

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВОВ ПЛУТОНИЯ С АМЕРИЦИЕМ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ю. Ю. Циовкин<sup>a\*</sup>, А. А. Повзнер<sup>a</sup>, Л. Ю. Циовкина<sup>a</sup>, В. В. Дремов<sup>b</sup>,  
Л. Р. Кабирова<sup>a</sup>, А. А. Дьяченко<sup>a</sup>, В. Б. Быструшкин<sup>a</sup>,  
М. В. Рябухина<sup>a</sup>, А. В. Лукоянов<sup>c</sup>, А. О. Шориков<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> ФГУП РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е. И. Забабахина  
620002, Снежинск, Челябинская обл., Россия

<sup>c</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620019, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 13 апреля 2010 г.

Температурная и концентрационная зависимости удельного электросопротивления сплавов америция с плутонием анализируются в рамках многополосной модели проводимости для бинарных разупорядоченных сплавов типа замещения. Для случая высоких температур ( $T > \Theta_D$ ,  $\Theta_D$  — температура Дебая) получена система самосогласованных уравнений приближения когерентного потенциала для случая рассеяния электронов проводимости на примесях и фононах без ограничений на величину интенсивности взаимодействия. С использованием полученных определений оператора сдвига и уширения одноэлектронного уровня качественно и количественно показано, что характер температурной зависимости удельного электросопротивления сплавов определяется балансом между когерентными и некогерентными вкладами в электрон-фононное рассеяние, а интерференционный механизм рассеяния электронов проводимости может являться основной причиной отрицательного температурного коэффициента электросопротивления, наблюдаемого в некоторых сплавах с участием актинидов. Показано, что огромные значения наблюдаемого электросопротивления сплавов могут быть обусловлены межполосными переходами токоносителей и перенормировкой их эффективной массы за счет сильной гибридизации  $s$ - $d$ -полос. Результаты расчетов концентрационной и температурной зависимостей удельного электросопротивления сплавов плутония и америция, выполненных в рамках полученной модели проводимости, сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокорезистивные металлические системы на основе трансурановых металлов и физическая природа аномалии температурных и концентрационных зависимостей удельного электросопротивления  $\rho$  актинидов и сплавов с их участием, и в особенности  $\delta$ -Pu, с хорошо воспроизводимым отрицательным температурным коэффициентом сопротивле-

ния (ТКС), на протяжении многих лет являются предметом интенсивных исследований и обсуждений [1–3]. В последние годы обнаружена сверхпроводимость америция при различных давлениях с  $T_c \leq 2$  К [4] и некоторых соединений плутония [5]. В области высоких температур и давлений в некоторых сплавах плутония с америцием наблюдается аномально сильная зависимость знака ТКС от давления [6] на фоне значений удельного электросопротивления 250–350 мкОм·см [6, 7] в нормальных условиях при сохранении металлического типа зависи-

\*E-mail: y.tsiovkin@mail.ustu.ru

мости  $\rho(T)$ . Сопоставление значений сопротивления с данными для сплавов переходных  $3d-5d$ -металлов с характерными значениями 10–50 мкОм·см указывает на наличие в сплавах актинидов специфических особенностей в механизмах рассеяния электронов проводимости. Но являются ли эти механизмы рассеяния особыми, или причины высокорезистивного состояния скрыты в особенностях основного состояния трансурановых металлов? Ответ на эти вопросы носит фундаментальный характер, и поэтому последовательному изучению резистивных свойств актинидов, причин тех или иных аномалий уделяется столь большое внимание.

С одной стороны, физической причиной высокорезистивного состояния сплавов на основе актинидов может быть наложение двух и более механизмов сильного взаимодействия электронов с рассеивателями, что влечет проявление ряда аномальных зависимостей в кинетических и электронных свойствах металлических систем. С другой стороны, высокорезистивное состояние может быть связано с кондо-подобным резонансным характером рассеяния в узкозонных системах. Наличие узкой незаполненной  $5f$ -зоны и некоторые характерные признаки позволяют отнести актиниды к группе тяжелофермионных систем [8]. Но исследования резистивных и магнитных свойств актинидов, выполненные в последние годы, не выявили явных признаков их резонансной природы. Попытка объяснения зависимости  $\rho(T)$  для сплавов америция и плутония, основанная на предположении, что основным механизмом, формирующим сопротивление, являются долгоживущие на отдельном узле флуктуации валентности ( $f^6-f^7$ ), предпринята недавно в рамках подхода *ab initio* [9]. При этом неясно, какая часть этого взаимодействия пространственно-периодична и не участвует в рассеивании, а какая часть, напротив, является рассеивающей и каким образом из пространственно-периодичного по смыслу решения выделить пространственно-неоднородную его часть. Кроме того, непонятны ни физические причины отождествления среднего времени жизни флуктуаций и транспортного времени, ни кинетика самого рассеяния.

Для описания наблюдаемого аномального поведения электросопротивления в  $\delta$ -Pu ранее безуспешно использовались классическая модель Кондо [10, 11] и модель рассеяния на динамических флуктуациях спиновой плотности [12]. При высоких температурах последняя предсказывает отрицательный ТКС  $\rho(T)/\rho_{sat} \sim aT^{-1}$ , где  $\rho_{sat}$  — сопротивление насыщения, и наблюдаемую квадратичную зависимость  $\rho(T)$  в области низких температур. Но вели-

чина параметра Стонера, приводящая к отрицательному ТКС и использовавшаяся в этих расчетах, в пять раз завышена [3], а ожидаемые особенности парамагнитной восприимчивости не обнаружены экспериментально [11]. Более того, выделение «магнитного» вклада в электросопротивление  $\delta$ -Pu вычитанием значений удельного сопротивления немагнитного Th, использованное в этих работах, крайне неоднозначно и сомнительно [13]. Не выявлено также подавления «магнитного» вклада в сопротивление  $\delta$ -Pu внешним магнитным полем [14], что свидетельствует не в пользу магнитной и резонансной природы рассеяния. Поэтому проблемы, связанные с природой высокорезистивного состояния этих металлов, остаются фактически открытыми, и нельзя исключать, что ответы на поставленные вопросы могут быть получены в рамках традиционных подходов.

В последние годы в рамках двухполосной модели проводимости с учетом интерференционных механизмов рассеяния удалось получить непротиворечивое объяснение аномальной зависимости  $\rho(T)$  для  $\delta$ -Pu в области как низких, так и высоких температур [15, 16]. Эти расчеты основаны на результатах обобщения двухполосной модели проводимости Мотта [17] на случай произвольной интенсивности рассеяния электронов проводимости. Но такой подход может рассматриваться лишь в качестве начального шага при описании зависимости  $\rho(T)$  концентрированных сплавов с участием актинидов, что обусловлено необходимостью последовательного учета многополосной структуры плотности электронных состояний на уровне Ферми в актинидах и их сплавах.

Современный уровень расчетов *ab initio* основного состояния актинидов позволяет не только воспроизвести особенности поведения электронов  $5f$ -оболочки металлов, но и качественно правильно описать переход от квазиметаллического типа поведения зонных электронов в Th, U и Np к локализованному в случае Am, Cm и Bk. Достигнут существенный прогресс в понимании особенностей основного состояния в Pu и Am, дано объяснение немагнитного состояния этих металлов [8, 18–21]. Достаточно надежное воспроизведение основных экспериментальных результатов (энергия основного состояния, объем, плотность электронных состояний и т. д.), получаемых в различных расчетных схемах и подходах *ab initio* для актинидов, позволяет в модельных расчетах резистивных свойств актинидов учитывать основные особенности компонентов сплавов через их плотность состояний.

В отличие от обычных переходных металлов, плотность электронных состояний которых на уровне Ферми в основном определяется величиной плотности состояний  $d$ -электронов, для актинидов характерны сопоставимые по величине вклады в полную плотность электронных состояний как от  $d$ -, так и от  $f$ -электронов. Вследствие этого вероятности переходов рассеянных электронов проводимости в частично заполненные  $d$ - и  $f$ -полосы фактически равны друг другу, и обе эти полосы становятся эффективными ловушками.

Прямые переходы рассеянных электронов дают аддитивные вклады в сопротивление, и для анализа электросопротивления можно было бы воспользоваться простыми правилами сложения вероятностей. Но наличие двух ловушек для электронов проводимости значительно усложняет картину. Равновероятными, наравне с прямыми  $s$ - $d$ - и  $s$ - $f$ -переходами токоносителей становятся прямые  $d$ - $f$ - и обратные  $f$ - $d$ -переходы электронов, не участвующих непосредственно в переносе заряда, но модифицирующих структуры принимающих полос и тем самым оказывающих самое существенное влияние на резистивные свойства актинидов и их сплавов. Поэтому очевидна необходимость обобщения модели проводимости Мотта на случай многополосных переходов для произвольной величины интенсивности рассеяния электронов проводимости с учетом изменения плотности электронных состояний в зависимости от концентрации и с ростом температуры.

Решение поставленной задачи возможно в рамках приближения когерентного потенциала (ПКП) для многополосной модели проводимости. Такой подход, во-первых, позволяет отказаться от использования упрощающих предположений теории возмущений. Во-вторых, в ПКП-расчетах возможно учесть индивидуальные особенности компонентов сплавов через введение в расчет плотности электронных состояний компонентов, полученной методом *ab initio*, а также перенормировку плотности состояний сплавов, возникающую как за счет изменения концентрации компонентов, так и в результате рассеяния [22, 23]. Как будет показано ниже, именно многополосный характер проводимости и сложные взаимозависимости плотности электронных состояний  $s$ -,  $d$ - и  $f$ -полос приводят к существенным отклонениям сопротивления сплавов актинидов от предсказываемого классическими правилами, к неаддитивности вкладов в удельное электросопротивление от  $s$ - $d$ - и  $s$ - $f$ -переходов и неаддитивности вкладов от различных механизмов рассеяния, а в некоторых случаях, к нулевому и отрицательному ТКС.

## 2. МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЯ МНОГОПОЛОСНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ КОГЕРЕНТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Рассмотрим систему  $s(p)$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов, совершающих внутри- и межполосные переходы (без переворота спина) в результате их рассеяния на хаотически распределенных по узлам кристаллической решетки электрических полях ионов сплава, совершающих тепловые колебания относительно положения равновесия. Гамильтониан  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  такой системы для двойного непрерывного твердого металлического раствора, может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \sum_l E_l c_l^\dagger c_l + \frac{1}{N} \sum_{n,l,l'} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_n] \times \left( \nu(n) \mu_{ll'} + \sum_\alpha a_\alpha(n) \hat{\eta}_{ll'}^\alpha(n) \right) c_l^\dagger c_{l'}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое — оператор кинетической энергии электрона с квантовым числом  $l = \{\mathbf{k}, j\}$ , включающим волновой вектор  $\mathbf{k}$  и индекс полосы  $j$  ( $j = s(p), d, f$ );  $c_l^\dagger$  и  $c_l$  — операторы рождения и уничтожения электрона. Оператор взаимодействия — сумма рассеивающих частей потенциальной энергии электронов в поле покоящихся ионов и ионов, совершающих тепловые колебания. Множитель  $a_\alpha(n) = 1$ , если узел с номером  $n$  занят атомом сорта  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ) и  $a_\alpha(n) = 0$  в другом случае. Множитель  $\nu(n) = a_A(n)c_B - a_B(n)c_A$  хаотически распределяет ионы компонент сплава по узлам кристаллической решетки. Величины  $\mu_{ll'} = V_{ll'}^A - V_{ll'}^B$  ( $V_{ll'}^\alpha$  — средний потенциал металла сорта  $\alpha$ ) и  $\hat{\eta}_{ll'}^\alpha$  соответственно характеризуют интенсивности электрон-примесного и электрон-фононного рассеяния, причем

$$\hat{\eta}_{ll'}^\alpha(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} [\gamma_{qll'}^\alpha(n) b_{\mathbf{q}} + \gamma_{qll'}^{*\alpha}(n) b_{\mathbf{q}}^\dagger], \quad (2)$$

где  $b^\dagger$  и  $b$  — операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором  $\mathbf{q}$ ,

$$\gamma_{qll'}^\alpha(n) = -i \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\alpha S_\alpha}} \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}}}{\sqrt{q}} \times \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \Lambda_{ll'}^\alpha, \quad (3)$$

$\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$  — вектор поляризации,  $M_\alpha$  и  $S_\alpha$  — масса иона и скорость звука в  $\alpha$ -компоненте сплава,

$$\Lambda_{ll'}^\alpha = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3 R \exp(-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}) \times u_l^*(R) V^\alpha(R) u_{l'}(R) \quad (4)$$

— константа Блоха,  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки,  $u_{ll'}$  — функции Блоха. Отметим, что оператор взаимодействия  $\hat{H}$  в (1) строго недиагонален в представлении  $\hat{H}_0$ , т. е. совпадает с рассеивающей частью гамильтониана.

Процессы рассеяния электронов на фононах в сплаве происходят как с сохранением, так и без сохранения квазиимпульса. Первым из них соответствует когерентное рассеяние с интенсивностью

$$Q_{1ql'v}(n) = -i \sum_{\alpha} c_{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar q}{2M_{\alpha} S_{\alpha}}} \times \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \Lambda_{ll'} \delta(\mathbf{q} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')). \quad (5)$$

Некогерентное рассеяние электронов на фононах в сплаве обусловлено хаотическим распределением ионов компонентов сплавов по узлам кристаллической решетки. Его интенсивность равна

$$Q_{2ql'v}(n) = -i \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{e}_q}{\sqrt{q}} \nu(n) \Delta \Lambda_{ll'}, \quad (6)$$

где

$$\Delta \Lambda_{ll'} = \frac{\Lambda_{ll'}^A}{\sqrt{M_A S_A}} - \frac{\Lambda_{ll'}^B}{\sqrt{M_B S_B}}. \quad (7)$$

Именно некогерентное рассеяние электронов в сплаве, как будет показано ниже, может оказывать самое существенное влияние на зависимость  $\rho(T)$  для сплавов и, в частности, приводит к нарушению классического правила Матгиссена и отрицательному ТКС.

Эффекты гибридизации приводят к значительным перенормировкам исходных плотностей состояний  $s(p)$ -,  $d$ - и  $f$ -полос проводимости. Однако эти поправки существенны лишь при определении основного состояния металлов [24] и не влияют на рассеивающие потенциалы. Так как в дальнейшем нами будут использоваться исходные плотности состояний, полученные с учетом эффектов гибридизации полос проводимости, будем считать эти поправки учтенными в  $\hat{H}_0$ , а для  $s(p)$ -,  $d$ - и  $f$ -подобных полос проводимости для удобства оставим их первоначальные названия. Кроме того, использование полученных методами *ab initio* плотностей состояний позволяет частично учесть в  $\hat{H}_0$  эффекты, обусловленные сильным межэлектронным отталкиванием в  $5f$ -металлах [25].

Систему самосогласованных уравнений многополосного ПКП для рассматриваемой задачи удобнее всего получить из квантовомеханического требования строгой диагональности оператора сдвига и уширения одноэлектронных уровней в представлении оператора  $\hat{H}_0$ . Определим строго диагональный в представлении  $\hat{H}_0$  оператор сдвига и уширения

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{N} \sum_{n,l,l'} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_n] \Delta_j \delta_{jj'} c_l^{\dagger} c_{l'}. \quad (8)$$

Введем полную резольвенту  $\hat{R} = (z - \hat{H})^{-1}$  оператора  $\hat{H}$ , где  $z$  — комплексная энергия, и выделим ее строго диагональную в представлении  $\hat{H}_0$  часть  $\hat{G} = (z - \hat{H}_0 - \hat{\Delta})^{-1}$ . Используя уравнение Дайсона и определение  $T$ -матрицы рассеяния,  $\hat{T} = \hat{G}^{-1}(\hat{R} - \hat{G})\hat{G}^{-1}$ , в результате ряда преобразований, исключив, следуя [26], компенсирующиеся блоки для оператора сдвига, получаем

$$\hat{\Delta} = \left[ \hat{V} \hat{G} \hat{V} + \hat{V} \hat{G} \hat{V} \hat{G} \hat{V} + \dots \right]_D = \frac{\hat{V} \hat{G} \hat{V}}{1 - \hat{G} \hat{V}}. \quad (9)$$

Индекс « $D$ » означает, что в сумме  $[\dots]_D$  удерживаются только неприводимые, строго диагональные в представлении  $\hat{H}_0$  слагаемые, не содержащие компенсирующиеся блоки. Уравнения для когерентных потенциалов получаются из (9) усреднением по конфигурации и фононам:

$$\langle\langle \hat{\Delta} \rangle\rangle = \left\langle \left\langle \frac{\hat{V} \hat{G} \hat{V}}{1 - \hat{G} \hat{V}} \right\rangle_{ph} \right\rangle_{conf}. \quad (10)$$

В одноэлектронном и одноузельном приближении суммирование ряда (9) может быть выполнено точно, если дополнительно предположить слабую зависимость матричных элементов от волновых векторов и заменить операторы по фононным переменным «флуктуирующей по Гауссу» переменной  $\eta$  [27]. Суммирование удобно провести в матричной форме, определив диагональные по индексу полосы матрицы  $F$  и  $\Delta$  соответственно для функции Грина

$$F_j = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (z - E_{\mathbf{k},j} - \Delta_j)^{-1}$$

и для операторов сдвига  $\Delta_j$ , а также матрицу взаимодействия  $|V|$  размерностью  $3 \times 3$  [22, 23]. В результате непосредственного суммирования ряда (9) в указанных приближениях может быть получена система трех уравнений для самосогласованного определения когерентных потенциалов  $s$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов. Получающаяся при этом система уравнений оказывается весьма громоздкой и сложной для анализа. Значительное упрощение достигается при использовании предположения  $|V_{jj'} F_s| \ll 1$  и  $|V_{jj'} F_s| \ll 1$ , вытекающего из того факта, что плотности состояний  $d$ - и  $f$ -электронов значительно больше, чем плотность состояний  $s(p)$ -электронов. В этом случае полная система уравнений упрощается. После усреднения по температуре и конфигурации получаем

$$\Delta_s = \sum_{j \neq j'} c_A \int_{-\infty}^{\infty} d\eta P_A(\eta) \frac{U_{A,j}^2(\eta) F_j [1 - U_{A,j'}(\eta) F_{j'}] + U_{A,sd}(\eta) U_{A,sf}(\eta) U_{A,df}(\eta) F_j F_{j'}}{[1 - U_{A,j'}(\eta) F_d][1 - U_{A,f}(\eta) F_f] - U_{A,df}^2(\eta) F_d F_f} +$$

$$+ c_B \int_{-\infty}^{\infty} d\eta P_B(\eta) \frac{U_{B,j}^2(\eta) F_j [1 - U_{B,j'}(\eta) F_{j'}] + U_{B,sd}(\eta) U_{B,sf}(\eta) U_{B,df}(\eta) F_j F_{j'}}{[1 - U_{B,j'}(\eta) F_d][1 - U_{B,f}(\eta) F_f] - U_{B,df}^2(\eta) F_d F_f}, \quad (11)$$

$$\Delta_d = c_A \int_{-\infty}^{\infty} d\eta P_A(\eta) \frac{U_{A,d}^2(\eta) F_d [1 - U_{A,f}(\eta) F_f] + U_{A,df}^2(\eta) F_f [1 + U_{A,d}(\eta) F_d]}{[1 - U_{A,j'}(\eta) F_d][1 - U_{A,f}(\eta) F_f] - U_{A,df}^2(\eta) F_d F_f} +$$

$$+ c_B \int_{-\infty}^{\infty} d\eta P_B(\eta) \frac{U_{B,d}^2(\eta) F_d [1 - U_{B,f}(\eta) F_f] + U_{B,df}^2(\eta) F_f [1 - U_{B,d}(\eta) F_d]}{[1 - U_{B,j'}(\eta) F_d][1 - U_{B,f}(\eta) F_f] - U_{B,df}^2(\eta) F_d F_f}. \quad (12)$$

При записи системы уравнений (11), (12) опущены повторяющиеся индексы ( $U_{jj} = U_j$ ) и использованы обозначения

$$U_{n \in A, jj'}(\eta) = c_B \mu_{jj'} + Z_{A, jj'} \eta, \quad (13)$$

$$U_{n \in B, jj'}(\eta) = c_A \mu_{jj'} + Z_{B, jj'} \eta.$$

Усреднение по фононным переменным, следуя [27], заменено интегрированием с функцией распределения Гаусса

$$P_\alpha(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\beta_\alpha}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{2\beta_\alpha}\right),$$

где

$$\beta_\alpha = \frac{6Z_{\alpha, jj'} T}{\Theta_\alpha}, \quad Z_{\alpha, jj'} = \sqrt{\frac{\hbar q}{2M_\alpha S_\alpha}} \Lambda_{jj'}^\alpha,$$

а  $\Theta_\alpha$  — температура Дебая  $\alpha$ -го компонента сплава. Уравнения для когерентного потенциала  $f$ -электронов получаются из (12) заменой индексов  $d \leftrightarrow f$ .

В отсутствие межполосных переходов,  $\mu_{jj'} = \Lambda_{jj'} = 0$ , система уравнений распадается на три независимых уравнения для определения когерентных потенциалов полос проводимости сплава:

$$\Delta_j = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \left\{ c_A P_A(\eta) \frac{U_{A,j}^2(\eta) F_j}{1 - U_{A,j}^2(\eta) F_j} + \right.$$

$$\left. + c_B P_B(\eta) \frac{U_{B,j}^2(\eta) F_j}{1 - U_{B,j}^2(\eta) F_j} \right\}, \quad (14)$$

совпадающих с полученными ранее для однополосной модели проводимости [16]. Принимая  $\Lambda_{jj} = 0$ , из последнего уравнения получаем обычное уравнение Совена для определения когерентного потенциала в форме [16]. В отсутствие беспорядка, снимая конфигурационное усреднение, из уравнений (11) и (12) легко получить, например, уравнения для определения когерентных потенциалов полос проводимости в чистых металлах [16]:

$$\Delta_j = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta P(\eta) \frac{U_j^2(\eta) F_j}{1 - U_j(\eta) F_j}, \quad (15)$$

где  $U_j = Z_j \eta$ , а  $\beta = 2Z_j(T/\Theta_D)$ . Очевидно, что при  $Z_{\alpha, jj'} = 0$  уравнения (11), (12) переходят в уравнения для определения когерентных потенциалов полос проводимости бинарных сплавов при нулевой температуре, совпадающих с полученными ранее в работах [22, 23].

Использование упрощающего предположения  $|V_{jj} F_s| \ll 1$  и  $|V_{jj'} F_s| \ll 1$  эквивалентно модельному предположению Мотта о доминировании вкладов от межзонных переходов в полное электросопротивление переходных металлов [17]. Это позволяет перейти к решению системы двух уравнений для самосогласованного определения потенциалов  $d$ - и  $f$ -полос. Когерентный потенциал  $s$ -электронов полосы просто вычисляется через функции Грина электронов  $d$ - и  $f$ -полос, определенные в рамках самосогласованной итерационной процедуры.

Уравнения ПКП содержат параметры электрон-фононного взаимодействия и интенсивности электрон-примесного рассеяния. Параметризация электрон-фононного взаимодействия требует лишь введения табличных данных для компонент сплава — скорости звука, массы иона и постоянной Блоха, определяемой, например, из данных по теплоемкости и упругим модулям. Параметры интенсивности электрон-примесного рассеяния обычно определяются в ПКП как разность средних энергий соответствующих полос компонентов сплавов. Учитывая, что в ПКП-расчеты вводятся найденные *ab initio* плотности электронных состояний металлов, достаточно определить лишь один параметр интенсивности примесного рассеяния, например, для электронов  $f$ -полос. Тогда остальные параметры примесного взаимодействия определяются автоматически.

Дополнительное предположение  $\Lambda_{jj'} \approx (\Lambda_j + \Lambda_{j'})/2$  позволяет свести задачу к однопараметрической. Величина единственного варьируемого параметра  $\mu_f$  определялась нами из условия наилучшего описания экспериментальных данных по остаточному сопротивлению сплавов [22].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предваряя результаты численного решения уравнений (11), (12) и вычислений температурной и кон-

центрационной зависимостей сплавов, выполним качественный анализ полученной системы и проанализируем основные вклады в сопротивление в рамках трехполосной модели проводимости с использованием теории возмущений. Так как удельное электросопротивление  $\rho \propto \text{Im } \Delta_s$  и основные зависящие от температуры вклады при высоких температурах пропорциональны  $T/\Theta_D$ , для их получения достаточно удерживать в разложении (11) соответствующие слагаемые второго и третьего порядков по взаимодействию:

$$\begin{aligned} \rho^{(2+3)}(T) \propto \sum_j g_j(E_F) \{ & c_A Z_{A,sj}^2(T/\Theta_A) + c_B Z_{B,sj}^2(T/\Theta_B) \} + \\ & + 2c_A c_B \mu_{sj} [Z_{A,j} Z_{A,sj} T/\Theta_A - Z_{B,j} Z_{B,sj} T/\Theta_B] \cdot 2 \text{Re } F_j + \\ & + 2c_A c_B \mu_j [Z_{A,sj}^2 T/\Theta_A - Z_{B,sj}^2 T/\Theta_B] \text{Re } F_j + \\ & + 2c_A c_B \sum_{j' \neq j} [\mu_{sj} Z_{A,jj} Z_{A,j'j} T/\Theta_A - \mu_{sj} Z_{B,jj} Z_{B,j'j} T/\Theta_B] \text{Re } F_{j'} \}, \quad (16) \end{aligned}$$

где  $g_j(E_F)$  — плотность состояний  $j$ -электронов на уровне Ферми ( $j = d, f$ ). Первая строка в (16) — обычный результат, отражающий классическое правило Маттиссена и описывает зависимость  $\rho(T)$  для сплавов, определяемую лишь когерентными процессами рассеяния. Отклонения от классического правила Маттиссена получаются в третьем порядке теории возмущений и обусловлены некогерентными вкладами в электрон-фононное взаимодействие. Действительно, вторая и третья строки в (16) — некогерентные вклады от последовательных процессов рассеяния, они аналогичны полученным ранее в двухполосной модели проводимости. Эти слагаемые пропорциональны действительной части функции Грина принимающей полосы. Четвертая строка также содержит некогерентные вклады. Однако эти слагаемые пропорциональны действительной части функции Грина полосы, через которую электрон приходит в принимающую полосу. Такие вклады соответствуют «промежуточным» процессам рассеяния и характеризуют взаимовлияние  $d$ - и  $f$ -полос на интенсивность рассеяния.

В выражении (16) опущены не зависящие от температуры слагаемые второго и третьего порядков по электрон-примесному взаимодействию. Они лишь качественно определяют ход концентрационной зависимости остаточного электросопротивления сплавов, описывают отклонения от правила Нордгейма и смещение максимума сопротивления из точки эквипотенциального состава [22]. Характер зависимо-

сти  $\rho(T)$  для сплавов, как следует из (16), полностью определяется балансом между когерентными и некогерентными вкладами в  $\rho(T)$ . При этом следует иметь в виду, что знак перед некогерентными слагаемыми определяется знаком действительной части функции Грина  $\text{Re } F_j(E_F)$  принимающей и промежуточной полос на уровне химического потенциала и знаком  $\mu_{jj'}$ . Он может быть как положительным, так и отрицательным. Следовательно, в определенных условиях некогерентные процессы рассеяния на фонах могут доминировать и подавлять когерентные процессы, приводя к отрицательному знаку ТКС сплавов. Действительно, если грубо принять равными интенсивности внутри- и межполосного примесного и электрон-фононного взаимодействий и считать  $\text{Re } F_d \approx \text{Re } F_f$ ,  $g_d(E_F) \approx g_f(E_F)$ , то критерий отрицательного ТКС примет особо простой вид:

$$c_A c_B \frac{\mu(Z_A^2 T/\Theta_A - Z_B^2 T/\Theta_B) \text{Re } F_j}{c_A Z_A^2 T/\Theta_A + c_B Z_B^2 T/\Theta_B} > -\frac{1}{10}. \quad (17)$$

Отметим, что данное условие отрицательности ТКС является более мягким, нежели полученное ранее для двухполосного типа проводимости в работе [15], качественно согласуется с эмпирическим правилом Муиджи [28] и предсказывает отрицательный ТКС в высокорезистивных системах, образованных либо близкими по массе, либо, напротив, очень тяжелыми и очень легкими металлами.

Рассматриваемые нами бинарные сплавы актинидов относятся к первому из указанных типов, и казалось бы, что для анализа ТКС имеющихся данных достаточно. Но в широком интервале концентраций прямое использование критерия (17) не может привести к реальному результату из-за невозможности предсказать сложную зависимость действительной части функции Грина от концентрации сплава, так как она является быстроменяющейся, знакопеременной функцией энергии и концентрации. Поэтому при анализе сопротивления реальных сплавов необходимо использовать результаты самосогласованного решения уравнений ПКП, позволяющие получить все данные, необходимые для вычисления сопротивления без привлечения упрощающих предположений теории возмущений.

Для сплавов америция и плутония уравнения ПКП (11), (12) решались численно с использованием *ab initio* LDA +  $U$  + SO плотностей состояний компонентов сплавов. Исходная плотность состояний и уровень Ферми сплавов определялись из условия сохранения числа  $d$ - и  $f$ -электронов [22, 29]. Параметр электрон-примесного рассеяния  $\mu_{ff} = -2.6$  эВ определен из расчетов концентрационной зависимости остаточного электросопротивления этих сплавов [22], а параметр интенсивности электрон-фонного взаимодействия  $\Lambda_{jj'} = 0.8E_F$  взят из работы [30] и принят равным для обоих компонентов сплава. Данная оценка несколько превосходит обычно используемое в качественных расчетах значение  $\Lambda_{jj'} = (2/3)E_F$ , но в целом ожидаема для систем с сильным электрон-фонным взаимодействием. Полученные из решения системы самосогласованных уравнений ПКП (11), (12) значения сдвига и затухания использовались для вычисления температурно-концентрационных зависимостей электросопротивления сплавов Am–Pu с помощью формулы Кубо для диагональной части тензора проводимости, модифицированной для вычислений в рамках ПКП [16].

Согласно экспериментальным данным [30], температура Дебая  $\delta$ -Pu достаточно низка, примерно 100 К, что подтверждается результатами комплексного самосогласованного термодинамического моделирования, выполненного с учетом ангармонизма решетки [31]. Принимая для сплава приближенно  $\Theta_D = c_A\Theta_A + c_B\Theta_B$  и  $\Theta_{Pu} \approx \Theta_{Am}$ , «высокими» для этих сплавов, строго говоря, следует считать температуры порядка 200 К и выше. Но, как свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные, полученные для большинства переходных и редкоземельных металлов, уже при температурах

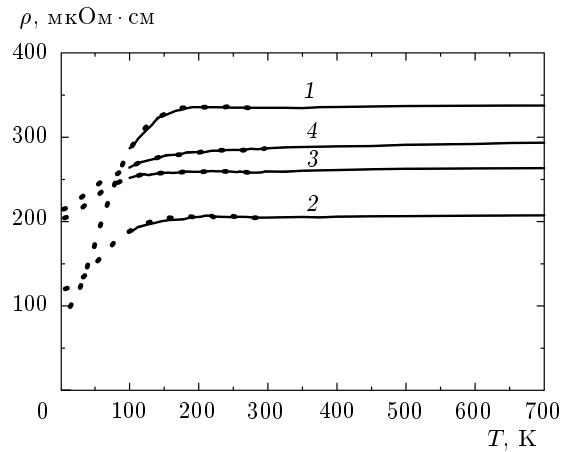
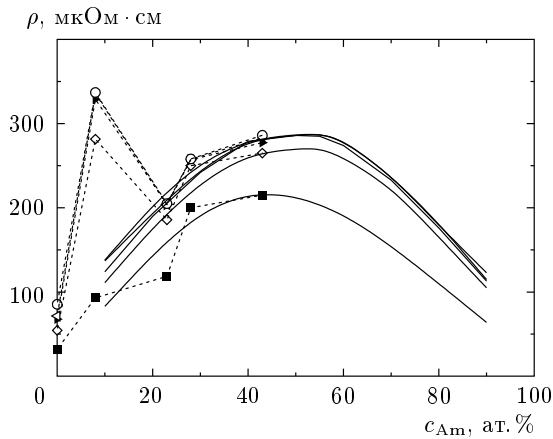


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления сплавов Am–Pu. Экспериментальные данные (точки) из работы [7]; сплошные кривые — результат вычислений с пересчетом из относительных в абсолютные единицы: 1 — Am<sub>8</sub>Pu<sub>92</sub> (Am<sub>10</sub>Pu<sub>90</sub>); 2 — Am<sub>23</sub>Pu<sub>77</sub> (Am<sub>25</sub>Pu<sub>75</sub>); 3 — Am<sub>28</sub>Pu<sub>72</sub> (Am<sub>30</sub>Pu<sub>70</sub>); 4 — Am<sub>43</sub>Pu<sub>57</sub> (Am<sub>45</sub>Pu<sub>55</sub>)

$T \approx (3/4)\Theta_D$  их свойства близки к «высокотемпературным». Поэтому наши расчеты температурной зависимости сопротивления сплавов стартуют с  $T = 100$  К ( $\sim \Theta_D$ ).

Использованный в расчетах сопротивления сплавов Am–Pu метод Кубо–Гринвуда в силу сделанных приближений позволяет воспроизвести лишь относительный ход зависимости  $\rho(T)$ . Поэтому для сопоставления экспериментальных и расчетных данных последние мы пересчитывали из относительных в абсолютные единицы (рис. 1), положив  $\rho_{exp}(100)/\rho_{cal}(100) = 1$ . Однако этот недостаток частично нивелируется возможностью одновременного расчета изотерм сопротивления сплавов различных составов. Поэтому, определив для одного из сплавов искомый коэффициент пропорциональности, можно перевести рассчитанные значения сопротивления из относительных единиц в абсолютные для всех остальных сплавов и для всех температур и выполнить детальное сопоставление экспериментальных и расчетных данных (рис. 2).

Численное решение системы уравнений (11), (12) показывает, что с ростом температуры исходная плотность электронных состояний для сплавов претерпевает существенные изменения и размытие кривой плотности состояний значительно превосходит ожидаемое вследствие температурного размытия фермиевской функции распределения аналогично



**Рис. 2.** Изотермы концентрационной зависимости электросопротивления сплавов Ам–Pu. Точки — экспериментальные данные работы [7] для температур  $T = 0$  (■), 100 К (◇), 150 К (▴), 200 К (×), 300 К (○). Сплошные кривые — результаты расчетов. Результаты расчетов остаточного сопротивления взяты из работы [22]

рассчитанному ранее для чистых металлов [16]. Плотности состояний на уровне химического потенциала оказываются заметно убывающими функциями температуры, что приводит к существенному замедлению роста сопротивления сплавов с увеличением температуры. Степень размытия кривой плотности состояний, как показали модельные расчеты, относительно слабо зависит от изменения параметра интенсивности электрон-фононного рассеяния  $\Lambda_{jj'}$ . Варьирование  $\Lambda_{jj'}$  в пределах 5–10 % не приводит к заметному изменению плотности состояний в окрестности уровня химического потенциала, но может привести к изменению знака ТКС в некоторых сплавах при температурах 100–250 К. Напротив, варьирование параметра электрон-примесного взаимодействия в пределах 15 % более сказывается на плотности состояний для сплавов и в меньшей степени влияет на знак ТКС.

Согласно выполненным нами расчетам, хорошо воспроизводящим экспериментальные данные для относительной температурной зависимости электросопротивления сплавов, именно некогерентные процессы рассеяния, характерные для сплавов актиноидов, ответственны за наблюдаемый знак ТКС. Этот вывод основан на следующих данных. Во-первых, в данных сплавах наблюдаются наибольшие значения остаточного сопротивления, что свидетельствует о больших значениях интенсивности электрон-примесного рассеяния электронов проводимости. Во-вторых, константы  $Z_A^2$  и  $Z_B^2$ ,  $\Theta_A$  и  $\Theta_B$  для компонентов сплавов различаются незначительно,

что совместно с большими значениями действительной части функции Грина  $d$ - и  $f$ -электронов приводит к росту вклада от некогерентного рассеяния. Как показывают расчеты, с ростом температуры знак ТКС становится положительным. Этот эффект обусловлен сильным размытием с ростом температуры исходных плотностей состояний для компонентов сплавов, сопровождающимся утратой всех существенных особенностей плотности состояний и уменьшением значений действительной части функции Грина на уровне химического потенциала. Поэтому при достаточно высоких температурах фактически существенными оказываются эффекты, обусловленные лишь когерентными процессами рассеяния.

Действительно, в области температур 100–400 К в сплавах  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$ ,  $\text{Am}_{25}\text{Pu}_{75}$ ,  $\text{Am}_{30}\text{Pu}_{70}$  доминируют некогерентные процессы рассеяния, приводящие к нулевому ТКС (причем ТКС сплава  $\text{Am}_{25}\text{Pu}_{75}$  становится отрицательным при незначительном увеличении  $\Lambda_{jj'} = 0.83E_F$ ). Для  $\text{Am}_{45}\text{Pu}_{55}$  ТКС является нулевым в более узком интервале температур (150–350 К) и несколько возрастает при более высоких температурах. Схожесть в поведении рассчитанных величин ТКС для различных сплавов в области температур 350–700 К является следствием общей для всех сплавов тенденции слабого подавления некогерентного рассеяния с ростом температуры и сильной деформации исходной плотности электронных состояний для сплавов, сопровождающейся значительным уменьшением ее величины на уровне химического потенциала. Выход кривой  $\rho(T)$  на насыщение с ростом температуры аналогичен наблюдаемому в некоторых высокорезистивных сплавах переходных  $4d$ - и  $5d$ -металлов.

Особый интерес представляет обсуждение абсолютных значений и изотерм электросопротивления сплавов (рис. 2). Согласно данным работы [7], для сплавов  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$  при комнатных температурах электросопротивление  $\rho \approx 330$  мкОм·см и почти на 20 % превосходит сопротивление сплавов  $\text{Am}_{45}\text{Pu}_{55}$ , что крайне необычно для непрерывных металлических растворов. Рассчитанные нами изотермы сопротивления в широком интервале концентраций воспроизводят зависимости, близкие к классическим. В пределе  $c \rightarrow 0$  расчетные значения электросопротивления сплавов совпадают со значениями электросопротивления для чистых металлов [16, 32]. Максимум сопротивления на рассчитанных изотермах приходится на сплавы  $\text{Am}_{55}\text{Pu}_{45}$ , что соответствует классической картине и вполне объяснимо в рамках развитого нами подхода. С другой



стороны, расчетные значения сопротивления сплавов  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$  почти в три раза меньше измеренных. Для других же сплавов  $\text{Am}_x\text{Pu}_{1-x}$  измеренные значения близки к рассчитанным, что хорошо видно из представленных на рис. 2 изотерм сопротивления.

Огромные, почти трехкратные, расхождения ожидаемых и наблюдаемых значений электросопротивления сплавов  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$  можно было бы отнести на счет некорректности выделения поправок на радиационные дефекты, на различный возраст исследуемых образцов системы или специфику отжига дефектов в этих сплавах, если бы не локальный максимум остаточного сопротивления  $\alpha$ -модификации сплавов  $\text{Np-Pu}$ , обнаруженный в работе [33] при содержании в сплаве около 10 ат. %  $\text{Np}$ . Это совпадение может быть и случайным, а может быть связано с существенной модификацией матрицы-растворителя при замещении ионов  $\text{Pu}$  небольшим числом ионов  $\text{Am}$  или  $\text{Np}$ , нарушением симметрии и, как следствие, кардинальной перестройкой электронной структуры и плотности электронных состояний для этих сплавов. Об этом косвенно свидетельствует смена характера низкотемпературной зависимости магнитной восприимчивости в сплавах  $\text{Am}_5\text{Pu}_{95}$ ,  $\text{Am}_8\text{Pu}_{92}$  и  $\text{Am}_{15}\text{Pu}_{85}$ , отмеченная в работе [7].

Аномалия остаточного сопротивления сплавов  $\text{Np-Pu}$  обсуждалась ранее [22] и соответствующие расчеты показали, что ее природа является следствием сильного изменения кривой плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми сплавов в этом интервале концентраций. Для сплавов  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$  аналогичных изменений плотности состояний на уровне Ферми при нулевой температуре выполненные ПКП-расчеты не выявили [22]. Но, учитывая ПКП-модельность плотности электронных состояний для сплавов, полученный результат нельзя считать окончательным, и для объяснения природы этих особенностей необходим более последовательный и строгий учет релаксации решетки, модификации электронной структуры и плотности состояний для этих сплавов.

С другой стороны, столь существенное расхождение в величинах электросопротивления может быть связано с резонансными эффектами, свойственными узкозонным проводникам. Однако никаких экспериментальных указаний на наличие в системе  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$  резонансного рассеяния обнаружено не было.

По всей видимости, рассеяние электрон-примесь-фонон является определяющим механизмом формирования температурно-концентрационных за-

висимостей электросопротивления в сплавах актинидов при высоких температурах. При этом аномально большие, по сравнению со сплавами переходных металлов, наблюдаемые значения сопротивления сплавов при сохранении металлического типа проводимости, вероятно, являются не столько результатом доминирования межполосных переходов подвижных  $s(p)$ -электронов, но более следствием существенной перенормировки массы токоносителей за счет сильной гибридизации  $s(p)$ - и  $d$ -оболочек и сильного взаимодействия электрон-примесь-фонон.

#### 4. ВЫВОДЫ

В рамках сформулированной многополосной модели проводимости получены уравнения многополосного ПКП, позволяющие выполнить расчеты сдвига и уширения одноэлектронных уровней без ограничений на величину интенсивности рассеяния. Полученные в обсуждаемой модели качественные результаты хорошо согласуются с эмпирическим правилом Муиджи и предсказывают отрицательный ТКС либо в сплавах очень близких по атомной массе, либо в сплавах очень тяжелых и очень легких металлов. Количественно и качественно показано, что характер изменения ТКС сплавов с участием актинидов определяется балансом между когерентными и некогерентными процессами рассеяния электронов проводимости на фононах. При доминировании когерентных процессов ТКС является положительно определенной слабоубывающей функцией температуры. При преобладании некогерентных процессов рассеяния ТКС сплавов может быть как положительным, так и отрицательным, при этом знак ТКС зависит от знака действительной части функции Грина  $d$ - и  $f$ -электронов сплава и от знака  $\mu_{jj}$ . Полученные в рамках сформулированной модели численные результаты объясняют наблюдаемый характер изменения ТКС сплавов  $\text{Pu-Am}$  (за исключением сплава  $\text{Am}_{10}\text{Pu}_{90}$ ) и позволяют сделать вывод о существенной перенормировке эффективных масс носителей тока за счет гибридизации  $s(p)$ - и  $d$ -оболочек и сильного взаимодействия электрон-примесь-фонон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (грант № 02.740.11.0217), а также Программы «Развитие научного потенциала высшей школы в 2009–2010 гг.» (проект 2.1.1/779), Государственной программы НК 529П и РФФИ (гранты №№ 09-02-00431, 10-02-00046, 10-02-00546).

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Smoluchowskii, Phys. Rev. **125**, A1577 (1962).
2. A. M. Boring and J. L. Smith, Los Alamos Sci. **26**, 90 (2000); S. S. Hecker and J. C. Martz, Los Alamos Sci. **26**, 238 (2000).
3. M. B. Brodsky, Rep. Progr. Phys. **41**, 1547 (1978).
4. J.-C. Griveau, J. Rebizant, G. H. Lander, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **94**, 097002 (2005).
5. J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson et al., Nature **420**, 297 (2002).
6. A. V. Kolomiets, J.-C. Griveau, V. Klozek et al., High Pres. Res. **26**, 523 (2006).
7. N. Baclet, M. Dormeival, L. Havela et al., Phys. Rev. B **75**, 035101 (2007).
8. K. T. Moore and G. van der Laan, Rev. Mod. Phys. **81**, 235 (2009).
9. A. V. Kolomiets, J.-C. Griveau, S. Heathman et al., Europhys. Lett. **82**, 57007 (2008).
10. V. Dallacasa, J. Phys. F **11**, 177 (1981).
11. S. Méot-Reymond and J. M. Fournirer, J. Alloys Comp. **232**, 119 (1996).
12. R. Jullien, M. T. Beal-Monod, and B. Coghlin, Phys. Rev. B **4**, 1441 (1974).
13. M. Fluss, B. D. Wirth, M. Wall et al., J. Alloys Comp. **368**, 62 (2004).
14. P. Boulet, F. Wastin, E. Coliheau et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2305 (2003).
15. Yu. Yu. Tsiovkin and L. Yu. Tsiovkina, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 056207 (2007).
16. Yu. Yu. Tsiovkin, M. A. Korotin, A. O. Shorikov et al., Phys. Rev. B **76**, 075119 (2007).
17. N. F. Mott, Adv. Phys. **13**, 325 (1964).
18. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **72**, 024458 (2005).
19. A. B. Shick, V. Drchal, and L. Havela, Europhys. Lett. **69**, 588 (2005).
20. J. H. Shim, K. Haule, and G. Kotliar, Nature (London) **446**, 513 (2007).
21. V. I. Anisimov, A. O. Shorikov, and J. Kuneš, J. Alloys Comp. **444–445**, 42 (2007).
22. Yu. Yu. Tsiovkin, A. V. Lukoyanov, A. A. Povzner et al., Phys. Rev. B **80**, 155137 (2009).
23. Ю. Ю. Циовкин, В. В. Дремов, Е. С. Конева и др., ФТТ **52**, 3 (2010).
24. F. Brouers and A. V. Vedyayev, Phys. Rev. B **5**, 348 (1972).
25. Ю. А. Изюмов, В. И. Анисимов, *Электронная структура соединений с сильными корреляциями*, Москва–Ижевск (2008).
26. A. N. Voloshinskii and A. G. Obukhov, Phys. Met. Metallogr. **91**, 238 (2001).
27. A. B. Chen, G. Weisz, and A. Sher, Phys. Rev. B **5**, 2897 (1972).
28. J. H. Mooij, Phys. Stat. Sol. (a) **17**, 521 (1973).
29. Yu. Yu. Tsiovkin, A. N. Voloshinskii, V. V. Gapontsev et al., Phys. Rev. B **72**, 224204 (2005).
30. J. C. Lashley, J. Singleton, A. Migliori et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 205901 (2003).
31. А. Н. Филанович, А. А. Повзнер, В. Ю. Бодряков и др., Письма в ЖТФ **35**(20), 1 (2009).
32. W. Muller, R. Schenkel, H. E. Schmidt et al., J. Low Temp. Phys. **30**, 561 (1978).
33. E. Olsen and R. O. Elliott, Phys. Rev. **139**, A437 (1965).