Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 553–558 УДК 538.915

Электронная структура титана вблизи точки структурного фазового превращения

А. В. Жалко-Титаренко, М. Л. Евлашина, А. Я. Перлов, Б. Ю. Яворский

Институт металлофизики НАН Украины, Украина, 252142, г. Киев, пр. Вернадского, 36

Статья поступила в редакцию 4 августа 1994 г., после переработки 10 января 1995 г.

На основе расчетов электронной структуры и поверхности Ферми ОЦК и ГПУ титана рассмотрена возможность развития структурной неустойчивости в ОЦК и ГПУ фазах титана при топологическом превращении поверхности Ферми вследствие изменения температуры. Рассмотрены возможные механизмы взаимосвязи особенностей электронной структуры и неустойчивости кристаллической решетки относительно структурного перехода.

На основі розрахунків електронної структури і поверхні Фермі ОЦК і ГПУ титану розглянуто можливість розвитку структурної нестійкості ОЦК і ГПУ фаз титану при топологічному перетворенні поверхні Фермі внаслідок зміни температури. Розглянуто можливі механізми взаємозв'язку особливостей електронної структури і нестійкості кристалічної гратки щодо структурного переходу.

1. Введение

Экспериментально установлено, что титан претерпевает фазовое превращение при изменении температуры. Легирование влияет на направление фазового превращения в этом металле, что является показателем вероятной взаимосвязи электронной структуры и структурного перехода в титане. Как электронная структура, так и поверхность Ферми (ПФ) титана исследованы весьма подробно [1,2]. Вместе с тем, на микроскопическом уровне для этого металла остается неясным механизм взаимосвязи электронной структуры и фазового превращения при изменении температуры или при легировании. Знание такого механизма необходимо для объяснения и прогнозирования влияния легирования на структурный переход в титане. В работе [2] исследована зависимость электронной структуры и ПФ высокотемпературной фазы титана от температуры и показано, что в точке структурного превращения происходит образование «шейки» на ПФ, образуемой второй зоной. Связано ли структурное превращение с топологическим превращением ПФ осталось не выясненным.

В настоящей работе рассчитаны поверхности Ферми ОЦК и ГПУ титана в едином подходе и рассмотрена возможность развития структурной неустойчивости в ОЦК и ГПУ фазах титана при топологическом превращении поверхности Ферми вследствие изменения температуры. Влияние изменения температуры в расчете моделировалось путем изменения параметров решетки в соответствии с экспериментальными данными о температурной зависимости параметров кристаллической решетки титана. В последующих разделах будут рассмотрены результаты расчета электронной структуры титана в ОЦК и ГПУ фазах и будет проведено качественное рассмотрение возможных механизмов взаимосвязи особенностей электронной структуры и неустойчивости кристаллической решетки относительно структурного перехода.

2. Результаты расчета

Вычисления проводились линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) с учетом комбинированных поправок. Детальное описание метода и его применения к расчетам электронной структуры кристаллов дано в [3–5]. Настоящие вычисления выполнены в скалярном релятивистском приближении. Использовано также приближение «замороженного остова», зарядовые плотности остова определялись путем решения уравнения Дирака для свободных атомов. В качестве обменно-корреляционного потенциала выбрано локальное приближение теории функционала электронной плотности в форме фон Барта—Хедина [6]. Интегрирование проводилось методом тетраэдров [7] с использованием 969 опорных точек неприводимой части зоны Бриллюэна для ОЦК фазы (что соответствует 4096 тетраэдрам) и с использованием 1183 точек для ГПУ фазы (что соответствует 5184 тетраэдрам). В разложении волновой функции учитывались гармоники до значения орбитального квантового числа $l = 2$ включительно. Численная сходимость проведенного самосогласования обеспечивает погрешность определения собственных значений энергии электрона $E(\mathbf{k})$ не хуже 300 К (0,025 эВ).

© А. В. Жалко-Титаренко, М. Л. Евлашина, А. Я. Перлов, Б. Ю. Яворский, 1995

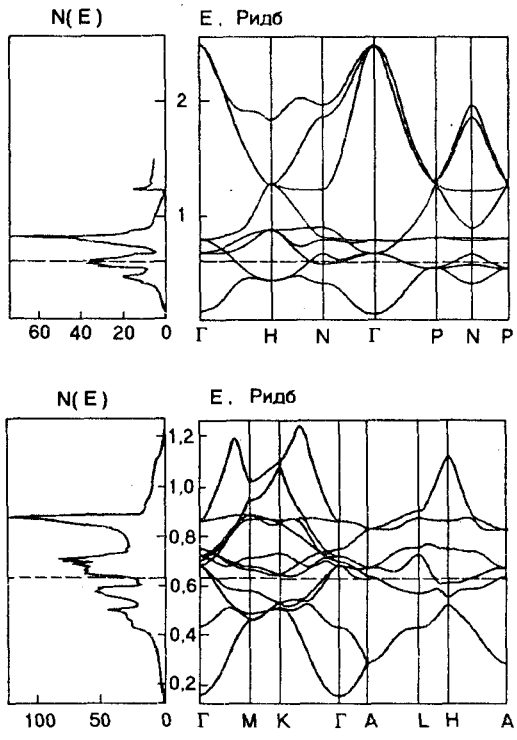

Рис. 1. Энергетические зоны и полная плотность состояний для ОЦК (верхний рисунок) и для ГПУ фаз титана.

Результаты расчета электронной структуры и плотности состояний приведены на рис. 1 для точки структурного превращения. Приведенные результаты удовлетворительно согласуются с многочисленными расчетами в других работах [1], и мы не будем подробно останавливаться на анализе полученных зависимостей.

На рис. 2 и 3 приведена структура ПФ титана в высокотемпературной фазе. Поверхность Ферми ОЦК фазы титана состоит из электронных листов, образованных второй и третьей зонами. При уменьшении атомного объема как для второй, так и для третьей зон происходит образование перемычек на ПФ в общих точках зоны Бриллюэна.

В ГПУ фазе ПФ образована третьей (рис. 4), четвертой, пятой и шестой зонами (рис. 5). Пятая и шестая зоны формируют вложенные эллипсоиды в точках H, четвертая зона формирует дырочную «трубку» вдоль направления [0001], а третья зона образует лист ПФ типа «гофрированного цилиндра» вдоль того же направления. При повышении температуры происходит разрыв перемычки на листе ПФ третьей зоны.

Таким образом, судя по результатам проведенных расчетов, как ОЦК → ГПУ, так и ГПУ → ОЦК структурные переходы сопровождаются топологическим превращением поверхности Ферми. Это превращение связано с близостью уровня Ферми и «особых» точек закона дисперсии электрона, в которых $|\vec{\nabla}[E(\mathbf{k})]| = 0$ (рис. 1,2).

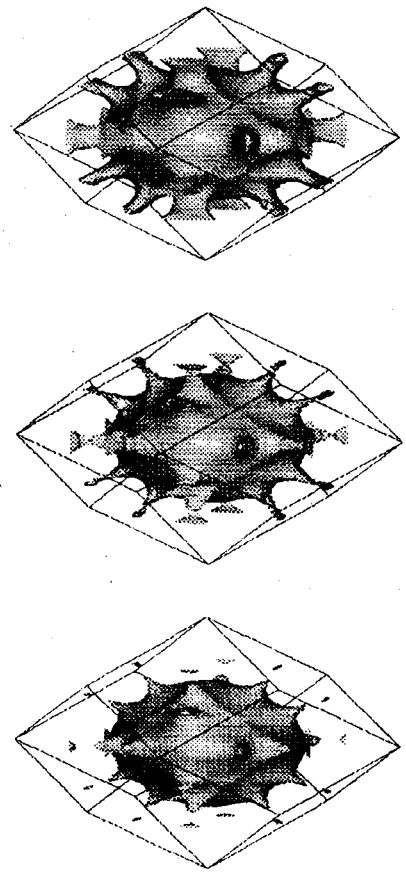

Рис. 2. Электронные листы поверхности Ферми и ОЦК фазы Ti, образованные 2-й зоной Бриллюэна.

Ниже мы рассмотрим, может ли такая особенность электронного спектра быть причиной структурного превращения, так как сам по себе дополнительный вклад в полную энергию, связанный с топологическим превращением, достаточно слаб ($\delta E \cong E_c^{5/2}$ [8], где E_c — энергия вершины (дна) зоны, формирующей лист ПФ, относительно уровня Ферми). При высоких температурах такие осо-

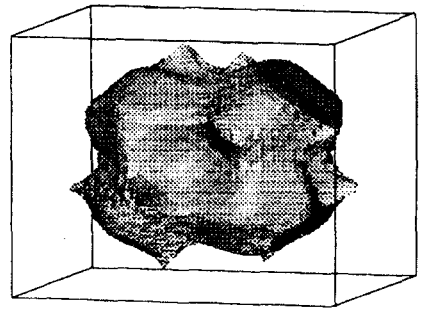

Рис. 3. Электронный лист поверхности Ферми ОЦК фазы Ti, образованный 3-й зоной Бриллюэна.

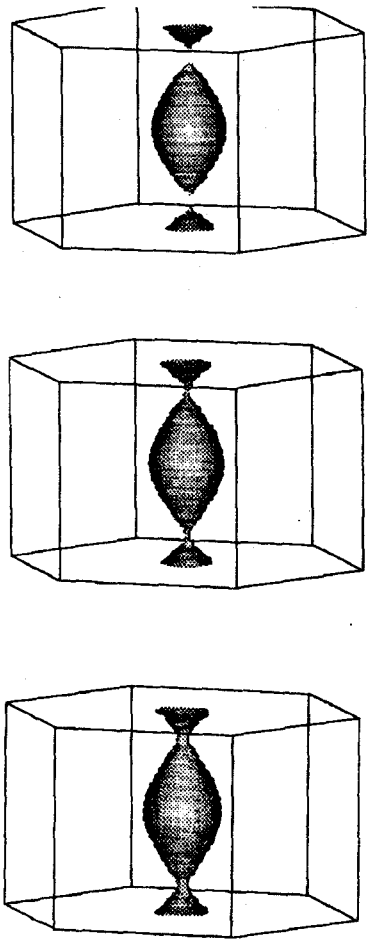

Рис. 4. Электронные листы поверхности Ферми ГПУ фазы Ti, образованные 3-й зоной Бриллюэна.

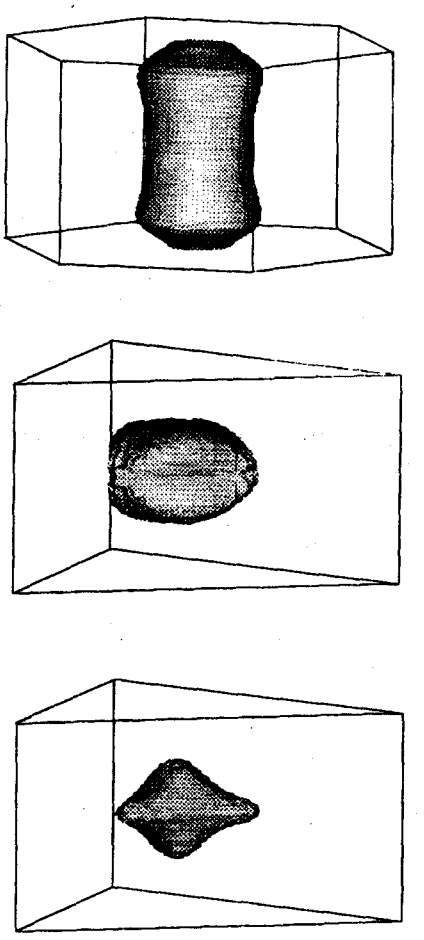

Рис. 5. Электронные листы поверхности Ферми ГПУ фазы Ti, образованные 4-й, 5-й и 6-й зонами Бриллюэна (сверху вниз).

бенности сглаживаются и могут служить причиной неустойчивости кристаллической решетки.

3. Влияние близости особой точки $|\vec{\nabla}[E(\mathbf{k})]| = 0$ к уровню Ферми на полную энергию кристалла при деформации

Как ОЦК → ГПУ, так и ГПУ → ОЦК переходы в титане сопровождаются понижением симметрии точечной группы кристалла в точке топологического превращения ПФ. В частности, ОЦК структура не содержит оси шестого порядка, входящей в набор элементов симметрии точечной группы в точке разрыва «перемычки» на ПФ, а ГПУ структура не содержит осей четвертого порядка, входящих в точечную группу кристалла ОЦК. В данном разделе для двух предельных случаев на упрощенной модели электронной структуры будет рассмотрено, может ли близость точки и (или) участка малой дисперсии $|\vec{\nabla}[E(\mathbf{k})]| = 0$ к уровню Ферми, являющаяся причиной топологического превращения ПФ, одновременно быть и причиной неустойчивости кристаллической структуры относительно понижения симметрии точечной группы кристалла.

Электронная структура переходных металлов, в том числе и титана, вблизи уровня Ферми определяется d-зонами с малой дисперсией.

Рассмотрим электронную структуру, содержащую протяженный участок малой дисперсии вблизи уровня Ферми. В этом случае при качественном модельном рассмотрении можно записать для вклада «особого» участка электронного спектра в плотность электронных состояний:

$$\delta N(E) = n_0 \delta(E - E_c) \ , \qquad (1)$$

где функции Дирака $\delta(x) = \infty$ при $x = 0$ и $\delta(x) = 0$ при $x \neq 0$; n_0 — плотность состояний на пике. При понижении симметрии при сколь угодно малой деформации происходит снятие симметрийного вырождения «особого» участка спектра и для деформированного кристалла можно записать

$$\delta N(E) = \frac{1}{2} n_0 \left[\delta(E - E_c - \Delta) + \delta(E - E_c + \Delta)\right] \ , \qquad (2)$$

где 2Δ — величина расщепления «особого» участка при деформации (в дальнейшем для простоты изложения употребляется термин «деформация» для деформации, понижающей симметрию точечной группы кристалла). Вклад в полную энергию кристалла от «особого» участка определяется соотношением

$$\delta E = \int \varepsilon \delta N(\varepsilon) \,/\, [1 + \exp(\varepsilon/T)]\, d\varepsilon \ . \qquad (3)$$

Используя соотношения (1) и (2), можно определить изменение вклада «особого» участка в полную энергию кристалла E при деформации в случае, когда дисперсией электронных зон можно пренебречь:

$$\delta E = \frac{1}{2} n_0 \left[\frac{E_c + \Delta}{1 + \exp\left((E_c+\Delta)/T\right)} + \right.$$

$$\left. + \frac{E_c - \Delta}{1 + \exp\left((E_c-\Delta)/T\right)} - \frac{2E_c}{1 + \exp(E_c/T)} \right]. \qquad (4)$$

Поскольку вычисление значения n_0 для конкретных объектов содержит большую степень неопределенности, соотношение (4) позволяет определить лишь знак вклада «особого» участка электронного спектра в полную энергию деформированного кристалла. В настоящей работе приведены расчеты для значений $E_0 = \pm 500$ K, $\Delta \le |E_0|$ и $0 \le T \le 5E_0$. Результаты расчетов приведены на рис. 6 и 7. Видно, что, как при $E_0 > 0$, так и при $E_0 < 0$ вклад «особого» участка спектра в полную энергию деформированного кристалла отрицателен. При увеличении деформации выигрыш в полной энергии за счет этого участка спектра возрастает. Это значит, что близость (при $E_0 < T$) «особого» участка электронного спектра к уровню Ферми может быть причиной аномального смягчения модулей упругости, соответствующих деформации. В предельном случае такое размягчение может привести к структурному превращению мартенситного типа. Следует отметить, что рассмотренный механизм развития структурной неустойчивости в переходных металлах аналогичен неустойчивости Яна–Теллера в неметаллических объектах.

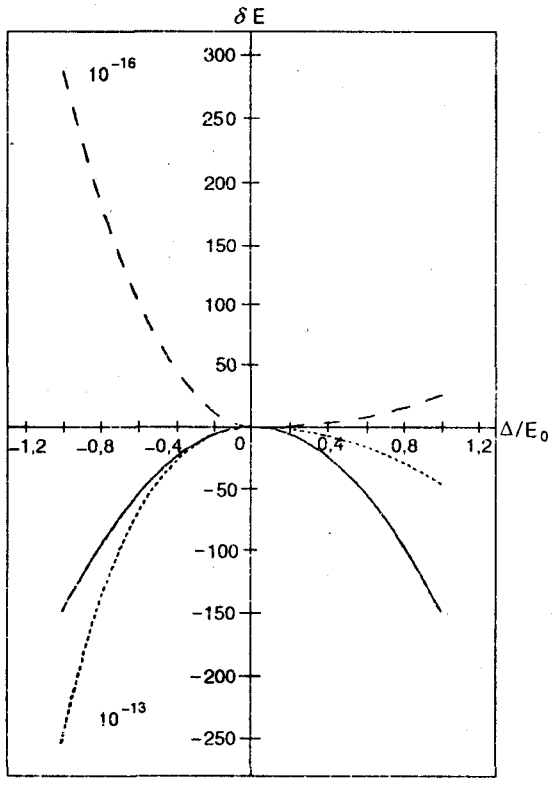

Рис. 6. Зависимость $\delta E = \delta E(\Delta/E_0)$: плоская зона (сплошная линия); дырочная зона $\delta E = \delta E \cdot 10^{-16}$ (пунктирная линия); электронная зона $\delta E = \delta E \cdot 10^{-13}$ (точки).

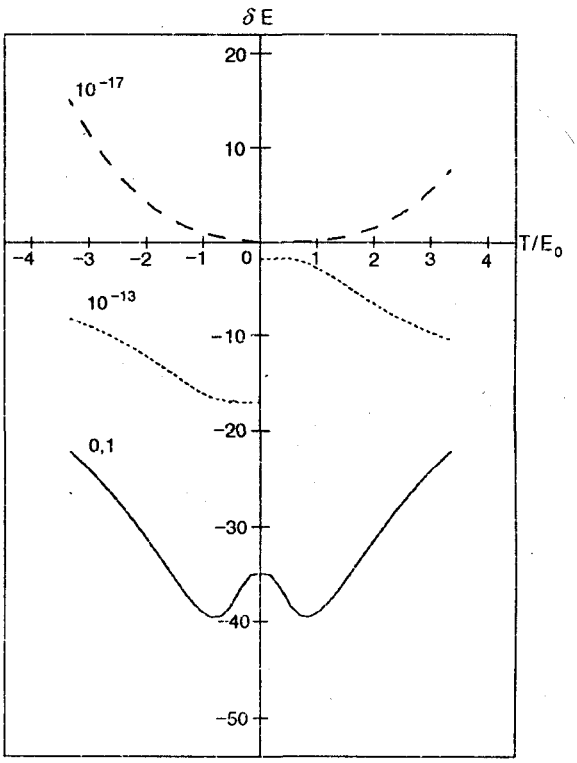

Рис. 7. Зависимость $\delta E = \delta E(T/E_0)$: плоская зона $\delta E = \delta E \cdot 10^{-1}$ (сплошная линия); дырочная зона $\delta E = \delta E \cdot 10^{-17}$ (пунктирная линия); электронная зона $\delta E = \delta E \cdot 10^{-13}$ (точки).

Другой предельный случай, рассмотренный в настоящей работе, соответствует близости к уровню Ферми дна или вершины зоны со значительной дисперсией. В окрестности такой особенности закон дисперсии может быть параметризован квадратичной формой

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \sum_{j=1}^{3} \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_j^2}{2m_{jj}^*} + O(k^3) \ , \qquad (5)$$

где m_{jj} — тензор эффективных масс в «особой» точке $\mathbf{k}_0$, индекс j относится к декартовым координатам, а система координат выбрана так, что недиагональные элементы тензора эффективных масс равны нулю. Вклад в плотность состояний от окрестности точки $\mathbf{k}_0$ определяется соотношением:

для близости дна зоны к уровню Ферми

$$N(E) = \frac{\nu}{\pi^2} \sqrt{|m_{11}m_{22}m_{33}|} \times$$

$$\times \left(|E - E_0 \pm \Delta|\right)^{3/2} \Theta(E - E_0 \mp \Delta)^{-1} \ , \qquad (6а)$$

для близости вершины зоны к уровню Ферми

$$N(E) = \frac{\nu}{\pi^2} \sqrt{|m_{11}m_{22}m_{33}|} \times$$

$$\times \left(|E - E_0 \mp \Delta|\right)^{3/2} \Theta(E_0 \pm \Delta - E)^{-1} \ , \qquad (6б)$$

где $\Theta(x) = 1$ при $x \geq 0$ и $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$. Недеформированному кристаллу соответствуют значения $\nu = 2$, $\Delta = 0$; деформированному кристаллу соответствуют значения $\nu = 1$, $\Delta \neq 0$. Соотношения (3) и (6) позволяют определить вклад в полную энергию деформированного кристалла от окрестности точки $\mathbf{k}_0$.

Несомненно, для этого вклада может быть получено аналитическое выражение через параметры модели Δ/E_0 и T/E_0. В настоящей работе мы ограничились численным расчетом зависимостей $\delta E = \delta E(\Delta/E_0)$ и $\delta E = \delta E(T/E_0)$ при характерных для металлов значениях параметров. Результаты расчетов приведены на рис. 6 и 7. Видно, что, как и для бездисперсионной зоны вблизи уровня Ферми, в случае близости дна зоны к уровню Ферми при деформации полная энергия кристалла уменьшается. Касание или пересечение уровня Ферми дном зоны ведет к топологическому превращению с образованием (или исчезновением) электронного кармана поверхности Ферми.

Если вершина зоны близка к уровню Ферми, то при деформации полная энергия кристалла возрастает. Этому соответствует топологический переход с образованием (или исчезновением) дырочной полости.

Рассмотренный в настоящей работе титан в ГПУ фазе содержит участки электронного спектра, где дно d-зоны оказывается вблизи уровня Ферми. Легко показать, что точность определения значений $E(\mathbf{k})$ в настоящей работе недостаточна для численного расчета m_{jj} и последующего определения δE. Вместе с тем ясно, что при любой деформации, нарушающей симметрию шестого порядка для электронных состояний в направлении ГА в ГПУ титане вклад электронных состояний шестой зоны в полную энергию должен быть отрицательным. Возможно, именно с этим связана неустойчивость ГПУ фазы титана.

Электронная структура ОЦК титана содержит δ-образный пик плотности электронных состояний непосредственно над уровнем Ферми, и поэтому при деформации вклад в полную энергию кристалла от участков вблизи уровня Ферми как второй, так и третьей зон отрицателен. Это может быть причиной структурной неустойчивости ОЦК фазы титана.

Близость участков малой дисперсии спектра к уровню Ферми ведет не только к выигрышу в полной энергии при деформации, но и к топологическому превращению поверхности Ферми титана в непосредственной близости от точки структурного превращения при незначительном легировании.

Заключение

В заключение необходимо отметить, что электронная структура как ГПУ, так и ОЦК титана содержит участки малой дисперсии вблизи уровня Ферми. Как показано в работе, близость таких участков к уровню Ферми может быть причиной структурного фазового превращения ОЦК → ГПУ в титане. Эти же особенности электронного спектра ведут к топологическому превращению ПФ титана в точке структурного фазового превращения.

Таким образом, можно сделать вывод, что легирование титана различными примесями приводит к изменению взаимного расположения уровня Ферми и точек малой дисперсии электронного спектра в ОЦК фазе, вследствие чего, согласно предлагаемой модели, может измениться направление фазового превращения.

1. В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, В. Г. Алешин, в кн.: *Электронная структура переходных металлов, их сплавов и интерметаллических соединений*, Наукова думка, Киев (1979), с. 3–24.
2. В. Н. Антонов, А. В. Жалко-Титаренко, М. Л. Миллер, В. В. Немошкаленко, Е. Е. Седоусов, Г. В. Синько, *ФММ* **75**, 168 (1993).
3. O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B12**, 3060 (1975).
4. H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin (1984).
5. В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов*, Наукова думка, Киев (1985).
6. J. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C4**, 2064 (1971).
7. O. Jepsen and O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **9**, 1763 (1971).
8. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **38**, 1569 (1960).

Electronic structure of titanium close to the point of the structural phase transformation

A. V. Zhalko-Titarenko, M. L. Yevlashina,
A. Ya. Perlov, and B. Yu. Yavorskii

The calculated electron energy bands and Fermi surface for the BCC and HCP type of the titanium structure are presented. The possibility of instability under topological transition of the Fermi surface due to a temperature change is considered. The influence of the electron structure features upon the crystal lattice instability against the structural transition is studied.