

УДК 669.15—194:539.122:538.915

© 1992

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРЕДМАРТЕНСИТНЫЕ АНОМАЛИИ В СПЛАВАХ Ni_xAl_{1-x}

И. И. Наумов, О. И. Великохатный, В. З. Баширов

Численными расчетами зонной структуры впервые показано, что за предмартенситные структурные аномалии, предшествующие фазовому переходу $B2 \rightarrow 7R$ в сплавах Ni_xAl_{1-x} , может быть ответственна нестинговая особенность поверхности Ферми. С ростом концентрации никеля x эта особенность усиливается, а характеризующий ее вектор уменьшается. Это согласуется с поведением наблюдаемых аномалий, а также с тем фактом, что $B2 \rightarrow 7R$ -переход наблюдается лишь при $x > 0.60$.

В последние годы интенсивно исследуются сплавы Ni_xAl_{1-x} [1–3], демонстрирующие так называемый эффект «памяти формы». При понижении температуры в этих сплавах в области составов $0.60 < x < 0.64$ реализуется цепочка структурных превращений $B2 \rightarrow 7R \rightarrow 3R$ [1, 2], где $B2$ — исходная высокотемпературная (типа CsCl), $7R$ — «усмеренная» промежуточная и $3R$ — низкотемпературная мартенситная (типа $L1_0$) структуры. Выше температур начала переходов $B2 \rightarrow 7R$ в них наблюдается целый комплекс предмартенситных аномалий [2], в частности смягчение упругой константы $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, связанной с длинноволновым поведением поперечной акустической моды колебаний Σ_4 [4]. Сама фононная мода Σ_4 демонстрирует аномалию при некотором промежуточном волновом векторе $q_0 = 2\pi/a(\xi_0, \xi_0, 0)$, зависящем от состава (a — параметр решетки) [5]. Величина ξ_0 , характеризующая положение аномалии, быстро уменьшается с ростом x и при переходе, например, от $x = 0.50$ к $x = 0.625$ изменяется примерно от $1/4$ до $1/6$ (заметим, что $\xi_0 = 1/2$ соответствовала бы границе зоны Бриллюэна (ЗБ)). Наряду со смягчением частот в положениях $q_0(x)$ наблюдаются также максимумы интенсивности упругого рассеяния нейтронов, свидетельствующие об образовании статических или квазистатических волн смещений, подобных таковым в мягкой моде Σ_4 .

Температурное поведение моды Σ_4 детально исследовалось в сплаве $Ni_{0.625}Al_{0.375}$ [1]. Было обнаружено, что с охлаждением она смягчается в широком интервале импульсов с образованием провала при $q = q_0$ ($\xi_0 \approx 1/6$). Одновременно при $q = q_0$ формируется центральный пик упругого или квазиупругого рассеяния нейтронов, указывающий на образование кластеров или доменов предпереходного упорядочения с размерами 40 – 60 Å [1]. В точке $B2 \rightarrow 7R$ -перехода частота $\omega(q_0)$ мягкой моды Σ_4 остается конечной, и, следовательно, переход идет по первому роду. Несмотря на дискретность перехода, структура $7R$ -фазы фактически предопределяется положением фононной аномалии: она соответствует усмерению исходной решетки вдоль $\langle 110 \rangle$ [1, 2] (конденсация моды вызвала бы ее ушестерение, $\xi_0 \approx 1/6$).

В связи с вышеизложенным встает вопрос о природе обсуждаемых аномалий, а следовательно, и самого $B2 \rightarrow 7R$ -перехода. В [5] высказано предположение, что они имеют электронную природу и обусловлены уплощенными участками поверхности Ферми, разделенными векторами $2k_F(x) \approx q_0(x)$. Такие участки,

с одной стороны, могли бы привести к коновской аномалии в фононной ветви Σ_4 , а с другой — к образованию локализованных областей предпереходного упорядочения в соответствии с теорией гетерогенных состояний Кривоглаза [6].

В настоящей работе нами показано, что в соответствии с предположением [5] уплощенные участки поверхности Ферми в сплавах $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ действительно существуют, причем соединяющие их векторы $q_n(x)$ близки к наблюдаемым «критическим» волновым векторам $q_0(x)$. Наш анализ всецело опирается на электронно-энергетический спектр $\epsilon_\lambda(k)$ полностью упорядоченного сплава $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$, который рассчитывается в рамках метода ЛМТО [7]. Исходя из этого спектра сечения поверхности Ферми и восприимчивости, $\chi(q, 0)$ вычисляли не только в сплаве с $x = 0.50$, но и в сплавах с $x > 0.50$, представляющих собой частично разупорядоченные системы («лишние» атомы Ni располагаются на подрешетке Al статистически). В последнем случае применялось приближение «жесткой зоны»: уровень Ферми ϵ_F пересчитывался на новое число валентных электронов $Z(x)$, которое бралось в виде $10 + 6(1-x)$ (в расчете на ячейку, 10 — число валентных электронов Ni). Такой вид $Z(x)$ обеспечивает отмеченное в [8, 9] приближение ϵ_F к центру d -зоны с увеличением x и соответствует часто используемой эмпирической модели [10, 11], в которой атомы Ni считаются нейтральными, а атомы Al — трехвалентными (в нашем случае изменение $Z(x)$ также определяется лишь изменением числа валентных электронов Al). Чтобы убедиться в корректности используемого приближения жесткой зоны, для сравнения с экспериментом [9, 11] была рассчитана мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ при различных x (0.50—0.60). Сравнение обнаружило хорошее согласие теоретических и измеренных $\epsilon_2(\omega)$ в области частот до 5 эВ (для нас важны именно малые частоты!): в сплаве $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$, например, экспериментальным пикам в $\epsilon_2(\omega)$ при $\omega = 2.5$ и 4.0 эВ соответствуют рассчитанным при 2.8 и 4.4 эВ. В расчете, как и в эксперименте [9, 11], при переходе от $x = 0.50$ к $x = 0.63$ первый пик постепенно исчезает, тогда как второй слабо меняет свою форму и положение.

Обобщенная восприимчивость $\chi(q, 0)$ рассчитывалась тетраэдронным методом, как это описано в [12]. Учитывались лишь энергетические зоны 6 и 7, пересекающие уровень Ферми и поэтому определяющие характер зависимости $\chi(q, 0)$ от q .

Рассмотрим сначала зонную структуру сплава $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ (рис. 1). Она характеризуется широкой s — p -зоной Al, которую пересекает узкая d -зона, связанная с Ni и расположенная ниже ϵ_F (на ≈ 2 эВ). Выше уровня ϵ_F (как, впрочем, и ниже d -зоны) кривые $\epsilon_\lambda(k)$ имеют характерный для почти свободных электронов вид, однако уже чуть ниже ϵ_F они заметно уплощаются благодаря эффектам p — d -гибридизации (см., например, направления Z и S). Последнее обстоятельство существенно усиливает особенность Ван Хова (M_2 -типа) в плотности электронных состояний $n(\epsilon)$ при энергии ϵ_c , чуть меньшей ϵ_F (на ≈ 0.6 эВ), — она реализуется в виде невысокого, но острого пика (отметим, что данная особенность обусловлена 7-й энергетической зоной).

Вычисленные на основе рассмотренного спектра $\epsilon_\lambda(k)$ восприимчивости $\chi(q, 0)$ ($q \parallel \langle 110 \rangle$) представлены на рис. 2, а. В случае стехиометрического сплава ($x = 0.50$) функция $\chi(q, 0)$ имеет довольно размытый максимум при $\xi_n = 1/4$. Однако по мере увеличения x этот максимум становится выше и острее, причем его положение сдвигается в сторону меньших ξ и, например, при $x = 0.60$ уже отвечает $\xi_n = 1/7$.

Анализ парциальных вкладов показал, что обсуждаемая особенность в $\chi(q, 0)$ обусловлена электронными переходами $7 \rightarrow 7$ или, другими словами, нестинговыми свойствами поверхности Ферми в 7-й зоне (внутризонный нестинг). Векторы нестинга q_n вместе с сечениями поверхности Ферми в 7-й зоне для случая сплавов с $x = 0.50$ и 0.58 показаны на рис. 3. Они соединяют протяженные

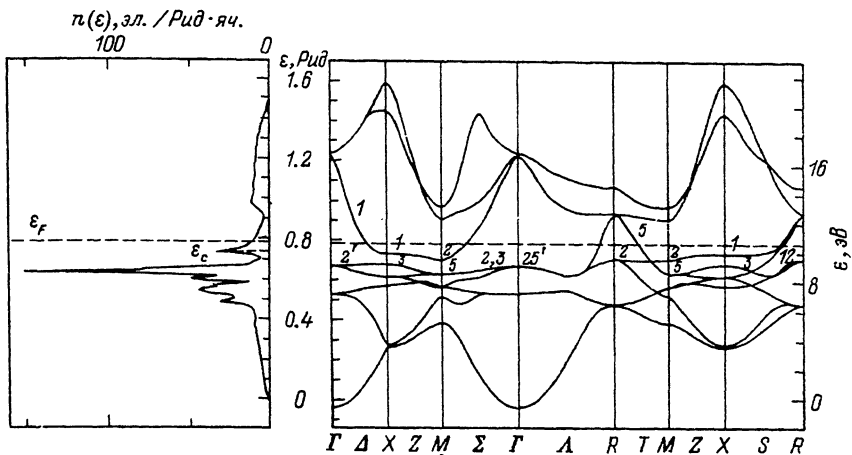


Рис. 1. Электронно-энергетический спектр и плотность электронных состояний в сплаве $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$.

Классификация состояний дана лишь для 6-й и 7-й зон.

цилиндрические участки поверхности Ферми, образующие которых видны в плоскостях с $k_z = \pm 0.3 \cdot 2\pi/a$ (рис. 3, а, в), а радиусы — в плоскости с $k_x + k_y = -0.5 \cdot 2\pi a$ (рис. 3, б, г). При переходе от $x=0.50$ к $x=0.58$ радиусы цилиндрических участков увеличиваются (ср. б и г на рис. 3), приводя к возрастанию и обострению пика в $\chi(q, 0)$. При этом сам вектор q_n уменьшается в меру сокращения числа занятых состояний в 7-й зоне. Помимо нестинга существует еще одна причина роста высоты пика в $\chi(q, 0)$ вместе с x . Она заключается в увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми $n(\epsilon_F)$ по мере уменьшения ϵ_F (ϵ_F приближается к ϵ_c — точке ванхововской особенности в $n(\epsilon)$; рис. 1). На самом деле величина $n(\epsilon_F)$ по существу и задает масштаб изменения $\chi(q, 0)$, поскольку $\lim \chi(q, 0) = n(\epsilon_F)/2$. Здесь уместно отметить, что приближение ϵ_F к ϵ_c с ростом x объясняет также наблюдаемое «концентрационное» размягчение сдвигового модуля c' [4], равно как и самой моды Σ_4 [5]. Действительно, близость ϵ_F к ϵ_c или, другими словами, близость к электронному топологическому переходу [13] критическим образом сказывается в упругих модулях [14, 15] и в длинноволновом поведении фононных частот ($q \sim |\epsilon_F - \epsilon_c|^{1/2}$) [16] — они существенно смягчаются с ростом $n(\epsilon_F)$.

Из рис. 2, б видно, что зависимость векторов $q_n(x)$ близка к соответствующей зависимости «мягких» векторов $q_0(x)$ моды Σ_4 . Данная корреляция позволяет трактовать аномалию в Σ_4 как коновскую и связывать ее с диаметрами $2k_F = q_n$, соединяющими уплощенные участки поверхности Ферми в 7-й зоне (рис. 3). С этой же геометрической особенностью фермиевской поверхности следует связывать и центральные пики упругого (или квазиупру-

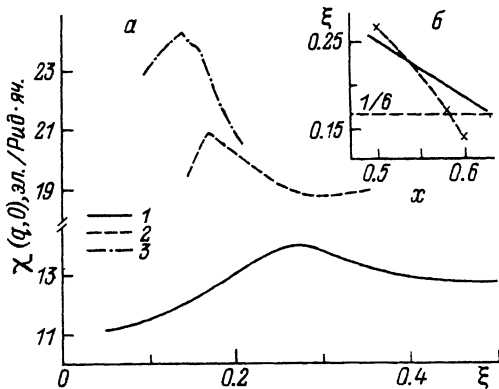


Рис. 2. а) Обобщенная электронная восприимчивость $\chi(q, 0)$ при $x=0.50$ (1), 0.58 (2), 0.60 (3).

б) Экспериментальная зависимость мягких векторов $q_0(x)$ (сплошная линия) и рассчитанная зависимость нестингных векторов $q_n(x)$ (штриховая линия).

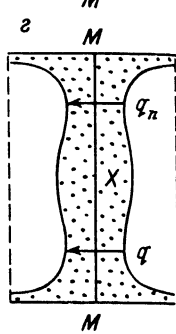
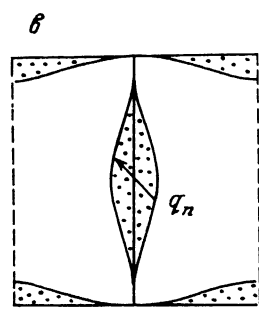
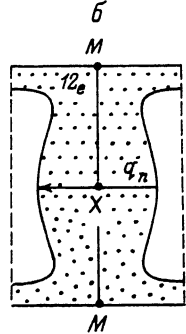
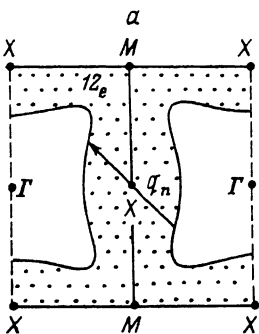
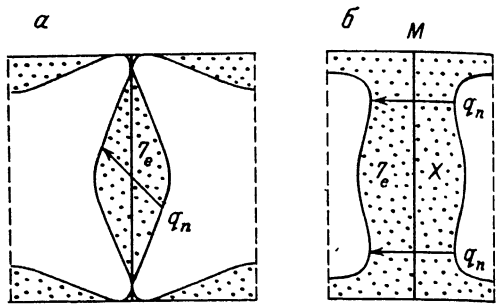


Рис. 3. Фрагменты сечений поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон в сплавах $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ (а, б) и $\text{Ni}_{0.58}\text{Al}_{0.42}$ (в, г).

Рис. 4. Фрагменты сечений поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон в сплаве CuZn : сечения в плоскости $k_z = 0$ (а), $k_x + k_y = 0.5 \times 2\pi/a$ (б).

а, в — сечения в плоскостях $k_z = \pm 0.3 \cdot 2\pi/a$; б, г — $k_x + k_y = 0.5 \cdot 2\pi/a$, q_n — векторы нестинга.

того) рассеяния нейтронов, развивающиеся при тех же волновых векторах $q_0(x)$, что и фоновые смягчения. Действительно, согласно [6], такая особенность способна привести к так называемому гетерогенному состоянию, когда весь кристалл разбивается на чередующиеся упорядоченные и неупорядоченные области. Движущей силой этого служит выигрыш сингулярной части электронной энергии при $q_n = 2k_F$ для малых областей в неупорядоченной матрице по сравнению с однородным упорядочением. Поскольку упорядоченные области характеризуются сверхструктурными векторами $q_n = 2k_F$, они и могут быть причиной упругого рассеяния нейтронов, характеризующихся векторами $q_0 \approx q_n(x)$. Сам переход $B2 \rightarrow 7R$, как уже упоминалось, реализуется лишь при $x > 0.60$. Этот факт в известной степени объясняется тем, что с ростом x пик в $\chi(q, 0)$ и соответственно провал в моде Σ_4 обостряются.

Что касается несоответствия между периодом модуляции в $7R$ -фазе (семерной) и положением провала в моде Σ_4 ($\xi_0 = 1/6$), то оно, как показано в [3], может быть объяснено сильными ангармоническими эффектами и дисперсией коэффициентов Ландау в разложении свободной энергии по степеням параметров порядка.

В заключение заметим, что вблизи ϵ_F зонные структуры сплава $\text{Ni}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ и $B2$ -фаз Юм—Розери типа CuZn , AuCd и др. подобны. Фазы Юм—Розери, как известно [17], при понижении температуры испытывают различные структурные превращения, в частности $B2 \rightarrow 9R$, где $9R$ -структура является аналогом структуры $7R$. Кристаллография $B2 \rightarrow 9R$ -перехода также требует участия фоновой моды Σ_4 , но с $\xi = 1/3$ ($9R$ — утроенная структура). Расчеты показывают, что, например, в CuZn восприимчивость $\chi(q, 0)$ ($q \parallel \langle 110 \rangle$) демонстрируют пик именно при $\xi \approx 1/3$, который обусловлен по существу той же особенностью поверхности

Ферми, что и соответствующие пики в сплавах Ni_xAl_{1-x} (рис. 4). Имеющееся здесь отличие связано с тем, что в рассматриваемых системах в действительности существует не один, а два вектора, параллельных $\langle 110 \rangle$ и соединяющих почти цилиндрические участки поверхности Ферми; в сечениях с $k_x + k_y = 0.5 \cdot 2\pi/a$ им отвечают соответственно минимальный и максимальный диаметры. Первый оказался более критичным для сплавов Ni_xAl_{1-x} , тогда как второй — для сплавов $CuZn$ (ср. рис. 3, б, з с рис. 4, б).

Авторы выражают благодарность В. Н. Хачину за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Shapiro S. M., Yang B. X., Shirane G., Noda Y., Tanner L. E. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 11. P. 1298—1301.
- [2] Пушин В. Г., Павлова С. П., Юрченко Л. И. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 164—174.
- [3] Gooding R. J., Krumhansl J. A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 3. P. 1535—1540.
- [4] Rusovic N., Warlimont H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 44. P. 609—619.
- [5] Shapiro S. M., Lazese J. Z., Noda Y., Moss S. C., Tanner L. E. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 25. P. 3199—3202.
- [6] Кривоглаз М. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 1. С. 355—369.
- [7] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 3060—3083.
- [8] Hackenbracht D., Kubler J. // Y. Phys. F. 1980. V. 10. P. 427—430.
- [9] Sasovskaya I. I., Korabel V. P., Shreder E. I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 129. P. 667—674.
- [10] Rusovic N., Warlimont H. Shape memory alloys / Ed. J. Perkins. N. Y.: Pergamon Press, 1975. P. 467—476.
- [11] Rechten J. J., Kannerwurf C. R., Brittain J. O. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 8. P. 3045—3050.
- [12] Наумов И. И., Великохатный О. И., Баширов В. З. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. № 10. С. 571—574.
- [13] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. С. 1569—1576.
- [14] Наумов И. И., Панин В. Е., Жоровков М. Ф. // ФММ. 1980. Т. 50. № 3. С. 489—495.
- [15] Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. F. 1988. V. 18. P. 213—235.
- [16] Вакс В. Г., Трефилов А. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2363—2367.
- [17] Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.

Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН
Томск

Поступило в Редакцию
9 апреля 1992 г.