

ЛОКАЛЬНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОБЛАСТИ И ПРИРОДА ВЫСОКОРЕЗИСТИВНОГО СОСТОЯНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

*М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов**

*Институт физики металлов УрО РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

**Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 декабря 1993 г.

На основе анализа особенностей структурного состояния решетки метастабильных титановых и циркониевых сплавов и электронной структуры ω -фазы предложена гипотеза о размерном квантовании электронного спектра в мелкодисперсных частицах ω -фазы. Показано, что, анализируя рассеяние "внешних" электронов на таких областях, можно понять основные причины формирования высокорезистивного состояния в этих сплавах. Резистивные и структурные (локальные искажения) аномалии в разбавленных сплавах объясняются в рамках предположения об образовании малых квазикристаллических (икосаэдрических) кластеров.

Среди металлических систем выделяется особая группа высокорезистивных сплавов (ВРС), характеризующаяся высоким уровнем остаточного электросопротивления ρ_0 ($\rho_0 \sim 10^2 \div 10^3$ мкОм·см) и отрицательным температурным коэффициентом сопротивления $d\rho/dT < 0$ [1]. Для многих из них характерно наличие "псевдощели" в электронном спектре вблизи уровня Ферми E_F [2-6], которая отчетливо проявляется, например, в оптических спектрах [2-4]. Температурные и магнитополевые зависимости электросопротивления в ряде ВРС настолько необычны, что для их качественного понимания привлекалось весьма экзотическое предположение о возможности сосуществования локализованных и делокализованных состояний на E_F [5, 6]. При этом возникает принципиальная проблема – почему дискретный уровень не размывается, попадая в непрерывный спектр (проблема подавления гибридизации). В настоящей работе на примере титановых и циркониевых сплавов, представляющих собой наиболее изученную группу ВРС, предложена физическая картина, позволяющая, в отличие от предыдущих рассмотрений, дать качественное решение этой проблемы, а также объяснить известные корреляции резистивных аномалий с особенностями структурного состояния этих сплавов [3,4,7,8].

Основной, по-видимому, факт, касающийся титановых и циркониевых ВРС, состоит в том, что они представляют собой многофазные метастабильные системы, а их электронные свойства существенно зависят не только от концентрации компонентов, но и от температуры и условий закалки, и напрямую связаны с их фазовым составом [7,9,10]. Это обстоятельство, очевидное для металловедов, но игнорировавшееся во всех предшествующих теоретических подходах к ВРС, будет положено в основу нашего рассмотрения. Конкретно мы исходим из следующих двух предпосылок.

1. Метастабильные бинарные сплавы $Ti_{1-x}Me_x$ и $Zr_{1-x}Me_x$, где Me – 3d- или 4d-металл, расположенный в таблице Менделеева справа от Ti (или Zr), имеют ГПУ структуру с локальными искажениями (α') при $x < x_c$ и $\beta + \omega$

структуру при $x > x_c$, где β – ОЦК структура, а ω – фаза получается из β утроением периода в направлении $\langle 111 \rangle$. Эта фаза существует в виде мелких ($\sim 20 \div 60 \text{ \AA}$) вкраплений равноосной или эллипсоидальной формы, упорядоченных в некую "сверхрешетку", причем с ростом x размер этих вкраплений уменьшается, а ω -фаза все сильнее отклоняется от совершенной (то есть смещение плоскостей решетки вдоль $\langle 111 \rangle$ промежуточно между идеальной ω - и β -фазами). ВРС соответствует $\beta + \omega$ области, причем максимум сопротивления соответствует составу с максимумом диффузного рассеяния [3, 4]. При этом суммарный объем ω -фазы составляет около 30 – 40% [7, 9]. Именно мелкодисперсность ω -фазы и упорядочение ее выделений в виде сверхструктуры составляют первую предпосылку предлагаемого подхода.

2. Второй предпосылкой является специфическая электронная структура ω -фазы, приведенная на рисунке (результаты расчетов любезно предоставлены А.И.Лихтенштейном из Института Макса Планка, Штутгарт). Характерной чертой плотности электронных состояний $N(E)$ идеальной ($u = u_0$) и несовершенной ($u/u_0 > 0,7$) ω -фаз является наличие узкого и глубокого провала в непосредственной окрестности E_F . Будем предполагать, что качественно такой вид $N(E)$ сохраняется и в сплаве в силу соображений об его энергетической выгодности [11]. Примем для начала, что $\beta - \omega$ граница полностью непроницаема для электронов проводимости. Тогда электронный спектр в ω -фазе должен быть квантован, причем характерное расстояние между уровнями

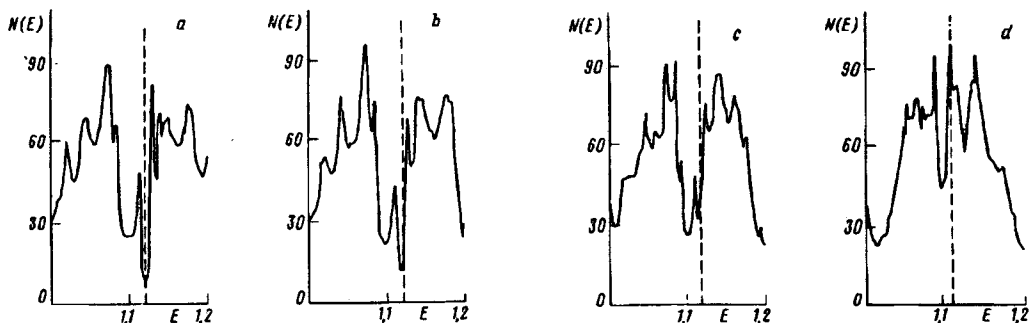
$$\Delta \simeq \frac{1}{N(E)} \frac{\Omega_0}{\Omega} \quad (1)$$

особенно велико вблизи E_F (здесь Ω – объем ω -области, Ω_0 – объем элементарной ячейки). Если оценить, в соответствии с результатами расчетов $N(E)$ и данными о размерах ω -включений, $N(E_F) \simeq (0,1 E_F)^{-1}$, $\Omega/\Omega_0 \simeq 30$, то получим $\Delta \sim 3 \cdot 10^2 \text{ K}$ вблизи E_F , что в 100 раз меньше, чем для E вне области провала $N(E)$ (шириной $\sim 10^{-3} \text{ Ry}$). Учет конечной проницаемости $\beta - \omega$ границы будет приводить к появлению конечной ширины уровней размерного квантования:

$$\Gamma \simeq \pi |V|^2 N(E_F), \quad (2)$$

где V – матричный элемент гибридизации "внутренних" и "внешних" электронов. Если принять естественную оценку $V \sim 0,1 E_F$, то малость $N(E_F)$ приведет к величинам $\Gamma \ll E_F$, так что оценка $\Gamma \sim 10^2 \text{ K} \sim \Delta$, по-видимому правдоподобна. Существует, однако, механизм, способный существенно уменьшить величину Γ . Как было показано в [12], если расстояние от квазилокального уровня до E_F и его ширина Γ меньше характерной частоты фононов $\bar{\omega}$, то при обычных значениях константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda \sim 0,1 \div 0,5$ величина Γ может уменьшаться на порядок и более вследствие "поляронного сужения" уровня. С учетом этого обстоятельства условие $\Gamma \ll \Delta$, по-видимому, выполнено, а спектр частиц ω -фазы дискретен, что свидетельствует о диэлектрическом состоянии этих частиц.

В результате, при рассеянии "внешних" электронов на таких областях каждому дискретному уровню соответствует резонанс (фаза рассеяния $\delta \sim \pi/2$), что напоминает ситуацию, возникающую при рассеянии нейтронов на атомных ядрах. Это обстоятельство позволяет, по-видимому, понять наблюдаемый резкий рост сопротивления при появлении таких ω -фазных областей. Если учесть, при этом, факт упорядочения частиц ω -фазы в виде "сверхрешетки",



Плотность электронных состояний $N(E)$ на ячейку (3 атома) в ω -фазе Ti: *a* – идеальная ω -фаза (смещение плоскостей $u = u_0$), *b* – $u = 0,8u_0$, *c* – $u = 0,6u_0$, *d* – $u = 0,4u_0$. Энергия (E) – в Ry, плотность состояний в $1/Ry$, E_F – пунктирная линия

то становится понятным наблюдаемое появление псевдощели в спектре, поскольку последняя всегда образуется для электронов в решетке резонансных рассеивателей [11]. Наконец, в рамках такой картины естественно возникает сосуществование локализованных (в диэлектрических областях) и делокализованных (в области β -фазы) электронных состояний вблизи E_F , постулированное в [5, 6] для объяснения температурных и магнитопольевых зависимостей электросопротивления.

Все вышеизложенное относилось ко всем метастабильным сплавам на основе Ti и Zr с $\alpha-(\beta+\omega)$ переходом. Отметим теперь, что существуют принципиальные различия между сплавами типа $Ti_{1-x}V_x$ с неограниченной растворимостью в высокотемпературной β -фазе и сплавами с малой растворимостью примеси как в α - так и в β -фазе (наиболее исследованным представителем которых является система Ti-Fe). Одной из наиболее ярких особенностей последней системы является, по-видимому, независимость структуры локального окружения примесей Fe от структуры дальнего порядка (α' - или β -фаза), обнаруженная в [8] с помощью эффекта Мессбауэра. Согласно [8], при переходе через предел равновесной растворимости в α -фазе $x^* \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ формируются на удивление устойчивые кластеры, содержащие железо, структура которых остается практически неизменной вплоть до концентраций Fe $x \simeq 0,2$. В работе [10] образование этих кластеров объясняется фактом существенного (почти в два раза) различия ионных радиусов Ti и Fe, в силу чего равновесные расстояния между Ti и Fe, соответствующие минимуму полной энергии, значительно меньше расстояния Ti-Ti (об этом свидетельствует, в частности, сильное "сжатие" интерметаллида TiFe со структурой типа CsCl по сравнению с β -Ti). В результате, метастабильный сплав $Ti_{1-x}Fe_x$ можно отнести к "фрустрированным" системам, в том смысле, что соображения энергетической выгоды для малых групп атомов находятся в противоречии с фактом наличия дальнего порядка. Что касается конкретной структуры этих кластеров, обращает на себя внимание большое качественное сходство мессбауэровских спектров сплавов $Ti_{1-x}Fe_x$ и икосаэдрических квазикристаллов, содержащих примеси атомов Fe [13]. В то же время, уже известно [14] о существовании икосаэдрической фазы Ti_2Fe . В связи с этим можно предположить, что локальные области, обнаруженные в [8], представляют собой икосаэдрические кластеры состава, близкого к соединению Ti_2Fe , а образование таких кластеров при температуре закалки

из расплава или β -твердого раствора как раз и определяет границу между равновесной α и метастабильной α' фазами (предел равновесной растворимости $x = x^*$). Такие кластеры могут, по-видимому, играть существенную роль в нескольких отношениях. Во-первых, они создают основу для существования двухуровневых систем, которые, согласно [15], ответственны за низкотемпературный ($T \approx 15 - 20$ K) минимум ρ в α' -фазе (в $Ti_{1-x}V_x$ этого минимума нет). Во-вторых, будучи "сжатыми", они вызывают "кристаллохимическое" сжатие матрицы, приводя к появлению ω -фазы при существенно меньших x , чем в $Ti_{1-x}V_x$ [7]. Интересно отметить, что экспериментальная величина сжатия в сплавах $Ti_{1-x}Fe_x$ по сравнению с чистым Ti (оцененная по данным [16] об изменении объема и модуля сжатия в этих сплавах) в точке структурного $\alpha - (\beta + \omega)$ перехода близка к сжатию чистого Ti при известном давлении $\alpha - \omega$ перехода ≈ 60 кбар.

В предложенной физической картине титановых и циркониевых сплавов естественно объясняется существование "электронного" фазового перехода, разнесенного по концентрации со структурным $\alpha - (\beta + \omega)$ переходом [16] (для $Ti_{1-x}Fe_x$ $x_{c1} \approx 0,05$, $x_{c2} \approx 0,07$). Эта вторая критическая концентрация x_{c2} соответствует переходу от относительно крупных включений идеальной ω -фазы к мелкодисперсным выделениям "несовершенной" ω -фазы, образующей сверхструктуру. Детальное объяснение аномалий наблюдаемых свойств при $x = x_{c2}$ (в том числе аномалий поглощения микроволнового излучения [17]) будет предметом другой работы.

В заключение отметим, что было бы интересно исследовать электронные свойства системы $Zr_{1-x}Ti_x$ в области существования в ней ω -фазы [10]. Если в ней было бы обнаружено высокорезистивное состояние, это было бы наиболее прямым доказательством определяющей роли особенностей структурного состояния, а не факта различия электронной структуры примеси и матрицы, выделявшегося ранее [5].

Авторы благодарят А.И.Лихтенштейна за выполнение расчетов электронной структуры ω -фазы, Ю.Н.Горностырева и С.В.Судареву за полезные обсуждения и С.В.Вонсовского за стимулирующий интерес к работе.

-
1. J.H.Mooij, Phys. Stat. Sol. (a) 17, 521 (1973).
 2. A.F.Prekul and I.I.Sasovskaya, Sol. St. Comm. 30, 91 (1979).
 3. И.И.Сасовская, С.В.Сударева, С.В.Ярцев, ФММ 52, 86 (1981).
 4. И.И.Сасовская, С.В.Сударева, С.В.Ярцев, О.А.Елкина, ФММ 65, 738 (1988).
 5. M.I.Katsnelson and A.S.Shcherbakov, Phil. Mag. B46, 357 (1982).
 6. M.I.Katsnelson and A.S.Shcherbakov, J. Phys. C 19, 5173 (1986).
 7. Е.В.Коллингз. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988.
 8. И.Л.Корсунский, В.В.Ломоносов, Ю.Ф.Пажин и др., Письма в ЖЭТФ 50, 191 (1989).
 9. М.А.Кривоглаз. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова Думка, 1984.
 10. H.Esaki, M.Morinaga, M.Kato, and N.Yukawa, Acta Metal. Mater. 39, 1775 (1991).
 11. С.В.Вонсовский, М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов, ФММ 76, вып.3, 4 (1993).
 12. A.C.Hewson, J. Phys. C 14, 2747 (1981).
 13. Z.M.Stadnik and G.Stroink, Phys. Rev. B 38, 10447 (1988).
 14. P.Juyot, P.Kramer, and M. de Boissieu, Rep. Prog. Phys. 54, 1373 (1991).
 15. Э.Г.Валиулин, Н.В.Волкештейн, М.И.Кацнельсон, А.С.Щербаков, ФММ 60, 499 (1985).
 16. А.С.Щербаков, М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов и др., Письма в ЖЭТФ 44, 393 (1986).
 17. А.С.Щербаков, М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов и др., Письма в ЖЭТФ 46, 376 (1987).