

ДЛИННОПЕРИОДИЧЕСКИЕ НЕСОИЗМЕРИМЫЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ Cu–Au: СВЯЗЬ С КОРОТКОПЕРИОДИЧЕСКИМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

*О. И. Великохатный, С. В. Еремеев, И. И. Наумов**

*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Томск, Россия*

А. И. Потехаев

*Сибирский физико-технический институт
634050, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 1999 г.

На основе расчетов из первых принципов электронной структуры исследуется природа стабильности несоизмеримых длиннопериодических сверхструктур в сплавах системы Cu–Au. Показано, что многие структурные свойства таких образований удается объяснить лишь в случае, если последние рассматривать как сверхструктуры по отношению к обычным сверхструктурам ($L1_2$ или $L1_0$): затравочным должен служить электронный спектр именно сверхструктуры, а не исходного разупорядоченного сплава. Объяснена наблюдаемая зависимость длинного периода N от степени «короткого» дальнего порядка η . Вскрыты причины образования двумерных длиннопериодических сверхструктур в сплаве Au_3Cu . Приведены аргументы в пользу того, что в ряду квазикристаллических веществ длиннопериодические сверхструктуры занимают промежуточное место между несоизмеримыми системами и квазикристаллами.

PACS: 64.70.Rh, 71.45.Lr

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в сплавах на основе благородных металлов, CuAu, Cu_3Au , Au_3Cu , Cu_3Pd , Cu_3Pt , Au_3Mn и др., образуются весьма необычные упорядоченные фазы — одно- или двумерные длиннопериодические сверхструктуры (см., например, [1–7]). Периоды таких сверхструктур имеют нанометровый масштаб: на их длине укладывается до ста межплоскостных расстояний. В отличие от искусственно созданных металлических и полупроводниковых сверхрешеток длиннопериодические сверхструктуры являются термодинамически равновесными; на фазовой диаграмме им отвечает вполне определенная область.

Сплавы Cu–Au считаются классическими по изучению фазовых переходов порядок—беспорядок [1, 4, 7]. В этих сплавах в зависимости от состава образуются как одномерные (Cu_3Au и $CuAu$), так и двумерные ($CuAu_3$) несоизмеримые длиннопериодические сверхструктуры. Они характеризуются квазипериодическим расположением антифазных границ — плоских дефектов, на которых меняется знак фазы параметра дальнего порядка η , описывающего переходы из разупорядоченного твердого раствора в обычные (короткопериодические) сверхструктуры $L1_0$ или $L1_2$. В одномерных длиннопериодических сверхструктурах антифазные границы перпендикулярны направлению [100], а в двумерных — направлениям [100] и [010] исходной ГЦК решетки. Характерно, что области между ближайшими антифазными границами представляют фрагменты соизмеримых

*E-mail: naumov@ispms.tsc.ru

структур с целым, но случайным периодом: вдоль длинного квазипериода имеет место стохастическое чередование антифазных доменов различной длины. При варьировании состава или температуры средний по хаотическому ансамблю полупериод N меняется непрерывно, принимая в том числе и иррациональные значения.

Первые попытки объяснить образование длиннопериодических сверхструктур были предприняты еще в начале 50-х годов Слэтером [8] и Николасом [9]. Они полагали, что стабилизация таких сверхструктур обеспечивается понижением энергии валентных электронов благодаря появлению щелей в электронном спектре вблизи уровня Ферми; эта точка зрения восходит к известной идее Мотта и Джонса [10] об особой стабильности фаз в условиях контакта поверхности Ферми с гранями зоны Бриллюэна. Представления работ [8, 9] получили экспериментальное подтверждение в классических работах Сато и Тосса [11–13], обнаруживших четкую корреляцию между средним периодом N и числом валентных электронов на атом, e/a , в сплавах Cu–Au, легированных различными элементами. Существенно, что в работах [8, 9, 11–13] отклонению формы поверхности Ферми от сферы не придавалось особого значения; в [11–13], например, длинный полупериод N системы оценивался из условия касания сферой Ферми новых граней зоны Бриллюэна (тот факт, что в действительности поверхность Ферми несферична, учитывался лишь через перенормировку диаметра сферы $2k_F$ путем введения так называемого корректирующего фактора).

Тачики и Терамото [14] первыми высказали мысль о том, что за появление длиннопериодических сверхструктур в ГЦК сплавах Cu–Au могут быть ответственны уплощенные участки поверхности Ферми в направлении [110]. Их расчеты для сплава эквивалентного состава CuAu показали, что такие участки приводят к смещению минимума¹⁾ в электронной поляризуемости $\chi(\mathbf{q})$ (или фурье-образа потенциала упорядочения $V(\mathbf{q})$) из точки Лифшица X ($(2\pi/a)$ [001]) в некоторую точку на линии X – W . Поскольку упорядочение по типу $L1_0$ идет по звезде точки X , а вектор смещения минимума $\Delta\mathbf{k} \parallel [100]$, то это и объясняло возникновение модулированной сверхструктуры типа CuAuII с полупериодом $N \sim \pi/|\Delta\mathbf{k}|$ вдоль [100] (заметим, что

прототипом разупорядоченного сплава CuAu в [14] служила чистая медь).

Идея работы [14] о появлении длиннопериодических сверхструктур из-за присутствия уплощенных участков поверхности Ферми получила развитие в [15–20]. В результате к середине 80-х годов сложились представления о том, что длиннопериодические сверхструктуры образуются в результате переходов, аналогичных переходу Пайерлса [21] в одномерных металлических системах. Квазиодномерность трехмерных систем обусловлена именно наличием уплощенных участков поверхности Ферми вдоль направления [110]. При возникновении длинного периода в электронном спектре открывается щель на всей площади этих участков и выигрыш в энергии оказывается достаточным, чтобы дестабилизировать исходную короткопериодическую структуру.

Несмотря на достигнутый прогресс, проблема стабильности длиннопериодических сверхструктур в рассматриваемых сплавах все еще содержит ряд неясных моментов принципиального характера.

1) Неясны причины того, почему при одних составах (например, CuAu и Cu₃Au) образуются только одномерные, а при других (например, Au₃Cu) также и двумерные длиннопериодические сверхструктуры с существенно различающимися периодами $2N_1$ и $2N_2$.

2) Непонятны причины достаточно сильной зависимости длинного периода $2N$ от параметра «короткого» порядка η (в Cu₃Au и Au₃Cu, например, N растет вместе с η [4]). Согласно существующим представлениям, период $2N$ задается вектором нестинга $2\mathbf{k}_F$ разупорядоченного сплава, от η никак не зависящим. Непонятна также и существенная зависимость $2N$ от состава сплава [4, 7], так как при этом число e/a валентных электронов на атом остается неизменным и отношение \mathbf{k}_F/\mathbf{G} (\mathbf{G} — вектор обратной решетки), казалось бы, также не должно заметно меняться.

3) Нет ответа на вопрос, почему длиннопериодические сверхструктуры существуют лишь в узком интервале температур, а при достаточно низких температурах энергетически выгодными становятся обычные сверхструктуры $L1_0$ или $L1_2$, не содержащие антифазных границ.

Ответы на поставленные вопросы не удается найти в рамках стандартного подхода [14–20], выводящего структуру и свойства длиннопериодических сверхструктур из затравочного электронного спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ исходного разупорядоченного состояния. Такой подход основан на предположении, что пе-

¹⁾ Необходимо заметить, что в [14] поляризуемость определена как величина отрицательная. Ниже, как обычно, мы определим ее как величину положительную.

ренормировка затравочного спектра за счет короткопериодического упорядочения мала и ею можно пренебречь (см., например, [18]). Данное предположение, однако, нельзя признать правомерным уже в силу следующих простых соображений. Во-первых, в обсуждаемых сплавах исходные плоские участки поверхности Ферми располагаются вблизи сверхструктурных векторов типа $2\pi/a$ [110] и поэтому неизбежно будут трансформироваться в процессе короткопериодического упорядочения. Во-вторых, длиннопериодические сверхструктуры всегда сосуществуют с высокой степенью параметра порядка η , возникая в результате ярко выраженных переходов 1-го рода с типичным скачком $|\Delta\eta| \sim 0.6$ [4]; такой скачок и дальнейшее увеличение η должны приводить к заметному изменению спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ разупорядоченного состояния.

В настоящей работе мы исследуем сформулированные выше вопросы исходя из того, что структуру длиннопериодических образований необходимо выводить из затравочного электронного спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ базовых сверхструктур ($L1_2$, $L1_0$), отвечающих данной степени короткого порядка η . Фактически нами рассматриваются лишь две крайние ситуации — полного порядка и полного беспорядка, — с тем чтобы качественно оценить область между $\eta = 0$ и $\eta = 1$. Исследование проводится на основе расчетов из первых принципов электронной структуры электронно-энергетического спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$, обобщенной восприимчивости $\chi(\mathbf{q})$, различных сечений поверхности Ферми как чистых металлов, так и упорядоченных сплавов. В разд. 2 приведены необходимые сведения о базовых сверхструктурах и изложены детали численных расчетов. Раздел 3 посвящен подробному обсуждению особенностей поверхности Ферми в чистых металлах Cu и Au как прототипах разупорядоченных сплавов Cu–Au; результаты расчетов поляризуемости $\chi(\mathbf{q})$ для Cu сравниваются с упомянутыми выше результатами Тачики и Терамото [14]. В разд. 4 рассмотрено изменение геометрических особенностей поверхности Ферми при переходе от разупорядоченных сплавов к упорядоченным; объясняются наблюдаемые зависимости $N(\eta)$ и тот факт, почему N существенно изменяется при переходе от одного сплава к другому. Анализ природы двумерных длиннопериодических сверхструктур в Au_3Cu посвящен разд. 5. Наконец, в разд. 6 суммируются результаты и проводится их обсуждение в свете поставленных выше вопросов; затрагивается вопрос о месте длиннопериодических сверхструктур в ряду квазикристаллических веществ.

2. СТРУКТУРА КОРТОКОПЕРИОДИЧЕСКИХ ФАЗ. МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Упорядочение ГЦК твердого раствора по типам $L1_2$ (Cu_3AuI) и $L1_0$ (CuAuI) осуществляется [22] по звезде вектора $\mathbf{k}_s = (2\pi/a)[001]$. Переход в фазу $L1_2$ идет по трехлучевому каналу: в функцию плотности дают вклады все три вектора звезды, $(2\pi/a)[100]$, $(2\pi/a)[010]$ и $(2\pi/a)[001]$. В результате исходная кубическая симметрия сохраняется, а число атомов на элементарную ячейку увеличивается с одного до четырех. Зона Бриллюэна структуры $L1_2$ совпадает с таковой для простой кубической решетки и получается из зоны Бриллюэна ГЦК решетки путем «складывания» последней по плоскостям типа (100). Переход в фазу $L1_0$ идет лишь по одному лучу, $(2\pi/a)[001]$. Такое упорядочение сопровождается удвоением периода вдоль [001] и появлением тетрагонального искажения c/a ; в случае сплава CuAuI c/a достигает значения 0.93.

Ниже для удобства сравнения электронной структуры ГЦК растворов, сверхструктур $L1_2$ и $L1_0$ мы будем использовать следующий формальный прием — считать, что все они имеют четыре атома на элементарную ячейку (как и $L1_2$). В этом случае зона Бриллюэна ГЦК решетки будет совпадать с таковой для сверхструктуры $L1_2$, а зона Бриллюэна фазы $L1_0$ будет отличаться от нее лишь слабым тетрагональным искажением (заметим, что естественная зона Бриллюэна структуры $L1_0$ также является тетрагональной, но имеет вдвое больший объем [23]).

В расчетах использовался «полнопотенциальный» метод ЛМТО в рамках приближения локальной электронной плотности [24]. Обменно-корреляционный потенциал брался по Барту—Хедину [25]. Интегрирование по занятым состояниям велось тетраэдронным методом [26], причем при самосогласованном расчете спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ использовалось $120 \div 165$ опорных точек, а при расчете $\chi(\mathbf{q})$ — 1053 (Cu, Au) точки, 1771 (структуры $L1_2$) и 4851 ($L1_0$) точка в неприводимой части зоны Бриллюэна. При вычислении поляризуемости невзаимодействующих электронов,

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{f(\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})) [1 - f(\varepsilon_{\lambda'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))]}{\varepsilon_{\lambda'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_\lambda(\mathbf{k})},$$

учитывались лишь энергетические зоны λ , пересекающие уровень Ферми и определяющие поведение этой величины: в Cu и Au — шестая зона, в Cu_3Au , CuAu и Au_3Cu — 22–24-я зоны. Параметры реше-

ток брались следующими (в ат. ед.): $a = 6.805$ (Cu), $a = 7.675$ (Au), $a = 7.079$ (Cu₃Au), $a = 7.467$ и $c = 6.956$ (CuAu) и $a = 7.476$ (Au₃Cu).

3. ГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ И ПОВЕДЕНИЕ $\chi(\mathbf{q})$ В Cu И Au

В этом разделе нас будут интересовать нестигмовые особенности поверхности Ферми в чистых металлах Cu и Au как прототипах разупорядоченных сплавов Cu–Au. Предположение о том, что поверхность Ферми в сплавах Cu–Au подобна таковой в чистых металлах, вполне оправдано — Cu и Au являются изоэлектронными аналогами, так что электронная структура их сплавов хорошо описывается в приближении «среднего» кристалла [4, 15–17, 27].

Прежде всего отметим, что рассчитанные поверхности Ферми Cu и Au отлично согласуются с экспериментальными [28, 29]. В Cu, например, теоретические наименьший и наибольший радиусы шеек поверхности Ферми в точности совпадают с экспериментальными [28] (будучи выраженными в единицах радиуса сферы Ферми свободных электронов, они равны соответственно 0.16 и 0.21).

Вычисленные вдоль направления X – W электронные поляризуемости обсуждаемых металлов показаны на рис. 1. При выходе из точки X они практически не меняются, однако затем резко уменьшаются, так что на их кривых образуется характерный излом. Координаты изломов \mathbf{Q} можно, очевидно, представить как $\Delta\mathbf{k} + \mathbf{k}_s$, где $\mathbf{k}_s = (2\pi/a)[001]$ — сверхструктурный вектор (или точка X зоны Бриллюэна), а векторы $\Delta\mathbf{k}$ равны $0.08(2\pi/a)[100]$ и $0.075(2\pi/a)[100]$ соответственно для Cu и Au. Эти координаты, как показал анализ, совпадают с точками \mathbf{Q} коновских аномалий, определяемых условием

$$\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{111} = 2\mathbf{k}_F, \quad (1)$$

где $\mathbf{G}_{111} = (2\pi/a)[111]$ — вектор обратной решетки, $2\mathbf{k}_F$ — вектор, соединяющий цилиндрические участки поверхности Ферми в направлении $[110]$ или Γ – K (рис. 2). Чтобы более наглядно показать роль подобных участков в формировании особенности в зависимости $\chi(\mathbf{q})$, нами были проведены расчеты этой величины с искусственными поверхностями Ферми, которые получали из сферы путем замены на ней в направлении $[110]$ сферических сегментов на цилиндрические с различными радиусами кривизны R , но одинаковой высоты $0.5(2\pi/a)$. На рис. 3 кривая 1 представляет поведение $\chi(\mathbf{q})$ в случае сферической

формы поверхности Ферми; она характеризуется логарифмической особенностью при значении $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$, подчиняющемся условию (1) (значение $2k_F$ было выбрано равным $0.94 \cdot 2\pi/a$). Кривая 2 соответствует введению цилиндрических участков с радиусом кривизны R равным k_F . Наконец, кривые 3 и 4 отвечают добавлению цилиндрических сегментов с еще большими радиусами (участки поверхности Ферми в направлении $[110]$ становятся все более плоскими). Видно, что при достаточно большом радиусе R на кривой $\chi(\mathbf{q})$ появляется ступенька, как на рис. 1.

Полученный нами вид $\chi(\mathbf{q})$ существенно отличается от приведенного в [14]: коновская особенность проявляется не в виде четкого максимума, а лишь ступеньки. Данное различие в результатах объясняется невысокой точностью расчетов в [14]. К этому выводу приводит исследование сходимости $\chi(\mathbf{q})$ в зависимости от числа опорных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оказалось, что при малом наборе опорных точек (≈ 490) восприимчивость имеет максимум, близкий по характеру к приведенному в [14]. С увеличением числа опорных точек максимум постепенно трансформируется в уже описанную ступеньку (последняя практически не меняется при числе точек больше 1053).

Определим длинный период гипотетических длиннопериодических сверхструктур, которые возникли бы в рассматриваемых металлах при открытии щели на цилиндрических участках поверхности Ферми. Применяя формулу $N = \pi/|\Delta\mathbf{k}|$, получаем значения 6.25 и 6.67 соответственно для меди и золота (в ед. параметра решетки a). Ниже

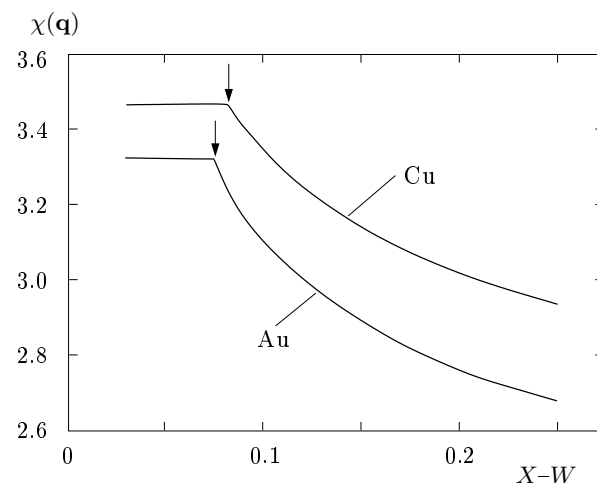


Рис. 1. Электронная поляризуемость $\chi(\mathbf{q})$, измеренная в эл./($R \cdot$ ячейка), в Cu и Au вдоль направления X – W . Стрелки отвечают векторам \mathbf{Q}

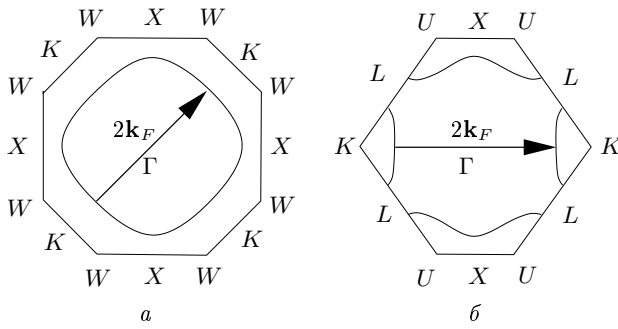


Рис. 2. Фрагменты сечений поверхности Ферми в меди в плоскостях $z = 0$ (а) и $x + y = 2\pi/a$ (б)

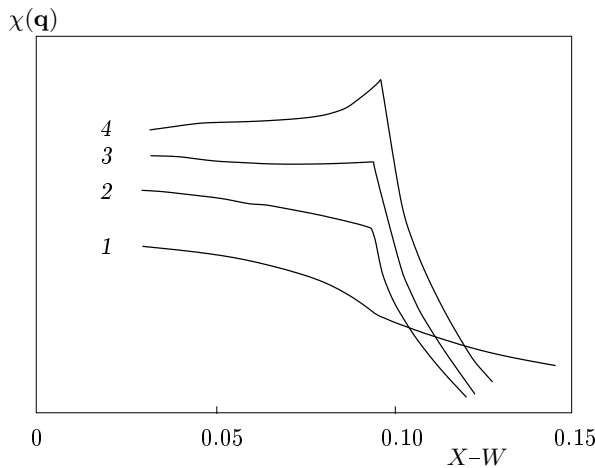


Рис. 3. Электронные поляризуемости $\chi(\mathbf{q})$ одновалентного ГЦК металла с различными поверхностями Ферми: 1 — сфера с радиусом $2k_F$; 2 — с цилиндрическими участками вдоль $[110]$, характеризующимися радиусом $2k_F$ и высотой $0.5(2\pi/a)$; 3, 4 — с цилиндрическими участками большего радиуса

данные значения будут использованы для оценки величины $N(\eta = 0)$ в сплавах Cu–Au.

Для ясности дальнейшего изложения важно убедиться, что характер особенностей в $\chi(\mathbf{q})$ и найденные величины N в чистых металлах остаются прежними, если их кристаллическую структуру рассматривать не как ГЦК, а как $L1_2$ (четыре атома на ячейку). При переходе от ГЦК решетки к фазе $L1_2$ зона Бриллюэна трансформируется таким образом, что направление $X-W$ переходит в направление $\Gamma-X$, а уплощенные участки поверхности Ферми вдоль $[110]$ оказываются вблизи точек M . Сравнивая кривые $\chi(\mathbf{q})$ для меди вдоль направлений $X-W$ и $\Gamma-X$ (рис. 1 и 4а), убеждаемся, что обе они имеют одинаковый ступенчатый вид. При этом расстояния от начальных точек (Γ, X) до точек излома кривых в точности совпадают (они равны $0.08(2\pi/a)$). Ес-

ли ранее точка излома определялась переходами 6–6 (диаметром поверхности Ферми в шестой зоне), то теперь — всеми возможными переходами с участием 23-й и 24-й зон: именно в эти зоны трансформируется шестая зона при переходе к новому представлению структуры.

4. ГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ И ПОВЕДЕНИЕ $\chi(\mathbf{q})$ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ. ЗАВИСИМОСТЬ $N(\eta)$

На рис. 4 представлены кривые $\chi(\mathbf{q})$, вычисленные для сплавов Cu_3Au , CuAu и Au_3Cu вдоль направления $\Gamma-X$ ($[100]$) на его начальном участке. В целом они похожи на соответствующую кривую для Cu (рис. 4а), однако отличаются от нее отсутствием начального горизонтального плато и появлением дополнительных изломов (в случае CuAu и Au_3Cu). Изломы носят существенно менее выраженный характер, чем в чистых металлах.

Чтобы понять эти результаты, рассмотрим, как трансформируется спектр $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ при переходе от ГЦК решетки к сверхструктурам $L1_2$ и $L1_0$. Из рис. 5 видно, что в чистой меди (и разупорядоченных сплавах) электронный терм в точке M четырехкратно вырожден. Столь высокая степень вырождения, конечно, обусловлена искусственным представлением электронного спектра ГЦК меди в зоне Бриллюэна структуры $L1_2$. В истинных сверхструктурах $L1_2$ рассматриваемый терм, как и должно быть, расщепляется на двукратно вырожденный уровень M'_5 и синглетные уровни M_1 и M_3 . Существенно, что взаимное расположение расщепленных уровней может оказаться произвольным. Это легко показать, используя четырехволновое приближение метода псевдопотенциала [27]. 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 $T + \Delta v_{110} - 2\Delta v_{100}$, где T — кинетическая энергия в «пустой» решетке, а Δv_{110} и Δv_{100} — разности псевдопотенциалов компонент 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_3Au — ниже.

При переходе от ГЦК решетки к сверхструктуре $L1_0$ (с четырьмя атомами на ячейку) уплощенные участки поверхности Ферми оказываются вблизи то-

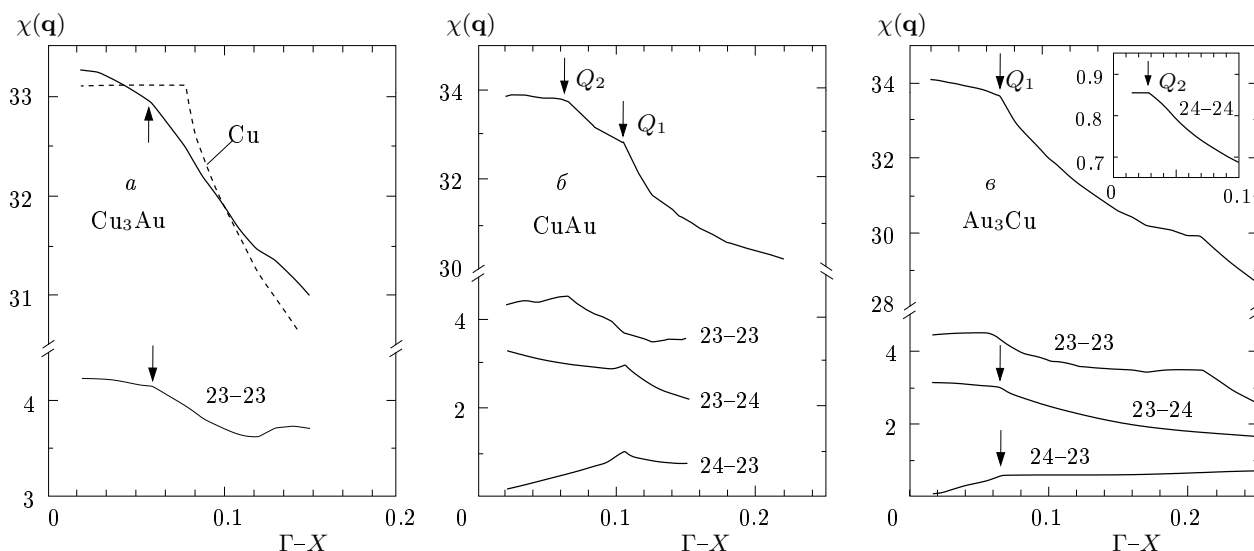


Рис. 4. Электронная поляризуемость $\chi(\mathbf{q})$ [эл./($Ry \cdot$ ячейка)] и ее парциальные вклады в Cu_3Au (а), $CuAu$ (б) и Au_3Cu (в) вдоль направления $\Gamma-X$ ($\langle 100 \rangle$). Штриховая кривая на рис. а отвечает чистой меди

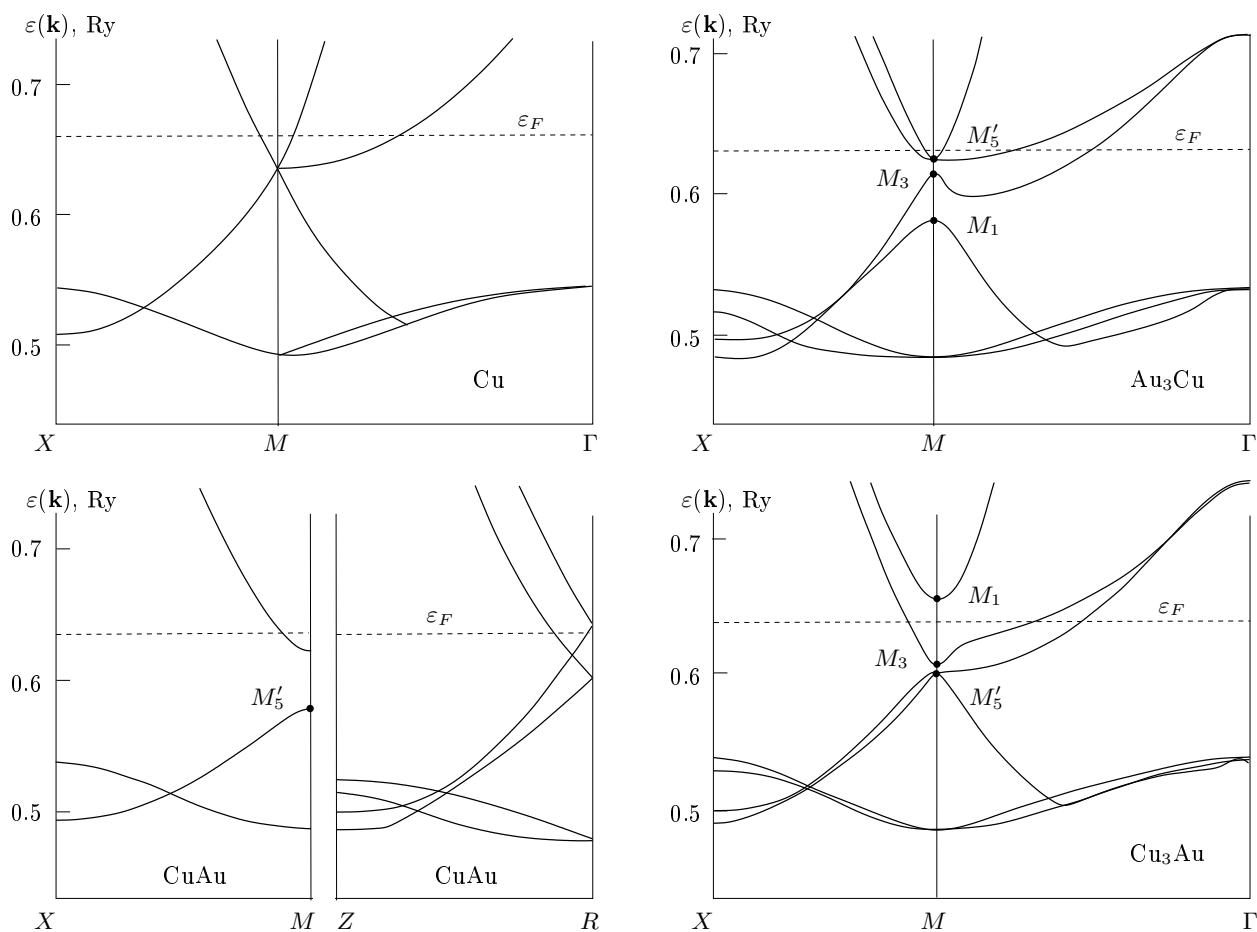


Рис. 5. Электронно-энергетический спектр $\epsilon_{\lambda}(\mathbf{k})$ в окрестности точек M и R в Cu , Au_3Cu , $CuAu$ и Cu_3Au

чек M и R новой (тетрагональной) зоны Бриллюэна. Дисперсионные кривые $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_F$ в окрестности данных точек представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что в каждой из точек исходный четырехкратно вырожденный терм (характерный для ГЦК раствора) расщепляется таким образом, что возникают два двукратно вырожденных уровня. При этом в точке M , в отличие от случая сверхструктуры $L1_2$, уровни M_1 и M_3 оказываются «слипшимися»: теперь матричные элементы Δv_{010} и Δv_{100} (но не Δv_{001} !) равны нулю, и упомянутые выше термы M'_5 , M_1 и M_3 приобретают соответственно значения $T - \Delta v_{110}$, $T + \Delta v_{110}$ и $T + \Delta v_{110}$.

В сплаве Cu_3Au в окрестности точки M существует только один электронный участок поверхности Ферми, отвечающий 23-й зоне. Именно с диаметром этого участка или переходами 23–23 связан излом поляризуемости при $\mathbf{q} = \mathbf{Q} = 0.06(2\pi/a)[100]$ (отвечает полупериоду $N = 8.3$). В Au_3Cu , в отличие от Cu_3Au , в окрестности точки M реализуются два электронных участка (23-я и 24-я зоны), так что полная электронная поляризуемость данного сплава определяется переходами с участием этих двух зон. При этом за излом на зависимости $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_1 = 0.065(2\pi/a)[100]$ ($N_1 = 7.7$) ответственны лишь межзонные переходы 23–24 и 24–23 (рис. 4б). Излом обнаруживается и в парциальном вкладе 24–24 при очень малом векторе $\mathbf{Q}_2 = 0.0275(2\pi/a)[100]$ (см. вставку на рис. 4б): эта особенность, практически не проявляющаяся в полной электронной поляризуемости, будет обсуждена ниже.

В CuAu один из изломов на кривой $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_1 = 0.105(2\pi/a)[100]$ обусловлен межзонным нестингом (переходами 23–24 и 24–23) в окрестности точки M (рис. 6в, г); он отвечает длиннопериодической сверхструктуре с $N_1 = 4.8$. Второй излом при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_2 = 0.065(2\pi/a)[100]$ обусловлен внутризонными переходами 23–23 в окрестности точек M и R ; он соответствует сверхструктуре со средним полупериодом $N_2 = 7.7$. Таким образом, для сплава эквипроцентного состава расчеты предсказывают два различных возможных значения N : 4.8 и 7.7. Из этих двух возможностей реализуется лишь первая: экспериментальные значения N в этом сплаве близки к пяти [1, 4, 11–13]. В этой связи ниже при построении качественной зависимости $N(\eta)$ в CuAu будем исходить из того, что $N(\eta = 1) = 4.8$.

Полученных данных уже достаточно, чтобы судить о зависимости величины антифазного домена N от степени дальнего порядка η . В полностью упорядоченных сплавах ($\eta = 1$) имеем $N = 8.3$ (Cu_3Au), $N = 4.8$ (CuAu) и $N = 7.7$ (Au_3Cu). В разупорядо-

Рис. 6. Фрагменты сечений поверхности Ферми в Au_3Cu (а, б) и CuAu (в, г) в плоскостях $z=0$ (а, в – в увеличенном масштабе) и $x = 0.5 \cdot 2\pi/a$ (б, г)

ченных сплавах ($\eta = 0$) величину N легко оценить исходя из найденных выше значений для чистых Cu (6.25) и Au (6.67) и используя правило Вегарда. Имея «опорные точки» $N(\eta = 1)$ и $N(\eta = 0)$ и предполагая линейный характер зависимостей $N(\eta)$, построим последние для каждого из сплавов. Из рис. 7 видно, что теоретические зависимости $N(\eta)$ хорошо согласуются с экспериментальными, причем не только качественно, но и количественно. Интересно, что в случае CuAu теория предсказывает «аномальный» ход зависимости $N(\eta)$ — уменьшение величины антифазного домена N с ростом η . К сожалению, нам неизвестны какие-либо экспериментальные измерения зависимости $N(\eta)$ в этом сплаве.

5. ПРИРОДА ДВУМЕРНОЙ ДЛИННОПЕРИОДИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Au_3Cu

В данном сплаве, как уже упоминалось, реализуются двумерные длиннопериодические сверхструктуры с существенно различающимися периодами $2N_1$ и $2N_2$ вдоль двух взаимно ортогональных

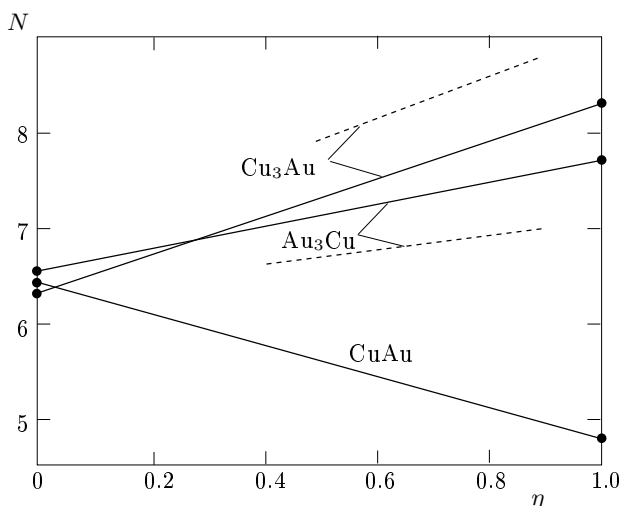


Рис. 7. Зависимость величины антифазного домена N от степени дальнего порядка η в сплавах Cu-Au. Сплошные линии — теория, штрихи — эксперимент [4]

направлений ($N_1 = 7.2$ и $N_2 = 17 \div 19$ [4]). Выше первый из периодов мы связывали с особенностью в восприимчивости при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_1 = 0.065(2\pi/a)[100]$. Отвечающий этой особенности суперпериод $N_1 = \pi/|\mathbf{Q}_1| \simeq 7.7$ хорошо коррелирует с экспериментальным значением $N_1 = 7.2$ [4]. Второй период следует связать с особенностью частичного вклада 24–24 при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_2 = 0.0275(2\pi/a)[100]$: $N_2 \sim \pi/|\mathbf{Q}_2| = 18$, что прекрасно согласуется со вторым наблюдаемым значением $N_2 = 17 \div 19$ [4]. Убедимся, что векторы \mathbf{Q}_1 и \mathbf{Q}_2 действительно разделяют совпадающие по своей форме участки поверхности Ферми, т.е. отвечают положениям коновских аномалий.

В Au_3Cu в окрестности точки M , как подчеркивалось (рис. 6а, б), возникают два электронных участка поверхности Ферми (23-я и 24-я зоны), генетически связанные с расщеплением уровня M'_5 при переходе в \mathbf{k} -точки общего положения. В сечении $z = 0$ (рис. 6а) они имеют форму креста и круга очень малого радиуса соответственно, а в сечении $x = 0.5$ — тонких, сильно вытянутых вдоль линии $M-R$ и центрированных на ней прямолинейных полосочек (рис. 6б); последний факт частично связан с тем обстоятельством, что на самой линии $M-R$ 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 $\mathbf{Q}_2 = 0.0275(2\pi/a)[100]$ (рис. 6а, б). Именно поэтому

электронная поляризуемость (обусловленная лишь переходами 24–24) в точке \mathbf{Q}_2 испытывает характерный излом (см. вставку на рис. 4в). Рассматриваемый стержень хорошо совмещается и с электронным участком 23-й зоны при переносе его на вектор $\mathbf{Q}_1 = 0.065(2\pi/a)[100]$ — это обуславливает рассмотренный выше излом на зависимости $\chi(\mathbf{q})$ при данном волновом векторе.

Из изложенного следует следующий простой механизм образования двумерных длиннопериодических сверхструктур. Каждая из двух систем совмещающихся участков поверхности Ферми индуцирует образование своего суперпериода вдоль одного из двух взаимно ортогональных направлений. Если, скажем, совмещающиеся участки, разделенные вектором \mathbf{Q}_1 , индуцируют период вдоль $[100]$, то участки, отвечающие вектору \mathbf{Q}_2 , — вдоль ортогонального направления ($[010]$ или $[001]$).

Эти же аргументы, как показано в нашей недавней работе [30], объясняют образование двумерных длиннопериодических сверхструктур и в сплаве Cu_3Pd .

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из предыдущих разделов, «короткое» упорядочение приводит к расщеплению и деформациям именно тех электронных состояний, которые определяют нестинг на поверхности Ферми (а, следовательно, и стабильность длиннопериодических сверхструктур). Существенно, что подобная «перенормировка» спектра $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ имеет различный характер при составах Cu_3Au , CuAu и Au_3Cu ; это обуславливает специфику сверхструктур в каждом из этих сплавов.

В упорядоченном сплаве Cu_3Au , как и в разупорядоченном состоянии, возникает лишь единственная пара совмещающихся участков, разделенных вектором нестинга $\mathbf{Q} \parallel [100]$. Иная ситуация имеет место в сплавах CuAu и Au_3Cu , где в том же направлении реализуются по две пары таких участков, отвечающих векторам \mathbf{Q}_1 и \mathbf{Q}_2 . В случае Au_3Cu последнее обстоятельство приводит к весьма нетривиальному результату — образованию двумерной длиннопериодической сверхструктуры с существенно различными периодами N_1 и N_2 вдоль перпендикулярных направлений. Интересно, что в опытах двумерная сверхструктура формируется лишь в процессе весьма продолжительного отжига, приводящего систему в полное термодинамическое равновесие [4]. При отсутствии полного равновесия в

Au_3Cu , как и в сплавах других составов, возникает одномерная длиннопериодическая сверхструктура.

В этом случае в Au_3Cu «срабатывает» только одна из двух пар совмещающихся участков, отвечающих большему периоду N_2 . В CuAu , напротив, реализуется только пара, соответствующая меньшему периоду N_1 ; отсюда становится понятным, почему периоды сверхструктур в этих двух сплавах существенно различны. Отсюда же вытекает и вывод о том, что характер зависимости $N(\eta)$ в этих сплавах должен быть противоположным: величина N должна расти с η в Au_3Cu и уменьшаться в CuAu . Действительно, по мере упорядочения расщепление электронного спектра в точке M зоны Бриллюэна возрастает и значение $N(\eta)$ должно все более отклоняться от исходного $N(\eta = 0)$ (рис. 7).

Различный характер расщепления $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ в окрестности точки M при переходе от одного сплава к другому объясняет и достаточно сильную зависимость полупериода N от состава x . Предположим, что мы, непрерывно меняя состав, движемся от сплава CuAu к Au_3Cu . При таком движении должен произойти переход с «ветви» с меньшим полупериодом (N_1) в CuAu на «ветвь» с большим полупериодом (N_2) в Au_3Cu . Ясно, что подобные «граничные условия» обеспечат не только существенную зависимость N от x , но, возможно, и нелинейную.

При переходе от чистых металлов (разупорядоченных сплавов) к сверхструктурам $L1_2$ «качество» нестинга ухудшается в силу рассмотренного выше расщепления и деформации «критических» электронных состояний. Из рис. 1 и 4а видно, что в чистых меди и золоте поляризуемость имеет более яркую особенность (ступеньку), чем в упорядоченных сплавах. Отсюда вытекает следующий неожиданный вывод: на определенном этапе короткопериодическое упорядочение может начать оказывать дестабилизирующее влияние на длиннопериодические сверхструктуры. Данное обстоятельство является принципиальным при объяснении того, почему в рассматриваемых сплавах длиннопериодические сверхструктуры существуют лишь в небольшом интервале температур, становясь энергетически невыгодными в сравнении с обычными сверхструктурами ($L1_2$ и $L1_0$) при достаточно низких температурах.

Поведение электронной поляризуемости в чистых металлах, Cu и Au (и разупорядоченных растворах Cu-Au), вблизи точки X оказывается иным, чем в расчетах [14]: вместо пика возникает ступенька с протяженным горизонтальным плато. Это по существу означает, что возникновение длиннопериодических

сверхструктур нельзя объяснить исходя из анализа потенциала $V(\mathbf{q})$ или фурье-образа парного потенциала $V_{AA}(\mathbf{r}) + V_{BB}(\mathbf{r}) - 2V_{AB}(\mathbf{r})$, рассчитанного во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию. Действительно, такое объяснение предполагает [14], что минимум потенциала $V(\mathbf{q})$, пропорционального поляризуемости, смещается из точки Лифшица \mathbf{k}_s именно благодаря пику в зависимости $\chi(\mathbf{q})$. В реальности же никаких пиков на кривой $\chi(\mathbf{q})$ нет, и причины возникновения длиннопериодических сверхструктур следует искать вне рамок теории возмущений и приближения парного межатомного взаимодействия.

Данный вывод согласуется с результатами работ Вуля и Кривоглаза [17, 18], в которых рассмотрена простая, точно решаемая модель (типа Кронига—Пенни). Ими показано, что стабилизация длиннопериодических сверхструктур возможна не только в системах с плоскими или цилиндрическими участками поверхности Ферми, но и с эллипсоидальными, приводящими к относительно слабой (логарифмической) особенности в $\chi(\mathbf{q})$. В рассматриваемых сплавах возникновению длиннопериодических сверхструктур, конечно же, дополнительно благоприятствуют уплощенные участки поверхности Ферми, близкие по своей форме к цилиндрическим.

Цилиндрические участки поверхности Ферми приводят лишь к корневой особенности в зависимости $\chi(\mathbf{q}) \propto \pm\sqrt{|\mathbf{q} - 2\mathbf{k}_F|}$ и поэтому не могут быть источником сильных коновских аномалий в фоновом спектре; это реально и наблюдается. Эксперименты [31, 32] по неупругому рассеянию нейтронов в разупорядоченных сплавах на основе меди $\text{Cu}_{0.84}\text{Al}_{0.16}$ и $\text{Cu}_{0.715}\text{Pd}_{0.285}$ не обнаружили сколь-нибудь заметных коновских аномалий. Даже в чистой меди при низких температурах (т.е. в условиях, когда «сплавное» и температурное размытия поверхности Ферми отсутствуют) коновские аномалии в фоновых частотах весьма слабы — наблюдается лишь изменение наклона, а не провал в дисперсионных кривых $\omega(\mathbf{k})$ [28]. Что касается сильных «особенностей Кона» в диффузном рассеянии рентгеновских лучей, $I(\mathbf{q})$, разупорядоченными сплавами Cu-Au , Cu-Al , Cu-Pd и др. [20, 33], то здесь, как подчеркивал Кривоглаз [20], реализуется своеобразный механизм усиления эффекта, заключающийся в следующем. В данных сплавах образуется крайне неоднородный ближний порядок, характеризующийся наличием локальных областей (микродоменов) с размерами 10–20 Å. Эти размеры близки

к периодам $N = \pi/|\Delta\mathbf{k}|$ будущих длиннопериодических сверхструктур и поэтому обуславливают максимумы интенсивности $I(\mathbf{q})$ на поверхностях обратного пространства, где \mathbf{q} или $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ совпадают с диаметром $2\mathbf{k}_F$ в направлении [110]. Интенсивность $I(\mathbf{q})$ особенно велика в точках пересечения этих поверхностей — именно этим и объясняется возникновение «креста» из четырех коновских пятен вблизи положений типа $(2\pi/a)[110]$ (см. [20, 33]).

В заключение обсудим вопрос о месте, занимаемом длиннопериодическими сверхструктурами в ряду других квазикристаллических веществ. Обладая несоизмеримым периодом, рассматриваемые сверхструктуры в некоторых отношениях, 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 длиннопериодические сверхструктуры, 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) [5]. При изменении состава выше этой точки значения m/n начинают меняться дискретным образом [5] — возникает «дьявольская лестница» соизмеримых переходов.

Несмотря на известную схожесть с обычными несоизмеримыми кристаллами [34–36], длиннопериодические сверхструктуры все же плохо укладываются в стандартные представления о поведении несоизмеримых систем. Во-первых, как уже упоминалось, они образуются в результате ярко выраженных переходов первого 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 длиннопериодические сверхструктуры испытывают четко выраженный переход первого рода в лифшицевские сверхструктуры $L1_0$ или $L1_2$ [4, 7]. В обычных же несоизмеримых системах, как известно [34, 35], эволюция солитонной решетки иная: плотность солитонов быстро уменьшается с температурой и обращается в нуль в точке *lock-in*-перехода (второго рода или близкого к нему).

Принципиальное отличие длиннопериодических сверхструктур от обычных несоизмеримых систем заключается в том, что в них средний размер доменов $2N$ не может принимать произвольные значения, а задается диаметрами $2\mathbf{k}_F$ затравочной

поверхности Ферми. Но это обстоятельство роднит их с квазикристаллами, в основе стабильности которых лежат по существу те же причины — «взаимодействие» поверхности Ферми с плоскостями Брэгга [37]. Как известно [38], квазикристаллы могут быть представлены в виде квазипериодической упаковки двух (или более) элементарных ячеек различных форм. Эта упаковка организована таким образом, чтобы поверхности Ферми оказалась в контакте с псевдодоной Бриллюэна, обусловленной икосаэдрической симметрией квазикристалла [37]. Легко видеть, что домены различной длины в длиннопериодических сверхструктурах 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 $N \sim \pi/|2\mathbf{k}_F|$. Таким образом, в ряду квазикристаллических веществ рассматриваемые длиннопериодические сверхструктуры занимают своеобразное место — между несоизмеримыми системами и квазикристаллами.

Авторы выражают благодарность Э. В. Козлову за полезные обсуждения. Работа поддержана Министерством общего и профессионального образования (грант № 98-26-54-63).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sato, Science reports, Research Institute of Tohoku University (1952), Vol. 4, pp. 1, 169.
2. M. Guymont and D. Gratias, Phys. Stat. Sol. A **36**, 329 (1976).
3. D. Watanabe, in *Proceedings of the Int. Conf. on Modulated Structures*, Kailna Kona, Haw., 1979, New York (1979), p. 229.
4. Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах*, Наука, Москва (1989).
5. D. Broddin, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt et al., Phil. Mag. **54**, 395 (1986).
6. D. Watanabe and O. Terasaki, in *Proceedings of the Phase Transform. Solids Symp.*, Maleme-Chania, Crete, June–July, 1983, New-York (1984), p. 231.
7. А. И. Поткаев, Изв. вузов, Физика № 6, 3 (1995).
8. J. C. Slater, Phys. Rev. **84**, 179 (1951).
9. J. E. Nicolas, J. Phys. Soc. (London) A **66**, 201 (1953).

10. N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford Univ. Press, London (1936).
11. H. Sato and R. S. Toth, Phys. Rev. **124**, 1833 (1961).
12. H. Sato and R. S. Toth, Phys. Rev. **127**, 469 (1962).
13. R. S. Toth and H. Sato, J. Appl. Phys. **33**, 3250 (1962).
14. M. Tachiki and K. Teramoto, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 375 (1966).
15. В. М. Дементьев, Э. В. Козлов, Изв. вузов, Физика № 6, 21 (1973).
16. В. М. Дементьев, Э. В. Козлов, Изв. вузов, Физика № 6, 30 (1974).
17. Д. А. Вуль, М. А. Кривоглаз, ФММ **51**, 231 (1981).
18. Д. А. Вуль, М. А. Кривоглаз, ФММ **55**, 869 (1983).
19. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ **84**, 355 (1983).
20. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*, Наукова Думка, Киев (1984).
21. R. E. Pierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford Univ. Press, London (1955).
22. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
23. Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин и др., *Структура и стабильность упорядоченных фаз*, Изд-во Томского ун-та (1994).
24. S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, Phys. Rev. B **46**, 12181 (1992).
25. U. Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
26. J. Rath and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **11**, 2109 (1975).
27. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, *Теория псевдопотенциала*, Мир, Москва (1973).
28. G. Nilsson and S. Rolandson, Phys. Rev. B **9**, 3278 (1974).
29. M. R. Halse, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **265**, 507 (1969).
30. О. И. Великохатный, С. В. Еремеев, И. И. Наумов и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 548 (1999).
31. H. Chou, S. M. Shapiro, S. C. Moss et al., Phys. Rev. B **42**, 500 (1990).
32. Y. Noda, D. Kumar, and K. I. Oschima, J. Phys.: Cond. Matter **5**, 1655 (1993).
33. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах*, Наука, Москва (1977).
34. W. L. McMillan, Phys. Rev. B **14**, 1496 (1976).
35. W. L. McMillan, Phys. Rev. B **16**, 4655 (1977).
36. Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **74**, 1863 (1978).
37. J. Friedel and F. Denoyer, C. R. Acad. Sci., Paris II **305**, 171 (1987).
38. J. E. S. Sokolar, T. C. Lubensky, and P. J. Steihardt, Phys. Rev. B **34**, 3345 (1986).