

01 Эволюция электронной плотности d -состояний Ni в сплавах Ti–Ni при изменении концентрации компонент

© Б.В. Сеньковский, В.М. Уздин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: senkovskiy@gmail.com

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2012 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии исследована эволюция электронной плотности d -состояний Ni в сплавах Ti–Ni при изменении концентрации компонент. Показано, что d -зона Ni становится уже и смещается в сторону больших энергий связи по мере уменьшения атомной концентрации Ni в сплавах Ti–Ni. Качественное объяснение наблюдаемых эффектов дано в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов. Изменение плотности состояний d -электронов с концентрацией компонент сплава, описываемое в приближении среднего поля, воспроизводит основные закономерности эволюции экспериментальных спектров.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-08-00580.

1. Введение

Электронная структура сплавов на основе интерметаллического соединения TiNi представляет большой интерес, из-за уникальных функциональных свойств сплава TiNi, являющегося самым распространенным материалом с эффектом памяти формы [1–5]. Несмотря на интенсивные исследования соединений TiNi, в настоящее время остается открытым вопрос о том, как меняется электронная структура сплавов Ti–Ni с изменением концентрации компонент. Это связано с тем, что Ti–Ni является очень сложной системой. При температурах ниже 500–600°C, за пределами области гомогенности, обогащенный титаном сплав Ti–Ni распадается на фазы TiNi + Ti₂Ni, а сплав, обогащенный никелем, на TiNi + TiNi₃ + Ti₃Ni₄. Однако при определенных условиях возможно получить однородные сплавы Ti–Ni с нестехиометрическим составом. Особенности электронной структуры сплавов переходных металлов (в данном случае — Ti и Ni) определяются d -электронами, которые дают существенный вклад в межатомную связь. В настоящей работе представлены экспериментальные данные, показывающие эволюцию плотности d -состояний Ni в однородных сплавах Ti–Ni при изменении концентрации компонент, и дается теоретическое объяснение наблюдаемым закономерностям в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов.

2. Объекты исследования и детали эксперимента

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) является эффективным методом экспериментального исследования занятых электронных состояний твердых тел. Спектры XPS были получены в центре синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия) на

Российско-Германском канале вывода синхротронного излучения (RGLB). Базовое давление в исследовательской камере в процессе эксперимента было не выше $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Подготовка чистых поверхностей образцов проводилась механическим способом в условиях сверхвысокого вакуума *in situ* при помощи алмазного надфиля и щеточки из вольфрамовой проволоки.

Объектами исследования являлись однородные сплавы системы Ti–Ni: Ti₅₀Ni₅₀, Ti₄₅Ni₅₅ и Ti₅₅Ni₄₅ (at.%), которые были изготовлены в Национальном исследовательском ядерном университете „МИФИ“ (Москва, Россия). Сплав Ti₅₀Ni₅₀ был в поликристаллическом состоянии и обладал способностью к термоупругим мартенситным превращениям. Сплав Ti₄₅Ni₅₅ был получен закалкой, что обеспечило однородность материала. Сплав Ti₅₅Ni₄₅ был получен в аморфном состоянии сверхбыстрой закалкой методом спиннингования расплава при скорости охлаждения около 10^6 K/s [6].

3. Экспериментальное исследование плотности d -состояний Ni в сплавах Ti–Ni

На рис. 1 приведены спектры XPS-валентной зоны сплавов Ti₅₀Ni₅₀, Ti₅₅Ni₄₅ и Ti₄₅Ni₅₅, а также чистых металлов — Ti и Ni. Так как сечение фотоионизации для $3d$ -оболочки Ni значительно больше, чем для $3d$ -оболочки Ti, то спектры XPS-валентной зоны сплавов Ti–Ni в основном отражают электронную плотность d -состояний Ni. Соотношение сечений фотоионизации для фотонов с энергией 600 eV: $\sigma(\text{Ti } 3d)/\sigma(\text{Ni } 3d) = 0.005/0.115$ [7]. Выбор энергии фотонов, равной 600 eV, обусловлен компромиссом между высокой интенсивностью сигнала и чувствительностью к электронной структуре объема, а не поверхности образца. Для удобства сравнения представленные

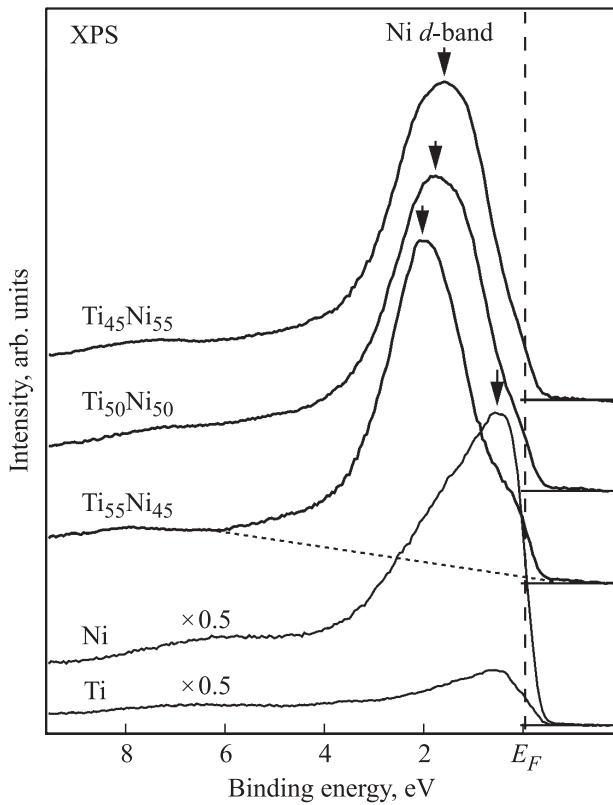


Рис. 1. Спектры XPS валентной зоны сплавов Ti–Ni.

спектры разнесены по интенсивности. Стрелками на рис. 1 отмечено положение главного максимума, отражающего энергетическое положение плотности занятых *3d*-состояний Ni [8]. В таблице приведены положения центроидов (центров тяжести) *d*-зоны Ni, и ширина на половине высоты главного максимума (FWHM) в представленных спектрах. Положение центроидов *d*-зоны Ni вычислялось по площади под спектром, оставшейся после вычитания фона, который экстраполировался прямой линией (в качестве примера показана пунктирная линия на рис. 1 для сплава Ti₅₅Ni₄₅), проходящей от точки начала сигнала фотоэмиссии в окрестности уровня Ферми до низкоэнергетической границы сателлита, присутствие которого связано с эффектом конечных состояний. Из таблицы видно, что в сплавах Ti–Ni *d*-зона Ni становится уже и смещается в сторону больших энергий связи по мере уменьшения атомной концентрации Ni.

Особенности *d*-зоны Ni в спектрах XPS сплавов Ti–Ni

Сплав	Положение центроида, eV	FWHM главного максимума, eV
Ti ₄₅ Ni ₅₅	1.7 ± 0.1	2.2
Ti ₅₀ Ni ₅₀	1.8 ± 0.1	2.15
Ti ₅₅ Ni ₄₅	1.95 ± 0.1	1.8

4. Теоретическое моделирование электронной структуры

Для теоретического описания эволюции электронной структуры *d*-зоны Ni в сплавах Ti–Ni при изменении концентрации Ti используем метод модельных гамильтонианов, хорошо зарекомендовавший себя для *3d*-металлических систем [9]. Будем считать, что электронный спектр описывается моделью 2 зон, отвечающих *3d*- и *4s(p)*-электронам. Поскольку в эксперименте тонкая структура спектров электронной эмиссии не видна, будем считать, что за счет *s(p)–d*-гибридизации *d*-уровень атомов *3d*-элементов приобретает конечную ширину Γ , и плотность состояний имеет вид лоренцевского контура. Переходы *d*-электронов между различными атомами приводят к ее дополнительному уширению, однако без формирования тонкой структуры плотности состояний *d*-зоны. В простейшем учет *d–d*-взаимодействия в однородном металле приводит к расщеплению *d*-уровня на два подуровня, но это расщепление может быть незаметно, если матричный элемент *d–d*-взаимодействия мал по сравнению с шириной, обусловленной *s(p)–d*-гибридизацией. Запишем гамильтониан *d*-подсистемы в координатном представлении в виде

$$H = \sum_i E_{di} \hat{d}_i^+ \hat{d}_i + \sum_{i \neq j} V_{ij} \hat{d}_i^+ \hat{d}_j + h.c. .$$

Здесь \hat{d}_i^+ (\hat{d}_i) — операторы рождения (уничтожения) *d*-электрона, локализованного на узле *i*, E_{di} — энергии этих электронов; V_{ij} — интегралы перехода между узлами *i* и *j*. Зависимость от спиновых переменных явно не указана. Для системы из двух атомов, энергии *d*-электронов при учете *d–d*-взаимодействия имеют вид

$$E_{1,2} = \frac{E_{d1} + E_{d2}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{d1} - E_{d2})^2}{4} + V^2}.$$

Если атом имеет несколько соседей с *d*-электронами, может возникнуть более сложное расщепление *d*-зоны. Рассмотрим сначала однородный металл, для определенности, с ОЦК-решеткой. В этом случае каждый атом имеет 8 ближайших соседей и при учете перескоков *d*-электронов только внутри первой координационной сферы рассматриваемого атома подзоны сдвинуты на $\sqrt{8}V$, где V — матричный элемент для пары атомов. Плотность состояний имеет вид

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\Gamma}{(\varepsilon - E_d - \sqrt{8}V)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\varepsilon - E_d + \sqrt{8}V)^2 + \Gamma^2} \right].$$

На рис. 2 представлен вид плотности состояний для разных значений параметра V/Γ . Нулевое значение на шкале энергии соответствует положению *d*-уровня в отсутствие *d–d*-взаимодействия. Поскольку в спектрах XPS наблюдается только один пик, в дальнейшем при описании эксперимента V/Γ будет принято равным 0.2.

Увеличение параметра V/Γ приведет к увеличению эффектов, описываемых ниже, но качественные тенденции останутся теми же.

Число d -электронов на атом может быть найдено путем интегрирования плотности состояний до уровня Ферми. Для приведенной выше плотности состояний интегрирование может быть выполнено аналитически. С учетом коэффициента 2 за счет спиновой степени свободы получаем:

$$N_d = \left[\operatorname{arccctg} \left(\frac{E_d - \varepsilon_F - \sqrt{8V}}{\Gamma} \right) + \operatorname{arccctg} \left(\frac{E_d - \varepsilon_F + \sqrt{8V}}{\Gamma} \right) \right].$$

На рис. 3 представлена зависимость числа d -электронов от положения d -уровня. Поскольку у Ni число

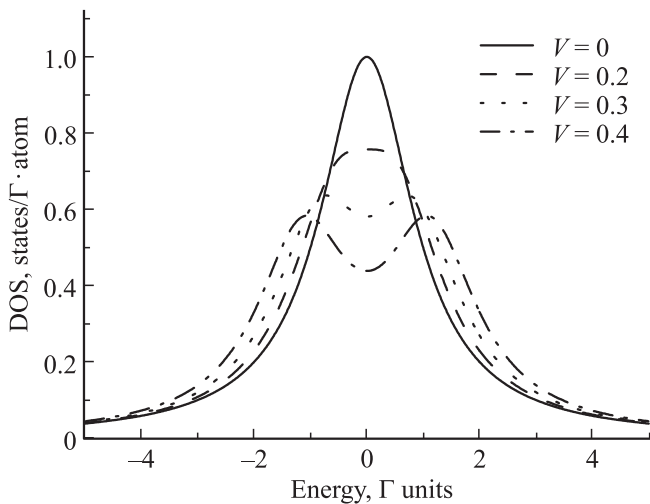


Рис. 2. Плотность d -состояний при разных значениях интеграла перехода V/Γ .

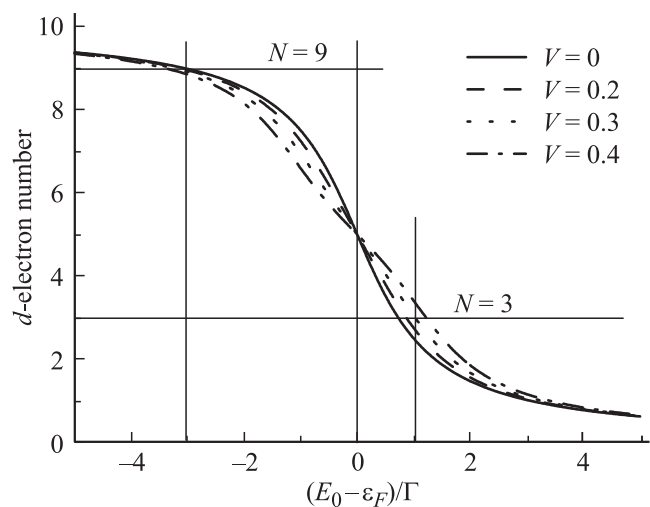


Рис. 3. Число d -электронов как функция положения d -уровня относительно уровня Ферми.

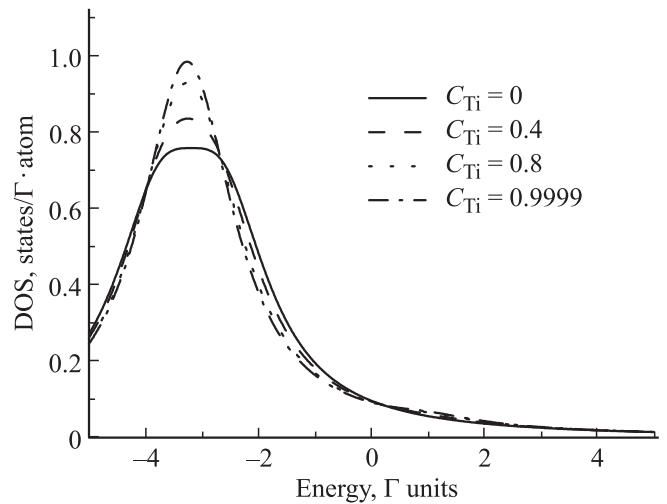


Рис. 4. Плотность d -состояний на атомах Ni сплава NiTi при различной концентрации Ti. Расчеты выполнены при фиксированном значении положения d -уровня относительно уровня Ферми.

d -электронов равно 9, а у Ti — 3, им соответствуют значения параметра $\frac{E_d - \varepsilon_F}{\Gamma}$, равные приблизительно -3 и $+1$ соответственно. Величина параметра $\frac{E_d - \varepsilon_F}{\Gamma}$ зависит от выбранного значения V/Γ , но эта зависимость довольно гладкая, как видно из рисунка.

Перейдем теперь к описанию сплава NiTi. Если концентрация Ti в сплаве составляет C_{Ti} , а концентрация Ni — $C_{Ni} = 1 - C_{Ti}$, то в приближении среднего поля положение подуровней d -уровня Ni при учете d - d -взаимодействия можно найти из уравнения

$$\varepsilon - E_d^{Ni} - \frac{(1 - C_{Ti})(8V^2)}{\varepsilon - E_d^{Ni}} - \frac{C_{Ti}(8V^2)}{\varepsilon - E_d^{Ti}} = 0.$$

В этом случае d -зона будет иметь три подуровня, которые, однако, как и раньше при $V/\Gamma = 0.2$, не приведут к формированию явно выраженных пиков. Плотность состояний будет содержать три лоренцевских контура (с вообще говоря разной амплитудой A_i). Полное число d -электронов тоже может быть представлено в виде суммы $\operatorname{arccctg}$

$$N_d = \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^3 A_i \operatorname{arccctg}(\omega_i),$$

причем аргументы ω_i и коэффициенты A_i зависят от концентрации сплава.

На рис. 4 показана эволюция плотности d -состояний Ni подсистемы при увеличении концентрации Ti от 0 до 1. Основная тенденция — сужение пика плотности состояний и едва заметное его смещение влево (удаление от уровня Ферми). Следует отметить, что при расчетах фиксировалось положение d -уровня атомов Ni относительно уровня Ферми. При изменении concentra-

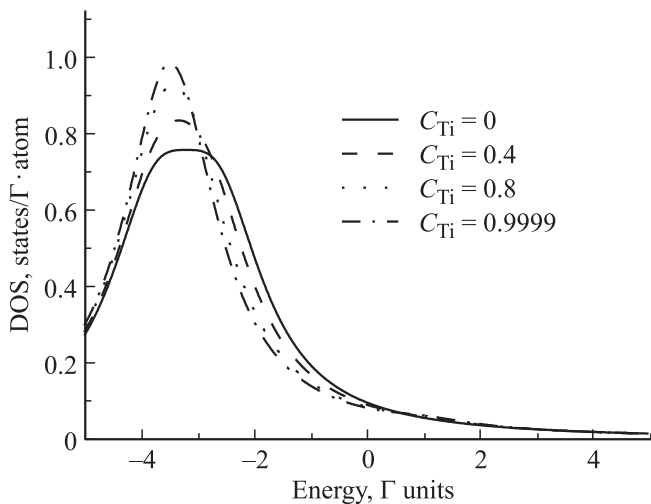


Рис. 5. Плотность d -состояний на атомах Ni сплава NiTi при различной концентрации Ti. Расчеты выполнены при фиксированном значении числа d -электронов на атом Ni.

ции сплава при этом число d -электронов на атом Ni не остается постоянным. Если считать, что положение уровня Ферми определяется из условия постоянства числа d -электронов на атом, нужно менять значение параметра $\frac{E_d^{\text{Ni}} - \epsilon_F}{\Gamma}$ при каждом значении C_{Ti} . Теперь, если при каждой концентрации построить плотность состояний, обеспечивающую фиксированное число d -электронов, получим зависимости, показанные на рис. 5.

Здесь сдвиг пика плотности состояний от уровня Ферми наряду с его сужением уже очевиден. Если концентрация меняется в небольшом диапазоне, то все эффекты будут слабее. Однако основные тенденции останутся прежними, а в используемой простой модели можно говорить только о качественном согласии с экспериментом.

5. Заключение

Экспериментально наблюдаемая эволюция плотности d -состояний Ni в однородных сплавах Ti–Ni при изменении концентрации компонент описана в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов. Эффекты, связанные с влиянием изменения концентрации компонент сплава на вид плотности электронных d -состояний Ni учтены в приближении среднего поля. Расчеты показывают, что при увеличении концентрации Ti в сплаве d -зона Ni сужается и смещается от уровня Ферми, что явно коррелирует с экспериментальными спектрами фотоэмиссии, демонстрирующими уменьшение ширины пика и сдвиг в сторону больших энергий связи по мере уменьшения атомной концентрации Ni.

Список литературы

- [1] Shape Memory Materials. / Eds K. Otsuka, C.V. Wayman. Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [2] S. Shabalovskaya, A. Narmonev, O. Ivanova, A. Dementjev. Phys. Rev. B **48**, 13 296 (1993).
- [3] J.M. Zhang, G.Y. Guo. Ph. Rev. Lett. **78**, 4789 (1997).
- [4] S.E. Kulkova, D.V. Valujskiy, Jai Sam Kim, Geunsik Lee, Y.M. Koo. Solid State Commun. **119**, 619 (2001).
- [5] G.-L. Zhao, T.C. Leung, B.N. Harmon, M. Keil, M. Müllner, W. Weber. Phys. Rev. B **40**, 7999 (1989).
- [6] A.V. Shelyakov, N.M. Matveeva, S.G. Larin. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications. Canadian Inst. Mining, Metallurgy Petroleum. Quebec City, 295 c. (1999).
- [7] J.J. Yeh, I. Lindau. At. Nucl. Data Tables. **32**, 1–155 (1985).
- [8] B.V. Senkovskiy, D.Yu. Usachov, A.V. Fedorov, O.Yu. Vilkov, A.V. Shelyakov, V.K. Adamchuk. J. Alloys Comp. **537**, 190 (2012).
- [9] V.M. Uzdin, A. Vega. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 176 002 (2012).