

ДВУМЕРНЫЕ НЕСОИЗМЕРИМЫЕ СВЕРХРЕШЕТКИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПРИРОДА ОБРАЗОВАНИЯ

О.И.Великохатный, С.В.Еремеев*, И.И.Наумов¹⁾, А.И.Потекаев*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634021 Томск, Россия

* Сибирский физико-технический институт
634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 1999 г.

На основе расчетов электронной структуры из первых принципов, исследуется природа двумерных несоизмеримых сверхрешеток $Ll_2(MM)$, реализующихся в сплавах благородных металлов Au_3Cu и Cu_3Pd . Показано, что их стабильность может быть объяснена открытием энергетических щелей на совмещающихся участках поверхности Ферми в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Существенно, что данное объяснение достигается лишь в том случае, если сверхрешетки рассматривать как сверхструктуры по отношению к обычным сверхструктурам (Ll_2): затравочным должен служить электронный спектр именно сверхструктуры, а не разупорядоченного сплава (как в существующей электронной теории одномерных длиннопериодических структур). Приведены аргументы в пользу того, что в ряду квазикристаллических веществ фазы $Ll_2(MM)$ занимают промежуточное место между несоизмеримыми системами и квазикристаллами.

PACS: 64.70.Rh, 71.45.Lr

Повышенный интерес к физике нано- и низкоразмерных структур вынуждает обратить внимание на весьма экзотические объекты, образующиеся в сплавах Au_3Cu , Cu_3Pd , Cu_3Pt , Au_3Mn и др. – двумерные несоизмеримые сверхрешетки с существенно отличающимися периодами $2M_1$ и $2M_2$ вдоль двух взаимно ортогональных направлений [1-3]. Природа образования подобных объектов и их место в ряду квазикристаллических сред до настоящего времени оставались неясными.

Обсуждаемые сверхрешетки часто обозначают как $Ll_2(MM)$ [1], имея в виду, что они могут быть получены из обычной короткопериодической сверхструктуры Ll_2 введением соответствующей последовательности несоизмеримостей – доменных стенок или солитонов, при прохождении которых фаза параметра дальнего порядка меняется на π (в этой связи подобные несоизмеримости называют также антифазными границами – АФГ). Характерно, что расстояние между ближайшими АФГ является случайным, но локально соизмеримым: антифазные домены различной длины стохастически распределяются вдоль направлений $[010]$ и $[001]$ базовой Ll_2 структуры. При варьировании состава или температуры средние по хаотическому ансамблю полупериоды M_1 и M_2 меняются непрерывно, принимая в том числе и иррациональные значения (в Cu_3Pd , например, $M_1 = 3.5 \div 4.5$ и $M_2 = 5.5$ [1]; согласно другим измерениям [2], $M_1 = 4.1$ и $M_2 = 6.3$).

Существующая электронная теория длиннопериодических состояний в сплавах благородных металлов [1,4-9] связывает эти состояния с пайерлсовской неустойчивостью электронного спектра $\epsilon(\mathbf{k})$ исходного разупорядоченного состояния. В рамках

¹⁾ e-mail: naumov@ispms.tsc.ru

этой теории естественным образом объясняются сверхрешетки одномерного типа – их период $2M$ определяется вектором $2\mathbf{k}_F$, параллельным направлению $\langle 110 \rangle$ и разделяющим совмещающиеся ("нестинговые") участки поверхности Ферми (ПФ). Если полагать, что и двумерные структуры стабилизированы понижением электронной энергии благодаря открытию щелей на совмещающихся участках ПФ, то наряду с известным должен существовать еще какой-то нестинг на ПФ вдоль того же направления $\langle 100 \rangle$. Однако всякие попытки найти необходимый нестинг, исходя из затравочного электронного спектра $\epsilon(\mathbf{k})$ разупорядоченного сплава, оказываются безуспешными.

В настоящем сообщении на примере сплавов Au_3Cu и Cu_3Pd мы хотим показать, что двумерные сверхрешетки могут быть выведены только, исходя из электронного спектра короткопериодической сверхструктуры $L1_2$, но не исходного разупорядоченного сплава. Это и не удивительно: сверхрешетки всегда сосуществуют с весьма высокой степенью "короткого" дальнего порядка η , возникая при охлаждении в результате ярко выраженных переходов 1-го рода с типичным скачком $|\eta| \sim 0.6 \div 0.7$ [1]. Сильное и нетривиальное влияние "короткого" упорядочения на "длинное", как видно из дальнейшего, обусловлено тем, что оно приводит к расщеплению и деформациям именно тех электронных состояний, которые и определяют нестинг на ПФ (а следовательно, и стабильность сверхрешеток). При этом в ряде случаев возникает своеобразное "размножение" исходного плоского участка ПФ на два и более; именно эти случаи и характерны для сплавов с двумерными сверхрешетками [10].

Для расчетов электронно-энергетического спектра $\epsilon_\lambda(\mathbf{k})$, различных сечений ПФ и поляризуемости невзаимодействующих электронов $\chi(\mathbf{q})$ нами использовался метод FULL LMTO [11] в рамках приближения плотности. Форма обменно-корреляционного потенциала бралась по Барту – Хедину [12]; интегрирование по занятым состояниям велось тетраэдронным методом [13], причем при самосогласованном расчете спектра $\epsilon_\lambda(\mathbf{k})$ использовались 296 опорных точек, а при расчете $\chi(\mathbf{q})$ – 12341 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна $L1_2$ -структуры (последняя совпадает с таковой для простой кубической решетки).

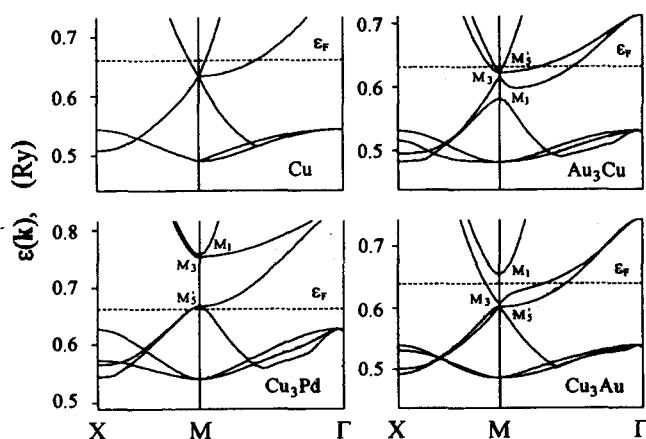


Рис.1. Электронно-энергетический спектр $\epsilon_\lambda(\mathbf{k})$ в окрестности точки M в Cu , Au_3Cu , Cu_3Pd и Cu_3Au

При переходе от ГЦК раствора к $L1_2$ структуре упомянутые выше уплощенные участки ПФ вдоль $\langle 110 \rangle$ оказываются вблизи точки M новой зоны Бриллюэна

(ЗБ). В этой связи рассмотрим электронный спектр сплавов именно вблизи этой точки (рис.1); на этом рисунке наряду с Au_3Cu и Cu_3Pd представлены также сплав Cu_3Au и чистая медь (последняя интересна как прототип неупорядоченного сплава $Cu-Au$). Видно, что в чистой меди (и неупорядоченных сплавах) электронный терм в точке M четырехкратно вырожден. Столь высокая степень вырождения имеет, конечно, формальное происхождение и обусловлена искусственным представлением электронного спектра ГЦК меди в ЗБ Ll_2 -структуры. При переходе к истинным Ll_2 -сплавам рассматриваемый терм, как и должно быть, расщепляется на двукратно вырожденный уровень M'_5 и синглетные уровни M_1 и M_3 . Для дальнейшего существенно то, что взаимное расположение расщепленных уровней может оказаться произвольным. Это легко показать, что используя четырехволновое приближение метода псевдопотенциала [14]. В этом приближении значения термов M'_5 , M_1 и M_3 удастся найти явно; они равны соответственно $T - \Delta v_{110}$, $T + \Delta v_{110} + 2\Delta v_{100}$ и $T + \Delta v_{110}$, где T – кинетическая энергия в "пустой" решетке, а Δv_{110} и Δv_{100} – разности псевдопотенциалов компонентов в сверхструктурных узлах обратной решетки $2\pi/a$ [110] и $2\pi/a$ [100]. Поскольку знаки и абсолютные значения формфакторов Δv_{110} и Δv_{100} могут быть произвольными, взаимное расположение уровней не является вполне определенным. В Au_3Cu , например, уровень M'_5 выше двух других, а в Cu_3Pd и Cu_3Au – ниже.

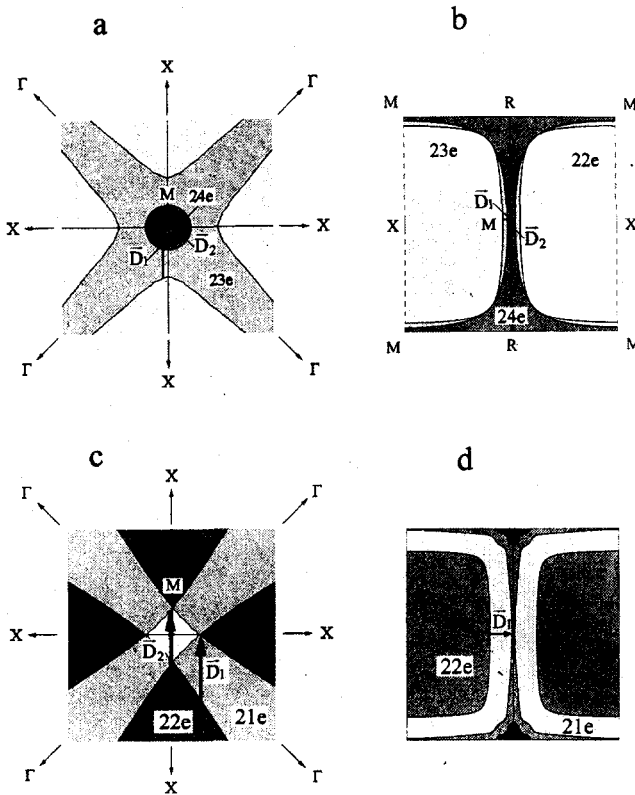


Рис.2. Фрагменты сечений поверхности Ферми: а, б) – в Au_3Cu , д) – Cu_3Pd . а, с – фрагменты увеличенного масштаба в плоскости $x = 0$; б – в плоскости $x = 0.5(2\pi/a)$; д – в плоскости $x = 0.45(2\pi/a)$

В Au_3Cu в окрестности точки M , как видно из рис.1, возникают два электронных участка ПФ (23-я и 24-я зоны), генетически связанные с расщеплением уровня M'_5

при переходе в k -точки общего положения. В сечении $z = 0$ (рис.2а) они имеют форму звездочки и круга очень малого радиуса, соответственно, а в сечении $x = 0.5$ — тонких, сильно вытянутых вдоль линии $T(M-R)$ и центрированных на ней прямолинейных полосочек (рис.2б); последний факт частично связан с тем обстоятельством, что на самой линии T уровень M'_5 не расщепляется. В целом электронный участок 24-й зоны представляет тонкий цилиндрический стержень, совмещающийся сам с собой при переносе на малый вектор $\mathbf{D}_2 = 0.0275(2\pi/a)$ [100] (рис.2а,б). Соответствующая электронная поляризуемость (обусловленная лишь переходами $24 \rightarrow 24$) демонстрирует в точке $\mathbf{q} = \mathbf{D}_2$ характерный излом (см. вставку на рис.3). Рассматриваемый стержень хорошо совмещается и с электронным участком 23-й зоны при переносе его на вектор $\mathbf{D}_1 = 0.065(2\pi/a)$ [100] (рис.2а,б). Данный факт проявляет себя в виде излома в полной поляризуемости электронов $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{D}_1$ (рис.3); из рисунка видно, что этот излом сформирован вкладами от межзонных электронных переходов $23 \rightarrow 24$ и $24 \rightarrow 23$.

В сплаве Cu_3Pd , как и в Cu_3Au , ближайшим к ϵ_F оказывается терм M'_5 . Теперь, однако, этот терм располагается чуть выше ϵ_F и в непосредственной окрестности точки M нет занятых состояний. Эта точка служит центром продолговатого дырочного кармана, сформированного 21-й зоной (в оставшейся части ЗБ эта зона практически полностью заселена). Кроме того, к ней весьма близко подходят электронные карманы от 22-й зоны, центрированные в точках X (рис.2с). Дырочный карман совмещается с электронным при переносе на вектор $\mathbf{D}_2 = 0.082(2\pi/a)$ [100], приводя к яркому максимуму полной поляризуемости (рис.4). Кроме того, электронные карманы, центрированные в соседних точках X , с хорошей степенью совмещаются друг с другом при переносе одного из них на вектор $\mathbf{D}_1 = 0.105(2\pi/a)$ [100] — это выражается в появлении излома в полной $\chi(\mathbf{q})$ и пика в парциальном вкладе $22 \rightarrow 22$ (рис.4). Интересно, что в отличие от всех рассмотренных выше случаев вектор нестинга \mathbf{D}_1 лежит не на самой линии MX , вблизи нее, что видно из сечения $x = 0.45(2\pi/a)$, рис.2д.

Убедимся, что выявленные выше совмещающиеся участки ПФ действительно объясняют образование двумерных сверхрешеток в Au_3Cu и Cu_3Pd . В случае Au_3Cu расчеты предсказывают следующие значения для данных полупериодов $M_1 \sim \pi/|\mathbf{D}_1| = 7.7$ и $M_2 \sim \pi/|\mathbf{D}_2| = 18$ (в ед. параметра решетки a); они хорошо согласуются с наблюдаемыми $M_1 = 6.7 \pm 0.5$ и $M_2 = 17 \div 19$ [1]. Для Cu_3Pd расчеты дают $M_1 = 4.7$ и $M_2 = 6.1$, которые также близки к экспериментальным $M_1 = 3.5 \div 4.5$ и $M_2 = 5.5 \div 6.3$ [1,2]. Данные корреляции указывают на следующий простой механизм образования двумерных сверхрешеток. Каждая из двух систем совмещающихся участков ПФ индуцирует образование своего суперпериода вдоль одного из двух взаимно ортогональных направлений. Если, скажем, совмещающиеся участки, разделенные вектором \mathbf{D}_1 , индуцируют период вдоль [100], то участки, отвечающие вектору \mathbf{D}_2 , — вдоль ортогонального направления ([010] или [001]).

Следует подчеркнуть, что для образования сверхрешеток наличие ярких пиков в электронной поляризуемости при векторах типа \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_2 не является необходимым. Действительно, как показали аналитически Вуль и Кривоглаз [8], стабилизация суперпериода возможна не только в системах с плоскими и цилиндрическими участками ПФ, но и с эллипсоидальными, приводящими к относительно слабой (логарифмической) особенности в $\chi(\mathbf{q})$. В наших случаях "критические" участки ПФ

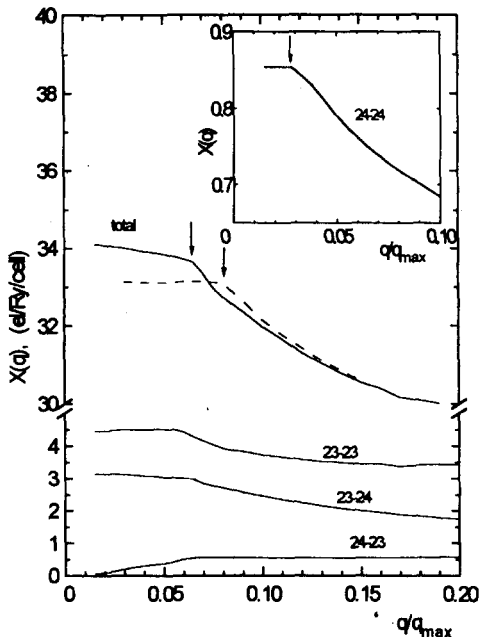


Рис.3. Электронная поляризуемость $\chi(q)$ и ее парциальные составляющие, вычисленные для Au_3Cu в направлении $\langle 100 \rangle$. Стрелками указаны нестинговые векторы D_1 и D_2 . Штриховая кривая отвечает чистой меди

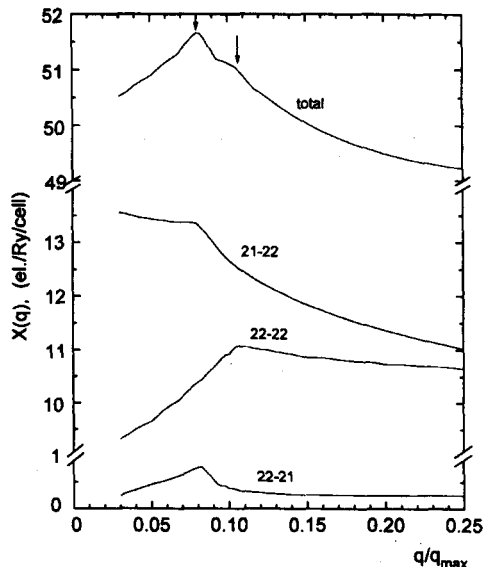


Рис.4. Электронная поляризуемость $\chi(q)$ и ее парциальные составляющие, вычисленные для Cu_3Pd в направлении $\langle 100 \rangle$. Стрелками указаны нестинговые векторы D_1 и D_2

все же достаточно сильно уплощены и по форме близки к цилиндрическим, о чем и свидетельствуют указанные выше характерные изломы в поляризуемости.

Может возникнуть вопрос, почему, например, в системе Cu_3Au наблюдаются только одномерные сверхрешетки (но не двумерные), хотя ее электронная структура, казалось бы, похожа на таковую в Au_3Cu . Электронный спектр этой системы вблизи точки M отличается от спектра Au_3Cu тем, что ближайшими к уровню Ферми оказываются синглетные термы M_1 и M_3 , причем терм M_1 (24-я зона) располагается над уровнем Ферми (рис.1). В силу последнего обстоятельства дополнительный электронный участок ПФ вблизи точки M не возникает (плоские участки не расщепляются). Имеющийся же электронный участок (23-я зона) совмещается сам с собой при переносе на вектор $2k_F$ такой, что $M \sim \pi/|2k_F| \sim 8.3$. Наблюдаемый полупериод одномерной сверхрешетки в Cu_3Au при относительно низких температурах составляет величину $M \sim 8.4$ [1].

При переходе от разупорядоченных сплавов к сверхструктурам $L1_2$ "качество" нестинга ухудшается в силу рассмотренного выше расщепления и деформации "критических" электронных состояний. Из рис.3 видно, что в чистой меди поляризуемость имеет более яркую особенность, чем в Au_3Cu , — ступеньку при $q = 0.08(2\pi/a)$. Отсюда следует весьма неожиданный вывод о том, что при понижении температур на определенном этапе короткопериодическое упорядочение может начать оказывать дестабилизирующее влияние на сверхрешетку. Данное обстоятельство представляется важным при объяснении того, почему в сплавах $Cu-Au$ (и некоторых других)

сверхрешетки существуют лишь в небольшом интервале температур, а при достаточно низких температурах становятся энергетически невыгодными в сравнении с обычными сверхструктурами $L1_2$ (или $L1_0$).

В заключение обсудим вопрос о месте, занимаемом несоизмеримыми сверхрешетками (одномерными и двумерными) в ряду других квазикристаллических веществ. В некоторых отношениях они, несомненно, похожи на обычные несоизмеримые кристаллы (системы с волнами зарядовой плотности, геликоидальные магнитные структуры и т. д.). Так, при изменении концентрации они могут испытать переход в соизмеримые сверхрешетки, средний период которых выражается в виде рациональной дроби m/n (m и n – целые). В системе Cu-Pd, например, такой *lock-in* переход реализуется при увеличении концентрации Pd (в точке 21.3 ат.% Pd) [2]. При изменении состава выше этой точки значения m/n начинают меняться дискретным образом [2] – возникает “дьявольская лестница” соизмеримых переходов.

Несмотря на известную схожесть, поведение сверхрешеток все же плохо укладывается в стандартные представления о поведении обычных несоизмеримых кристаллов [15–17]. Во-первых, как уже упоминалось, они образуются в результате ярко выраженных переходов 1-го рода, сразу приобретая доменный (солитонный) характер и минуя начальную стадию, отвечающую их модуляции одной плоской волной. При понижении температуры плотность доменных стенок меняется слабо, обычно слегка увеличивается. При дальнейшем охлаждении сверхрешетки испытывают четко выраженный переход 1-го рода в лифшицевские сверхструктуры $L1_0$ или $L1_2$ [18]. В обычных же несоизмеримых системах, как известно [15,17], эволюция солитонной решетки иная: плотность солитонов быстро уменьшается с температурой и обращается в нуль в точке *lock-in* перехода (2-го рода или близкого к нему).

Принципиальное отличие несоизмеримых сверхрешеток от обычных несоизмеримых систем заключается в том, что в них средний размер доменов $2M$ не может принимать произвольные значения, а задается диаметрами $2k_F$ затравочной ПФ. Но это обстоятельство роднит их с квазикристаллами, в основе стабильности которых лежат по существу те же причины – “взаимодействие” ПФ с плоскостями Брэгга [19]. Как известно [20], квазикристаллы могут быть представлены в виде квазипериодической упаковки двух (или более) элементарных ячеек различных форм. Эта упаковка организована таким образом, чтобы ПФ оказалась в контакте с псевдо-ЗБ, обусловленной икосаэдрической симметрией квазикристалла [19]. Легко видеть, что долины различной длины в сверхрешетках и различные элементарные ячейки в квазикристаллах по существу выполняют одну и ту же роль – своим специфическим чередованием они обеспечивают необходимый для понижения электронной энергии квазипериод $M \sim \pi/|2k_F|$. Таким образом, в ряду квазикристаллических веществ рассматриваемые сверхрешетки занимают своеобразное место – между несоизмеримыми системами и квазикристаллами.

Авторы выражают благодарность Э.В.Козлову за полезные обсуждения и консультации. Работа поддержана Федеральной научной программой “Поверхностные атомные структуры” (грант 3.8.99).

-
1. Н.М.Матвеева, Э.В.Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах*, М.: Наука, 1989.
 2. D.Broddin, G.Van Tendeloo, J.Van Layduyt et al., *Phil. Mag.* **54**, 395 (1986).

3. D.Watanabe and O.Terasaki, Phase Transform. Solids. Symp., Maleme-Chania, Crete, June-July, 1983, N.Y., (1984), p.231.
4. M.Tachiki and K.Teramoto, J. Phys. Chem. Solids **28**, 375 (1966).
5. В.М.Дементьев, Э.В.Козлов, Изв. вузов, физика **6**, 21 (1973).
6. В.М.Дементьев, Э.В.Козлов, Изв. вузов, физика **6**, 30 (1974).
7. Д.А.Вуль, М.А.Кривоглаз, ФММ **51**, 231 (1981).
8. Д.А.Вуль, М.А.Кривоглаз, ФММ **55**, 869 (1983).
9. М.А.Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*, Киев, Нукова Думка, 1984.
10. О.И.Великохатный, С.В.Еремеев, И.И.Наумов и др., Ред. журн. "Изв. вузов, физика", Томск, 1999, Деп. в ВИНТИ, 18.02.99, № 217.
11. S.Yu.Savrasov and D.Yu.Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992).
12. U.Barth and L.Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).
13. J.Rath and A.J.Freeman, Phys. Rev. **B11**, 2109 (1975).
14. В.Хейне, М.Козн, Д.Уэйр, *Теория псевдопотенциала*, М.: Мир, 1973.
15. W.L.McMillan, Phys. Rev. **B14**, 1496 (1976).
16. W.L.McMillan, Phys. Rev. **B16**, 4655 (1977).
17. Л.Н.Булаевский, Д.И.Хомский, ЖЭТФ **74**, 1863 (1978).
18. А.И.Потекаев, Изв. вузов, физика, **6**, 3 (1995); А.И.Потекаев, Изв. вузов, физика, **6**, 22 (1996).
19. J.Friedel and F.Denoyer, C.R.Acad. Sci., Paris II **305**, 171 (1987).
20. J.E.S.Sokolar, T.C.Lubensky, and P.J.Steinhardt, Phys. Rev. **B34**, 3345 (1986).