

ELECTRICAL RESISTANCE OF BINARY ORDERED ALLOYS WITH HCP STRUCTURE IN THE PRESENCE OF IMPURITY ATOMS OR THERMAL VACANCIES

Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu.⁽¹⁾, Schur D.V.⁽¹⁾, Vlasenko A.Yu.⁽¹⁾

Dnepropetrovsk National University,

72, Gagarin ave., Dnepropetrovsk, 49000 Ukraine

⁽¹⁾ Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, lab. # 67,
3, Krzhizhanovsky str., Kiev, 03142 Ukraine

Conditions for crystallization determine largely the crystal structure. They can provide formation of superstructure, such defects like vacancies or impurity atoms. Investigations into scattering of different sorts of waves (X-rays, slow neutrons including conduction electrons in the problem on resistance) by the lattice of metals and alloys allow the detection of imperfections in the crystalline structure; the evaluation of ordering level for alloy and dependence of order parameters on temperature and structure; the determination of the order-disorder transition temperature and its dependence on component concentrations; the evaluation of the vacancy concentration.

The theoretical investigation and the computer calculation of residual resistance for ordered alloys with AB₃ stoichiometry composition and *hcp* structure have been performed in the work presented. These alloys contain impurity atoms or vacant points in the lattice. Calculations have been performed by the quantum-mechanical method using simplifying assumptions and one-electron approach. Correlation for filling up points in the lattice by atoms of different sorts was disregarded. The lattice is assumed to be geometrically ideal. Vacancies are taken as "atoms" of the third component C. Difference in energies for interaction of conduction electrons and A,B,C ions in the lattice are considered to be small. Approximation for almost free electrons is used. The problem is solved using the perturbation theory. The completely ordered alloy containing effective ions was chosen as zero-order approximation.

The electrical resistance of alloy is determined by the conduction electron scattering in the crystal lattice when the potential field of the crystal shows a broken periodicity [1-4]. This scattering is characterized by probability of the electron transition between different equilibrium states. According to the perturbation theory, probability of quantum transitions is determined by the square of modulus of matrix elements of disturbance energy. The matrix elements are constructed on electron wave functions in zero-order approximation for different states. These states are characterized by values of a wave vector.

Therefore, the problem is reduced to the calculation of the square of modulus of matrix elements of disturbance energy. Disturbance energy is determined by difference in potential electron energies in the crystal field and the energy of zero-order approximation. The latter is a periodical function of coordinates with the lattice constant. Periodicity in potential energy is broken

by both disordered A,B atoms in the lattice points and the presence of impurity atoms or vacant points.

Considering C vacancies as atoms of third sort and performing calculations, we obtain the following formula for residual resistance of alloy [5-23]:

$$\rho = A_1(P_A^{(1)}P_B^{(1)} + 3P_A^{(2)}P_B^{(2)}) + A_2(P_A^{(1)}P_C^{(1)} + 3P_A^{(2)}P_C^{(2)}) + A_3(P_B^{(1)}P_C^{(1)} + 3P_B^{(2)}P_C^{(2)}),$$

where A₁, A₂, A₃ are positive constants, P_α⁽ⁱ⁾ are probabilities for substitution of the point of i=1,2 type by atoms of α=A,B,C sort. The latter is determined by the alloy composition, the order parameter η and the concentration c of impurity atoms or vacancies using the following formulae:

$$P_A^{(1)} = (a + \frac{3}{4} \eta)(1+c)^{-1}, \quad P_B^{(1)} = (b - \frac{3}{4} \eta - \delta)(1+c)^{-1},$$

$$P_C^{(1)} = 4c_1(1+c)^{-1},$$

$$P_A^{(2)} = (a - \frac{1}{4} \eta)(1+c)^{-1}, \quad P_B^{(2)} = (b + \frac{1}{4} \eta + \frac{1}{3} \delta) \times$$

$$\times (1+c)^{-1}, \quad P_C^{(2)} = \frac{4}{3} c_2(1+c)^{-1},$$

where a, b are atom concentrations of A, B components; c₁, c₂ are concentrations of vacant points of the first and the second types or impurity atoms in the points of different types

$$c_1 + c_2 = c, \quad \delta = 3c_1 - c_2$$

Considering the latter formulae, the dependence of residual resistance on composition, order and concentration c, correct to linear relatively small values c and δ, is expressed by the formula:

$$\rho = A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2) + c[A_2a + A_3b - 2A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2)] - \frac{1}{4}(A_1 - A_2 + A_3) \delta \dots$$

The first component in this formula

$$\rho_1 = A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2)$$

corresponds to residual resistance of alloy in which impurity atoms or vacancies are absent. This formula can be compared with experimental data on the temperature dependence ρ(T) of resistance for MgCd₃ and Mg₃Cd alloys, if an additional term for the linear temperature dependence of resistance is considered. This resistance is

due to the thermal fluctuations. Temperature dependence of the lattice constant is also considered. It is determined by the relation:

$$\ln \frac{(a + \frac{3}{4} \eta)(b + \frac{1}{4} \eta)}{(a - \frac{1}{4} \eta)(b - \frac{3}{4} \eta)} = \frac{2(\omega + \omega')}{kT} \eta$$

where $\omega + \omega'$ is ordering energy of alloy (ω and ω' correspond to the different interatomic distances between the nearest neighbouring pairs of atoms at $c \neq 1.63 a$).

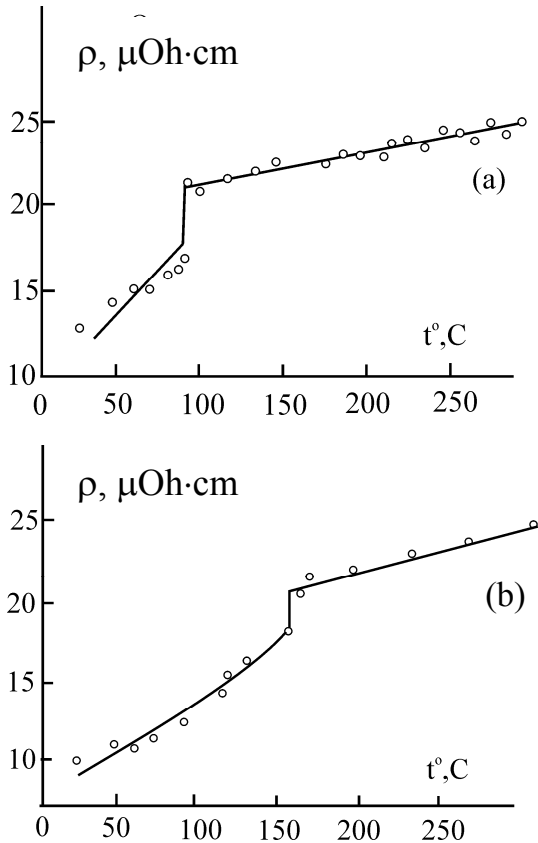


Fig.1. The temperature dependence of electrical resistance for $MgCd_3$ (a) and Mg_3Cd (b) alloys with the stoichiometric composition. Curves correspond to the theory, points correspond to the experimental data.

Fig.1 shows theoretical curves and experimental points which demonstrate dependence of resistance for $MgCd_3$ and Mg_3Cd alloys with the stoichiometric composition on the annealing temperature. The abrupt change in resistance is observed at $T_0 = 87^\circ C$ for $MgCd_3$ and at $155^\circ C$ for Mg_3Cd . This jump is due to the first-kind phase order-disorder transition. As seen from Fig.1, agreement between theory and experiment is satisfactory.

The availability of vacancies in alloy can change both the abrupt change in resistance at $T=T_0$ and the slope of $\rho(T)$ plot at $T>T_0$ depending on the values of A_1, A_2, A_3 constants. For alloys with the stoichiometric composition at $2(A_2+3A_3)<3A_1$, the jump in resistance in the point $T=T_0$ is decreased, and the slope of the curve for $\rho(T)$ at $T>T_0$ becomes negative due to vacancies.

It should be noted that at rather high annealing temperatures, besides the linear term, the quadratic

component can appear in the formula for the temperature dependence of resistance $\rho(T)$. This component is due to anharmonicity of oscillations. The component $\exp \frac{-Q}{kT}$ proportional to the vacancies concentration can also appear:

$$\rho(T) = \rho_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 \exp \frac{-Q}{kT}$$

(for $MgCd_3, Mg_3Cd$ alloys in the range of order-disorder transition temperatures $87^\circ C, 155^\circ C$ these terms did not have a significant effect), Q is energy for the vacancy formation; B_1, B_2, B_3 are positive constants ($B_2 \ll B_1, B_3$).

Experimental investigations of $\rho(T)$ dependence at different annealing temperatures may allow the evaluation of Q energy [2].

The concentration dependence of residual resistance $\rho(a)$ can also essentially change in the presence of vacancies in the alloy. Behaviour of this change is determined by the relation between A_1, A_2, A_3 constants and energies for interatomic interaction.

Fig.2 shows the plots of resistance versus concentration $\rho(a)$ for completely disordered and maximum ordered alloys. When the composition is close to the stoichiometric one (especially in ordered alloys), the vacancy concentration is decreased. Vacancies have a stronger effect on resistance at a, b concentrations that differ from $a = 1/4; b = 3/4$.

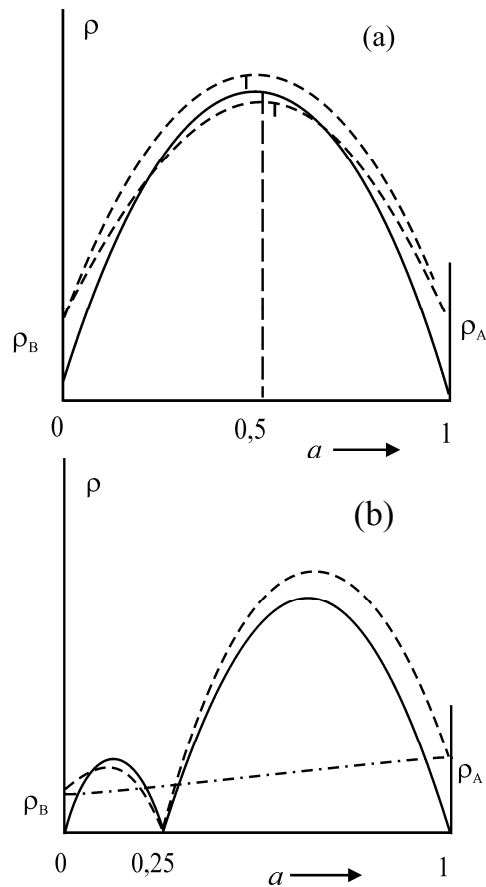


Fig.2. Residual resistance as a function of concentration for completely disordered (a) and

maximum ordered (b) alloys with the *hcp* lattice. Solid curves correspond to the absence of vacancies, the dotted ones correspond to the presence of vacancies.

For disordered alloys which do not contain impurity atoms or vacancies the $\rho(a)$ dependence is a parabola with maximum at $a = 0.5$. Such a dependence is in a good line with experimental data for many alloys. Data on gold-silver and gold-copper alloys show especially good agreement with theory [2]. Impurities or vacancies present in the disordered alloy can essentially change the $\rho(a)$ curve. Depending on the relations for A_1 , A_2 , A_3 constants, there appears asymmetry in the $\rho(a)$ curve, maximum may shift to both sides from the point $a = 0.5$, the $\rho(a)$ curve can also shift up and down from this point in the absence of impurity or vacancies. Such changes in the $\rho(a)$ curve makes it possible to judge on the presence of impurity atoms or vacancies in the alloy and to evaluate both A_1 , A_2 , A_3 constants and energy parameters of interatomic interaction.

Resistance of the maximum ordered alloy that does not contain vacancies is determined by the formula:

$$\rho = A_1 \cdot \begin{cases} a(b - 3a) & \text{at } a \leq \frac{1}{4}, \\ b(a - \frac{1}{3}b) & \text{at } a \geq \frac{1}{4}. \end{cases}$$

This dependence $\rho_1(a)$ (solid curve in Fig.2(b)) was observed for gold-copper alloys [2]. Impurities or vacancies can cause an interesting effect: residual resistance of pure A,B components, annealed at the same temperature as the alloy, can appear much higher than that of the ordered alloy with the stoichiometric composition. In the case of vacancies this effect is due to their absence in such an ordered alloy. Therefore, appearance of this feature in the $\rho(a)$ curve will show the presence of vacancies in the alloy.

Hence, experiments that will be performed to determine temperature and concentration dependences for residual resistance of alloys can allow us to judge on the presence of impurity atoms or vacancies in the alloy, to evaluate the ordering level of the alloy, its ordering temperature, concentration of vacancies and energy for their formation.

References

- Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21,11,1121-1124,1996, Pergamon
- Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotarev AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, International journal of hydrogen energy, 27,10,1063-1069,2002, Pergamon
- Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314,1,296-300,2001, Elsevier
- Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230,1998,
- Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330,70-75,2002, Elsevier
- Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerenes, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian),2002,
- Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56,1,9-14, 1995, Elsevier
- Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19,3,265-268,1994, Elsevier
- Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330,81-84,2002, Elsevier
- Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerene, Physics of the Solid State, 44,3,545-547,2002, Nauka/ Interperiodica
- Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 235,2002, Kluwer Academic Pub
- Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerenes Hydrogen Capacity, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 1,2002, Kluwer Academic Pub
- Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, Journal of alloys and compounds, 330,85-88,2002, Elsevier
- Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16,1,757-760, 1999, Elsevier
- Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
- Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroglu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities

- of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems, 191-204, 2013, Springer Netherlands
17. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovol'skij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerenes by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
 18. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotareno AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
 19. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotareno AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
 20. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotareno AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 342-343, 2001,
 21. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 590-591, 2001,
 22. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Mar'yanchuk IV, Prihod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,
 23. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotareno AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 596, 2001

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ БИНАРНЫХ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ ГПУ СТРУКТУР ПРИ НАЛИЧИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ИЛИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВАКАНСИЙ

Матысина З.А., Загинайченко С.Ю.⁽¹⁾, Щур Д.В.⁽¹⁾, Власенко А.Ю.⁽¹⁾

Днепропетровский государственный университет, Днепропетровск

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67, ул. Кржижановского 3, Киев Украина

Условия кристаллизации определяют в значительной степени структуру кристалла, могут обеспечить формирование сверхструктуры, образование дефектов в виде вакансий или примесных атомов. Исследование рассеяния различного типа волн (рентгеновских лучей, медленных нейтронов, электронов, в том числе электронов проводимости в задаче об электросопротивлении) кристаллической решеткой металлов и сплавов позволяют обнаружить несовершенства их кристаллического строения, определить степень упорядоченности сплава, зависимость параметров порядка от температуры и состава, определить температуру упорядочения и ее зависимость от концентраций компонентов, оценить концентрацию вакансий и т.п.

В работе выполнено теоретическое исследование и компьютерный расчет остаточного электросопротивления упорядочивающихся сплавов со стехиометрическим составом AB_3 , обладающих гексагональной плотно упакованной решеткой, при наличии примесных атомов или вакантных узлов в кристаллической решетке. Расчеты выполнены квантово-механически с использованием ряда упрощающих предположений. Используется одноэлектронное приближение. Корреляция в заполнении узлов решетки атомами разного сорта во внимание не принимается. Кристаллическая решетка предполагается геометрически идеальной. Вакансии принимаются за "атомы" третьего компонента С. Разности энергий взаимодействия электронов проводимости с ионами решетки А, В и С считаются малыми величинами. Используется приближение почти свободных электронов. Задача решается методом теории возмущений. В качестве нулевого приближения выбран полностью упорядоченный сплав из эффективных ионов.

Электросопротивление сплава обусловлено рассеянием электронов проводимости решеткой кристалла при нарушенной периодичности его потенциального поля [1-4]. Такое рассеяние характеризуется вероятностью перехода электронов между различными равновесными состояниями. В соответствии с теорией возмущений вероятность квантовых переходов

определяется через квадрат модуля матричных элементов возмущающей энергии, построенных на волновых функциях электронов нулевого приближения разных состояний, характеризующихся значениями волнового вектора.

Таким образом, задача сводится к расчету квадрата модуля матричных элементов возмущающей энергии. Возмущающая энергия определяется разностью потенциальных энергий электронов в поле кристалла и такой энергии нулевого приближения. Последняя является периодической функцией координат с периодом параметра кристаллической решетки. Периодичность потенциальной энергии нарушается как беспорядком в расположении атомов А, В по узлам решетки, так и наличием примесных атомов или вакантных узлов.

Рассматривая вакансии С как атомы третьего сорта, в результате расчета получаем следующую формулу для остаточного электросопротивления сплава [5,6]

$$\rho = A_1(P_A^{(1)}P_B^{(1)} + 3P_A^{(2)}P_B^{(2)}) + A_2(P_A^{(1)}P_C^{(1)} + 3P_A^{(2)}P_C^{(2)}) + A_3(P_B^{(1)}P_C^{(1)} + 3P_B^{(2)}P_C^{(2)}),$$

где A_1, A_2, A_3 – постоянные положительные величины, а $P_\alpha^{(i)}$ – вероятности замещения узла типа $i=1,2$ атомом сорта $\alpha=A,B,C$. Последние определяются составом сплава, параметром порядка η и концентрацией c примесных атомов или вакансий формулами

$$P_A^{(1)} = (a + \frac{3}{4} \eta)(1+c)^{-1}, P_B^{(1)} = (b - \frac{3}{4} \eta - \delta)(1+c)^{-1},$$

$$P_C^{(1)} = 4c_1(1+c)^{-1},$$

$$P_A^{(2)} = (a - \frac{1}{4} \eta)(1+c)^{-1}, P_B^{(2)} = (b + \frac{1}{4} \eta + \frac{1}{3} \delta) \times$$

$$\times (1+c)^{-1}, P_C^{(2)} = \frac{4}{3}c_2(1+c)^{-1},$$

где a, b – атомные концентрации компонентов А, В; c_1, c_2 – концентрации вакантных узлов первого и второго типа или примесных атомов на узлах разного типа

$$c_1 + c_2 = c, \delta = 3c_1 - c_2.$$

С учетом последних формул зависимость остаточного электросопротивле-

ния от состава, порядка и концентрации c с точностью до линейных относительно малых величин c и δ выражается формулой

$$\rho = A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2) + c[A_2a + A_3b - 2A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2)] - \frac{1}{4}(A_1 - A_2 + A_3) \delta \dots$$

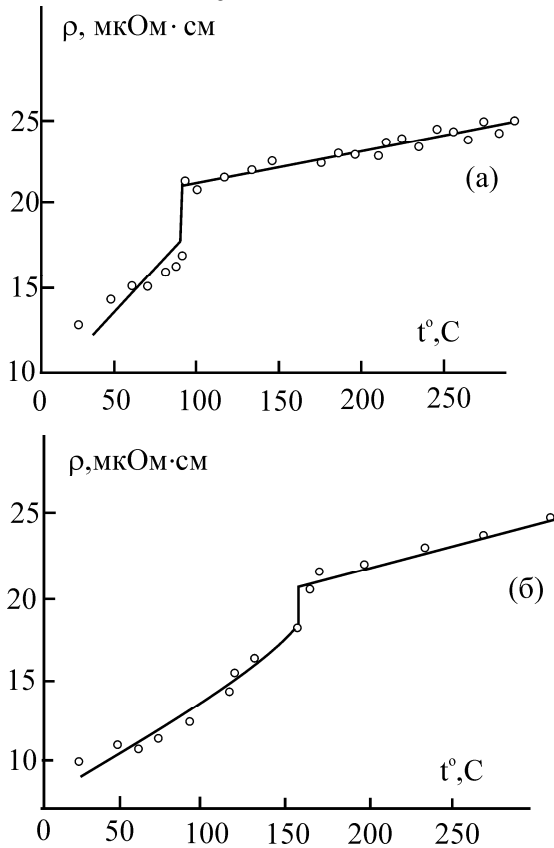


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления сплавов $MgCd_3$ (а) и Mg_3Cd (б) стехиометрического состава. Кривые соответствуют теории, точки – экспериментальным данным.

Первое слагаемое этой формулы

$$\rho = A_1(ab - \frac{3}{16} \eta^2)$$

соответствует остаточному электросопротивлению сплава, в котором отсутствуют примесные атомы или вакансии. Эту формулу можно сравнить с экспериментальными данными по температурной зависимости $\rho(T)$ сопротивления сплавов $MgCd_3$ и Mg_3Cd , если учесть еще дополнительное слагаемое линейной температурной зависимости сопротивления, обусловленного тепловыми колебаниями, и температурную зависимость параметра порядка, определяемую соотношением

$$\ln \frac{(a + \frac{3}{4} \eta)(b + \frac{1}{4} \eta)}{(a - \frac{1}{4} \eta)(b - \frac{3}{4} \eta)} = \frac{2(\omega + \omega')}{kT} \eta$$

где $\omega + \omega'$ - энергия упорядочения сплава (слагаемые ω и ω' соответствуют разным межатомным расстояниям ближайших соседних пар атомов при $c \neq 1,63a$).

На рис. 1 представлены теоретические кривые и экспериментальные точки, дающие зависимость сопротивления сплавов $MgCd_3$ и Mg_3Cd стехиометрического состава от температуры отжига. При температуре T_0 , равной $87^\circ C$ для $MgCd_3$ и $155^\circ C$ для Mg_3Cd , наблюдается скачок сопротивления, обусловленный фазовым переходом порядок-беспорядок первого рода. Как видно из рис. 1, согласие между теорией и опытом удовлетворительное.

Наличие вакансий в сплаве может изменить в ту или иную сторону в зависимости от значений констант A_1, A_2, A_3 как скачок сопротивления при температуре $T=T_0$, так и наклон графика $\rho(T)$ при $T>T_0$. Для сплавов стехиометрического состава при $2(A_2+3A_3)<3A_1$ скачок сопротивления в точке $T=T_0$ уменьшается, а тангенс угла наклона зависимости $\rho(T)$ при $T>T_0$ становится даже отрицательным за счет вакансий.

При достаточно высоких температурах отжига сплава в формуле температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ может появиться кроме линейного слагаемого еще и квадратичное за счет ангармоничности колебаний и слагаемое $\exp \frac{-Q}{kT}$, пропорциональное концентрации вакансий,

$$\rho(T) = \rho + B_1T + B_2T^2 + B_3 \exp \frac{-Q}{kT}$$

(для сплавов $MgCd_3, Mg_3Cd$ в области температур упорядочения $87^\circ C, 155^\circ C$ эти слагаемые не играли существенной роли), где Q - энергия образования вакансий, а B_1, B_2, B_3 - постоянные положительные величины ($B_2 \ll B_1, B_3$). Экспериментальные исследования зависимости $\rho(T)$ при разных температурах отжига могут позволить определить энергию Q [2].

Концентрационная зависимость остаточного электросопротивления $\rho(a)$ также может существенно видоизмениться при наличии вакансий в сплаве. Характер этого изменения определяется соотношением между константами A_1, A_2, A_3 и значениями энергий межатомного взаимодействия.

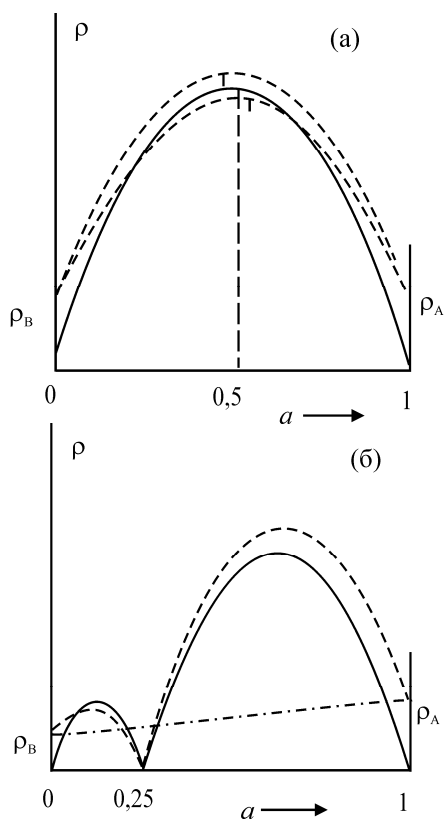


Рис. 2. Концентрационная зависимость остаточного электросопротивления полностью неупорядоченного (а) и максимально упорядоченного (б) сплава с ГПУ решеткой. Сплошные кривые соответствуют отсутствию вакансий, пунктирные – их наличию.

На рис. 2 представлены графики концентрационной зависимости сопротивления $\rho(a)$ для полностью неупорядоченных сплавов и максимально упорядоченных. Поскольку проявляется общая тенденция уменьшения концентрации вакансий при составах близких к стехиометрическому (особенно в упорядоченных сплавах), то влияние вакансий на электросопротивление сильнее проявляется при концентрациях a , b , отличных от значений $a = 1/4$, $b = 3/4$.

Для неупорядоченных сплавов в отсутствие примесных атомов или вакансий зависимость $\rho(a)$ является параболой с максимумом при концентрации $a=0,5$. Такого типа зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными для многих сплавов, особенно хорошее согласие с теорией наблюдается для сплавов Au-Ag и Au-Cu [2]. Наличие примеси или вакансий в неупорядоченном сплаве может существенно изменить кривую $\rho(a)$. В зависимости от соотношений между константами A_1 , A_2 , A_3 может появиться асимметрия кривой $\rho(a)$, смещение максимума в ту или иную сторону от точки $a=0,5$, а также смещение кривой

$\rho(a)$ вверх и вниз от таковой в отсутствие примеси или вакансий. Появление такой измененной кривой $\rho(a)$ позволит судить о наличии примесных атомов или вакансий в сплаве, а также оценить как константы A_1 , A_2 , A_3 , так и энергетические параметры межатомного взаимодействия.

Электросопротивление максимально упорядоченного сплава в отсутствие вакансий определяется формулой

$$\rho = A_1 \cdot \begin{cases} a(b - 3a) & \text{їдї } a \leq \frac{1}{4}, \\ b(a - \frac{1}{3}b) & \text{їдї } a \geq \frac{1}{4}. \end{cases}$$

Такая зависимость $\rho_1(a)$ (сплошная кривая на рис. 2(б)) наблюдалась для сплавов Au-Cu [2]. Наличие примеси или вакансий может обусловить интересный эффект, проявляющийся в том, что остаточное электросопротивление чистых компонентов А, В, отожженных при той же температуре, что и сплав, может оказаться намного большим в сравнении с сопротивлением упорядоченного сплава. В случае вакансий это обусловлено практическим их отсутствием в упорядоченном сплаве стехиометрического состава. Поэтому появление такой особенности на кривой $\rho(a)$ будет указывать на наличие вакансий в сплаве.

Таким образом, постановка экспериментов по определению температурной и концентрационной зависимостей остаточного электросопротивления сплавов может позволить судить о наличии примесных атомов или вакансий в сплаве, а также оценить степень упорядоченности сплава, его температуру упорядочения, концентрацию вакансий и энергию их образования.

Литература

1. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21,11,1121-1124,1996, Pergamon
2. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, International journal of hydrogen energy, 27,10,1063-1069,2002, Pergamon
3. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314,1,296-300,2001, Elsevier
4. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene

- hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230, 1998,
- Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330, 70-75, 2002, Elsevier
 - Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
 - Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
 - Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
 - Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330, 81-84, 2002, Elsevier
 - Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/ Interperiodica
 - Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 235, 2002, Kluwer Academic Pub
 - Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 1, 2002, Kluwer Academic Pub
 - Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, Journal of alloys and compounds, 330, 85-88, 2002, Elsevier
 - Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
 - Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
 - Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroglu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems, 191-204, 2013, Springer Netherlands
 - Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovolskij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerenes by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
 - Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotarev AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
 - Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotarev AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
 - Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotarev AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 342-343, 2001,
 - Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotarev AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 590-591, 2001,
 - Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotarev AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,
 - Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskiy AP, Zolotarev AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 596, 2001