

## АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ТИТАНА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ БЛИЗОСТЬЮ К ЭЛЕКТРОННОМУ ТОПОЛОГИЧЕСКОМУ ПЕРЕХОДУ

*В.И.Нижанковский, М.И.Кацнельсон\*, Г.В.Песчанских\*, А.В.Трефилов□*

*Институт физических проблем им.П.Л.Капицы РАН  
117334 Москва, Россия*

*\* Институт физики металлов Уральского отделения РАН  
620219 Екатеринбург, Россия*

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

Поступила в редакцию 18 апреля 1994 г.

Обнаружено, что при  $10\text{K} \leq T < 160\text{K}$  тепловое расширение титана анизотропно: коэффициент теплового расширения отрицателен вдоль гексагональной оси и положителен в базовой плоскости. Это явление объясняется особенностью электронной структуры титана – близостью к электронным топологическим переходам.

Электронные топологические переходы (ЭТП), предсказанные И.М.Лифшицем [1], являются одним из наиболее интересных явлений в физике металлов, так как вблизи ЭТП можно ожидать резкие изменения и необычное поведение наблюдаемых. Экспериментальная активность в этой области была стимулирована предсказанием аномалий при ЭТП в такой легко измеримой величине, как термоэдс (причем не только в чистых металлах, но и в сплавах [2]), и его первым экспериментальным подтверждением [3]. С тех пор выполнено большое число экспериментальных исследований аномалий кинетических свойств вблизи ЭТП, в то время как особенности термодинамических свойств практически не исследованы. По-видимому, единственной такой работой является работа Варюхина и др. [4], в которой обнаружены аномалии теплоемкости при ЭТП в сплавах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x$ . В то же время, теория предсказывает яркие особенности модулей упругости, теплового расширения и других величин [5, 6]. Пожалуй, одним из наиболее красивых предсказаний является результат работы [7] о возможности анизотропного теплового расширения в некубических металлах, когда при низких температурах вблизи ЭТП коэффициент теплового расширения  $\beta_i$  вдоль одной из осей является большим и положительным, а в перпендикулярном направлении – большим и отрицательным. В настоящей работе впервые экспериментально обнаружена такая аномалия теплового расширения на примере ГПУ фазы титана и дана ее теоретическая интерпретация.

Измерения проводились на монокристалле титана, полученном методом йодного транспорта. Размер образца в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, определялся естественной огранкой и составлял 2,115 мм. Длина образца вдоль гексагональной оси была 3,745 мм.

Для измерений теплового расширения использовался емкостный dilatометр, конструкция которого будет подробно описана отдельно. Сейчас же отметим, что его основные элементы были изготовлены из чистого кремния, обладающего, как известно, наименьшим коэффициентом теплового расширения.

Результаты измерений приведены на рис.1. Коэффициент теплового расширения  $\beta = (dl/dT)/l$  в базисной плоскости  $ab$  (кривая  $a$ ) имеет обычный

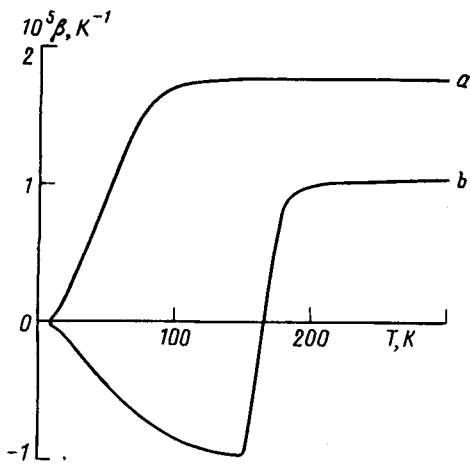


Рис.1. Зависимость коэффициента теплового расширения монокристалла титана от температуры: *a* - в направлении [1010], *b* - в направлении [0001]

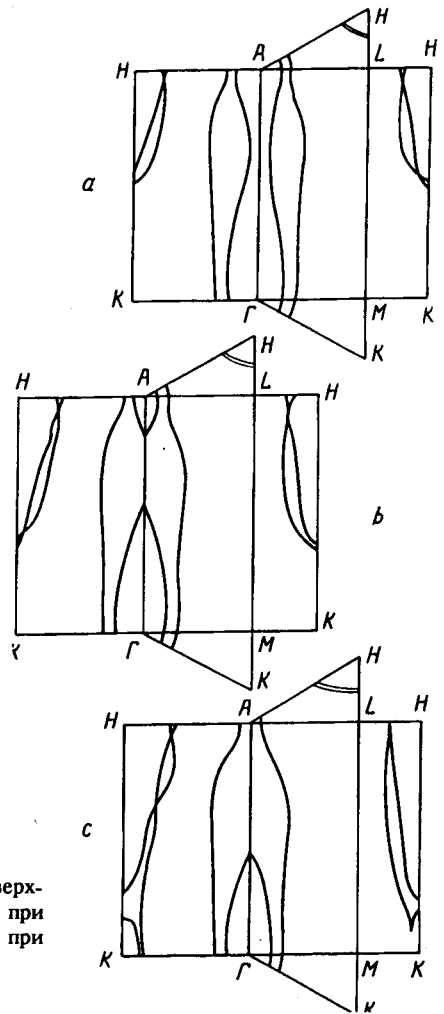


Рис.2. Сечения изоэнергетических поверхностей титана: *a* - при  $n = 3,90$ , *b* - при  $n = 4,00$  (поверхность Ферми), *c* - при  $n = 4,11$

вид:  $\beta_{\perp}$  положителен, не зависит от температуры при  $T > 100$  К и уменьшается до нуля при  $T \rightarrow 0$ . Поведение коэффициента теплового расширения  $\beta_{\parallel}$  вдоль гексагональной оси с аномально: наблюдается отрицательный знак при  $T < 165$  К (кривая *b*).

Для интерпретации полученных результатов будем исходить из общих термодинамических выражений для  $\beta_i$  в двухосных кристаллах [7]:

$$\beta_{\parallel} = \frac{1}{3BB_{22}} \left[ (B_{22} - 2B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} + (2B_{11} - B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right],$$

(1)

$$\beta_{\perp} = \frac{1}{3BB_{22}} \left[ (B_{22} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} - (B_{11} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right],$$

где  $S$  – энтропия,  $du_1 = d \ln(\Omega_0)$  – деформация, связанная с изменением объема на атом  $\Omega_0$ ,  $du_2 = d \ln(c/a)$ ,  $B_{ij} = (1/\Omega_0)(\partial^2 F/\partial u_i \partial u_j)$  – модули упругости ( $F$  – свободная энергия),  $B = B_{11} - B_{12}^2/B_{22}$  – модуль сжатия. Для всех металлов коэффициенты в круглых скобках в (1) положительны, поэтому  $\beta_{\parallel}$  и  $\beta_{\perp}$  заведомо имеют разные знаки, если  $|\partial S/\partial u_2| \gg |\partial S/\partial u_1|$ .

При низких температурах  $T$ , когда доминирует электронный вклад в энтропию,  $S = (\pi^2/3)N(E_F)T$ , где  $N(E)$  – плотность электронных состояний,  $E_F$  – уровень Ферми,

$$\partial S/\partial u_i \sim \partial N(E_F)/\partial u_i \quad (2)$$

и в случае корневой особенности в  $N(E_F)$ ,  $\delta N(E_F) \sim \eta_{\pm}^{1/2}$ , где  $\eta$  – близость к ЭТП ( $\eta_{\pm} = \pm \eta \Theta(\pm \eta)$ ,  $\Theta(x > 0) = 1$ ,  $\Theta(x < 0) = 0$ ),  $\beta_{\parallel}$  и  $\beta_{\perp}$  формально расходятся в точке ЭТП. При умеренно низких температурах, когда доминирует фононный вклад в  $S$ , определяемый длинноволновыми колебаниями,  $S = 12\pi^4 T^3/5\Theta^3$ , где  $\Theta$  – температура Дебая, выражение (2) по-прежнему остается в силе, так как аномальные вклады в  $B_{ij}$ , а следовательно, в  $\Theta$ , порядка аномальных вкладов в  $-N(E_F)$ . Таким образом, сингулярности в решеточных и электронных вкладах в  $\beta_i(T)$  имеют одинаковые порядки расходимости по  $\eta$  и знаки [5]. При  $T \geq \Theta$ , когда фононная энтропия определяется частотами колебаний во всей зоне Бриллюэна, сингулярности в  $S$  ослабевают ( $\eta^{1/2} \rightarrow \eta^{3/2}$ ) [6]. В итоге, как можно показать [6], температурные зависимости сингулярных поправок к фононным вкладам в  $\beta_i$  имеют вид

$$\beta_i(T) = \begin{cases} A_0^i \eta^{-1/2} T^3, & T < T_s \\ A_1^i \eta^{1/2} T, & T_s < T < \Theta \\ A_2^i \eta^{1/2}, & T < \Theta \end{cases} \quad (3)$$

где  $A_m^i$  – коэффициенты, зависящие от  $\eta$  и  $T$ ,  $T_s \sim \Theta \eta^{1/2}$  – характерная температура. Таким образом, расходимости  $\beta_i(T)$  в точке ЭТП имеют место лишь до тех пор, пока  $\beta_i \sim T^3$ . При малых  $\eta$  аномалии в  $\beta_i$  сильнее, но наблюдаются в более узком температурном интервале вблизи  $T = 0$ .

Для применения этих общих результатов к титану были выполнены расчеты его электронной структуры. Были найдены, с помощью расчета групповой скорости [8], особенности ван Хова (ОВХ) в электронном спектре и построены сечения поверхности Ферми при различных электронных заполнениях и деформациях. Расчеты проводились в нерелятивистском варианте стандартного метода ASA-LMTO с обменно-корреляционным потенциалом Барта–Хедина при экспериментальных значениях  $c/a = 1,588$  и  $R = 3,0727$  ат.ед. ( $R = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$  – радиус сферы Вигнера–Зейтца).

В результате расчетов оказалось, что ближайшие к  $E_F$  ОВХ соответствуют точке, лежащей на линии  $\Gamma A$  в зоне Бриллюэна ( $\eta_1 = E_{c1} - E_F = -3 \cdot 10^{-3}$  Ry соответствующее ЭТП заполнение электронных состояний  $n_{c1} \equiv n(E_{c1}) \approx 3,95$ ,  $n(E_F) = 4$ ), точке  $A$  ( $\eta_2 = 7 \cdot 10^{-3}$  Ry,  $n_{c2} \approx 4,1$ ) и точке на линии  $\Gamma K$  ( $\eta_3 = 4 \cdot 10^{-3}$  Ry,  $n_{c3} \approx 4,04$ ). Расчеты показывают, что в первых двух случаях  $\partial E_{c1,2}/\partial u_2 < 0$ , а для точки на линии  $\Gamma K$   $\partial E_{c3}/\partial u_2 > 0$ , но  $|\partial E_{c1,2}/\partial u_2| \gg |\partial E_{c3}/\partial u_2|$ . Во всех трех случаях  $|\partial \eta/\partial u_2| \gg |\partial \eta/\partial u_1|$  ( $|\partial E_{c1}/\partial u_2| \approx 4|\partial E_{c1}/\partial u_1|$ ,  $|\partial E_{c2}/\partial u_2| \approx 17|\partial E_{c2}/\partial u_1|$  и  $|\partial E_{c3}/\partial u_1| \approx 0$ ). Сечения поверхности Ферми при различных  $n$  приведены на рис.2. Видно, что ЭТП при  $E_F = E_{c1}$  и  $E_F = E_{c3}$  соответствуют разрыву перемены (ОВХ от седловой точки), а при  $E_F = E_{c2}$  – исчезновению полости (ОВХ от максимума). Тогда соответствующие вклады в  $N(E_F)$  имеют вид

$$\delta N_1(E_F) \sim -\sqrt{E_{c1} - E_F} \Theta(E_{c1} - E_F),$$

$$\delta N_2(E_F) \sim \sqrt{E_{c2} - E_F} \Theta(E_{c2} - E_F), \quad (4)$$

$$\delta N_3(E_F) \sim -\sqrt{E_{c3} - E_F} \Theta(E_{c3} - E_F).$$

В чистом титане ( $n = 4$ )  $E_{c1} < E_F < E_{c3} < E_{c2}$ , поэтому  $\delta N_1 \equiv 0$ . Подставляя (4) в (2), имеем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial u_2} \right)_2 &\sim \frac{\partial E_{c2}}{\partial u_2} (E_{c2} - E_F)^{-1/2} < 0, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial u_2} \right)_3 &\sim \frac{\partial E_{c3}}{\partial u_2} (E_{c3} - E_F)^{-1/2} < 0, \end{aligned} \quad (5)$$

что дает с учетом (1) и  $|\partial S/\partial u_2| \gg |\partial S/\partial u_1|$ :  $\beta_{\parallel} < 0$ ,  $\beta_{\perp} > 0$ . Таким образом, аномальное тепловое расширение в титане можно объяснить его относительной близостью к ЭТП в точках  $A$  ( $\delta n/n \approx 0,025$ ) и на линии ГК ( $\delta n/n \approx 0,01$ ). Поведение  $\beta_i(T)$ , по-видимому, согласуется с общей картиной, суммируемой выражением (3), если принять  $T_c \approx 100 \div 150$  К ( $\Theta \approx 430$  К). По-видимому, бóльший вклад в аномалию дает ОВХ в точке  $A$ , так как, хотя ОВХ в точке на линии ГК лежит в 2 раза ближе к  $E_F$ , значение  $|\partial E_c/\partial u_2|$  для нее в 4 раза меньше, чем для точки  $A$ .

Аномалии в термоэдс, по-видимому связанные с ЭТП, наблюдались в сплаве  $Ti_{1-x}V_x$  при  $x \approx 0,02$  [9]. Скорее всего, они обусловлены выходом на  $E_F$  ближайшей ОВХ в точке на линии ГК, которая, к тому же, затрагивает бóльший фазовый объем, чем точка  $A$  (см. рис.2); малость  $\partial E_c/\partial u_i$ , подавляющая вклад от этой ОВХ в  $\beta_i$ , на термоэдс не влияет. Отличие значения концентрации, при котором происходит ЭТП, от  $x \approx 0,04$ , можно связать с неприменимостью приближения жесткой полосы в этих сплавах и с сильной чувствительностью  $E_c$  к значениям  $c/a$ , которые резко изменяются с ростом  $x$ .

Интересно отметить, что согласно выполненным расчетам, при  $\Delta(c/a)/(c/a) \approx 0,02$  (растяжение вискеро́в) на  $E_F$  выходит ОВХ, связанная с точкой  $A$ , а при сжатиях  $\Delta(c/a)/(c/a) \approx -0,04$  — ОВХ в точке на линии ГК. В силу одностороннего характера ОВХ, при растяжениях вискеро́в  $Ti$  больших чем 2%, можно устранить вклад от точки  $A$  в  $\beta_i$ , в силу чего аномалия в  $\beta_{\parallel}$  должна резко уменьшиться или исчезнуть. Было бы интересно проверить это предсказание экспериментально.

В заключение отметим, что аналогичные аномалии  $\beta_i$ , связанные с ЭТП в точке  $L$ , были предсказаны в [7] для сплавов  $Cd_{1-x}Mg_x$  при  $x \geq 0,1$ . Проведение таких экспериментов также кажется интересным.

Исследования, описанные в этой публикации, стали возможны благодаря поддержке грантом № RJQ000 из международного научного фонда.

- 
1. И.М.Лифшиц, ЖЭТФ **38**, 1569 (1960).
  2. В.Г.Вакс, А.В.Трефилов, С.В.Фомичев, ЖЭТФ **80**, 1613 (1981).
  3. В.С.Егоров, А.И.Федоров, ЖЭТФ **85**, 1647 (1983).
  4. С.В.Варюхин, В.С.Егоров, М.Н.Хлопкин и др., ЖЭТФ **94**, 254 (1988).
  5. V.G.Vaks and A.V.Trefilov, J. Phys. **F18**, 213 (1988).
  6. V.G.Vaks and A.V.Trefilov, J. Phys.: Cond. Matter **3**, 1389 (1991).
  7. V.P.Antropov, M.I.Katsnelson, V.G.Koreshkov et al., Phys. Lett. **A130**, 155 (1988).
  8. М.И.Кацнельсон, Г.В.Песчанских, А.В.Трефилов, ФТТ **32**, 470 (1990).
  9. Н.В.Башкатов, Н.Л.Сорокин, ФТТ **31**, 326 (1989).