

О СВЯЗИ ЭФФЕКТА РАЗУПРОЧНЕНИЯ С ОСОБЕННОСТЯМИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА В СПЛАВАХ Mo-Re

А.Н. Великодный

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: velikodnyi@kipt.kharkov.ua

Проведено исследование микротвердости монокристаллов сплавов $Mo_{1-x}Re_x$. Полученные результаты сопоставляются с аномалиями кинетических и термодинамических характеристик наблюдаемых в этих сплавах. Эффект примесного разупрочнения в изучаемых сплавах связывается с изменением топологии поверхности Ферми молибдена под действием примеси.

ВВЕДЕНИЕ

При добавлении в основной металл второго компонента на фоне изменения заполнения существующих зон может изменяться топология поверхности Ферми (ПФ). Электронные топологические переходы (ЭТП) происходят при образовании или исчезновении малых полостей либо перемычек между основными листами ПФ. ЭТП проявляются в кинетических и термодинамических свойствах металлических сплавов, особенно при низких температурах [1,2]. Механические свойства металлов и сплавов также обнаруживают особенности при ЭТП [3,4].

Особенно сильно ЭТП проявляются в том случае когда за перестройку ПФ ответственными являются d -электроны [5-7]. Если предположить полное обобществление всех внешних ($d+s$)-электронов со стороны атомов компонентов, входящих в сплав, тогда образование сплава будет сопровождаться изменением только электронной концентрации, т. е. среднего числа электронов, приходящихся на каждый атом сплава. Такая ситуация может реализоваться в первую очередь при образовании сплава на основе металлов, не сильно отличающихся друг от друга числом валентных электронов [8]. Этим условиям удовлетворяют компоненты сплава Mo-Re. Mo и Re являются представителями соседних групп периодической системы элементов с минимальной разницей по числу валентных электронов. Параметр ОЦК решетки сплава $Mo_{1-x}Re_x$ практически не меняется при изменении концентрации рения, что исключает влияние размерного фактора на электронную структуру [9]. Авторы работы [9] сделали вывод, что поведение уровня Ферми и плотности состояний подобно поведению этих величин в модели жесткой полосы, когда уровень Ферми с добавлением Re смещается относительно структуры полосы, а соответственно этому изменяется и величина плотности состояний $\nu(\varepsilon_F)$ на уровне Ферми. Все это делает сплавы на основе Mo удобным модельным объектом для исследования особенностей тонкой структуры электронных спектров неупорядоченных сплавов.

Именно на сплавах Mo-Re обнаружено и широко обсуждается в литературе парадоксальное явление примесного разупрочнения [10-13], заключающееся в том, что легирование достаточно чистых кристаллических материалов приводит к повышению их пластичности. Парадоксальность состоит в том, что согласно дис-

локационным представлениям пластичность обусловлена перемещением дислокаций, а введение чужеродных атомов создает дополнительные барьеры, тем самым затрудняя перемещение дислокаций. Поэтому представляло интерес провести исследования микротвердости на монокристаллах сплавов молибдена с рением и сопоставить результаты измерения механических свойств с имеющимися данными по электронной структуре этих сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований особенностей тонкой структуры электронного спектра сплавов на основе молибдена и их влияния на кинетические и термодинамические свойства были приготовлены двойные сплавы Mo-Re. Все приготовленные двойные сплавы представляли собой твердые растворы замещения с ОЦК-решеткой, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Образцы в виде монокристаллов получались методом электронно-лучевой зонной плавки спрессованных заготовок из порошков молибдена и рения высокой чистоты.

Особенности кинетических и термодинамических характеристик, наблюдаемые при ЭТП, весьма чувствительны к процессам рассеяния электронов проводимости на примесях, дефектах и других несовершенствах кристаллов. Поэтому необходимо исключить неконтролируемые примеси, а также получить совершенные монокристаллы. Для дополнительной очистки образца от металлических примесей, присутствующих в исходных порошках, применялось многократное прохождение расплавленной зоны вдоль заготовки. Как правило, для получения однородных по составу образцов с минимальным содержанием разных примесей достаточно было четырех-шести проходов. Как показали рентгеновские исследования, преимущественная ориентация выращенных монокристаллов была [111].

Для измерения микротвердости были приготовлены шлифы в продольном направлении монокристаллов. Измерения микротвердости проводилось с использованием прибора ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наряду с обнаруженным в сплавах $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$ ЭТП, давно известно о существовании в них примесного размягчения или так называемого «рениевого эффекта» [10,14], заключающегося в существенном увеличении пластичности молибдена при добавлении в него рения. Особенно заметно этот эффект проявляется в области пониженных температур [10]. Поэтому значительный интерес представляет изучение механических характеристик сплавов на основе молибдена и сопоставление полученных результатов с обнаруженными ранее особенностями электронного спектра. В качестве механической характеристики нами исследовалась микротвердость при комнатной температуре (рис. 1).

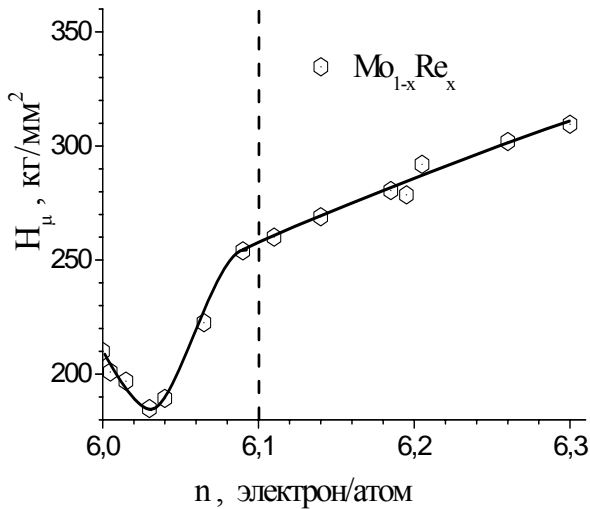


Рис. 1. Зависимость микротвердости от электронной концентрации в сплавах $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$

Главной особенностью приведенных результатов является наличие минимума на зависимости $H_\mu(n)$. (Здесь $n=6+x$ определяет эффективную электронную концентрацию). Отметим, что наши результаты (см. рис. 1) качественно согласуются с данными, полученными в работе [10] при исследовании твердости поликристаллических образцов сплава Mo-Re (рис.2). Однако по нашим данным, полученным на значительно большем количестве сплавов, после прохождения минимума наблюдаются два участка: участок быстрого роста и участок медленного, практически линейного роста $H_\mu(n)$. Это отличие может быть связано с использованием совершенных монокристаллических образцов повышенной чистоты

Комплексные исследования сверхпроводящих и кинетических характеристик сплавов на основе молибдена [5-7, 9] позволили сделать вывод, что наблюдаемые аномалии связаны с ЭТП. При исследовании сверхпроводящих и кинетических характеристик сплавов $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$ при низких температурах были обнаружены максимумы в зависимостях производной температуры сверхпроводящего перехода T_c по давлению $(1/T_c)(\partial T_c/\partial P)(n)$ [6] и термоЭДС $\alpha(n)$ [7], а также немонотонное изменение $T_c(n)$ и плотности электронных состояний $N(n)$.

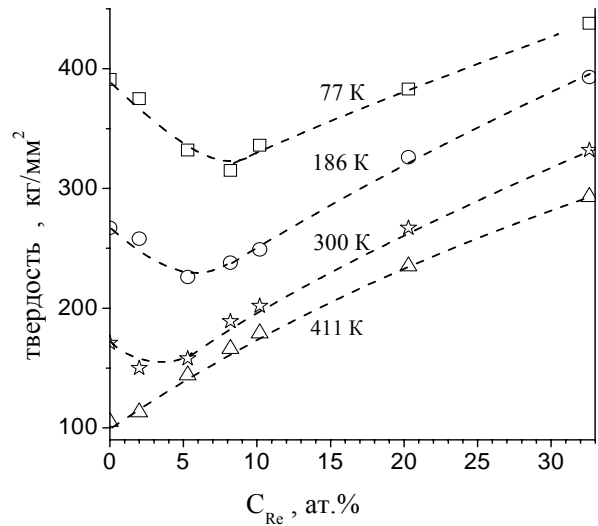


Рис. 2. Зависимости твердости от содержания рения в сплавах $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$ [10]

Так, на рис. 3 показана зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c и ее производной по давлению. Если зависимость $T_c(n)$ имеет сильный немонотонный рост, то производная T_c по давлению имеет отчетливый асимметричный максимум.

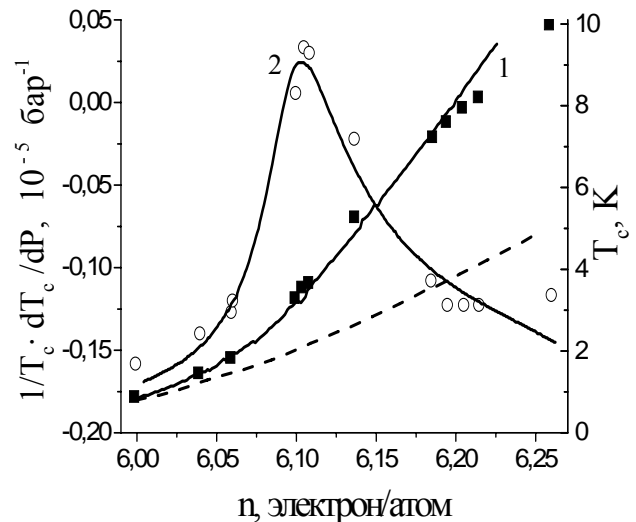


Рис. 3. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c (1) и ее производной по давлению (2) от электронной концентрации в сплавах $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$

Такое поведение сверхпроводящих характеристик сплавов $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$ связано с ЭТП. Изменение топологии ПФ происходит, когда под действием внешнего фактора энергия Ферми ε_F достигает критического значения ε_c . Если в роли внешнего фактора выступает примесь, то ЭТП происходит при достижении критической концентрации C_c . При добавлении в молибден рения, имеющего на один валентный электрон больше, происходит образование новой элек-

тронной полости, а критическим является содержание $C_c \sim 10$ ат.% рения.

Как показано в работе [10], глубина и положение минимума твердости изменяется с понижением температуры (см. рис. 2). Для описания зависимости прочностных свойств от концентрации второго элемента C авторы [10] использовали параметр $\Omega = C^{1/2}(n-6)$. Этим параметром определяется напряжение сдвига в монокристаллах, обусловленное взаимодействием дислокаций с атомами примеси $\tau_{np} \sim C^{1/2}$ [14]. На рис. 4 представлена зависимость величины $C_{min}^{1/2}$ от температуры, где C_{min} соответствует концентрации примеси, при которой наблюдается минимум твердости при данной температуре.

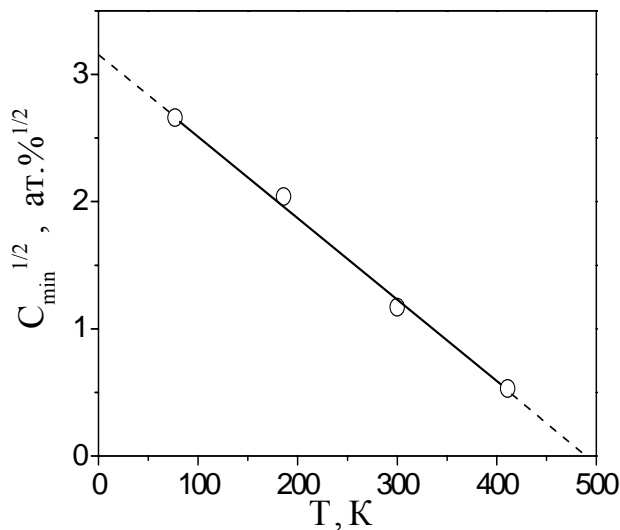


Рис. 4. Зависимости параметра $C_{min}^{1/2}$ в сплавах $Mo_{1-x}Re_x$ от температуры [10]

Экстраполяция зависимости $C_{min}^{1/2}(T)$ к нулевой температуре показывает, что минимум прочности будет наблюдаться при $C_{min}^{1/2} = 3,17$ ат.%^{1/2}. Это соответствует концентрации $C_c \sim 10$ ат.% рения в сплаве $Mo_{1-x}Re_x$ и совпадает с критической концентрацией, определенной нами при рассмотрении электронных топологических переходов [5-7].

Рассмотрим, каким образом ЭТП может оказывать влияние на такой параметр, как микротвердость. Еще в экспериментальной работе [10] по изучению твердости сплавов Mo авторы обнаружили, что упрочняющее воздействие оказывают примеси меньшей валентности (Hf, Ta) и, наоборот, разупрочнение наблюдается в сплавах с примесями большей валентности (Re, Os, Ir, Pt). Причем, определяющим при разупрочнении является электронный фактор по сравнению с размерным. В более поздних работах [12, 13] методами моделирования показано, что примеси Re, Os, Ir, Pt приводят к локальному изменению химических связей и понижению энергии дефекта упаковки (ДУ). Последнее приводит к увеличению подвижности дислокаций и усилению образования кинков.

Энергия ДУ γ определяется характером заполнения зон Бриллюэна. Так в [15] величина γ сопоставлялась с коэффициентом электронной теплоемкости, пропор-

циональным плотности состояний на поверхности Ферми $N(\epsilon_F)$. Т.е. γ зависит от заполнения зон, и максимальные значения будут наблюдаться у металлов, имеющих заполненные зоны. Это объясняется тем, что увеличение энергии электронов при образовании ДУ будет большим на участках кривой $N(\epsilon_F)$, где плотность состояний мала. В соответствии с особенностями электронного спектра переходных металлов, наиболее высокие значения γ наблюдаются у металлов VIA группы (хром, молибден, вольфрам), в которых уровень Ферми находится вблизи минимума плотности состояний. Поэтому общей закономерностью изменения плотности состояний на поверхности Ферми в случае хрома, молибдена и вольфрама является ее повышение с ростом электронной концентрации выше $n > 6$, что достигается легированием элементами, расположенными правее в периодической системе элементов. По ряду причин достигаемые значения $N(\epsilon_F)$ и $dN(\epsilon_F)/dn$ могут значительно отличаться при легировании разными металлами. В этих случаях следует ожидать заметного различия и в механических характеристиках.

Как известно, электронная теплоемкость пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми с учетом перенормировки, обусловленной электрон-фононным взаимодействием: $N(c) = (1 + \lambda) \nu(c)$. Используя значения параметров ЭТП и данные по электронной теплоемкости, полученные в работе [16] для системы Mo-Re, были разделены плавная и топологическая составляющие зависимости плотности состояний на поверхности Ферми $\nu(c)$ от концентрации примеси c вблизи c_c [6]. Результаты приведены на рис. 5.

Характер волновых функций фермиевских электронов для различных участков ПФ молибдена оказался в основном d-подобным (состояния Γ_{12} и $\Gamma_{25'}$). На ПФ полный вклад d-состояний (Γ_{12} - 31 %, $\Gamma_{25'}$ - 53 %) составил 84 %, s-состояний - 4 %, p-состояний - 12 % [17, 18]. Как можно видеть из рис. 5, в сплаве $Mo_{0,74}Re_{0,26}$ при образовании электронной полости возрастание плотности состояний чистого молибдена в результате топологической добавки $\delta\nu(\epsilon_F)$ составило ~28%, а за счет изменения плавной составляющей плотности состояний $\nu_0(\epsilon_F)$ - ~47%. Поэтому можно предположить, что образовавшаяся при ЭТП электронная полость, как и электронная линза, характеризуется электронами с волновыми функциями, имеющими d-характер. Этим объясняется существенное изменение T_c в сплавах $Mo_{1-x}Re_x$.

Наблюдаемый минимум в микротвердости и твердости [10] при комнатной температуре соответствует максимуму активационного объема V^* [11]. Это можно объяснить тем, что энергия ДУ связана с величиной активационного объема как

$\gamma \approx \frac{2U_0 b}{V}$, где U_0 - энергия активации движения полных дислокаций; V - активационный объем, т. е., чем больше активационный объем, тем меньше энергия ДУ (минимумам микротвердости соответствуют максимумы активационного объема).

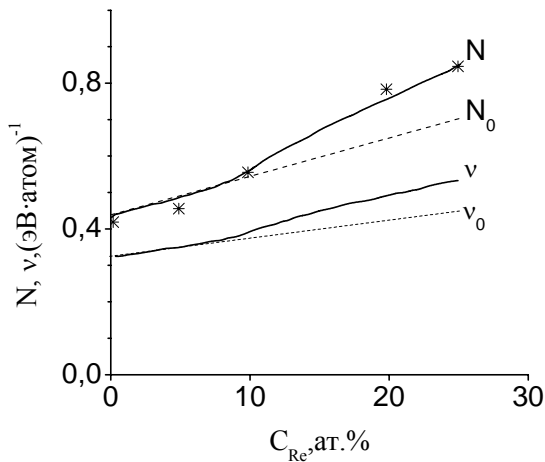


Рис. 5. Зонная v и перенормированная N плотности состояний электронов в зависимости от концентрации примеси в системе Mo-Re: кривые – результаты теоретического расчета, точки - экспериментальные данные [16]

Усиление процессов межзонного рассеяния с ростом температуры, когда большая часть электронов получает возможность быть рассеянными в область новой электронной полости, расположенной выше уровня Ферми, может оказывать влияние на механические свойства. Наличие зоны с большой плотностью состояний вблизи уровня Ферми и температурное размытие спектра, «включающее» эту зону, в принципе могут оказывать сильное влияние на механические свойства путем снижения энергии дефекта упаковки и повышения активационного объема. Однако этот механизм перестает работать по мере удаления от края зоны, т.е. при концентрациях легирующего элемента выше критической. Аналогичный эффект может наблюдаться при температурном размытии особенности в плотности состояний - при повышении температуры испытаний. В этих условиях определяющим становится примесное упрочнение. Именно такое поведение наблюдается на экспериментальных зависимостях твердости при различных температурах.

Проявление ЭТП может полностью исчезнуть при высоких температурах, когда топологическая особенность в плотности состояний полностью размывается. Параметр затухания, обусловленный примесным рассеянием в сплаве с критическим содержанием рения, который характеризует размытие топологических особенностей, составляет 30 К [7]. Поэтому температура 500 К, при которой эффект разупрочнения исчезает согласно рис. 4 вполне может привести к полному размытию топологической особенности в плотности состояний.

ВЫВОДЫ

На большом наборе монокристаллов сплавов $Mo_{1-x}Re_x$ проведено исследование микротвердости. Обнаружено аномальное разупрочнение, которое сопоставляется с особенностями кинетических и термодинамических характеристик, наблюдаемых в этих сплавах. Эффект примесного разупрочнения в изучаемых сплавах связывается с изменением топологии поверхности Ферми молибдена под действием примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.В. Заварицкий. Исследования электронного топологического перехода – фазового перехода $2\frac{1}{2}$ рода // И.М. Лифшиц. *Избранные труды. Электронная теория металлов*. М.: «Наука», 1994, с. 432-440.
2. E. Bruno, B. Ginatempo, E.S. Giuliano, A.V. Ruban, Yu.Kh. Vekilov. Fermi surfaces and electronic topological transitions in metallic solid solutions // *Physics Reports*. 1994, v. 249, N 6, p. 353-419.
3. В.Г. Вакс, А.В. Трефилов. О влиянии близости поверхности Ферми 4 граням зоны Бриллюэна на термодинамические свойства металлов // *Письма в ЖЭТФ*. 1983, т. 38, с. 373-376.
4. А.И. Коробов, Н.И. Одина, А.Н. Экономов, А.Н. Бадулина, Т.В. Агеева. Особенности тепловых и упругих свойств поликристаллического титана в области электронно-топологического перехода // *Письма в ЖЭТФ*. 2006, т. 84, с. 156-158.
5. А.Н. Великодный, Н.В. Заварицкий, Т.А. Игнатъева, А.А. Юргенс. Термоэдс и электронный топологический переход в системе $Mo_{1-x}Re_x$ // *Письма в ЖЭТФ*. 1986, т. 43, с. 597-599.
6. Т.А. Игнатъева, В.В. Ганн, А.Н. Великодный. Исследование электронно-топологического перехода в сверхпроводящих сплавах Mo-Re, Mo-Re-Nb // *ФНТ*. 1994, т. 20, № 11, с. 1133-1141.
7. Т.А. Игнатъева, А.Н. Великодный. Особенности термоэдс сплавов Mo-Re, Mo-Re-Nb и электронно-топологический переход в этих системах // *ФНТ*. 2002, т. 28, № 6, с. 569-579.
8. С.А. Немнонов. Электронная структура и некоторые свойства переходных металлов и сплавов I, II и III больших периодов // *ФММ*. 1965, т. 19, № 4, с. 550-568.
9. Ю.М. Ярмошенко, Г.В. Ганин, А.Г. Нармонеv, Т.А. Игнатъева, Ю.А. Черевань, А.И. Захаров, Э.З. Курмаев. Рентгеновские спектры и электронная структура бинарных сплавов молибдена с рением // *ФММ*. 1986, т. 62, № 5, с. 932-938.
10. Joseph R. Stephens, Walter R. Witzke. Alloy hardening and softening in binary molybdenum alloys as related to electron concentration // *J. Less-Common Metals*. 1972, v. 29, p. 371-388.

11. D.L. Davidson, F.R. Brotzen. Plastic deformation of molybdenum-rhenium alloy crystals // *Acta Met.* 1970, v. 18, p. 463 – 470.

12. N.I. Medvedeva, Yu.N. Gornostyrev, A.J. Freeman. Solid solution softening in bcc Mo alloys: Effect of transition-metal additions on dislocation structure and mobility // *Phys. Rev. B* 2005, v. 72, p. 134107.

13. N.I. Medvedeva, Yu.N. Gornostyrev, A.J. Freeman. Electronic origin of solid solution softening in bcc molybdenum alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2005, v. 95, p. 136402.

14. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. *Физические основы прочности тугоплавких металлов.* Киев: «Наукова думка», 1975, 315 с.

15. Ю.В. Мильман, А.П. Рачек, В.И. Трефилов, А.А. Удовенко, С.А. Фирстов, В.В. Яремчук. *Механизм*

пластической деформации металлов. Киев: «Наукова думка», 1965, 315 с.

16. F.J. Morin and J.P. Maita. Specific heat of transition metal superconductors // *Phys. Rev.* 1963, v. 129, p. 1115-1121.

17. М.И. Каганов, К.И. Кугель, Т.Ю. Лисовская. Электронная структура молибдена: теория и эксперимент // *ФНТ.* 1985, т.11, №3, с.227-265.

18. Б.В. Петухов. Эффект твердорастворного разупрочнения кристаллических материалов. Обзор // *Кристаллография.* 2007, т.52, №1, с.113-124.

Статья поступила в редакцию 08.10.2009 г.

ПРО ЗВ'ЯЗОК ЕФЕКТУ РОЗМ'ЯКШЕННЯ З ОСОБЛИВОСТЯМИ ЕЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА В СПЛАВАХ Mo-Re

О.М. Великодний

Проведено дослідження мікротвердості монокристалів сплавів $Mo_{1-x}Re_x$. Отримані результати зіставляються з аномаліями кінетичних і термодинамічних характеристик, які спостерігаються у цих сплавах. Ефект домішкового розміцнення в досліджуваних сплавах пов'язується зі зміною топології поверхні Фермі молибдену під дією домішки.

ON RELATION OF SOFTENING EFFECT WITH ELECTRON SPECTRUM FEATURES IN Mo-Re ALLOYS

O.M. Velikodnyi

Microhardness of single crystal $Mo_{1-x}Re_x$ alloys is investigated. Findings results compare with anomaly of kinetic and thermodynamic characteristics, which was observed in this alloys. Effect impurity softening in studied alloys related with change of Mo Fermi surface topology under impurity influence.