

## ПАРАДОКСАЛЬНЫЙ СДВИГ ОСТОВНЫХ УРОВНЕЙ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ TiNi

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, А.З. Гусейнов, А.П. Дементьев,  
М.С. Муллакаев, В.Л. Сливко, А.Г. Шайхулов, Л.И. Ястребов

*Сформулирована и решена задача о природе парадоксального сдвига энергетических уровней остовных электронов в интерметаллиде TiNi. Сдвиг объясняется наличием двух конкурирующих механизмов: "деформационного", вызванного изменением собственных размеров атомов при образовании интерметаллида, и "химического", связанного с переносом заряда между компонентами.*

Из сравнения электроотрицательностей следует ожидать, что в интерметаллиде TiNi возникает значительный перенос заряда от Ti к Ni.

Если атом Ti теряет электроны, то экранирование ядра ухудшается, и энергетические уровни остовных электронов должны смещаться вниз по шкале энергий. Соответственно остовные уровни атома Ni, для которого экранирование ядра улучшается, должны подниматься вверх. Данные рентгенофотоэлектронных исследований /1, 2/ показывают, что это не так. Наблюдается увеличение энергии связи остовных электронов как Ti, так и Ni, т.е. остовные уровни в обоих компонентах опустились вниз по шкале энергий, что противоречит идее о переносе заряда от Ti к Ni. В литературе высказываются противоречивые суждения о природе данного эффекта, в том числе и такие, которые отрицают наличие переноса заряда /1, 2/.

Цель данной работы состояла в разработке модели для объяснения этого эффекта и в численном анализе указанного явления.

Спектроскопические эксперименты проводились на установке ESCALAB-5. Было установлено, что энергия остовных уровней претерпевает изменения. Сдвиг энергий связи у обоих компонентов сплава имеет один и тот же знак. Результаты приведены в верхней части табл. 1 совместно с данными /1/. Эти данные свидетельствуют о том, что простая модель переноса заряда не может описать изменения в электронной структуре компонентов при сплавлении.

Дополнительные данные об электронном строении сплава можно получить путем исследования спектров, содержащих информацию о структуре валентной зоны. На рис. 1 приведены интегральный LVV-спектр чистого Ni и соответствующий спектр в интерметаллиде TiNi после вычитания фона. Вычитание фона производилось в два этапа: аппроксимация фона обратно рассеянных электронов прямой линией с высокоэнергетической стороны спектра и далее вычитание этого спектра неупруго рассеянных оже-электронов по методике, описанной в /3/. Как видно из

Т а б л и ц а 1

Энергии связи основных уровней  $2p^{3/2}$  Ti и Ni и их изменения (химические основные сдвиги) при образовании интерметаллида TiNi, эВ

		Ti			Ni		
		Ti	TiNi	Сдвиг	Ni	TiNi	Сдвиг
Эксперим.	Результаты /1/	454,3	455,7	-1,4	852,7	852,8	-0,1
	Результаты авторов	453,7	455,0	-1,3	852,7	853,3	-0,6
Расчет	$s_{Ni}/s_{Ti} = 1$	441,4	441,9	-0,5	838,0	848,2	-10,2
	$s_{Ni}/s_{Ti} = 0,85$	441,4	442,1	-0,7	838,0	848,0	-10,0

рис. 1, в сплаве наблюдается смещение максимума линии на 0,5 эВ в сторону более низких энергий и заметное ее сужение по сравнению с чистым Ni.

Аналогичные изменения формы линии наблюдались для сплавов Ni с редкоземельными элементами /4/, причем на основании исследования магнитных свойств было показано, что 3d-зона Ni полностью заполняется /5/. Авторы /4/ сравнивали спектры Ni со спектром Cu и показали

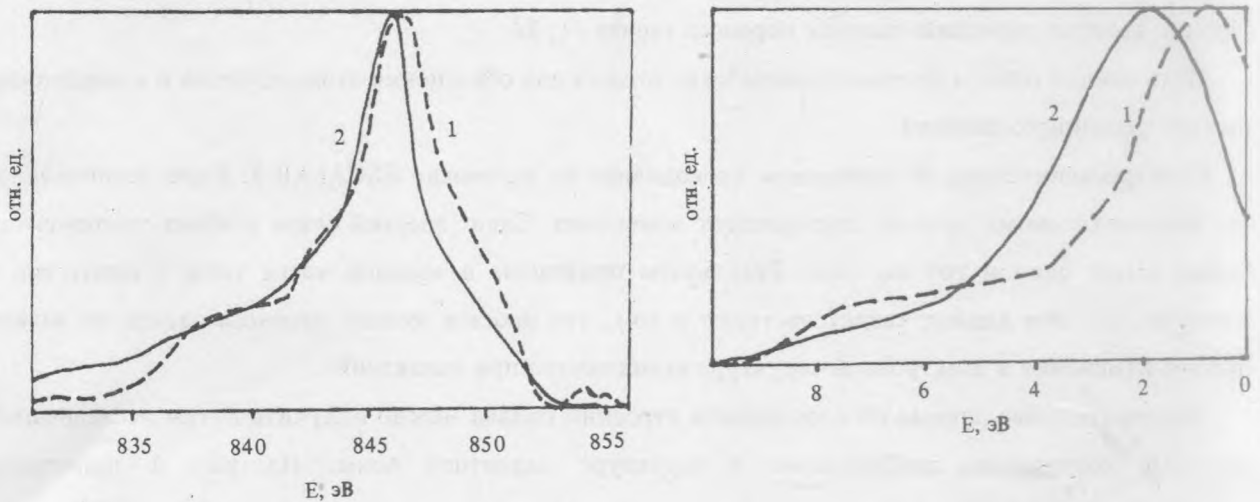


Рис. 1. Оже-спектры, соответствующие LVV-переходам в чистом никеле (1) и в интерметаллиде TiNi (2).

Рис. 2. Спектры валентной зоны чистого никеля (1) и интерметаллида TiNi (2).

большую степень атомоподобности оже-процесса на атоме Ni в сплаве. Таким образом, наши результаты анализа оже-спектров согласно интерпретации, предложенной в /6/, указывают на увеличение заселенности 3d-зоны Ni в сплаве.

На рис. 2 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны чистого Ni и интерметаллида TiNi. В последнем случае наблюдался сдвиг максимума спектра от уровня Ферми в сторону больших энергий связи на 1 эВ. Положение максимума спектра приближалось к наблюдаемому у Cu. Следует отметить, что наиболее интенсивно в спектре сплава проявляются 3d-электроны Ni, сечение фотоионизации которых заметно превышает соответствующее значение для Ti. Поэтому наблюдаемая трансформация структуры валентной зоны в основном характеризует изменения в локальной плотности состояний (ЛПС) Ni. Сдвиг максимума ЛПС Ni приводит к существенному увеличению локализации дырок, возникающих при оже-процессе, и делает спектр атомоподобным; это обуславливает сдвиг LVV-линий в сторону меньших кинетических энергий, что свидетельствует о заполнении d-зоны Ni.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что при образовании интерметаллида происходит увеличение заселенности d-зоны Ni, хотя направление основных сдвигов говорит об отсутствии переноса заряда между компонентами. "Избыточные" d-электроны Ni могут появиться в случае внутриатомного перераспределения электронов, как это предполагается в /1, 2/. Однако такое увеличение числа d-электронов, волновые функции которых существенно менее диффузны, чем функции s- и p-электронов, должно приводить к внутриатомной "локализации" электронной плотности. Это, в свою очередь, вызовет дополнительное экранирование ядра для остовных электронов. Таким образом, в результате внутриатомного s→d-переноса остовные уровни должны подняться вверх по шкале энергий. Следовательно, эффект будет тот же, что и при межкомпонентном переносе заряда.

Помимо различия электроотрицательностей следует учитывать и то, что интерметаллид образован из атомов разного размера — больших атомов Ti и существенно меньших атомов Ni. При образовании общей кристаллической решетки происходит их взаимная адаптация: атомы Ti оказываются несколько сжаты по сравнению со своими размерами в чистом компоненте, а атомы Ni — растянуты. Различная по знаку деформация по-разному влияет на остовные уровни атомов: энергии остовных уровней Ti должны подняться вверх, а уровней Ni — опуститься. Очевидно, влияние деформации атомов обратно влиянию переноса заряда, возникающему вследствие различия в электроотрицательностях. Эти два механизма являются конкурирующими, причем их влияние надо рассматривать для каждого компонента независимо от другого. Указанное парадоксальное поведение уровней можно понять, считая, что для атомов Ti сильнее сказывается влияние переноса заряда, а для атомов Ni — влияние деформации.

Для проверки предложенной модели были проведены расчеты электронной структуры TiNi в решетке типа CsCl (B2) линейным методом "muffin-tin" орбиталей (ЛМТО) /7, 8/. В качестве основы была взята программа /8/, модифицированная с целью учета релаксации остовных состояний атомов при образовании кристаллических металлов и интерметаллида. Эта модификация проводилась с помощью блоков хорошо зарекомендовавшей себя программы атомных расчетов /9/. Остовные уровни рассчитывались в скалярно-релятивистском подходе. Базис разложения учитывал s-, p- и d-электроны. Расчет проводился самосогласованным образом. Равновесные параметры решетки определялись как по нулевому внутрикристаллическому давлению, так и по минимуму полной энергии кристалла.

Имеется неопределенность в выборе объемов атомов компонентов. Мы рассмотрели два таких выбора. В первом из них предполагается, что объемы атомов равны, как это принято в теории неупорядоченных сплавов; отношение радиусов  $s$  сфер Вигнера — Зейтца (атомных сфер)  $q = s_{Ni} / s_{Ti} = 1$ . Во втором случае предполагалось, что отношение этих объемов равно отношению объемов чистых компонентов, т.е.  $q = 0,85$ .

Результаты расчета суммированы в табл. 1. Равновесные параметры решетки металлов и интерметаллида согласуются с экспериментом с ошибкой порядка 1%:  $s_{Ti} = 3,023$  атомных единиц (а.е.),  $s_{Ni} = 2,580$  а.е.,  $s_{TiNi} = 2,794$  а.е., т.е. средний атомный радиус в интерметаллиде приблизительно равен среднему арифметическому радиусу чистых металлов. Таким образом, при данном подходе действительно атомы Ti оказываются "сжаты", а атомы Ni — "растянуты". Перенос заряда из сферы атома Ti в сферу атома Ni составляет 0,59 электрона для  $q = 1,0$  и 0,13 электрона для  $q = 0,85$ . Уменьшение переноса заряда во втором случае связано с уменьшением области, приписываемой атому Ni, и не связано с реальным перераспределением электронной плотности в пространстве.

В нижней части табл. 1 приведены полученные энергии связи остовных уровней, отсчитанные от энергии Ферми, и изменения энергий связи остовных уровней. Видно, что в согласии с экспериментом наш расчет дает увеличение этих энергий, т.е. относительно энергии Ферми эти уровни опустились вниз по шкале энергий, как это предсказывается нашей моделью. Таким образом, физическая картина явления прояснена и отмеченный выше парадокс разрешен.

Отметим, что при этом согласие достигнуто только качественное — по знаку сдвига. Численные значения различаются, особенно для Ni. Лучшего согласия в данном подходе ожидать трудно, поскольку наш расчет проведен в рамках теории функционала плотности. Надо подчеркнуть, что мы сравниваем энергии уровней без учета релаксации волновых функций при переходе. Здесь надо использовать теорию переходного состояния /10/, по которой расчет должен проводиться для искусственного состояния атома, где "половина" электрона находится на исходном уровне, а вторая "половина" — на конечном. Кроме того, расчеты проводились без учета магнитных



взаимодействий, которые могут оказывать заметное влияние на электронную структуру Ni.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шабаловская С.А. и др. ФММ, **51**, 269 (1981).
2. Шабаловская С.А. и др. ДАН СССР, **302**, 647 (1988).
3. Peacock D.C. Surf. Sci., **152/153**, 895 (1985).
4. Fuggle J.C. et al. Phys. Rev. Lett., **49**, 1787 (1987).
5. Nesbitt E.A. et al. J. Appl. Phys., **32**, 342S (1961).
6. Yashonath S. et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **79**, 1229 (1983).
7. Anderson O.K. Phys. Rev. B, **14**, 2017 (1975).
8. Skriver H.L. LMTO-method, Springer, Berlin, 1983.
9. Desclaux P.L. J. Comput. Phys., **12**, 1204 (1978).
10. Слетер Дж. Самосогласованное поле в теории атомов, молекул и твердых тел. М., Мир, 1973.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 6 июня 1991 г.