

ЭЛЕКТРОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И АНОМАЛИИ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

А.С.Щербаков, М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов,
Е.Н.Булатов, Н.В.Волкенштейн, Э.Г.Валиулин

Обнаружен новый электронный фазовый переход в разупорядоченных сплавах переходных металлов на основе титана. На примере систем Ti–Fe и Ti–Cr продемонстрированы резкие аномалии в модуле сжатия, коэффициенте затухания ультразвука и электропроводности, связанные с этим переходом. Обсуждаются природа электронного перехода и механизм структурного превращения в титановых сплавах.

Хорошо известно, что сплавы титана с переходными металлами V – VIII групп, закаленные из области существования высокотемпературного β -твердого раствора или из расплава, проявляют резкие аномалии электронных свойств (в частности, резкое возрастание остаточного сопротивления ρ_0 и смена знака температурного коэффициента сопротивления $\alpha = d\rho/dT$ на отрицательный) в окрестности некоторой критической концентрации x_c (см., например, ¹). Эти аномалии могут указывать на существенные изменения структуры электронного энергетического спектра вблизи уровня Ферми сплавов. Однако в этой же области концентраций происходит структурное $\alpha \rightarrow (\beta + \omega)$ превращение ². До сих пор предполагалось существование единой x_c , при которой происходит структурный переход и наблюдаются аномалии электронных свойств. В связи с этим часто высказывается мнение, что причиной электронных аномалий является решеточная неустойчивость, наиболее сильная в точке структурного превращения.

В настоящей работе показано, что в действительности в обсуждаемых сплавах имеют место два разнесенных по концентрации фазовых перехода – структурный и электронный. При этом рассматриваемые аномалии электронных свойств возникают в области второго перехода.

Установление детальных корреляций в концентрационном поведении различных физических свойств, изученных разными авторами, практически невозможно из-за сильной неопределенности в приводимых абсолютных значениях концентрации сплавов. Кроме того, само значение критической концентрации может довольно заметно меняться в зависимости от способа приготовления образцов ². Мы представляем результаты исследований, проведенных на образцах, вырезанных из одних и тех же слитков сплавов. Слитки готовились в дуговой печи на водоохлаждаемом медном подду, что обеспечивало скорость охлаждения из расплава $\sim 10^4$ град/сек. Однородность распределения компонентов достигалась шестикратной переплавкой с переворачиванием слитков. Дополнительной термообработке образцы не подвергались. Значения концентраций сплавов приводятся по составу шихты после весового контроля слитков и подтверждены результатами спектрального анализа. Все данные представлены для $T = 300$ К.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости твердости по Роквеллу $H_R(a)$, отклонения атомного объема Ω от приближения "среднего кристалла", $\Delta\Omega/\bar{\Omega} = (\Omega - \bar{\Omega})/\bar{\Omega}$ ($\bar{\Omega} = x \cdot \Omega_{Fe} + (1-x)\Omega_{Ti}$), вычисленные из результатов измерения плотности (ρ), сдвигового модуля $C_t = \rho_m v_t^2$ (v_t – скорость поперечного звука) (ρ) и остаточного сопротивления ρ_0 (ρ) в сплавах $Ti_{1-x}Fe_x$. Зависимость $H_R(x)$ хорошо согласуется с литературными данными ², максимум $H_R(x)$ соответствует критической концентрации перехода в ОЦК структуру и в нашем случае приходится на 5 ат.% Fe. При этой же концентрации наблюдается скачок атомного объема (порядка 1%) и резкий максимум $C_t(x)$. Однако максимум $\rho_0(x)$ (критическая концентрация по электронным свойствам) приходится на 7 ат.% Fe. Вблизи этой же концентрации имеет место немонотонность $\Delta\Omega/\bar{\Omega}(x)$. Это может служить указанием на наличие двух критических концентраций $x_{c1} = 0,05$ и $x_{c2} = 0,07$.

Изменение знака α на отрицательный также происходит при x_{c2} , рис. 2, а. Более сложным образом ведет себя модуль всестороннего сжатия, $B = \rho_m (v_e^2 - 4/3 v_t^2)$ (v_e — скорость продольного звука). Зависимость $B(x)$, рис. 2, б, демонстрирует два резких максимума на фоне довольно значительного ($\sim 7\%$) общего смягчения $B(x)$ в интервале $0 < x < 0,12$, показанного штриховой линией приходящихся на x_{c1} и x_{c2} . Наконец, наиболее чувствительный индикатор фазовых переходов — коэффициент затухания ультразвука $\Gamma(x)$ — обнаруживает два резких максимума при 5 и 7 ат. % Fe, рис. 2, в (измерения C_t , B и Γ проведены на частоте 10 МГц).

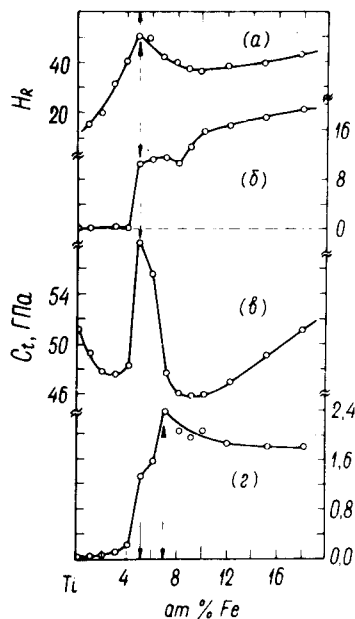


Рис. 1

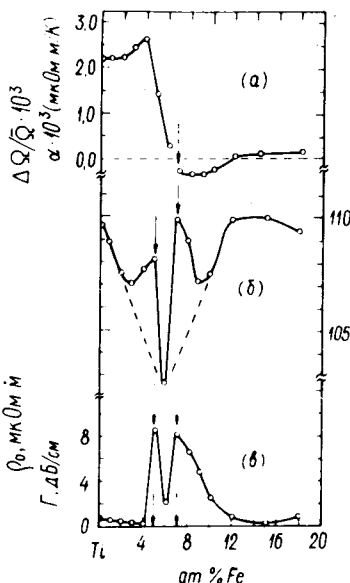


Рис. 2

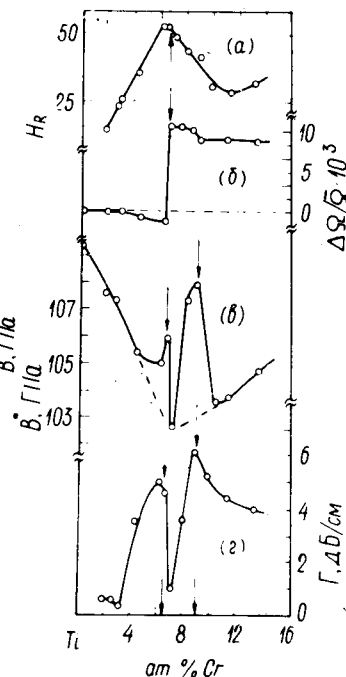


Рис. 3

Рис. 1. Концентрационные зависимости: а — твердости по Роквеллу, б — отклонения атомного объема от "среднего кристалла", в — модуля сдвига, г — остаточного сопротивления в сплавах $Ti_{1-x}Fe_x$

Рис. 2. Концентрационные зависимости: а — температурного коэффициента сопротивления, б — модуля всестороннего сжатия, в — коэффициента затухания ультразвука в сплавах $Ti_{1-x}Fe_x$

Рис. 3. Концентрационные зависимости: а — твердости по Роквеллу, б — отклонения атомного объема от "среднего кристалла", в — модуля всестороннего сжатия, г — коэффициента затухания ультразвука в сплавах $Ti_{1-x}Cr_x$

Таким образом, представленные данные показывают, что при увеличении концентрации примесей в сплавах на основе титана происходят два фазовых перехода. При этом первый при x_{c1} связан с переходом ГПУ (Ti) → ОЦК, а второй при x_{c2} происходит на базе ОЦК структуры и является электронным. На то, что второй переход не связан со структурными превращениями, указывает отсутствие аномалии в $C_t(x)$ при x_{c2} . Подчеркнем, что в отличие от электронного фазового перехода $2^{1/2}$ рода ³ характерной чертой обнаруженного нами электронного перехода является наличие ярко выраженной аномалии в $B(x)$.

В ⁴ было показано, что определяющей особенностью электронной структуры обсуждаемых сплавов является автономность d -электронной подсистемы примесей относительно зоны проводимости матрицы. С увеличением концентрации в примесной подсистеме происходит переход типа Мотта — Хаббарда (ПМХ), что в конечном счете определяет появление аномалий в электронных свойствах ^{5, 6}. Согласно ⁶, этот переход должен сопровождаться аномалиями и в решеточных свойствах. Как показано в ^{5, 6}, в материалах с автономными элек-

тронными подсистемами принципиальное значение имеет кулоновское взаимодействие между ними. Сингулярным является обменно-корреляционный вклад в Ω -потенциал, описываемый в низшем порядке по взаимодействию выражением:

$$\Omega_s = \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \int \frac{d\epsilon}{2\pi i} \frac{d\epsilon'}{2\pi i} G(\mathbf{p}\epsilon)G(\mathbf{p}'\epsilon') \left[\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + \lambda^2} \right]^2 (\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 \alpha(\epsilon - \epsilon'), \quad (1)$$

где λ — обратный радиус экранирования, e — заряд электрона, $G(\mathbf{p}\epsilon)$ — функция Грина электронов проводимости, $\alpha(\omega)$ — поляризуемость мотт-халбардовской подсистемы ⁷. Расчет (1) в случае близости системы к ПМХ приводит к результату:

$$\Omega_s = 2\beta^2 \ln(1 + 1/\beta) W_d \ln(E_F/\Delta) \quad (2)$$

($\Delta \ll W_d, E_F$), где Δ — расстояние между халбардовскими подзонами, E_F — энергия Ферми, $\beta = (me^2/\pi p_F) \ll 1$, p_F — импульс Ферми, $W_d = p_F^2 \sum_{\mathbf{k}} [\partial b_{\vec{k}}(\mathbf{k})/\partial k_x]^2 \delta(b_{\vec{k}}(\mathbf{k}))$ — энергия порядка ширины примесной зоны, $b_{\vec{k}}(\mathbf{k}) = t(\mathbf{k} + \vec{k}) - t(\mathbf{k})$, $t(\mathbf{k})$ — одноэлектронная энергия в d -зоне, \vec{k} — квазиимпульс экситонного конденсата ^{5, 7}. Выражения (1), (2) применимы при $\beta \lesssim (\Delta/W_d)^2$, однако учет следующих порядков по β не изменяет сингулярного характера соответствующих вкладов.

При приближении к ПМХ ($\Delta \rightarrow 0$) вклад (2) в Ω -потенциал возрастает, и поэтому близость к ПМХ в модели с двумя типами состояний ⁴⁻⁶ является энергетически невыгодной. Наиболее естественный способ удалиться от ПМХ и понизить энергию (2) (за счет уменьшения $t(\mathbf{k})$ и увеличения Δ) — перейти в структуру с меньшим координационным числом (из ГПУ с $z = 12$ в ОЦК с $z = 8$). С дальнейшим увеличением концентрации ПМХ все-таки происходит, поэтому обнаруженный электронный переход при x_{c2} естественно отождествить с ПМХ в примесной d -электронной подсистеме. Этот переход должен сопровождаться аномалиями в упругих модулях $\delta C_{ik} \sim \partial^2 \Omega_s / \partial u_i \partial u_k \sim \Delta^{-2}$ (u_i — соответствующие компоненты тензора деформации), наиболее сильными в B , так как Δ сильнее всего меняется при деформациях, затрагивающих объем. Отметим, что из анализа представленных данных следует, что причиной структурного превращения является реакция системы на приближение к электронному переходу.

Подчеркнем, что сделанные выводы универсальны по отношению к титановым сплавам, что иллюстрируется результатами исследования обсуждаемых свойств в системе $Ti_{1-x}Cr_x$, представленными на рис. 3 ($x_{c1} = 0,064, x_{c2} = 0,09$). Аналогичное поведение демонстрируют сплавы $Ti - Co$ (будет опубликовано). Установленная последовательность структурного и электронного переходов имеет, по-видимому, более общий характер.

Таким образом, в сплавах переходных металлов на основе титана впервые обнаружен фазовый переход, имеющий чисто электронную природу. Этот переход происходит несколько позднее структурного превращения и сопровождается аномалиями в решеточных и электронных свойствах. Существование двух разнесенных по концентрации переходов находит простое объяснение в модели с автономными электронными подсистемами ⁴⁻⁶.

При изучении электронных топологических переходов в сплавах простых металлов эффективными методами оказались исследования термоэдс ^{8, 9} и сдвига Найта на мюонах ¹⁰. В рассматриваемых сплавах электронный переход имеет другую природу и связан с гораздо более сильными изменениями плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми ^{1, 4, 5}, поэтому можно ожидать, что аномалии в термоэдс и сдвиге Найта будут здесь более значительными. Кроме того, известно, что сплавы переходных металлов на основе циркония обнаруживают аномалии структурного состояния, общие с титановыми сплавами. Было бы интересно установить существование в циркониевых сплавах электронного фазового перехода.

Авторы благодарят В.Г.Вакса за полезные обсуждения и С.Т.Беляева за интерес к работе.

Литература

1. Шербаков А.С., Прекул А.Ф., Волкенштейн Н.В. ФТТ, 1980, 22, 2301.
2. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968 г.
3. Вакс В.Г., Трефилов А.В. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 373.
4. Katsnelson M.I., Shcherbakov A.S. Phil. Mag., 1982, B46, 357.
5. Katsnelson M.I., Shcherbakov A.S. J. Phys., 1986, C19, 4986.
6. Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 303; Phys. Lett., 1985, 109A, 109.
7. Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu. J. Phys., 1984, C17, 4291.
8. Вакс В.Г., Трефилов А.В., Фомичев С.В. ЖЭТФ, 1981, 80, 1630.
9. Егоров В.С., Федоров А.Н. ЖЭТФ, 1983, 85, 1647.
10. Studer W. et al. Phys. Rev., 1984, B30, 2414.

Институт физики металлов

УНЦ

Академии наук СССР

Институт атомной энергии

им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию

15 сентября 1986г.