

## ВОЛНЫ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В В2-СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА

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

Институт физики прочности и материаловедения  
634048, Томск

Поступила в редакцию 11 октября 1991 г.

Расчет электронной структуры, проделанный исходя из первых принципов, показал, что состояния с волнами зарядовой плотности могут возникать не только в TiNi, но и в других В2-соединениях титана - TiPd и TiPt. Более того, набор таких состояний в этом классе соединений может быть богаче, чем тот, который предполагался до сих пор для TiNi.

В последние годы установлено <sup>1,2</sup>, что при охлаждении В2-соединение TiNi становится неустойчивым относительно образования волн зарядовой плотности (ВЗП). Образование ВЗП сопровождается фазовым переходом исходной В2 (CsCl)-структуры в несоизмерную IC-фазу, характеризующуюся экстрарефлексами диффракционного рассеяния в слабо несоизмеримых положениях типа  $\vec{q}_I \approx 2/3 \langle 110 \rangle$  и  $\vec{q}_{II} \approx 2/3 \langle 111 \rangle$  (в ед.  $\pi/a$ ,  $a$  - ребро элементарного куба) <sup>1,3</sup>. Образованию ВЗП или переходу В2  $\rightarrow$  IC предшествует смягчение поперечной акустической ветви колебаний  $\Sigma_4$  при  $\vec{q} \approx \vec{q}_I$ , конденсирующейся затем в самой точке перехода <sup>4,5</sup>. При дальнейшем охлаждении, IC-фаза испытывает переход в соразмерную R-фазу: в среднем кубическая IC-структура претерпевает ромбоэдрическую дисторсию, в результате которой часть расщепленных брэгговских рефлексов становится соизмеримой с векторами типа  $\vec{q}_I$  и  $\vec{q}_{II}^{1,3}$ .

Численные расчеты электронной структуры исходящим из первых принципов методом сильной связи <sup>6</sup> показали, что фононная неустойчивость и образование ВЗП в TiNi могут быть связаны с геометрическими особенностями поверхности Ферми. Были обнаружены совпадающие по форме участки электронной (8 зона) и дырочной (7 зона) поверхности Ферми, приводящие к резкому пику в обобщенной восприимчивости  $\chi(\vec{q}, 0)$  и, соответственно, к провалу в фононной ветви  $\Sigma_4$  при  $\vec{q} = \vec{q}_I$ .

По мнению <sup>6</sup>, нестинг между 7 и 8 листами поверхности Ферми в TiNi является случайным, а обсуждаемая структурная неустойчивость - уникальной. В настоящей статье показано, однако, что к подобной же неустойчивости "склонны" и изоэлектронные аналоги TiNi - TiPt и TiPd, хотя в TiPd, например, топология поверхности Ферми отличается от таковой в TiNi. Более того, электронная структура этого класса В2-соединений такова, что при благоприятных условиях в них возможно также образование ВЗП и несоизмерных структур, характеризующихся отличными от  $\vec{q}_I$  и  $\vec{q}_{II}$  волновыми векторами.

Необходимые для анализа электронная структура и обобщенная восприимчивость невзаимодействующих электронов

$$\chi(\vec{q}, 0) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int dk \sum_{n, n'} \frac{f(\epsilon_n(\vec{k})) [1 - f(\epsilon_{n'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}))]}{\epsilon_{n'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}) - \epsilon_n(\vec{k})}, \quad (1)$$

вычислялись нами в рамках ЛМТО-метода с учетом так называемых комбинированных поправок <sup>7</sup>. При интегрировании по  $k$  в (1) использовался высокоточный тетраэдронный метод <sup>8</sup>, причем неприводимая (1/48) часть

зоны Бриллюэна разбивалась на 1728 микротетраэдров. Учитывались лишь зоны 7 и 8, пересекающие уровень Ферми или другими словами, переходы  $7 \rightarrow 7$ ,  $7 \rightarrow 8$ ,  $8 \rightarrow 7$ ,  $8 \rightarrow 8$  (остальные переходы дают лишь не критические вклады в  $\chi(\vec{q}, 0)$ ).

Зависимость  $\chi(\vec{q}, 0)$  для TiPt и TiPd вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  приведены на рис. 1. Видно, что функции  $\chi(\vec{q}, 0)$  имеют резкие пики практически при одном и том же векторе  $\vec{q}_n = 0,61 \langle 110 \rangle$ , близком к  $\vec{q}_1$ . Анализ парциальных вкладов показал, что эти пики обусловлены электронными переходами  $8 \rightarrow 7$ .

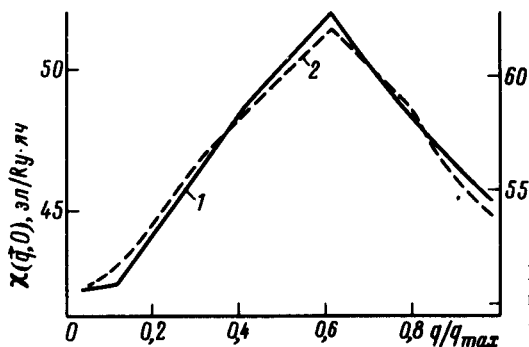


Рис. 1. Обобщенная восприимчивость  $\chi(\vec{q}, 0)$  в направлении  $\langle 100 \rangle$ : 1 - TiPt, шкала слева; 2 - TiPd, шкала справа

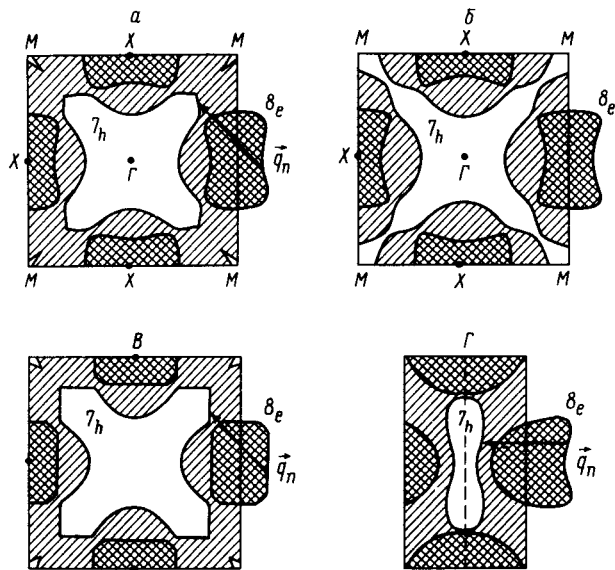


Рис. 2. Сечения поверхности Ферми: а - TiPt,  $k_x = 0$ ; б - TiPd,  $k_x = 0$ ; в - TiPd,  $k_x = \pm 0, 1$ ; г - TiPd, плоскость, параллельная  $\langle 110 \rangle$  и содержащая вектор нестинга  $\vec{q}_n$

Для выяснения природы этих пиков обратимся к рассмотрению поверхности Ферми. В TiPt она (как и в TiNi <sup>6</sup>) характеризуется двумя замкнутыми электронными карманами, центрированными в точках X и R ( $8X_e$ ,  $8R_e$ ) и двумя замкнутыми дырочными карманами, окружающими точки  $\Gamma$  и M ( $7\Gamma_h$ ,  $7M_h$ ); 7 и 8 - номера отвечающих им энергетических полос. Дырочные карманы  $7\Gamma_h$  и  $7M_h$  вытянуты по направлению друг к другу, демонстрируя тенденцию к образованию перемычки (рис.2а). Такая перемычка и образуется в TiPd, в результате чего дырочная поверхность Ферми ( $7_h$ ) в этой системе становится открытой по направлениям типа  $\Gamma M$  или  $\langle 110 \rangle$  (рис. 2б). Вектор нестинга  $\vec{q}_n$  для TiPt указан на рис.2а в плоскости с  $\vec{k}_z = 0$ . Это сечение, однако, слабо отражает масштабы нестинга, который распространяется выше и ниже данной плоскости вплоть до  $\vec{k}_z = \pm 0, 2$ . В случае TiPd в плоскости с  $\vec{k}_z = 0$  вообще нельзя найти вектор  $\vec{q}_n$ , который бы соединял

листы поверхности Ферми с одинаковой кривизной; это, очевидно, связано с образованием перемычки. О масштабах нестинга в этом соединении (равно как и в TiNi и TiPt) позволяют судить сечения поверхности Ферми в плоскостях с  $\vec{k}_z = \pm 0,1$  и в перпендикулярной им плоскости, содержащей вектор нестинга  $\vec{q}_n$ , (рис.2а,з).

Помимо нестинга существует еще одна причина, почему пик  $\chi(\vec{q}, 0)$  при  $\vec{q} \approx \vec{q}_1$  в рассматриваемых соединениях проявляется устойчиво и ярко. Чтобы понять ее, рассмотрим формулу (1) при  $n = 8$  и  $n' = 7$  без учета знаменателя; в этом случае она просто выражает фазовый объем для переходов  $8 \rightarrow 7$ . Учитывая на время переходы  $8 \rightarrow 7$  лишь из кармана  $8X_e$  (но не  $8R_e$ ), будем смещать этот карман относительно поверхности  $7_h$  вдоль  $\langle 110 \rangle$  (рис.2а,б). При  $\vec{q} = 0$  разрешенных переходов  $8 \rightarrow 7$  нет, и отвечающий им вклад в объем  $\chi(\vec{q}, 0)$  равен нулю (поверхности  $8X_e$  и  $7_h$  не пересекаются). Начиная с  $\vec{q} = \vec{Q}_1$ , отвечающего касанию этих поверхностей, такие переходы появляются и  $\chi(\vec{q}, 0)$  растет вместе с  $\vec{q}$  примерно по линейному закону. Далее  $\chi(\vec{q}, 0)$  неизбежно проходит через максимум, поскольку при  $\vec{q} = \vec{Q}_{II} > \vec{Q}_1$  пересечение поверхностей  $8X_e$  и  $7_h$  исчезает снова и фазовый объем обязан обратиться в нуль. Численные расчеты для TiPd показывают, что максимум фазового объема реализуется при  $\vec{q} \approx 0,5 \langle 110 \rangle$ .

Аналогичным образом ведет себя фазовый объем при учете переходов  $8 \rightarrow 7$  лишь из кармана  $8R_e$ :  $\chi(\vec{q}, 0) = 0$  при  $\vec{q} = 0$  и далее почти линейно растет вместе с  $\vec{q}$ . Затем  $\chi(\vec{q}, 0)$  проходит через максимум, оставаясь однако, конечным при "больших"  $\vec{q}$  вплоть до границы зоны Бриллюэна. Численные расчеты для TiPd приводят в этом случае к максимуму  $\chi(\vec{q}, 0)$  при  $\vec{q} \approx 0,7 \langle 110 \rangle$ . При одновременном учете переходов  $8 \rightarrow 7$  из карманов  $8X_e$  и  $8R_e$  максимум реализуется при  $\vec{q} \approx \vec{q}_n \approx \vec{q}_1!$  Роль нестинга (учитываемого через знаменатель (1)) сводится теперь лишь к "заострению" этого максимума в пик.

Нетрудно понять, что рассмотренный только что "эффект фазового объема" может способствовать возникновению максимумов  $\chi(\vec{q}, 0)$  и при волновых векторах, отличных от  $\vec{q}_1$  (как и при  $\vec{q} = \vec{q}_1$  максимумы могут быть достаточно острыми при наличии еще и нестинговых эффектов). Расчеты для TiNi показали, что такими векторами являются  $\vec{q}_{III} \approx 2/3, \langle 1, 1/2, 0 \rangle$ ,  $\vec{q}_{IV} \approx 2/3 \langle 1, 2/3, 1/3 \rangle$  (рис. 3),  $\vec{q}_V \approx 2/3 \langle 1, 1/2, 1/2 \rangle$  и др.

Пики  $\chi(\vec{q}, 0)$  при  $\vec{q} \approx \vec{q}_1$  в TiPt и TiPd указывают на возможность образования в них ВЗП, подобных таковым в TiNi. Имеющиеся экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при стехиометрических составах ВЗП в них нет. Однако уже небольшие добавки Fe (~5%) к TiPd вызывают появление в этой системе несоразмерной фазы, очень похожей на таковую в TiNi<sup>9</sup>, а также 9R-фазы, которая по мнению<sup>9</sup> и играет роль соразмерной при lock-in-переходе - "несоразмерная  $\rightarrow$  9R". В<sup>9</sup> подчеркивалось, что IC-фаза в сплавах на основе TiPd характеризуется большей несоразмерностью структурных рефлексов, чем в TiNi. Это согласуется с нашими расчетами: пик  $\chi(\vec{q}, 0)$  в TiNi соответствует  $\vec{q} = 0,66 \langle 110 \rangle$ , что ближе к  $2/3 \langle 110 \rangle$ , чем  $0,61 \langle 110 \rangle$  у TiPd.

Наши результаты указывают также на возможность образования ВЗП в TiNi, TiPt и TiPd с волновыми векторами, отличными от  $\vec{q}_1$ . В этой связи представляется замечательным то обстоятельство, что в TiNi недавно обнаружена<sup>10</sup> так называемая R'-фаза, образующаяся параллельно с уже упомянутой фазой R. R'-фаза характеризуется экстрарефлексами в положениях типа  $\vec{q}_{III}$  и  $\vec{q}_{IV}$ , которые, как уже указывалось, доставляют максимумы функции  $\chi(\vec{q}, 0)$ . Авторы<sup>10</sup> полагают, что подобно R-фазе, R'-фаза может рассматриваться как продукт lock-in-перехода из некоторого состояния с ВЗП. Наши данные

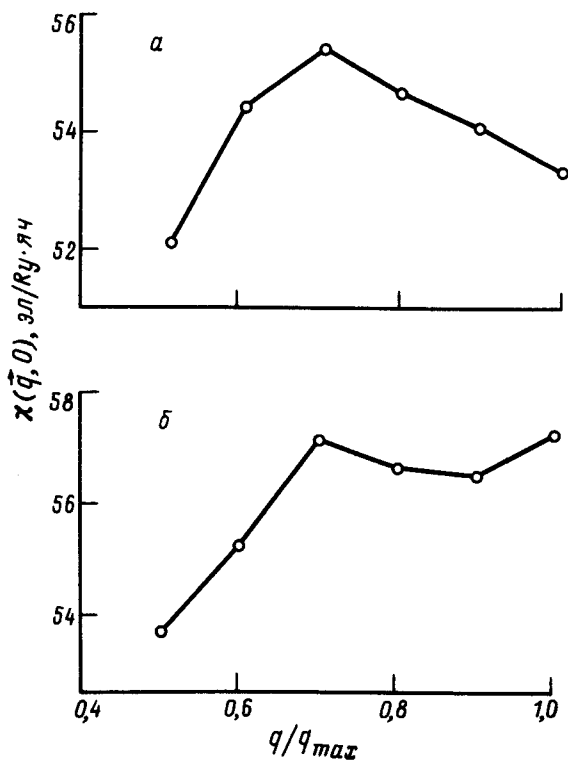


Рис. 3. Обобщенная восприимчивость  $\chi(\vec{q}, 0)$  в TiNi: а -  $\langle 1, 1/2, 0 \rangle$ ; б -  $\langle 1, 2/3, 1/3 \rangle$

согласуются с этим предположением.

Итак, приведенный анализ позволяет говорить о ВЗП как о феномене, присущем не только TiNi, но и другим В2-соединениям титана. При этом, картина состояний с ВЗП в этих соединениях может быть значительно богаче, чем та, которая предполагалась до сих пор для TiNi. Проверка этих выводов требует дальнейших экспериментальных исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность за обсуждение результатов работы В.Г.Ваксу, А.В.Трефилову, И.И.Мазину, а также за поддержку работы В.Н.Хачину.

1. Salamon M.B., Meichle M.E., Wayman C.M., Phys. Rev. B, 1985, 31, 7306.
2. Shabalovskaya S.A., Phys. Stat. Sol.(b), 1985, 132, 327.
3. Folkins I., Walker M.B., Phys. Rev. B, 1989, 40, 255.
4. Herget G., Mullner M., Eckold G., Jex H., Proc. of the third conference on phonon phys. and sixth internat. conf. in condensed matter. Heiderlberg, 1989, 55 - 57.
5. Tietze H., Mullner M., Renker B., J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, 17, L529.
6. Zhao G.L., Leung T.C., Harmon B.N., Phys. Rev. B, 1989, 40, 7999.
7. Andersen O.K., Phys. Rev. B, 1975, 12, 3060.
8. Rath J., Freeman A.J., Phys. Rev. B, 1975, 11, 2109.
9. Enami K., Yoshida T., Nerno S., Proc. of the internat. conf. on Martensitic transformations (ICOMAT-86). Nara, 1986, 103 - 108.
10. Zhao X., Wu X., Ko T., Acta met., 1989, 37, 1783.