

01,11

Флуктуации электронной плотности и фазовый переход в α -титане

© А.А. Повзнер, А.Г. Волков

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.a.povzner@urfu.ru

Поступила в Редакцию 22 марта 2021 г.

В окончательной редакции 11 мая 2021 г.

Принята к публикации 24 мая 2021 г.

Показано, что топологические особенности электронной структуры α -титана, приводят к возникновению индуцированных температурой флуктуаций электронной плотности, которые исчезают вблизи температуры фазового перехода из ГПУ (α -фаза) в ОЦК (β -фаза). Описываются наблюдаемые на эксперименте сильный линейный температурный рост магнитной восприимчивости в α -фазе и ее скачок при переходе в β -фазу. Рассмотренная флуктуационная картина описывает резкое уменьшение электронной энтропии и размягчение продольных фононных мод, связанное с электрон-ионным взаимодействием. Показано, что температура фазового перехода в α -титане зависит от положения уровня Ферми, которое может быть изменено путем введения примесей.

Ключевые слова: титан, флуктуации, топология, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51389.058

1. Введение

Альфа-фаза титана характеризуется особенностями электронной зонной структуры, вследствие которой ее включают в базу топологических материалов (<https://topologicalquantumchemistry.com>) [1]. Ранее было показано [2], что возникающее при низких температурах отрицательное тепловое расширение α -титана вдоль оси „с“, связана с наличием точки Ван–Хова на поверхности Ферми. При более высоких температурах (примерно выше 170 К) линейный коэффициент теплового расширения вдоль оси „с“ меняет знак, а уровень Ферми выходит из топологической области и пересекает сингулярность Ван–Хова. При температурах $T > 200$ К термодинамическое состояние электронной системы характеризуется необычной для паулиевских парамагнетиков сильной линейной температурной зависимости спиновой магнитной восприимчивости [3]. Одно из существующих объяснений возникновения линейной температурной зависимости спиновой магнитной восприимчивости может быть связано с линейным вкладом фермиевских возбуждений, возникающим в условиях энергетической близости химического потенциала к излому первой производной плотности электронных состояний (DOS) [4]. Однако в таком механизме не находят объяснения наблюдаемый при фазовом переходе из α - в β -фазу скачок магнитной восприимчивости [3]. К тому же, в результате допирования титана различными примесями, используемое в [4] условие $|\varepsilon_F - \varepsilon_C| \ll T$ может быть нарушено. Другой возможный механизм линейной зависимости $\chi(T)$ можно связать с флуктуациями электронной плотности, условия, возникновения которых в модели DOS α -титана не исследовались.

Причины реализующегося при $T_C = 1200$ К структурного фазового перехода ГПУ α -фазы титана в ОЦК

β -фазу, также как природа структурной стабильности β -фазы остаются предметом дискуссий. Ожидается, что наблюдаемая в большинстве переходных металлов, в том числе в Ti, Zr и Hf, β -фаза, характеризуется большой колебательной энтропией, что должно приводить к динамически стабилизированной ОЦК решетке [5]. Однако первопринципные исследования фононных спектров Ti [6] не дают однозначного подтверждения этому предположению

2. Модель

В настоящей работе термодинамическое состояние электрон-ионной системы рассматривается с учетом представлений о межмодовом взаимодействии электронных флуктуаций и электрон-фононного взаимодействия. Зонное движение коррелированных электронов, рассматриваются через получаемый в рамках LDA + U „затравочный“ энергетический спектр $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, который воспроизводит топологические особенности DOS коррелированных d -электронов [1]. Гамильтониан электрон-ионной системы

$$H = H_0^{(e)} + H_0^{(ph)} + H_{ee} + H_{e,ph}, \quad (1)$$

наряду со слагаемые зонного движения сильно коррелированных d -электронов, включает слагаемое межэлектронных корреляций связанных с внутриатомным (U) и дальнедействующим ($V_{\mathbf{q}}$) кулоновскими взаимодействиями

$$H_{ee} = \sum_{\mathbf{q}} \left[(V_{\mathbf{q}} + U/4) \left| \sum_{\sigma} n_{\mathbf{q},\sigma} \right|^2 - U \left| \sum_{\sigma} \sigma n_{\mathbf{q},\sigma} \right|^2 \right], \quad (2)$$

где $n_{\mathbf{q},\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}$ — Фурье-образ оператора числа электронов на узле \mathbf{v} с квантовым спиновым числом

$\sigma (= \pm 1/2)$, $V_q = 4\pi e^2 n(1 - \delta_{q,0})|\mathbf{q}|^2$. Фононная подсистема представлена гамильтонианом невзаимодействующих фононов $H_0^{(ph)}$ с частотами $\omega_{q,l}^{(0)}$ и гамильтонианом электрон-фононного взаимодействия $H_{e,ph}$ с параметром электрон-фононного взаимодействия (в изотропном случае): $\Lambda_q = i|\mathbf{q}|(4\pi Z e^2 \mathbf{q}^{-2} \rho^{3/2} m^{-3/2} + \Lambda)\rho^{-1/2}$, учитывающим вклад от деформационного потенциала Λ . Здесь Z — заряд ионов в единицах элементарного заряда $|e|$, ρ — массовая плотность ионов, n — концентрация d -электронов, m — масса иона.

Свободную энергию (F) рассматриваемой системы можно определить через статистическую сумму, в которой фигурирует гамильтониан (1). При вычислениях возникают трудности, учета кулоновских корреляций, которые сводятся к проблеме многих тел. Здесь, аналогично работе [7] используется, основанная на преобразованиях Стратоновича–Хаббарда, процедура сводящая учет кулоновских корреляций (2) к картине движения электронов во флуктуирующих обменных (ξ) и зарядовых (η) полях. В результате свободная энергия рассматриваемой системы может быть представлена в виде

$$F = -T \ln \int (d\xi d\eta) \exp(-T^{-1} N_L F_{el}(\xi, \eta) - T^{-1} F_{ph}(\xi, \eta)). \quad (3)$$

Здесь свободная энергия электронной подсистемы

$$F_{el}(\xi, \eta) = F_{el}^{(0)} + T\Psi(\xi, \eta), \quad (3a)$$

где $F_{el}^{(0)}$ — свободная энергия электронной подсистемы в LDA + U-приближении; $T\Psi(\xi, \eta)$ — вклад флуктуаций электронной плотности в функционал свободной энергии электронов, записанный с точностью до слагаемых четвертой степени по ξ - и η -полям, который в мацубаровском представлении имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi(\xi, \eta) = & \sum_q (|\xi_q|^2 + |\eta_q - i2cU^{-1}\delta_{q,0}n|^2) \\ & - U \sum_q \chi_q^{(0)} (|\xi_q|^2 + |\eta_q|^2) + U^3 g_0^{(2)}(\mu) \\ & \times \left\{ \xi_0^4 + 2\xi_0^2 \langle \delta\xi^2 \rangle - 2^{-1} \eta_0^2 \langle \delta\xi^2 \rangle - 2^{-1} \xi_0^2 \langle \delta\eta^2 \rangle \right. \\ & \left. + \langle \delta\xi^2 \rangle^2 + 4^{-1} \langle \delta\eta^2 \rangle^2 + 4^{-1} \eta_0^4 + \langle \delta\xi^2 \rangle^2 \langle \delta\eta^2 \rangle \right\}, \quad (3b) \end{aligned}$$

μ — химический потенциал, $\chi^{(0)}(q)$ — функция Линдхарда, n -концентрация d -электронов, $\langle \delta\eta^2 \rangle = \sum_q |\eta_q - \eta_0|^2$ и $\langle \delta\xi^2 \rangle = \sum_q |\xi_q - \xi_0|^2$, значения DOS ($p=0$) и ее производных при $\varepsilon = \mu$ определяются как фермиевские интегралы: $g_0^{(p)}(\mu) = \int g_0^{(p)}(\varepsilon) \times (-f'(\varepsilon - \mu)) d\varepsilon$.

Свободная энергия фононной подсистемы имеет вид

$$F_{ph}(\xi, \eta) = TN_0 \sum_{q,l} \ln \left\{ 1 + \exp(-T^{-1} \omega_{q,l}(\xi, \eta)) \right\},$$

и определяется через фононные спектры, содержащие электрон-ионные вклады, перенормированные флуктуациями обменных и зарядовых полей

$$\begin{aligned} \omega_{q,l}^2(\xi, \eta) = & (\omega_q^0)^2 - 2\delta_{l,1} |\Lambda_q|^2 V_q^{-1} \\ & \times \left\{ 1 - 1/[1 - V_q g_0(\mu) - \kappa V_q U^{-1} (\langle \delta\xi^2 \rangle + \langle \delta\eta^2 \rangle)] \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Определяя наименее вероятные значения флуктуирующих полей в рамках приближения метода перевала [7] по переменным η_q и ξ_q , и после минимизации свободной энергии по $\langle \delta\eta^2 \rangle$ и $\langle \delta\xi^2 \rangle$, имеем что в условиях отрицательной кривизны DOS ($g_0^{(2)}(\mu) < 0$):

$$\langle \delta\eta^2 \rangle = -U^{-3} \left(1 + U g_0(\mu) + U^3 g_0^{(2)}(\mu) \langle \delta\xi^2 \rangle \right) / g_0^{(2)}(\mu), \quad (5a)$$

$$\langle \delta\xi^2 \rangle = -U^{-3} \left(1 - U g_0(\mu) - 2^{-1} U^3 g_0^{(2)}(\mu) \langle \delta\eta^2 \rangle \right) / g_0^{(2)}(\mu). \quad (5b)$$

Из (5a, б) следует, возникновение в электронной системе зарядовых флуктуаций $\langle \delta\eta^2 \rangle$, индуцирующих спиновые флуктуации. В случае положительной кривизны DOS ($g_0^{(2)}(\mu) > 0$) флуктуации отсутствуют.

Найденные выражения (3)–(5) имеют смысл при наличии слагаемых межмодового взаимодействия зарядовых и спиновых флуктуаций с параметром мода-мода $\kappa = U^3 (g_0^{(2)}(\mu) - (g_0^{(1)}(\mu))^2 / g_0(\mu))$, зависящим от особенностей DOS. При этом в соответствии с условием перевала по η_0 , химический потенциал определяется требованием электронейтральности: $N = -\partial F / \partial \mu$. Важной особенностью получаемых решений является то обстоятельство, что устойчивость седловой точки функционала свободной энергии реализуется при отрицательности параметра мода $\kappa(\mu) < 0$ и зависит от энергетического положения химического потенциала, определяющего концентрацию d -электронов.

В соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой (которая следует из условий перевала) и в статическом высокотемпературном однородном приближении $\langle M^2 \rangle = (2 + U\chi/2) T\chi$. При этом магнитная восприимчивость

$$\begin{aligned} \chi = & \left. \partial^2 F_{el} / \partial^2 h \right|_{h \rightarrow 0} \\ = & 2 \left(U g_0(\mu) - U^{-1} \kappa \langle M^2 \rangle \right) / \left(1 - U g_0(\mu) + \kappa \langle M^2 \rangle \right) \quad (7) \end{aligned}$$

растет с температурой при $\kappa < 0$. В этих же условиях имеет место „размягчение“ электрон-ионного вклада в частоту продольных длинноволновых колебаний решетки (см. (4)):

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{q,1}^2 \equiv & \omega_{q,1}^2(0, 0) - \omega_{q,1}^2(\langle M^2 \rangle) \\ \propto & (|\kappa| \langle M^2 \rangle)^{-1} (2 + U\chi/2)^{-1} \mathbf{q}^2. \end{aligned}$$

3. Анализ эксперимента

Результаты LDA+U расчетов „затравочного“ электронного спектра в α - и β -фазе титана приводятся на рис. 1 (см. также [1]). Анализ кривизны DOS вблизи энергетического положения уровня Ферми указывает на смену знака кривизны энергетической зависимости DOS в α -титане. Получено, что возрастание тепловых флуктуаций электронной плотности с увеличением температуры обуславливает сдвиг химического потенциала из области отрицательной кривизны DOS в область положительной кривизны. Это приводит к скачкообразному исчезновению пространственных флуктуаций электронной плотности и может привести к топологическому электронному переходу [8].

При этом во флуктуационной области α -фазы получаем достаточно сильное линейное возрастание магнитной восприимчивости, сопровождаемое монотонным размягчением спектра продольных фононов (рис. 2). Вблизи наблюдаемой температуры структурного перехода вследствие сдвига химического потенциала за пределы области с отрицательной кривизной DOS, возникает резкое уменьшение электронного вклада в энтропию β -фазы по сравнению с ее значением в α -фазе: $\Delta S_{el}^{(\alpha\beta)} \propto (UT_C^{-1}(-\kappa(T_C))\langle\delta\eta^2\rangle^2)$ примерно

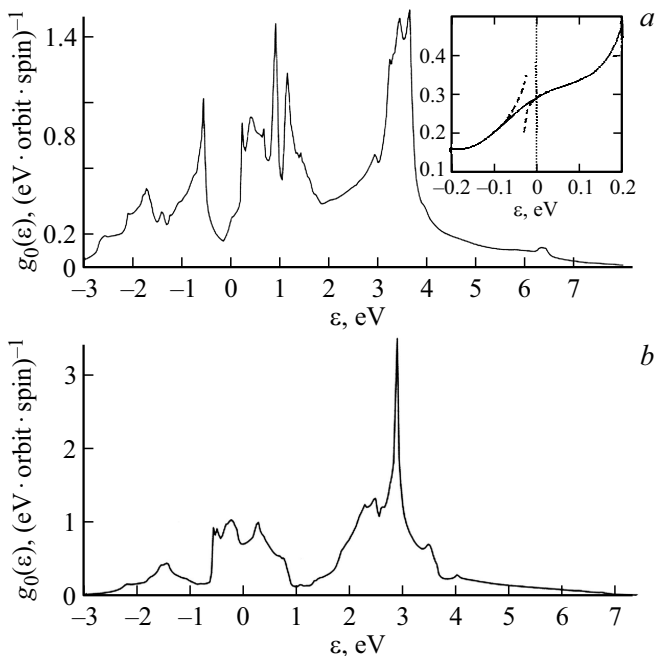


Рис. 1. LDA+U+SO — плотность электронных состояний титана при $U = 1.75$ eV. *a*) α -фаза. На вставке — зависимость плотности электронных состояний вблизи положения энергии Ферми. *b*) β -фаза. Начало отсчета энергии совпадает с положением энергии Ферми. Штриховой линией показано продолжение зависимости $g_0(\epsilon)$. Зависимость $g_0(\epsilon)$ на рис. 1, *a* вблизи нулевого значения энергии (см. вставку) аппроксимирована полиномом восьмой степени (средняя ошибка аппроксимации составляет 0.79%).

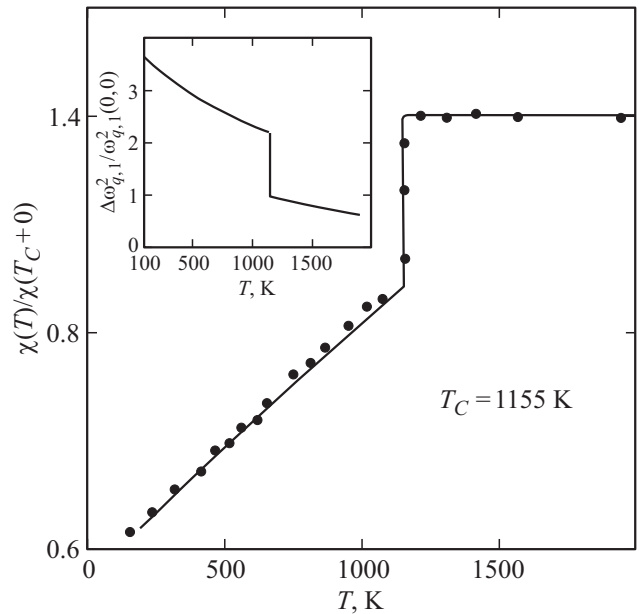


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости титана. Линия — результаты расчета по формуле (7) с DOS, представленной на рис. 1. Точки — экспериментальные данные [3]. На вставке температурная зависимость электронного вклада в частоту продольных длинноволновых колебаний решетчатых.

на 20%. По-видимому, это является причиной возникновения большой колебательной энтропии, приводящей к динамической стабилизации ОЦК-структуры [5,6].

В β -фазе, как показывают LDA+U-расчеты (рис. 1, *b*), DOS резко возрастает вблизи энергии Ферми по сравнению с α -фазой, хотя энергия Ферми оказывается в глубоком ее минимуме. При этом согласно по формулам (5) и (8) магнитная восприимчивость оказывается значительно большей, чем в α -фазе (рис. 2). В β -фазе при $|\mathbf{q}| > 0.1q_D$ (q_D — дебаевский волновой вектор) поправка к частоте фононов, обусловленная электронным взаимодействием (см. (4)), обеспечивает положительный вклад в значения квадрата частот фононов. Поэтому, при решении существующей проблемы появления мнимых частот при расчетах фононных спектров β -фазы [9], наряду с учетом ангармонизма кристаллической решетки следует рассматривать поправки, связанные с электрон-ионным вкладом в частоту продольных колебаний решетки.

4. Заключение

Температура структурного перехода (T_C) согласно (3)–(5) зависит от электронной концентрации, изменение которой приводит к энергетическому сдвигу химического потенциала из области отрицательной кривизны и DOS. Последнее представляет интерес для прогнозирования и управления свойствами α -фазы титана, которая

как показывает эксперимент [10] оказывается термодинамически не устойчивой не только по отношению к изменениям температуры, но и к введению микропримесей. Однако предварительно необходимо исследовать особенности возникновения химического ближнего порядка на основе представлений о термодинамической устойчивости фаз „чистого“ титана, рассмотренных в настоящей работе.

Финансирование работы

Результаты получены в рамках задания Министерства науки и высшего образования, контракт № FEUZ-2020-0020.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.G. Vergniory, L. Elcoro, C. Felser, N. Regnault, B.A. Bernevig, Z. Wang. *Nature* **566**, 480 (2019)
- [2] P. Souvatzis, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 015901 (2007).
- [3] Э.В. Галошина. *УФН* **113**, 1, 105 (1974)
- [4] Ю.П. Ирхин, Л.М. Носкова, Е.В. Розенфельд. *ФТТ* **26**, 3, 787 (1984).
- [5] J. Neuhaus, M. Leitner, K. Nicolaus, W. Petry, B. Hennion, A. Hiess. *Phys. Rev. B* **89**, 184302 (2014)
- [6] P. Souvatzis, S.Arapan, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *EPL* **96**, 66006 (2011).
- [7] A.A. Povzner, A.G. Volkov. *Solid State Commun.* **310**, 113860 (2020).
- [8] Г.Е. Воловик. *УФН* **188**, 1, 95 (2018).
- [9] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozolis, K.A. Persson. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 945 (2012).
- [10] И. Савенко, Л.И. Куксенова, Р.Р. Хасбиуллин, А.А. Ширяев. *ФТТ* **62**, 7, 1064 (2020).

Редактор Ю.Э. Китаев