 2k \int_0^\infty j_2(kr_<) n_2(kr_>) \Delta(r') \phi_d(r') r'^2 dr' \int_0^\infty \phi_d(r') R_2^{(+)}(k, r') r'^2 dr' \\ &+ \frac{2k}{k^2/2 - E_d} \int_0^\infty j_2(kr_<) n_2(kr_>) \Delta(r') \phi_d(r') r'^2 dr' \times \int_0^\infty \phi_d(r') \Delta(r') R_2^{(+)}(k, r') r'^2 dr'. \end{aligned} \quad (11)$$

Тут  $r_< = \min(r, r')$ , а  $r_> = \max(r, r')$ . Очевидно, що вираз (11) враховує ефекти, пов'язані з наявністю незаповнених  $d$ -оболонки у перехідних металах. Для спрощення розрахунків введемо позначення:

$$F_1(k, r) = 2k \int_0^\infty j_2(kr_<) n_2(kr_>) \Delta(r') \phi_d(r') r'^2 dr', \quad (12)$$

$$F_2(k, r) = 2k \int_0^\infty j_2(kr_<) n_2(kr_>) \phi_d(r') r'^2 dr' + \frac{2F_1(k, r)}{k^2 - 2E_d}, \quad (13)$$

Тоді (11) набирає такого вигляду:

$$\begin{aligned} R_l^{(+)}(k, r) &= j_l(kr) + 2k \int_0^\infty j_l(kr_<) n_l(kr_>) v_l(r') R_l^{(+)}(k, r') r'^2 dr' \\ &+ \delta_{l,2} F_1(k, r) \int_0^\infty \phi_d(r') R_2^{(+)}(k, r') r'^2 dr' + \delta_{l,2} F_2(k, r) \int_0^\infty \phi_d(r') \Delta(r') R_2^{(+)}(k, r') r'^2 dr'. \end{aligned} \quad (14)$$

Зазначимо, що інтегральне рівняння (14) можна розв'язати чисельно та використати одержані результати для знаходження парціальних фазових зсувів згідно з (6). З (13) випливає, що при  $l = 2$  ( $d$ -складова парціальної хвилі)  $F_2(r)$  матиме резонанс в околі значень енергії  $E \simeq E_d$ . Це і є причиною того, що фазовий зсув для  $l = 2$  перетинатиме значення  $\pi/2$  поблизу енергії резонансу і має майже вертикальну асимптоту.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ми знайшли чисельні розв'язки інтегрального рівняння (14) для низки перехідних металів. Отримані функції  $R_l^{(+)}(k, r)$  використано для знаходження парціальних фазових зсувів згідно зі співвідношенням (5). Викорис-

тавши співвідношення (3–4), ми одержали функції розподілу густини станів електронів у зоні провідності неспорядкованих перехідних металів.

На рис. 1–3 наведено залежності густини станів електронів провідності  $N(E)$  від енергії  $E$  (а) та густини заповнених станів (б), що визначається так:

$$N_T(E) = \frac{N(E)}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}, \quad (15)$$

де  $E_F$  — енергія Фермі;  $T$  — абсолютна температура. Необхідне значення енергії Фермі визначено з умови:

$$Z = \int_0^{E_F} N(E) dE, \quad (16)$$

де  $Z$  — валентність йона.

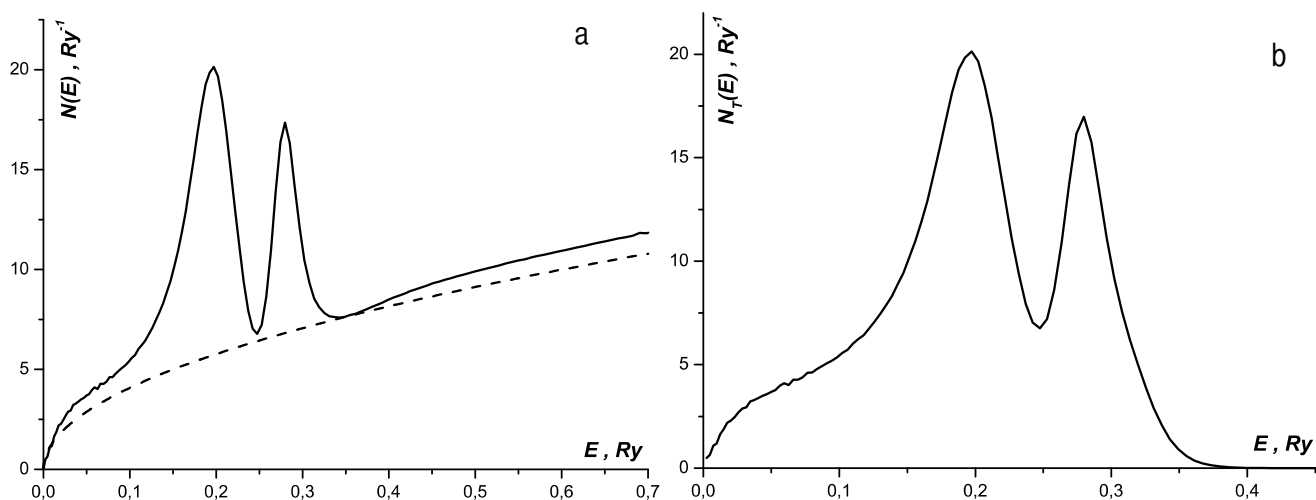


Рис. 1. а — густина станів  $N(E)$  (суцільна лінія) та її вільноелектронне наближення —  $N_{id}(E)$  (штрихова лінія); б — густина станів  $N_T(E)$ , заповнена електронами провідності.

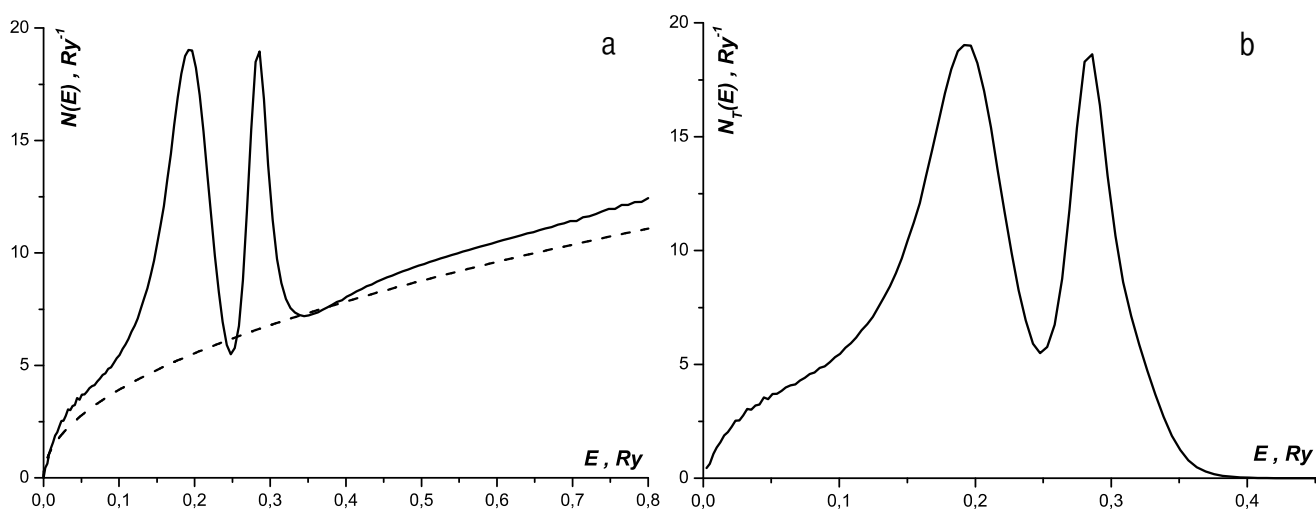


Рис. 2. а — густина станів  $N(E)$  (суцільна лінія) та її вільноелектронне наближення —  $N_{id}(E)$  (штрихова лінія); б — густина станів  $N_T(E)$ , заповнена електронами провідності.

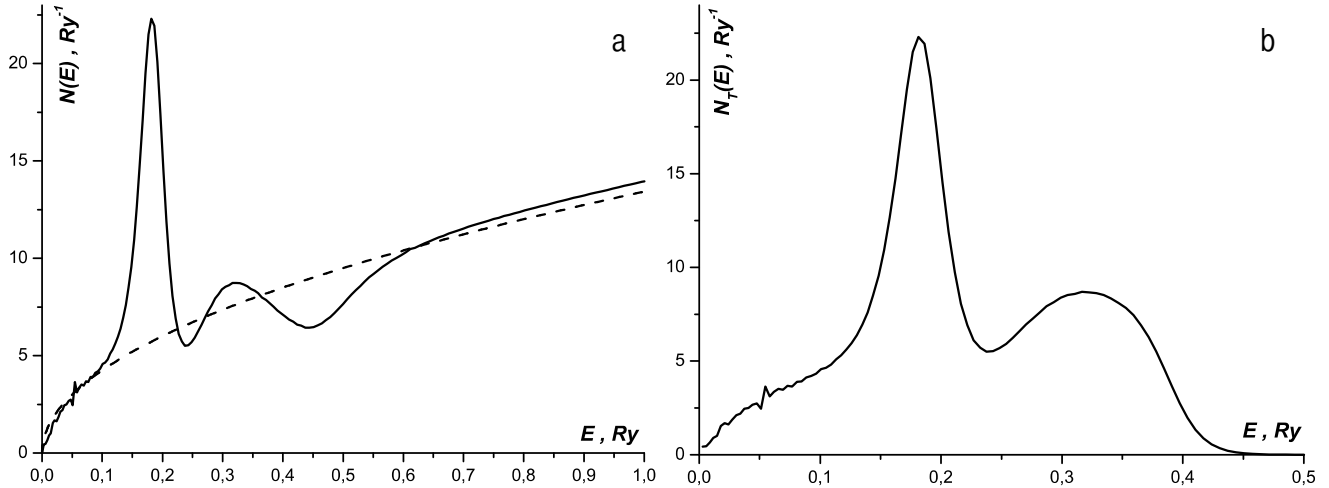


Рис. 3. а — густина станів  $N(E)$  (суцільна лінія) та її вільноелектронне наближення —  $N_{id}(E)$  (штрихова лінія); б — густина станів  $N_T(E)$ , заповнена електронами провідності.

Для опису структури неупорядкованого металу використано теоретичні структурні фактори моделі твердих сфер Ашкрофта–Лекнера [11] з параметром упакування  $\eta = 0.47$ . Значення густини рідких металів ( $\text{г/см}^3$ ), параметри МП та середина  $d$ -зони (а.о.) наведено в таблиці 1. Обмінно-кореляційні ефекти враховано за допомогою поправки на локальне поле, взятої в наближенні Гелдарта–Воско. Для опису хвильових функцій  $d$ -станів використано дані таблиць Клементі–Роетті [12].

Як бачимо з малюнків, густина станів перехідних металів має резонансний характер поблизу значень енергії  $d$ -стану. Така поведінка узгоджується з моделями, на основі яких пояснюється феромагнетні властивості металів. Саме вузька, висока й чітко визначена двогорба резонансна зона на густині станів Fe та Co узгоджується з сильним феромагнетизмом цих металів. У Cr спостерігаємо менш виражений двогорбий максимум і ще менший в Ti, що узгоджується з магнетною поведінкою цих металів.

Метал	$\rho$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$R_0$	$R_1$	$R_2$	$E_d$
Fe	7.01	4.473	6.454	2.426	0.547	0.387	0.957	0.281
Co	7.70	6.970	8.72389	5.749	0.527	0.427	0.628	0.270
Cr	6.27	2.443	2.810	1.865	0.500	0.504	0.876	0.295

Таблиця 1. Параметри МП та густина рідких металів при температурі плавлення.

#### IV. ВИСНОВКИ

Застосована вище методика розрахунку густини станів  $3d$ -перехідних металів дала нам змогу отримати результати, які добре узгоджуються з енергетичною структурою та низкою електронних властивостей цих металів.

Зауважимо, що цей метод можна легко пошири-

ти на  $4d$ -перехідні та  $4f$ -рідкісноземельні метали. Також у межах цього методу можна одержати результати, які б враховували електрон-фононну взаємодію. Для цього треба використати динамічний структурний фактор та  $T$ -матрицю, визначену поза ізоенергетичною поверхнею, тобто врахувати нееластичність процесів розсіяння. Це буде предметом розгляду наступних робіт.

[1] Дж. Займан, *Моделі беспорядка* (Мир, Москва, 1982).  
 [2] L. E. Ballentine, *Can. J. Phys.*-4 **11**, 2533 (1966).  
 [3] T. Chan, L. E. Ballentine, *Phys. Chem. Liquid.* **2**, 165 (1971).

[4] С. А. Вакарчук, П. Н. Якибчук, В. В. Фурман, *Физ. многочастичных систем*, **15**, 27 (1989).  
 [5] С. А. Вакарчук, П. Н. Якибчук, *Укр. физ. журн.* **29**, 1272 (1984).

- [6] П. М. Якібчук, О. В. Волков, С. О. Вакарчук, Журн. фіз. досл. **9**, 38 (2005).  
 [7] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Киев, 1991).  
 [8] С. Сунакава, *Квантовая теория рассеяния* (Мир, Москва, 1979).  
 [9] К. М. Goldberg, J. T. Watson, *Collision theory* (John Willey and Sons Inc, New York, 1963).  
 [10] Л. И. Ястребов, А. А. Кацнельсон, *Основы одноэлектронной теории твёрдого тела* (Наука, Москва, 1984).  
 [11] N. W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev. Lett. **145**, 83 (1965).  
 [12] E. Clementi, C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables N.Y. **14**, 177 (1974).

**ELECTRONIC STRUCTURE OF DISORDERED TRANSITION METALS WITHIN SCATTERING THEORY**

P. M. Yakibchuk, O. V. Volkov, S. O. Vakarchuk  
*Ivan Franko National University of Lviv*  
*Department for Physics of Metals, 8 Kyryla i Methodia St., Lviv, 79005, Ukraine*  
*E-mail: wwwolch@icqmail.com*

Here we present a new approach to the calculation of density of states of disordered transition metals based on the *T*-matrix framework presented by Lloyd within generalized Ziman's theory of transport properties and energy structure of disordered metals. This approach makes it possible to avoid such difficulties of familiar calculations as renormalized perturbation theory. We have achieved double hill energy resonance for transition metals at Fe and Co groups caused by hybridization potential. So the results are in good correlation with model presentation of energy structure of these metals conduction band for explaining magnetic and transport properties