

Применение метода каналирования заряженных частиц в кристаллах для исследования сплавов Mo—Re

© Н.П. Дикий, Т.А. Игнатъева

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“
Национальной академии наук Украины,
61108 Харьков, Украина

E-mail: ndikiy@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2005 г.
В окончательной редакции 22 апреля 2005 г.)

Методом каналирования гелия с энергией 1.8 MeV исследована кристаллическая структура сплавов Mo—Re в той области концентраций, где ранее наблюдался электронно-топологический переход по особенностям сверхпроводящих и нормальных свойств. Для сплавов с концентрацией примеси 11 at.% Re и 32 at.% Re наблюдалась особенность в виде дополнительного максимума на полуширине ориентационной зависимости $Y(\theta)$ выхода пучка отраженных частиц от угла относительно кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$ при $\theta = 0.8^\circ$. Предполагается, что наблюдаемая особенность связана с появлением сверхструктуры, которая является следствием электронно-топологического перехода в сплавах Mo—Re.

PACS: 61.18.Bn, 61.85.+p

1. Введение

Метод каналирования [1] успешно применяется для исследования неупорядоченных твердых растворов: установления структуры сплава, совершенства кристаллической структуры монокристаллов [2], возможного появления сверхструктуры — смещения атомов относительно их узлов в твердых растворах. Применение метода каналирования для исследования сплавов Mo—Re представляет интерес, так как в пределах твердого раствора в этих сплавах под действием примеси происходят изменения электронного [3–5] и фононного [6,7] спектров. Зачастую определить, какие изменения играют первостепенную роль в свойствах сплавов, сложно, и необходимо искать взаимосвязи изменений электронного и фононного спектров, сравнивая их со спектрами исходного металла в одних и тех же кристаллографических направлениях. Структура электронного спектра рассчитывается с учетом кристаллической структуры [12] и представляется как $E(\mathbf{k})$, где \mathbf{k} — вектор обратной решетки в различных направлениях зоны Брюллюэна. Фононный спектр (плотность состояний фононов) также представляется как функция векторов обратной решетки в различных направлениях зоны Брюллюэна [13].

При изучении особенностей сверхпроводящих [4] и нормальных [5] свойств сплавов Mo—Re было установлено, что добавление к Mo примеси Re (~ 10 at.%) приводит к электронно-топологическому переходу (ЭТП) — появляется новая электронная группа при пересечении уровнем Ферми дна ранее незаполненной зоны. Такое изменение электронной структуры сплавов Mo—Re проявляется во всех кинетических, термодинамических и механических характеристиках, связанных с плотностью электронных состояний $\nu(E)$ и ее производной $\frac{\partial \nu}{\partial E}(E)$ [3–5,8–11].

Особенности $\nu(E)$ в сплавах Mo—Re наблюдались по нелинейности корневого типа теплоемкости [8], температуры сверхпроводящего перехода T_C [4], интенсивности обратного рассеяния фотоэмиссионных спектров [11]. Особенности производной $\frac{\partial \nu}{\partial E}(E)$ наблюдались в виде экстремума при исследовании $\frac{\partial T_C}{\partial P}(C)$ [4] и термоэдс $\frac{\alpha}{T}(C)$ [5], здесь P — давление, C — концентрация примеси. Изменения фононного спектра сплавов Mo—Re исследовались в работах по нейтронографии [6] и микроконтактной спектроскопии [7]. Сравнение изменений электронного и фононного спектров сплавов Mo—Re показывает, что они взаимосвязаны. Из результатов этих работ следует, что особенности фононного спектра в сплавах Mo—Re возникают при тех же концентрациях примеси Re (более 10 at.%), при которых наблюдался ЭТП. Ввиду того что исследования проводились на сплавах Mo—Re в пределах твердого раствора с сохранением ОЦК решетки, следовало применить прямые методы исследования кристаллической структуры сплава для проверки ее совершенства или каких-либо изменений в зависимости от концентрации примеси.

В настоящей работе применен метод каналирования заряженных частиц в кристаллах для исследования сплавов Mo—Re, где ранее [4,5] наблюдали ЭТП. Зависимость выхода пучка отраженных частиц как функция угла ориентации относительно кристаллографических направлений дает информацию о расположении атомов сплава относительно узлов кристаллической решетки исходного Mo. Были получены ориентационные зависимости упругорассеянных ионов гелия от кристаллов Mo—Re с различным содержанием примеси рения и направлением кристаллографических осей. Наблюдаемые особенности связываются с появлением сверхструктуры, как следствие изменения электронного спектра в сплавах.

2. Методика эксперимента и результаты

Образцы вырезались из тех же монокристаллов, полученных электронно-лучевой плавкой, что и при исследовании электронно-топологического перехода в работах [4,5].

Монокристаллические образцы размером $0.5-1\text{ см}^2$ с зеркальной поверхностью облучались ионами гелия с энергией 1.8 MeV . Пучок, отраженный от атомов кристаллической решетки, создавал обратное излучение. Расходимость пучка ионов гелия составляла 0.063° . Спектры упругорассеянных ионов гелия измерялись при помощи поверхностно-барьерного детектора с энергетическим разрешением 25 keV для энергии α -частиц 5.1 MeV .

Энергия E упругорассеянных ионов на большие углы с массой M_1 от мишени с массой M_2 равна

$$E = E_0 \frac{4M_1M_2(\cos\theta)^2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (1)$$

где E_0 — начальная энергия ионов M_1 , θ — угол рассеяния ионов [1]. Можно видеть, что максимальная энергия упругорассеянных ионов M_1 отличается для мишеней с разными M_2 . Массы молибдена и рения отличаются почти в 2 раза. Это дает возможность в спектре отраженных частиц выделить интервалы, определяющие интенсивность отражения от атомов молибдена и атомов рения по отдельности. Спектры представляли двухступенчатую зависимость выхода пучка, отраженного от Mo и Re, для каждого направления пучка частиц относительно кристаллографических осей. Высокоэнергетическая часть спектра соответствовала отражению от атомов Re, низкоэнергетическая — отражению от атомов Mo. По этим зависимостям построены зависимости выхода пучка обратно рассеянных частиц от Mo и Re (нормированные на выход упругорассеянных частиц при отсутствии каналирования от атомов Mo и Re) как функция угла между направлением пучка и кристаллографическими осями.

Выход упругорассеянных ионов гелия на большие углы от Re определялся по сумме отсчетов в спектре от максимальной энергии Re до максимальной энергии упругорассеянных ионов гелия от Mo. Выход упругорассеянных ионов гелия на большие углы от молибдена определялся по высокоэнергетической части спектра для Mo минус аппроксимированное значение выхода частиц отраженных от Re для этой же части спектра. Результаты измерений, обработанные описанным выше образом, приведены на рис. 1 в виде зависимостей $Y(\theta)$, где Y — выход нормированного пучка обратного отражения ионов He, θ — угол ориентации пучка относительно кристаллографических осей. На графиках указаны концентрации сплавов и кристаллографические направления для исследуемых образцов.

Для сплавов Mo–Re с концентрациями Re 5.5 и 25 at.% (плоскость $\{100\}$), а также 23.5 и 32 at.%

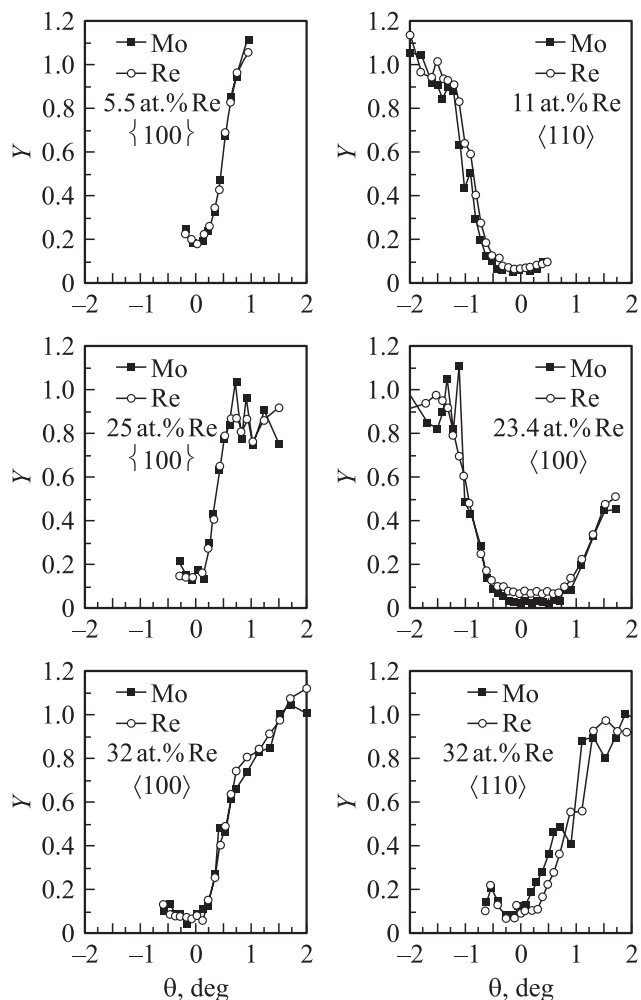


Рис. 1. Ориентационная зависимость выхода упругорассеянных ионов гелия при каналировании в сплавах Mo–Re.

(направление $\langle 100 \rangle$) наблюдается совпадение выхода пучка отраженных частиц от атомов Mo и Re, что соответствует раствору замещения и совершенству кристаллов сплавов Mo–Re. В другом кристаллографическом направлении — $\langle 100 \rangle$ — для сплавов Mo–Re 11 at.% и Mo–Re 32 at.% наблюдаются особенности каналирования пучка в кристалле в виде дополнительного небольшого максимума на полуширине зависимостей $Y(\theta)$ Mo при $\theta = 0.8^\circ$ и смещения этих зависимостей для Mo и Re друг относительно друга при углах более 0.5° .

3. Обсуждение результатов

Результаты каналирования ионов гелия в ОЦК решетке [14] сплавов Mo–Re, приведенные на рис. 1, показывают, что зависимости $Y(\theta)$ сплавов чувствительны к концентрации примеси и направлению выхода пучка относительно кристаллографической оси. Минимум зависимости $Y(\theta)$ соответствует максимальному прохождению пучка вдоль кристаллографической оси. Совпадение

Вычисленные и экспериментальные значения критического угла каналирования ионов гелия в кристаллах Mo–Re

Состав сплава	Кристаллографическое направление	θ_1 — по оценкам	θ_1 — эксперимент
11 at.% Re	$\langle 110 \rangle$	1.04°	0.88°
23.4 at.% Re	$\langle 100 \rangle$	1.28°	1.09°

зависимостей $Y(\theta)$ частиц, отраженных от Mo и Re, соответствует твердому раствору замещения совершенных кристаллов сплавов. Критический угол каналирования пучка θ_1 равен

$$\theta_1 = \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}}, \quad (2)$$

где Z_1, Z_2 — заряды налетающего иона и ядра мишени; E — энергия ионов; d — расстояние между атомами в решетке кристалла для данного направления. Используя (1), можно оценить критический угол каналирования θ_1 на полуширине зависимости $Y(\theta)$ для различных сплавов Mo–Re и сравнить их с экспериментальными значениями рис. 1. При теоретических оценках θ значение d принимали для ОЦК решетки исходного Mo. Результаты сравнения приведены в таблице.

Зависимости $Y(\theta)$ для отраженного пучка от Mo и Re в сплаве Mo–Re с концентрацией примеси 5.5 at.% Re (плоскость $\{100\}$) представляют гладкие кривые с одинаковой глубиной „ямки“, что соответствует раствору замещения Re в ОЦК решетке Mo.

Для сплавов с концентрацией Re 11 и 32 at.% при направлении пучка вдоль кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ наблюдается особенность — нерегулярность на полуширине ориентационной зависимости выхода пучка $Y(\theta)$ при $\theta = 0.8^\circ$, что соответствует поперечной энергии $E_{\perp} = E\theta^2 = 350$ eV. Эта особенность коррелирует с небольшим изломом в зависимости $Y(\theta)$ для Re при этих же углах θ . Кроме того, наблюдается смещение зависимостей $Y(\theta)$ для Mo и Re друг относительно друга на фоне общего минимума $Y(\theta)$. При увеличении концентрации примеси Re особенности зависимости $Y(\theta)$ в направлении $\langle 110 \rangle$ становятся более четкими. Это хорошо видно при сравнении зависимости $Y(\theta)$ сплавов Mo–Re 11 и 32 at.% для одного и того же кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$. Сравнение результатов $Y(\theta)$ для сплава одной и той же концентрации — 32 at.%, но для различных кристаллографических направлений (рис. 1) показывает, что особенность $Y(\theta)$ наблюдается только для кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$.

Предполагаем, что наблюдаемые особенности $Y(\theta)$ отражают возможное когерентное смещение атомов из узлов кристаллической решетки в сплавах Mo–Re с сохранением кристаллической структуры ОЦК решетки Mo.

Из приведенных результатов видно, что смещение атомов относительно узлов исходного металла в сплавах Mo–Re происходит при концентрациях Re выше

10 at.%. Такие смещения атомов можно рассматривать как появление сверхструктуры в сплавах Mo–Re в определенном кристаллографическом направлении. Сверхструктура приводит к особенностям каналирования заряженных частиц в кристалле. Особенности зависимостей $Y(\theta)$ становятся заметными начиная с концентрации Re, при которой происходит электронно-топологический переход в этих сплавах [4,5]. Это свидетельствует о связи изменений в электронном спектре с появлением сверхструктуры в кристаллической решетке.

Структурные изменения сплавов Mo–Re подтверждаются результатами, полученными в работе [15] по рассеянию рентгеновского излучения в этих сплавах. По данным этой работы в сплавах Mo–Re наблюдается появление кластеров, в которых расположение атомов напоминает элементы решетки α -фазы, возникающей на границе твердого раствора. Сверхструктура, как видно из этих результатов, предшествует появлению новой фазы [14] в сплавах Mo–Re.

Взаимосвязь изменений электронной и кристаллической структур ранее обсуждалась в работах [16,19]. Кроме того, в работах по каналированию — расчеты [17] и эксперимент [18] — рассматривалась взаимосвязь распределения плотности электронных состояний с расположением ионов в остовах решетки. Предполагаем, что в сплавах Mo–Re в результате перестройки электронного спектра при ЭП также возможно перераспределение плотности электронных состояний, которое приводит к появлению сверхструктуры. Появление новой электронной группы с малыми скоростями и тяжелыми эффективными массами может привести к возникновению неравномерной зарядовой плотности электронов (волны зарядовой плотности [19]). Это в свою очередь приводит к смягчению фононного спектра, усилению электрон-фононного взаимодействия и соответственно к небольшому смещению атомов относительно узлов решетки, создавая сверхструктуру преимущественно в определенном кристаллографическом направлении.

Принимая во внимание такую концепцию, можно качественно сопоставить когерентные выделения атомов в сплавах Mo–Re с электронным и фононным спектрами этих систем и их изменениями. На рис. 2 представлен электронный спектр Mo [12], где стрелкой

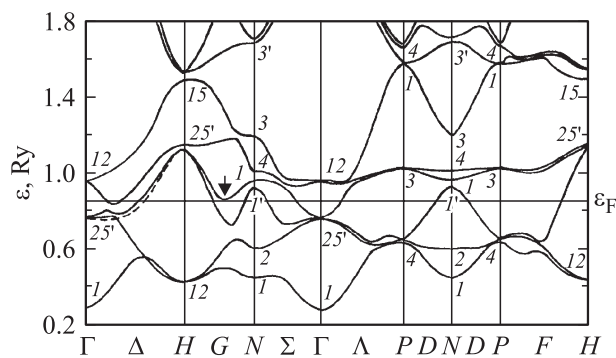


Рис. 2. Расчет электронного спектра $E(k)$ Mo [12].

указана критическая энергия — дно незаполненной зоны Mo, которая, по нашим предположениям, соответствует критической точке E_C — точке возникновения малой электронной группы в сплаве Mo–Re при ЭТП. Изменение топологии поверхности Ферми (ПФ) связано с прохождением уровня Ферми через критическую точку электронного спектра. По нашим предположениям, это происходит в направлении HN зоны Брюллюэна.

В молибдене на уровне Ферми в основном находятся d -электроны [12]. Можно предположить, что новая малая группа — это d -электроны с высокой плотностью электронных состояний. Эти электроны могут создать в окрестности особой точки неравновесную зарядовую плотность электронов, если принять во внимание, что их скорость мала, а эффективная масса велика относительно основной группы электронов. Тогда неравновесная зарядовая плотность электронов, взаимодействуя с положительным ионным остовом кристаллической решетки и стремясь вернуть всю систему в равновесие, может привести к смещению атомов относительно узлов решетки. Это в свою очередь может привести к специфическому расположению атомов примеси при дальнейшем увеличении концентрации в виде кластеров, расположенных в определенных кристаллографических направлениях. Такая сверхструктура является промежуточным этапом в появлении новой фазы [16] на границе твердого раствора Mo–Re. Естественно, что изменение расположения атомов должно проявиться и в фоновом спектре. Из экспериментальных данных по исследованию фононного спектра, как прямых [6], так и косвенных [7], следует, что в сплавах Mo–Re при концентрациях Re более 10 at.% происходит смягчение фононного спектра. Это те концентрации примеси, при которых перестраивается электронный спектр твердых растворов Mo–Re [4,5]. Результаты по рассеянию нейтронов для сплава Mo–Re 15 at.% [6] приведены на рис. 3. Из этих данных видно, что в направлении H границы зоны Брюллюэна наблюдается уменьшение фононных частот по сравнению с Mo.

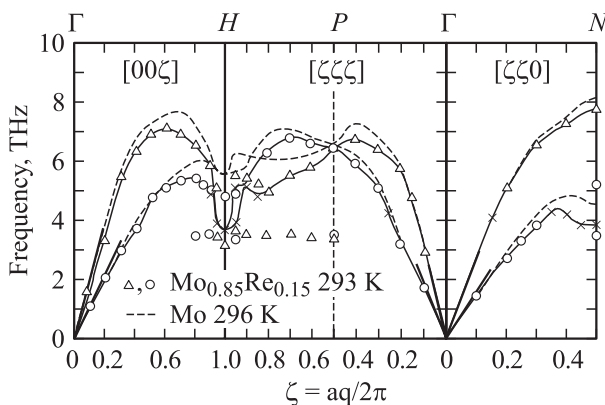


Рис. 3. Экспериментальные результаты по нейтронографии и расчетные данные для фононных частот сплава Mo–Re 15 at.% (сплошные линии, точки — эксперимент) и чистого Mo (штриховые линии) по результатам работы [6].

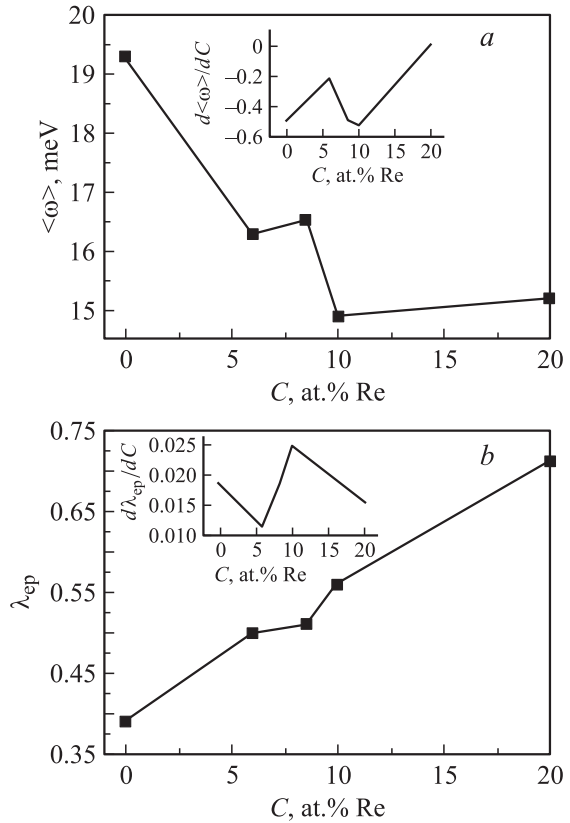


Рис. 4. a — зависимости от концентрации Re фоновой частоты $\langle\omega\rangle(C)$ и ее производной $\frac{\partial\langle\omega\rangle}{\partial C}(C)$; b — зависимости от концентрации Re константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{ep}(C)$ и $\frac{\partial\lambda}{\partial C}(C)$ для сплавов Mo–Re по данным работы [7].

Смягчение фононного спектра видно и по данным микроконтактной спектроскопии для сплавов Mo–Re [7].

Используя данные работы [7], мы построили зависимости фононных частот ω и электрон-фононного взаимодействия λ от концентрации примеси (рис. 4). Из этого рисунка видно, что смягчение фононного спектра соответствует концентрации примеси Re ~ 10 at.% (рис. 4, a), т.е. той концентрации, при которой наблюдается электронно-топологический переход. При этих же концентрациях наблюдается увеличение электрон-фононного взаимодействия (рис. 4, b). Таким образом, появление сверхструктуры, особенности электронного и фононного спектров коррелируют друг с другом. Теоретически возможность возникновения решеточных сверхструктур при подстройке — согласования электронной и фононной систем — обсуждалась ранее в работе [16]. Такая ситуация может реализоваться для переходных металлов под влиянием примеси либо других внешних воздействий как следствие электронно-топологического перехода.

Рассматривая экспериментальные данные, полученные нами по каналированию совместно с результатами по изменению топологии ПФ и изменениями фононного

спектра, можно найти соответствие кристаллографических направлений возникающей сверхструктуры дальнего порядка с теми направлениями в зонах Брюллюэна, где изменяется, как электронный, так и фононный спектры (рис. 2 и 3). Из рис. 3 по данным нейтронографии [6] видно, что в направлении H зоны Брюллюэна (здесь же указано кристаллографическое направление) наблюдается глубокий провал — уменьшение частот фононного спектра при добавлении 15 at.% Re. В этом же направлении (рис. 2) по расчетам электронного спектра [12] в чистом Mo выше уровня Ферми находится дно незаполненной зоны, которая соответствует новой электронной группе, возникающей при электронно-топологическом переходе [4,5]. Данные по микроконтактной спектроскопии [7] также экспериментально подтверждают изменения фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия в системах Mo—Re, начиная с концентраций ~ 10 at.%.

Таким образом, из всей совокупности наших и литературных данных следует, что изменения электронного спектра сплавов Mo—Re приводят к появлению сверхструктуры в кристаллической решетке, которая проявляется также и в особенностях фононного спектра. Эти результаты подтверждены как прямыми, так и косвенными методами исследований.

4. Выводы

1) С использованием метода каналирования гелия по ориентационной зависимости упругорассеянных ионов He в сплавах Mo—Re наблюдалось появление сверхструктуры в кристаллической решетке в направлении кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ в области твердого раствора этих сплавов. Показано, что при концентрациях примеси Re более ~ 10 at.% в сплавах Mo—Re появляется дополнительный максимум в ориентационной зависимости упругорассеянных ионов He. Эта особенность коррелирует с электронно-топологическим переходом — появлением малой полости ПФ при концентрации примеси Re ~ 10 at.%.

2) Все приведенные результаты прямых и косвенных экспериментальных исследований показывают взаимосвязь изменений топологии ПФ электронного спектра с появлением сверхструктуры в кристаллической решетке в сплавах Mo—Re и возникновением особенностей фононного спектра. Для переходных металлов, по нашим предположениям, это связано с тем, что малые группы электронов, которые появляются в результате электронно-топологического перехода, отличаются от основных групп малыми скоростями и тяжелыми эффективными массами. При этом возникает неравновесная плотность электронных состояний и при взаимодействии с ионным остовом решетки происходит смещение атомов относительно их узлов.

Список литературы

- [1] М.А. Кумахов. УФН **115**, 3, 427 (1979).
- [2] Н.А. Скакун, П.А. Светашов, Г.Ф. Ковтун. ФММ **68**, 6, 200 (1989).
- [3] T.F. Smith, R.N. Shelton. J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 5, 911 (1975); Т.А. Игнатъева, Ю.А. Черевань. Письма в ЖЭТФ **31**, 7, 389 (1980).
- [4] Т.А. Игнатъева, В.В. Ганн, А.Н. Великодный. ФНТ **20**, 11, 1133 (1994).
- [5] Т.А. Игнатъева, А.Н. Великодный. ФНТ **28**, 6, 569 (2002).
- [6] H.G. Smith, N. Wakabayashi, M. Mostoller. Superconductivity in d - and f -band metals. Plenum Press, N.Y. (1976). P. 233.
- [7] N.A. Tulina, S.V. Zaitsev. Sol. Stat. Commun. **86**, 1, 55 (1993).
- [8] F.J. Morin, J.P. Maita. Phys. Rev. **129**, 3, 1115 (1963).
- [9] W.R. Cox, D.J. Hayes, F.R. Brotzen. Phys. Rev. B **7**, 8, 3580 (1973).
- [10] D.L. Devidson, F.R. Brotzen. Acta Metall. **18**, 463 (1970).
- [11] Ю.М. Ярмошенко, Г.В. Ганин, А.Г. Нармонеv, Т.А. Игнатъева, Ю.А. Черевань, А.И. Захаров, Э.З. Курмаев. ФММ **62**, 5, 932 (1986).
- [12] R.J. Iverson, L. Hodges. Phys. Rev. B **8**, 4, 1429 (1973).
- [13] В.М. Powell, P. Martel, A.D.B. Woods. Can J. Phys. **55**, 1601 (1977).
- [14] Р.П. Эллиот. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Металлургия, М. (1970). Т. 2. С. 202.
- [15] Н.Н. Апаров, И.В. Лисоцкий, Ю.Д. Тяпкин, В.Е. Панин. ФММ **40**, 2, 354 (1975).
- [16] М.А. Кривоглаз. Металлофизика **6**, 1, 3 (1984).
- [17] J.H. Barret. Rev. Lett. **31**, 1542 (1973); J.H. Barret. Phys. Rev. B **3**, 1527 (1971).
- [18] R.B. Alexander, R.J. Petty. Phys. Rev. B **18**, 981 (1978).
- [19] Л.Н. Булаевский. УФН **120**, 2, 259 (1976).