

Электронно-топологический переход и сдвиговая устойчивость β -сплавов Ni–Al и TiNi

© О.И. Великохатный, И.И. Наумов, Е.В. Пучкарев

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 13 января 1997 г.)

На основе численного расчета зонных вкладов в модули сдвига исследуется высказанная ранее гипотеза о том, что предмартенситное смягчение решетки в сплавах Ni–Al и TiNi обусловлено приближением последних к электронно-топологическому переходу (ЭТП). Обнаружено, что в обоих сплавах эффекты ЭТП в различных сдвиговых модулях существенно различны: они сильны в C' (особенно в Ni–Al) и слабы в C_{44} . Отсюда делается вывод о том, что наблюдаемое предмартенситное смягчение C' в Ni–Al и TiNi может быть действительно вызвано приближением к точке ЭТП. В то же время аномальный температурный ход C_{44} , наблюдаемый в TiNi, с эффектами ЭТП, по-видимому, не связан.

Как известно, при изменении топологии поверхности Ферми многие физические свойства металлической системы испытывают резкие аномалии [1–10]. Данное явление получило название перехода $2\frac{1}{2}$ рода, или электронно-топологического перехода (ЭТП). Причина аномалий проста: всякому ЭТП отвечает прохождение уровня Ферми ε_F через ван-хововский пик в плотности электронных состояний $n(\varepsilon)$, который и проявляется в физических характеристиках.

К характеристикам такого рода относятся и упругие модули, прежде всего сдвигового типа. Хотя теория эффектов ЭТП в упругих модулях достаточно детально и полно разработана [2,8–10], список реальных систем, необычное или аномальное упругое поведение которых действительно было бы обусловлено ЭТП или близостью к нему, не так уж велик. Это чистые металлы Li, Sr и Ba, демонстрирующие предмартенситное смягчение модуля $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ при гидростатическом сжатии [11–15], а также сплавы Zr–Mo–Nb [16–19], Li–Al и Al–Mg [20] с характерными аномалиями сдвиговых констант в зависимости от состава. К последним, возможно, принадлежат и системы Li–Mg [6], Mo–Re и W–Re [21].

В [22,23] было высказано предположение, что указанный список мог бы быть расширен за счет сплавов Ni–Al и TiNi, в которых, возможно, именно ЭТП определяет предмартенситное смягчение их упругих констант сдвига. Так, в [22] замечено, что при увеличении концентрации никеля в сплавах Ni–Al растет тенденция к исчезновению полости в седьмой зоне и что это может объяснить наблюдаемое в экспериментах резкое смягчение модуля сдвига C' при приближении к мартенситной точке по составу и температуре. С другой стороны, авторы [23] впервые обратили внимание на то, что система TiNi находится в состоянии, близком к образованию дырочной перемычки в седьмой зоне; именно с этим обстоятельством было связано наблюдаемое предмартенситное температурное смягчение сдвиговых констант C' и C_{44} , равно как и само мартенситное превращение.

Целью настоящей работы является полуколичественный анализ эффектов ЭТП в сдвиговых модулях упомя-

нутых сплавов на основе численного расчета зонного спектра в рамках стандартного метода LMTO [24,25]. Использование данного метода, казалось бы не достаточно точного в контексте рассматриваемой задачи, представляется оправданным в силу того, что он обычно приводит к тем же качественным выводам, что и более точные "полнопотенциальные" методы, например FP LMTO. Так, в [26], где изучалось поведение сдвиговых констант в переходных металлах в зависимости от заполнения d -электронов, методы LMTO и FP LMTO привели к качественно близким результатам.

1. Зонные вклады в модули сдвига и методика их вычислений

В кубическом кристалле зонные вклады в модули сдвига могут быть разложены на объемный и поверхностный [27–29]

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^v + C_{ijkl}^s, \quad (1)$$

где

$$C_{ijkl}^v = \sum_{\nu} \int \frac{\partial^2 \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})}{\partial \gamma_{ij} \partial \gamma_{kl}} \theta(\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_F) d\mathbf{k}, \quad (2)$$

$$C_{ijkl}^s = - \sum_{\nu} \int \frac{\partial \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})}{\partial \gamma_{ij}} \frac{\partial \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})}{\partial \gamma_{kl}} \delta(\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_F) d\mathbf{k}. \quad (3)$$

Объемный вклад (2), C^v , задается сдвигом энергетических уровней внутри неискаженной поверхности Ферми. При постоянных производных от $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})$ данный вклад определен бы просто общим числом валентных электронов, равным интегралу от θ -функции $\theta(\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_F)$. Поверхностный вклад (3), C^s , содержит эффекты, связанные с внутризонными электронными переходами в окрестности уровня Ферми. При постоянных производных он определен бы плотностью состояний на уровне Ферми, равной интегралу от δ -функции $\delta(\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_F)$. В этой связи именно C_s отражает особенности в плотности электронных состояний, в частности обусловленные изменением топологии поверхности Ферми. Заметим также, что этот вклад всегда отрицательный. Для получения

самосогласованного распределения зарядовой плотности в неискаженной структуре CsCl одноэлектронные энергии $\varepsilon(\mathbf{k})$ и структурные константы вычислялись в 286 точках неприводимой части (1/48) зоны Бриллюэна (ЗБ). Матрицы сдвигов, отвечающие модулям C' и C_{44} , брались, как и в [27,28], в наиболее симметричном виде

$$\begin{pmatrix} \zeta^{-1/3} & 0 & 0 \\ 0 & \zeta^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & \zeta^{2/3} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \zeta + 2 & \zeta - 1 & \zeta - 1 \\ \zeta - 1 & \zeta + 2 & \zeta - 1 \\ \zeta - 1 & \zeta - 1 & \zeta + 2 \end{pmatrix} \frac{\zeta^{-1/3}}{3},$$

где $\zeta = 1/(1 + \zeta)^{-1}$. Соответственно этим матрицам расчет C' и C_{44} проводился по 1/16 и 1/12 частям ЗБ тетрагональной и тригональной структур. В первом случае использовалось 2176, а во втором — 2856 опорных точек. Обменно-корреляционный потенциал брали в форме Барта–Хедина [30], а радиусы атомных сфер принимались равными друг другу. При самосогласовании проводилась перенормировка остоновых состояний (“мягкий кор”). Параметры решеток выбраны следующими: TiNi — 5.698 а.е., Ni–Al — 5.442 а.е.

Интегралы (2) вычислялись по тем же программам, что и парциальные заряды (partial TOS), а интегралы (3) — по тем же программам, что и парциальные плотности электронных состояний (partial DOS); во всех этих алгоритмах реализован метод тетраэдров [31].

При численном дифференцировании одноэлектронных энергий $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ по деформациям использовался шаг $\Delta_\gamma = 0.06$. Подобное дифференцирование, строго говоря, требует знания значений самосогласованных энергий $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ для каждой степени деформации γ , а это сопряжено со значительными затратами машинного времени. Для экономии времени Кристенсен [32] предложил рассчитывать $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ для всех γ при “замороженном” потенциале, т.е. отвечающем самосогласованному расчету для недеформированной структуры. Согласно [32], это предположение (в известной степени вытекающее из Теоремы сил Андерсона [33]) не приводит к скольконибудь серьезным ошибкам. Проведенные нами вычисления показали, что данная аппроксимация приводит к заметному сдвигу лишь объемных вкладов C'' (не меняя, однако, их качественного изменения с заполнением зон) и почти не сказывается на вкладах поверхностных C^s . Поскольку в настоящей работе нас в первую очередь интересуют именно поверхностные составляющие, применение процедуры “замораживания” потенциала выглядит оправданным. В этой связи далее мы приводим расчеты упругих модулей как с замороженным, так и с самосогласованным потенциалами.

2. Обсуждение результатов

Зонные вклады в упругие модули удобно анализировать в зависимости от текущего числа заполненных валентных состояний e (или TOS): видно, как они “набираются” на энергетическом спектре. Окончательные значения вкладов при этом отвечают полному числу валентных электронов, которое равно 13.0 в Ni–Al и 14.0 в NiTi. Рассчитанные значения C' и C_{44} для Ni–Al и NiTi как функции e представлены на рис. 1. Отметим прежде всего схожие тенденции в изменениях модулей сдвига обеих систем: относительно быстрый рост C' и уменьшение C_{44} в интервале e от 0 до 11. Данные тенденции обусловлены заполнением d -электронных связующих состояний никеля. При этом за крупномасштабное изменение модулей ответственны объемные составляющие C'' , которые в свою очередь коррелируют как с числом состояний, так и с их плотностью. Поверхностные же вклады определяют более резкое, мелкомасштабное изменение модулей, коррелируя с поведением плотности электронных состояний. Так, например, в Ni–Al пики 1 и 2 в $n(\varepsilon)$ отвечают провалам в поверхностном вкладе модуля C' (рис. 1).

Далее обращает на себя внимание то обстоятельство, что в обеих системах модули C' и C_{44} почти во всей области изменения e имеют противоположные знаки: положительный и отрицательный соответственно. В то время как C' обычно возрастают вместе с e , оставаясь положительными, значения C_{44} убывают и, как правило, не выходят из отрицательной области. В случае модуля C' уже сами вклады, C''_v и C''_s , как правило, имеют противоположные знаки: объемные положительные, а поверхностные отрицательны (по определению). Подобные закономерности отмечались ранее в [27,28] и для чистых металлов.

В системе Ni–Al ЭТП формально происходит при $e = 12.15$ (исчезает или возникает полость в седьмой зоне): отвечающий ему пик в $n(\varepsilon)$ отмечен стрелкой 2 на рис. 1, а. Полость именно исчезает, если исходить из сплава стехиометрического состава ($e = 13$) и понижать e . Кривые C' , C_{44} и $n(\varepsilon)$ в увеличенном масштабе в окрестности точки ЭТП приведены на рис. 2, а (ср. с рис. 1). Видно, что в самой точке C_{44} имеет незначительный прогиб, тогда как C' демонстрирует резкий минимум. Если принять модель “жесткой зоны” (ее применимость к сплаву Ni–Al доказана в [22,34]), то различным e можно сопоставлять сплавы Ni_x-Al_{1-x} с различной концентрацией x . Считая, как и в [22], справедливым приближение $e(x) = 10 + 6(1 - x)$, находим, что критической точке $e = 12.15$ отвечает $x = 0.632$. В эксперименте также наблюдается смягчение C' с ростом x , причем при переходе от $x = 0.50$ к 0.63 это смягчение составляет 50% по данным [35] и 90% по данным [36] (если экстраполировать значения модуля выше $x = 0.605$). В расчетах смягчение C' на том же интервале равно 35% (у нас в полностью самосогласованных расчетах даже 70%).

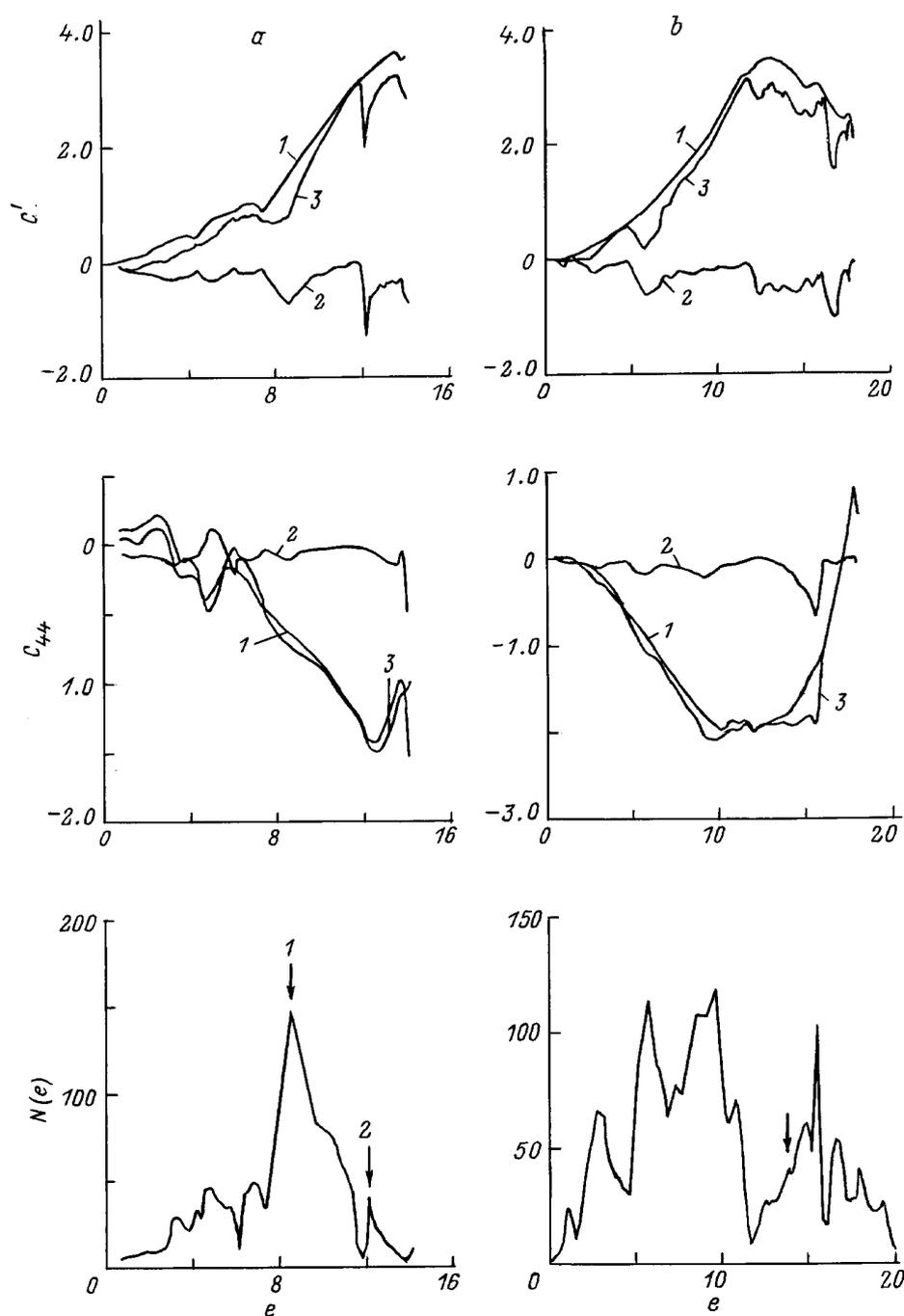


Рис. 1. Зонные вклады в модули сдвига и плотности электронных состояний в сплавах Ni-Al (a) и TiNi (b). 1 — объемные, 2 — поверхностные, 3 — полные вклады.

В TiNi изменение топологии поверхности Ферми заключается в образовании (разрыве) перемычки между двумя дырочными карманами, центрированными в точках Γ и M [10]. Изменению топологии отвечает $e = 13.8$ (см. стрелку на кривой $n(e)$ на рис. 1, b). Если исходить из сплава стехиометрического состава ($e = 14$) и понижать e , то в этой точке будет происходить именно образование перемычки. Зависимости C'_s и C'_{44} в окрестности ЭТП в увеличенном масштабе приведены

на рис. 2, b; все они рассчитаны с самосогласованным потенциалом. Видно, что при переходе через точку ЭТП C'_s демонстрирует резкий минимум, тогда как C'_{44} — лишь слабо выраженную ступеньку.

Таким образом, в обеих системах эффекты ЭТП сравнительно велики в C' и малы в C_{44} . Эффекты ЭТП в C' особенно велики в Ni-Al, где они, в частности, приводят к заметному смягчению данного модуля при уменьшении электронной концентрации в соответствии

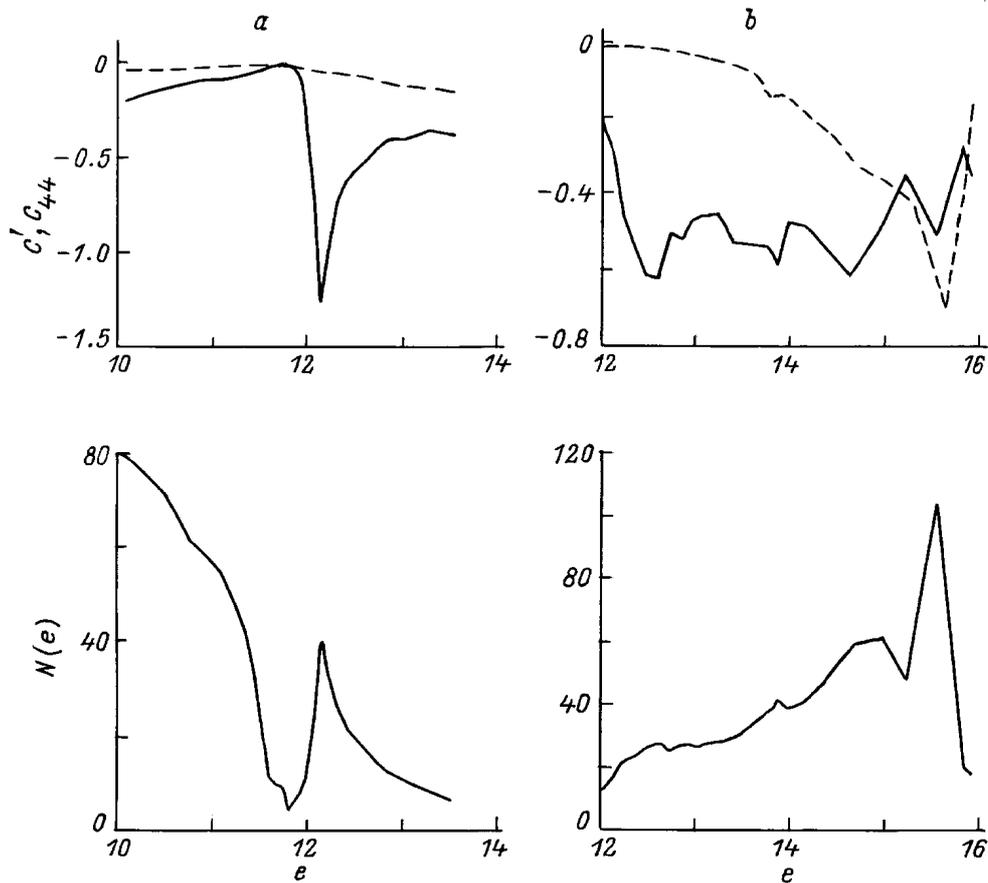


Рис. 2. Поверхностные вклады в модули сдвига и плотность электронных состояний в сплаве в окрестности ЭТП. *a* — Ni-Al, *b* — TiNi.

с экспериментальными данными. Следует думать, что эти же эффекты ответственны и за температурное смягчение C' данной системы. Основанием для такого предположения служит уже отмеченная схожесть электронных структур Ni-Al и β -латуни типа CuZn. В последних, как показано авторами [37], близость к ЭТП может вызвать аномальное изменение C' с температурой (объемом).

В TiNi, как и в Ni-Al, смягчение C' с понижением температуры также может быть объяснено приближением к точке перехода $2\frac{1}{2}$ рода (впервые такое объяснение предложено в [23]). Подобные аргументы, однако, не объясняют аномального температурного хода C_{44} : эффекты ЭТП в этом модуле малы, и такой ход обеспечивается, по-видимому, иными причинами. Косвенным подтверждением данного вывода может служить то, что модули C' и C_{44} ведут себя различным образом при наложении гидростатического сжатия. Действительно, проведенные для сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ измерения [38] обнаружили, что при сжатии смягчение испытывает лишь сдвиговой модуль C' , тогда как C_{44} возрастает. С позиций наших расчетов наблюдение [38] легко объяснимо: эффекты ЭТП в C' сильны и поэтому ответственны не только за аномальное температурное, но и за аномальное барическое изменение данного модуля.

Ожидать, что влияние ЭТП на упругие константы окажется более сильным именно в сплаве Ni-Al (а не в TiNi) можно было с самого начала, анализируя кривые плотности электронных состояний $n(\epsilon)$ (ср. рис. 2, *a* и *b*). На самом деле, ван-хововский пик в окрестности уровня Ферми в Ni-Al существенно более масштабный, чем в TiNi. Таким образом, критерием сильного проявления эффектов ЭТП в сдвиговых модулях может служить наличие масштабного и четко выраженного пика в плотности электронных состояний.

Итак, прохождение уровня Ферми ϵ_F через точку топологического перехода ϵ_c приводит к резкому и заметному изменению модуля сдвига C' в системах Ni-Al и TiNi. Данное обстоятельство позволяет объяснить наблюдаемое в данных сплавах температурное смягчение C' , а в сплаве Ni-Al и резкое смягчение C' при увеличении концентрации Ni. В соединении TiNi эффекты ЭТП в сдвиговом модуле C_{44} весьма слабы и, по-видимому, не могут служить причиной его предмартенситного температурного смягчения.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты NY 7000 и NY 7300).

Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **38**, 5, 1569 (1960).
- [2] V.G. Vaks, A.V. Trefilov. J. Phys. **F18**, 1, 213 (1988).
- [3] В.Г. Вакс, А.В. Трефилов. ФТТ **32**, 8, 2363 (1990).
- [4] В.Г. Вакс, А.В. Трефилов. Письма в ЖЭТФ **38**, 8, 373 (1983).
- [5] В.Г. Вакс, А.В. Трефилов, С.В. Фомичев. ЖЭТФ **80**, 4, 1613 (1981).
- [6] M.I. Katsnelson, I.I. Naumov, A.V. Trefilov. Phase Trans. **49**, 143, (1994).
- [7] L. Dagens. J. Phys. **F8**, 10, 2093 (1978).
- [8] Ю. Каган, В.В. Пучкарев, А. Холас. ЖЭТФ **84**, 4, 1494 (1983).
- [9] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, С.М. Орел. ФММ **51**, 1, 7 (1981).
- [10] И.М. Лифшиц, В.В. Ржевский, М.И. Трибельский. ЖЭТФ **81**, 4, 1528 (1981).
- [11] Ф.Ф. Воронов, О.В. Стальгорова. ФТТ **20**, 2, 452 (1978).
- [12] В.А. Гончарова, Г.Г. Ильин, Ф.Ф. Воронов. ФТТ **24**, 6, 1849 (1982).
- [13] Ф.Ф. Воронов, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова. ФММ **64**, 6, 1084 (1987).
- [14] V.G. Vaks, M.I. Katsnelson, V.G. Koreshkov, A.I. Likhtenstein, G.E. Parfenov, V.F. Skok, V.A. Sukhoparov, A.V. Trefilov, A.A. Chernyshov. J. Phys.: Cond. Matter. **1**, 32, 5319 (1989).
- [15] V.G. Vaks, M.I. Katsnelson, A.I. Likhtenstein, G.V. Peschanskikh, A.V. Trefilov. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 49, 9875 (1990).
- [16] J. Ashkenazi, M. Dagorogna, M. Peter, I. Talmor, E. Walker, S. Steinemann. Phys. Rev. **B18**, 8, 4120 (1978).
- [17] P. Bujard, R. Sanjines, E. Walker, J. Ashkenazi, M. Peter. J. Phys. **F11**, 3, 775 (1981).
- [18] Y. Ohta, M. Shimizu. J. Phys. **F12**, 2, 1255 (1982).
- [19] N.E. Zein. J. Moscow Phys. Soc. **1**, 3, 299 (1991).
- [20] V.G. Vaks, N.E. Zein. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 5919 (1990).
- [21] Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, G.V. Peschanskikh, A.V. Trefilov. Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 2, 583 (1990).
- [22] И.И. Наумов, О.И. Великохатный, В.З. Баширов. ФТТ **34**, 11, 3345 (1992).
- [23] М.Л. Миллер, В.Н. Антонов, А.В. Жалко-Титаренко, Н.А. Плотников, В.В. Немошкаленко. ДАН СССР **303**, 2, 353 (1988).
- [24] O.K. Andersen. Phys. Rev. **B12**, 8, 3060 (1975).
- [25] H.L. Sriver. The LMTO method. Springer-Verlag, N. Y. (1984). 288 p.
- [26] S. Soderlind, O. Eriksson, J.M. Wills, A.M. Boring. Phys. Rev. **B48**, 9, 5844 (1993).
- [27] Y. Ohta, M. Shimizu. J. Phys. **F13**, 4, 761 (1983).
- [28] М.И. Капнельсон, Г.В. Песчанских, А.В. Трефилов. ФТТ **32**, 2, 470 (1990).
- [29] Н.Е. Зейн. Док. дис. ИАЭ им. И.В. Курчатова, М. (1992).
- [30] U. Barth, L.A. Hedin. J. Phys. **C5**, 13, 1629 (1972).
- [31] J. Rath, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B11**, 2109 (1975).
- [32] N.E. Christensen. Solid State Commun. **49**, 7, 701 (1984).
- [33] A.R. Mackintosh, O.K. Andersen. In: Electrons at the Fermi surface / Ed. M. Springford. Cambridge Univ., Cambridge (1980). 149 p.
- [34] G.L. Zhao, B.N. Harmon. Phys. Rev. **B45**, 2818 (1992).
- [35] K. Enami, J. Hasunuma, A. Nagasava, S. Nenno. Scr. Met. **10**, 10, 879 (1978).
- [36] N. Rusovic, H. Warlimont. Phys. Stat. Sol. (a) **44**, 609 (1977).
- [37] И.И. Наумов, В.Е. Панин, М.Ф. Жоровков. ФММ **48**, 4, 699 (1980).
- [38] А.И. Лотков, В.А. Гончарова, В.П. Лапшина, В.Н. Лапшин, В.Н. Гришков, М.Н. Подлевских. ДАН **330**, 2, 191 (1993).