

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВ Николай Леонидович

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ
НАНОФРАГМЕНТОВ *3d*-МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Томск — 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский государственный университет» и в Сибирском физико-техническом институте Томского госуниверситета

Научный руководитель: профессор,
доктор физико-математических наук
Демиденко Валерий Семенович

Официальные оппоненты: профессор,
доктор физико-математических наук
Козлов Эдуард Викторович

доцент,
кандидат физико-математических наук
Кузнецов Владимир Михайлович

Ведущая организация: Институт физики прочности
и материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится «15» июня 2006 г. в 14³⁰ час. на заседании диссертационного совета Д212.267.07 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «12» мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

И.В. Ивонин

Общая характеристика работы

Актуальность. Экспериментальные исследования кристаллических структур, в которых размеры зерен составляют порядка сотни нанометров, а их доля в объеме сравнима с долей межзеренных границ, показывают, что такие субмикроструктурные и наноструктурные материалы в ряде случаев обладают уникальными физическими характеристиками. Последнее также присуще структурам, состоящим из малого количества атомов (наночастицам), в методах получения которых далеко шагнула экспериментальная физика [1]. Достижения в экспериментальных методах изучения таких объектов, обладающих свойствами отличающимися от свойств объемных материалов, дополнительно повысили интерес к тому, как физические свойства изменяются от атома к кластеру и к объемному твердому телу. Однако, как отмечается в [2], процессы, происходящие в маленьких частях нельзя понять только лишь из экспериментальных данных, для этого необходимо использовать первопринципные теоретические методы и моделирование.

Теоретические исследования электронной структуры необходимы и для целенаправленного манипулирования нанометровыми объектами, что обуславливается тенденциями к миниатюризации, снижению энергопотребления, повышению быстродействия электронной техники посредством использования особенностей электронных свойств наночастиц и образованных из них гетероструктур, как например нанотрубки с конденсированной фазой внутри [3]. С другой стороны, необходимо искать новые резервы повышения пластичности и прочности объемных материалов посредством создания такого распределения атомов в твердом теле, которое не соответствует его основному состоянию. Для этого нужны методы, позволяющие находить решение уравнения Шредингера в r -пространстве и прямо рассчитывать электронные орбитали, описывающие химическую связь, не навязывая изучаемой системе свойство трансляционной инвариантности.

Среди объектов исследований такого рода особый интерес представляют наночастицы из атомов переходных элементов $3d$ -периода, среди которых выделяется титан, который имеет малое количество валентных электронов и сильно размытую в пространстве волновую функцию. Это делает титан удобным для выявления свойств, присущих системам с конечным числом атомов, но отличным от свойств объемных материалов. В свою очередь объемные состояния титана весьма многообразны. Он имеет богатую фазовую диаграмму, особенно при высоких давлениях [4], малый атомный вес наряду с высокой прочностью, а его свойства медленно деградируют при изменении температуры. Сплавление его с металлоидами в объемной структуре приводит к материалам, имеющим большую перспективу технического применения в разных отраслях промышленности.

Целью работы является:

1. Реализовать методику решения уравнения Шредингера в прямом пространстве в рамках формализма теории многократного рассеяния (ТМР) для набора произвольно расположенных рассеивателей;
2. С помощью реализованной методики провести теоретическое исследование особенностей электронных спектров нанофрагментов $3d$ -металлов и их соединений, а также изменений соотношений электронных энергий их ОЦК и ГПУ модификаций;
3. Исследовать связь топографии электронной плотности в нанокластерах титана с изменением симметрии при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе, а также влияние на нее примесных атомов металлоидов;

4. Выяснить влияния гетероструктурного состояния нанофрагмента на состояние примесного атома и внутренней квантовой точки.

Научная новизна. В подходе, основанном на ТМР, показано, что разница энергий нанофрагментов $3d$ -металлов и их сплавов, содержащих число атомов минимально необходимое для реализации перехода ОЦК \rightarrow ГПУ, определяется не только концентрацией электронов (числом электронов на атом), но и кластерным потенциальным эффектом. Он заключается в том, что из-за неэквивалентности положений атомов в кластере, их МТ-потенциалы (*muffin-tin*) различны.

Установлено, что связующая кластерная орбиталь отражает голоэдрию гексагональной системы, присущую кластеру T_{13} . Выявлены закономерности влияния на такую орбиталь легирования атомами В, С, N, Al и V.

На основе анализа распределения плотности вероятности (РПВ) электронов предложен микроскопический механизм мартенситного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в наночастицах титана.

Для структурно-неоднородного ОЦК нанофрагмента $T_{\beta 1}$ показано, что атомные смещения, типичные для межзеренных границ поликристаллических металлов, вызывают в нем эффекты взаимодействия остовных и валентных состояний вплоть до перекрывания их спектров. На примере гетероструктуры, образованной квантовой точкой $S_{\dot{j}}$ в нанотрубке Fe_{57} , изучено влияние области сопряжения квантовой точки с нанотрубкой на состояния кремния, включая эффекты спиновой поляризации.

Научная и практическая ценность. Реализованный в работе метод и созданная методика нахождения корней секулярного уравнения позволяют решать задачи нахождения электронного спектра не только для кластеров, но и для гетероструктурных образований. Это открывает перспективы создания методов теоретического прогноза свойств наноструктурных материалов. Вскрытие закономерностей на частных примерах позволяет проводить качественный анализ возможных трансформаций структур и свойств наночастиц.

Вместе с тем, при специальном выборе нанофрагмента, отвечающего по структуре и свойствам объемному материалу, развиваемый подход способен оказаться полезным для выяснения природы эффектов локальных структурных превращений, ионного легирования, произвольных деформаций решетки в объемных материалах. Методы, основанные на представлении о \mathbf{k} -пространстве, в этом случае малопригодны. Методы для расчета электронной структуры в прямом пространстве способны оказаться весьма полезными для создания модельных потенциалов, адекватно отражающих специфику взаимодействия атомов в наночастицах, которые используются в задачах моделирования, основанных на решении систем уравнений классической динамики [5].

Достоверность полученных результатов достигнута использованием первопринципного квантово-механического метода расчета электронных спектров и современных алгоритмов, обеспечивающих высокую точность проведенным расчетам; согласием вычисленных значений электронных характеристик с доступными экспериментальными данными; соответствием этих характеристик универсальным закономерностям, установленным в теории конденсированного состояния.

Положения выносимые на защиту

1. Методика теоретического исследования электронной структуры и распределения плотности вероятности в кластерах произвольной структуры, состава и объема;

2. Эффекты пространственной дисперсии кластерных МТ-потенциалов в $3d$ -металлах и их сплавах от центра нанофрагмента к его периферии определяют специфику соотношения энергий структурных состояний в них относительно больших циклических систем (БЦС);
3. Голоэдриа объемных материалов выявляется в симметрии наиболее низкоэнергетической орбитали их нанофрагментов. Анализ особенностей распределения плотности вероятности такой орбитали позволяет выявить направления атомных смещений в базисной плоскости ГПУ T_{13} и T_{135} , способных привести к $\alpha \rightarrow \beta$ мартенситному превращению в нанофрагменте;
4. Характеристики химической связи металла в структурно-идеальных областях нанофрагментов $3d$ -металлов с примесными атомами металлоидов слабо зависят от положения атома в нанофрагменте и соответствуют по величине этим значениям в объемных материалах. Зависимость усиливается в гетероструктурах и при наличии локальных структурных несовершенств.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2004), Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2005), VI Международной школе-семинаре молодых ученых «Актуальные проблемы физики, технологии и инновационного развития» (Томск, 2005), Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, указанных в конце реферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзорной главы, трех оригинальных глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 137 страницах, содержит 39 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 156 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели, задачи и выносимые на защиту положения, а также кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава имеет обзорный характер и посвящена обсуждению методов расчета электронной структуры твердых тел, содержащих скопление дефектов, а также кластеров, содержащих конечное число атомов. В ней обсуждаются последние достижения в исследованиях физических свойств малых частиц и преимущества методов, основанных на теории многократного рассеяния при теоретическом исследовании их электронных свойств. В заключении главы формулируются задачи, необходимые для достижения поставленной цели.

Вторая глава содержит, соответствующий рассматриваемой задаче вывод уравнений теории многократного рассеяния в виде, который позволяет переходить к различным методам расчета электронной структуры, общим для которых является использование МТ-приближения для потенциала изучаемой системы.

В качестве базиса выбраны собственные функции гамильтониана, описывающие стационарное состояние свободного электрона, обладающего энергией $\kappa^2 = E$, и определенными

величиной и проекцией углового момента, которые в \mathbf{r} -представлении имеют вид стоячей сферической волны

$$J_{\kappa lm}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \kappa l m \rangle = \langle r | \kappa l \rangle \langle \varphi \vartheta | l m \rangle = i^l j_l(\kappa r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (1)$$

Для данного базиса в МТ-приближении уравнения ТМР на изоэнергетической поверхности принимают вид

$$T_{nn'}^{LL'}(\kappa) = \tau_n^l(\kappa) \left[\delta_{nn'}^{LL'} + \sum_{n_1 L_1} B_{nn'}^{LL'}(\kappa) T_{n_1 n'}^{L_1 L'}(\kappa) \right], \quad (2)$$

где $L = (l, m)$ — совокупный индекс, обозначающий орбитальное и магнитное квантовые числа, n — номер рассеивателя.

Уравнения (2) определяют матричные элементы оператора пути $T_{nn'}^{LL'}(\kappa)$ через две величины: матрицу $B_{nn'}^{LL'}(\kappa)$, которая зависит только от симметрии потенциала рассматриваемой системы, и матричные элементы от атомных операторов рассеяния τ_n , которые связаны с фазовым сдвигом $\delta_l(\kappa)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau_n^l(\kappa) \equiv t_n^l(\kappa, \kappa) &= -\kappa^{-1} e^{i\delta_n^l(\kappa)} \sin[\delta_n^l(\kappa)] \\ &= -[\kappa(\cot \delta_n^l(\kappa) - i)]^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

В силу сферической симметрии потенциала внутри МТ-сферы, фазовый сдвиг определяется соотношением

$$\tan \delta_n^l(\kappa) = \frac{j_l'(\kappa r_n) - j_l(\kappa r_n) \lambda_n^l}{n_l'(\kappa r_n) - n_l(\kappa r_n) \lambda_n^l}, \quad (4)$$

где n_l — сферическая функция Неймана, $\lambda_n^l = \frac{1}{R_n^l(E, \rho)} \frac{\partial R_n^l(E, \rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=r_n}$ — логарифмическая производная, $R_n^l(E, \rho)$ — решения радиального уравнения Шредингера внутри МТ-сферы. Штрихи у сферических функций Бесселя и Неймана в (4) обозначают производную по ρ при $\rho = r_n$.

Формальное решение (2) будет $T_{nn'}^{LL'} = \left\{ [\underline{T}^{-1}(\kappa) - \underline{B}(\kappa)]^{-1} \right\}_{nn'}^{LL'}$. Для каждого дискретного собственного значения гамильтониана оператор траектории имеет полюс, положение которого точно совпадает с собственным значением. С учетом того, что оператор траектории можно переписать в виде $T_{nn'}^{LL'} = \{ \underline{M}^{-1} \}_{nn'}^{LL'}$, отыскание его полюсов эквивалентно решению уравнения:

$$\det \| \underline{M}(\kappa) \| = 0. \quad (5)$$

Полученное соотношение (2) определено для любого набора МТ-потенциалов.

В случае бесконечного набора, соответствующего металлу или сплаву с идеальной кристаллической решеткой, мы, используя Фурье преобразование по векторам прямой решетки, переходим из прямого \mathbf{r} -пространства в \mathbf{k} -пространство и получаем секулярное уравнение метода ККР. Если кристаллическая решетка не является идеальной, но идеальна кристаллическая структура (разупорядоченные или частично упорядоченные твердые растворы), то, используя технику конфигурационного усреднения, получаем соотношения методов виртуального кристалла, средней Т-матрицы или когерентного потенциала [6]. Структуры, содержащие точечные, линейные или плоскостные дефекты также могут исследоваться в рамках ТМР в прямом пространстве с использованием уравнений (2)–(5) при дополнительном применении операций сдвига поворота и отражения [7].

При рассмотрении конечных систем для учета граничных эффектов, как и в методе рассеянных волн (РВ), пространство в кластере разбивается на три области: (i) внутри МТ-сферы; (ii) между МТ-сферами; (iii) пространство вне дополнительной сферы радиуса r_w (сфера Ватсона), описывающее весь набор МТ-сфер.

Чтобы определить спектр системы с вырождением уровней вместо нахождения нулей детерминанта в соответствии с уравнением (5) для равномерной сетки значений энергии E решается задача:

$$\underline{M}(E)x(E) = \lambda(E)\underline{I}x(E),$$

где x — собственный вектор, \underline{I} — единичная матрица. В этом случае условие нуля детерминанта запишется как $\prod_n \lambda_n(E) = 0$. Поэтому достаточно исследовать зависимость собственных значений от E на наличие нулей. Энергия, при которой $\lambda(E)$ пересекает нуль, и есть нуль детерминанта. При этом известна степень вырождения корня, а точность решения зависит от шага сетки.

Как видно из выражений (3) и (4) операторы $\tau_n^l(\kappa)$, стоящие на диагонали матрицы \underline{M} , могут иметь особенности. Эти диагональные элементы дают сингулярности в зависимостях собственных значений матрицы от энергии, что осложняет задачу алгоритмического нахождения корней из зависимости $\lambda(E)$. Для их определения удобно воспользоваться шпуром, поскольку он равен сумме собственных значений и отражает все особенности их поведения. Однако, в многоатомных, сильно несимметричных структурах число сингулярностей может быть большим, а их положения спутанными, в результате чего найти их не удастся. Эту задачу можно решить, если рассматривать матрицу с нулевыми недиагональными значениями, она даст те же самые положения сингулярностей, поскольку структурные константы $B_{nn_1}^{LL_1}(\kappa)$ их не имеют. Учитывая, что такую матрицу можно разбить на клеточные, каждая из которых будет соответствовать атому, шпур матрицы запишется как сумма шпуров клеточных атомных матриц, что позволяет точно найти положения каждой сингулярности и спектр корней матрицы.

Волновую функцию, являющуюся решением уравнения Шредингера, можно записать следующим образом:

$$\psi = \sum_n \left(\varphi_n^0 + \sum_{m \neq n} G_0 T_m \varphi_n^0 \right), \text{ где } \varphi_n^0 = G_0 \hat{t}_n \varphi^0.$$

Подставляя выражение для функции Грина (G_0) свободного движения и учитывая, что оператор \hat{t}_n зануляется за пределами МТ-сферы, получим

$$\varphi_n^0 = \sum_L h_l^{(+)}(\kappa \rho_n) Y_L(\boldsymbol{\rho}) \varphi_{n,L}^0. \quad (6)$$

Эта функция для $\rho_n > R_{mt}$ является свободной волной рассеянной на атоме n , их суперпозиция будет волновой функцией соответствующей области (ii); при энергии выше МТ-нуля, вместо функции $h_l^{(+)}$ будет лишь ее вещественная часть n_l . Коэффициенты $\varphi_{n,L}^0$ являются собственными векторами матрицы \underline{M} .

Учитывая использование в расчетах комплексного базиса (1), рассматривается не пространственное распределение кластерной орбитали $\psi(r, \theta, \varphi)$, а распределение плотности вероятности (РПВ) $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$. Для анализа РПВ на межатомных связях используется именно функции (6), поскольку они определяют распределения электронной плотности

между атомами в наносистеме. Причем для их вычисления не нужно знать полную зависимость радиальных функций от расстояния. Последнее особенно важно для расчета РПВ в нанофрагментах, содержащих большое число атомов.

Как и в случае с атомными функциями, при вычислении МТ-потенциалов кластера использовали обменно-корреляционное слагаемое, предложенное в работе [8]. При этом исходную электронную конфигурацию валентных оболочек атомов заменяли на перезаполненную $3d^{n+1}4s^1$. Необходимое для расчета электронных спектров межатомное расстояние в кластерах в рассматриваемых структурах находили по известным параметрам решеток массивных металлов и соединений.

Третья глава начинается с обсуждения изменений электронного строения и энергии нанофрагментов (НФ) $3d$ -металлов и соединений при ОЦК \rightarrow ГПУ превращении.

Для парамагнитных кластеров d -металлов (Ti, V, Cr, Fe и Ni) начала и конца $3d$ -периода, а также соединений TiNi, TiFe рассчитаны и сопоставлены электронные спектры и энергии указанных выше элементов и соединений в двух структурных состояниях, отвечающих ОЦК и ГПУ кристаллическим модификациям БЦС. Для изучения проблемы выбран кластер из 22 атомов, располагающихся в трех соседних параллельных плоскостях (110) ОЦК структуры. Указанное количество атомов является минимально необходимым, чтобы структурная модификация кластера типа ГПУ образовалась из ОЦК путем кооперативного сдвига атомов средней плоскости (110) в соответствии со схемой мартенситного превращения в металлах. На рис. 1 представлена разность энергий ОЦК и ГПУ модификаций как функция электронной концентрации. Эта зависимость кардинально отличается от результатов для БЦС.

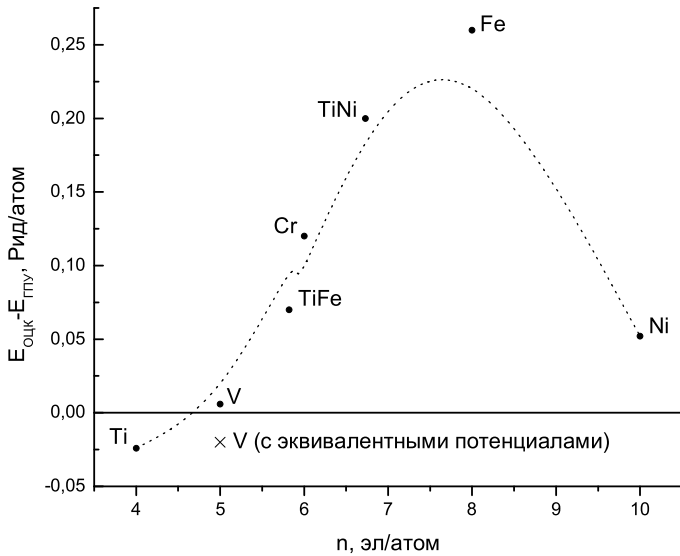


Рис. 1: Разница энергий ОЦК и ГПУ модификаций кластера из 22 атомов в зависимости от средней электронной концентрации

Становится ясно, что формирующиеся в НК межатомные связи не соответствуют так четко, как в БЦС, симметрии атомных волновых d -функций, поэтому периодичность изменения структур теряется. Но все же, в согласии с теорией межатомной связи d -металлов, разности энергий структурных модификаций НК минимальны для почти пустых связующих d -состояний (Ti) и почти заполненных антисвязующих (Ni). Роль дисперсии потенциалов в приведенной на рис. 1 зависимости хорошо подчеркивает результат расчета

У нанокластеров область стабильности ГПУ структуры охватывает почти всю шкалу электронной концентрации. Расчетные структуры НК и БЦС совпадают лишь у Fe, TiNi и Ni. Нанокластеры Cr и сплава TiFe с близкой электронной концентрацией получают явное энергетическое преимущество в ГПУ модификации. Оно даже возрастает, если в сплаве поменять атомы разного сорта местами и тем самым изменить вид потенциального беспорядка. Согласно расчетам структуры НК ванадия характеризуются минимальным энергетическим различием. НК титана устойчив в ОЦК модификации, но это не соответствует основному состоянию металла.

разности энергий структур НК, моделирующих БЦС из атомов V. В этом случае энергия связи НК оказывается выше в ОЦК, чем в ГПУ структуре, что соответствует ванадию в объемном состоянии.

На примере никелида титана рассмотрены особенности дисперсии МТ-потенциалов в кластере, помещенном в центр нанофрагмента с большим, чем ранее, числом атомов (кластер в среде), а также характер влияния на нее атома алюминия. Выбор набора компонентов сплавов обеспечивает два предельных случая для взаимодействия единичного атома p -элемента с d -переходными: d -состояния почти пусты (Ti), d -состояния почти заполнены (Ni). Воздействие эффективной среды хорошо прослеживается на примере свободного кластера никелида титана, традиционно построенного из 15 атомов. Коренным отличием электронных структур свободного НФ TiNi и БЦС является наличие низкоэнергетических пиков плотности состояний в случае НФ, а также то, что преимущественный вклад в плотность состояний НФ на E_F дают состояния не Ti (на рис. 2 титановый вклад соответствует заштрихованной области, вертикальный пунктир соответствует E_F), а Ni.

При этом, как показывает анализ, атомы Ti на «поверхности» НФ возбуждены столь сильно, что у них появляется кластерный резонансный d -уровень. Если такой 15 атомный кластер выделить в среде из 91 атома то основные качественные расхождения электронной структуры с ее аналогом для БЦС уходят (см. вставку рис. 2). Состояния, принадлежащие титану, концентрируются в окрестности уровня Ферми. Состояния никеля формируются в основном ниже энергетической щели. Доля никелевых состояний в окрестности E_F , как и в БЦС, много меньше, чем титановых. Состояния низкоэнергетического пика ПЭС кластера в среде принадлежат теперь только центральному атому титана. Разделения полос d -состояний Ni и Ti по энергии свидетельствует о формировании направленных связей между атомами, а положение E_F между связующими и антисвязующими состояниями — об устойчивости системы. Эффект взаимодействия алюминия с ближайшими соседями в соединениях моделировали кластерами Ni₈Ti, Ti₈Ni, Ti₈Al, которые находятся в центре нанофрагментов Ni₂₆Ti₆₄Al₁ и Ti₂₆Ni₆₄Al₁,

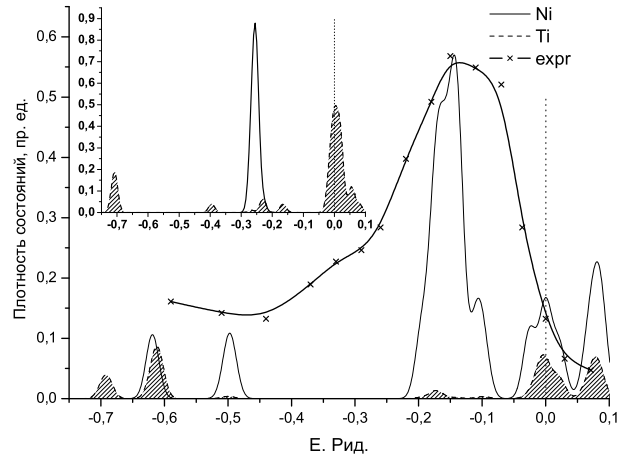


Рис. 2: ЛПЭС свободного 15 атомного кластера NiTi и помещенного в центр НФ (вставка). Экспериментальные данные из [9]

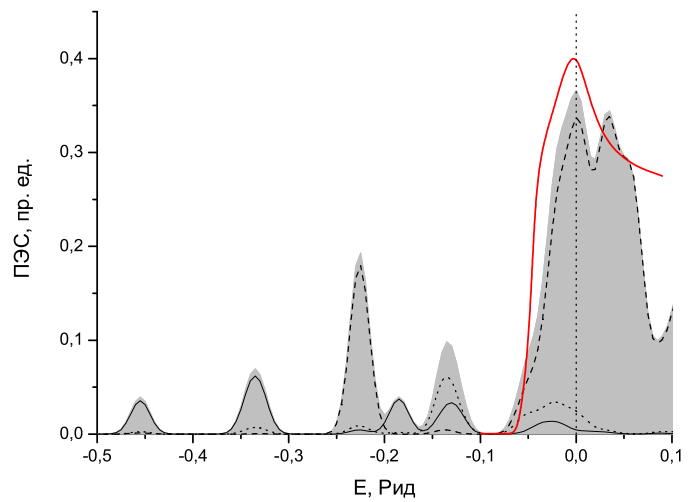


Рис. 3: ПЭС свободного кластера Ti₁₃ (залито серым) и экспериментальные данные для кластера с тем же числом атомов [10], также показаны частичные вклады

содержащих 91 атом в В2 структуре. Взаимодействие кластеров с окружением учитывали путем суммирования потенциала каждого атома кластера с добавкой, создаваемой на данном узле зарядами ядер и электронов остальных 82 атомов НФ.

Отличительные особенности электронной структуры кластеров проявляются в различии их энергетических характеристик. Энергию внедрения единичного атома алюминия можно представить как разницу энергий связи $E_c = \frac{1}{2} \left[\sum_i^{occ} n_i \epsilon_i - z E_f - E_{at} \right]$ кластеров a и b в среде: $\Delta E = E_c^a - E_c^b$, где z — число электронов в кластере, E_{at} — соответствующая суммарная одноэлектронная энергия атомов образующих кластер.

Из вычисления ΔE следует, что замена в 9 атомном кластере NiTi никеля на алюминий требует затрат энергии 3.26 Рид/ат, тогда как замена титана на алюминий энергетически выгодна на -2.61 Рид/ат. Таким образом, единичный атом Al имеет энергетическое преимущество при размещении на подрешетке титана. Интересно, что сравнение знаков E_c для Ti_8Ni и Ni_8Ti показывает энергетическую невыгодность локального беспорядка в интерметаллиде NiTi. С другой стороны, относительно высокое значение E_c позволяет объяснить почему этот интерметаллид устойчив вплоть до температуры плавления. Анализ электронного строения кластеров, образованных из атомов ближайших соседей в В2 $Ni_{26}Ti_{64}$ и В2 $Ti_{26}Ni_{64}$ с примесным атомом Al, показал, что даже в нанофрагментах с относительно большим числом атомов из-за потенциального кластерного эффекта электронный спектр иной, чем в объемных материалах. Этот эффект слабо зависит от размера НФ, тогда как доля поверхностных атомов резко снижается с увеличением его размера. В этой ситуации рассматриваемые НФ будут различаться по свойствам в зависимости от способа заполнения координационных сфер. Примером является то, что кластер Ti_8Ni в НФ из 91 атома, имеющий в центре Ni, обладает энергией связи -18.9 Рид, а для структурно одинакового кластера Ni_8Ti ее значение 12.37 Рид.

По данным [10] электронные характеристики подобные объемным у кластеров титана возникают уже при 8 атомах. Однако, такого количества атомов не хватает, чтобы сконструировать кластер, соответствующий симметрии гексагональной α -фазы титана. Для этого необходим кластер содержащий 13 атомов, причем его спектр хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 3). На примере данного кластера анализируется ГПУ \rightarrow ОЦК переход по схеме [11], в результате которого реализуется ОЦК структура с двумя координационными сферами, причем вторая из них содержит две вакансии. В ГПУ кластере Ti_{13} 7 из 12 атомов вместе с центральным лежат в базисной плоскости (0001). В соответствии с голоэдрией гексагональной системы в этой плоскости, как видно из проекции на нее распределения электронной плотности (рис. 4), выделяются два

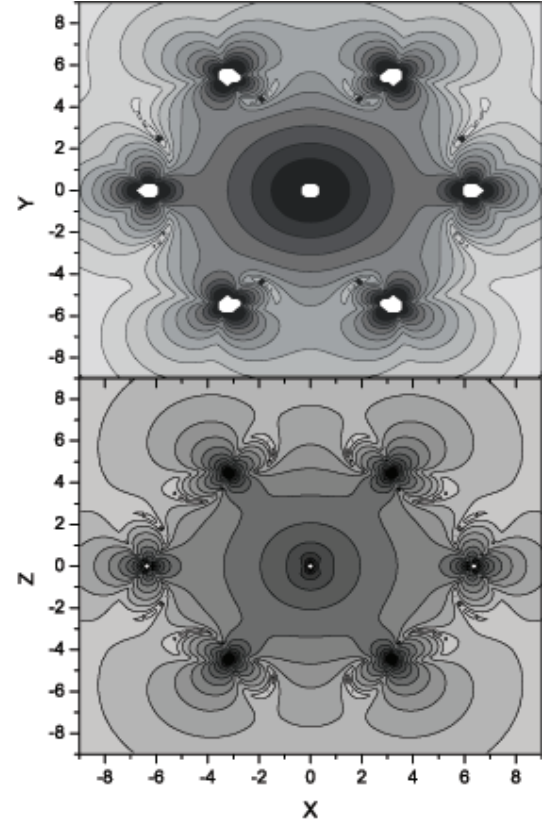


Рис. 4: Проекция РПВ на плоскость XY для кластера Ti_{13} в ГПУ структуре. Внизу проекция РПВ на плоскость XZ для кластера Ti_{13} в ОЦК структуре

атома, взаимодействующие с центральным через сориентированную вдоль оси $X\sigma$ -связь. Если при увеличении температуры эти атомы скоррелированно сместятся от центрального, то вызовут неустойчивость положения соседних по оси Z плоскостей. В модели жестких шаров более устойчивое положение соответствует ОЦК НФ. Расчет проекции РПВ на возникшую новую плоскость показал (рис. 4), что оно точно воспроизводит распределение электронной плотности в (110) плоскости учетверенной ОЦК ячейки. Базисная плоскость Ti_{13} оказывается «инвариантом» превращения.

В завершении главы рассмотрено влияние на электронный спектр свободного α - Ti_{13} примесных атомов В, С, N, Al и V, где показано, что РПВ для бора и алюминия в титане весьма подобно.

Четвертая глава посвящена исследованию особенностей влияния гетероструктурного состояния нанофрагмента на состояния различных примесных атомов и внутреннюю квантовую точку. На примере ОЦК НФ из 91 атома исследуется влияние локального искажения решетки по типу межзеренных границ на электронные спектры НФ титана. Искажение представляет структурную неоднородность, которую вводили в совершенный ОЦК НФ. Такая гетероструктура представляет собой два приповерхностных островка плохого сопряжения атомов с узлами идеальной решетки. Островки равно удалены от центра невозмущенного кристаллита и имеют структуру 9 атомной тригональной призмы. Такой НФ обладает общим свойством границ раздела — пониженной симметрией и меньшим координационным числом, что приводит к снижению степени вырождения ее электронных состояний. В данном контексте, исследование несовершенного НФ приобретает особый интерес потому, что при снижении степени вырождения валентные и остовные $3s$ и $3p$ состояния металла в области структурного несовершенства могут провзаимодействовать, что не характерно для равновесных систем с идеальной решеткой. В качестве локального возмущения добавляли атомы углерода и водорода. Атомные смещения, типичные для межзеренных границ поликристаллических металлов, вызывают в НФ титана эффекты взаимодействия остовных и валентных состояний вплоть до перекрывания их спектров. Волновые функции вблизи возмущения содержат в основном компоненту $cl = 0$, степень направленности межатомных связей падает, и соответственно снижается адаптационная способность электронной структуры d -металлов к разориентации межатомных связей с $l = 2$ в интерфейсе [12]. Это способно повлечь за собой повышение роли интерфейса в охрупчивании больших металлических наноструктур, которые в последнее время предлагается рассматривать, как совокупность наночастиц взаимодействующих через структуры типа межзеренных границ [13].

Рассмотренные модели нанофрагментов показали, что единичный атом водорода в титане может оказаться в двух ситуациях: как при отсутствии в спектре связанных состояний водорода (идеальный нанофрагмент), так и при наличии таковых в типичной для гидридов титана области — примерно на 1 Рид ниже уровня Ферми [14] (структурно-неоднородный НФ). Одно из возможных объяснений первой ситуации заключается в том, что потенциал атома водорода столь сильно экранируется, что длины электронных волн, присутствующих в нанофрагменте оказываются не соизмеримыми с его размером. Эту точку зрения, по-видимому, подтверждает то, что, как показывает расчет, в свободном 9 атомном ОЦК кластере титана присутствуют связанные s -состояния водорода. Но в этом случае, как известно, резко снижается электронная плотность, экранирующая атом водорода.

Как показал анализ рассчитанных электронных спектров НФ титана из 135 атомов в ГПУ модификации, в соответствии с представлениями [16], бор, расположенный в центре

НФ в качестве примеси внедрения, формирует более слабую связь Ti-Ti, чем когда он находится в приповерхностной области, а положение азота практически не влияет на ее величину. В то же время, величина связи как Ti-B, так и Ti-N изменяется незначительно при переносе примеси внедрения в приповерхностную область. Это свидетельствует о способности бора усиливать межатомное взаимодействие в «рыхлых» областях матрицы с пониженной симметрией.

В заключительной части главы представлены рассчитанные спектры и локальные магнитные моменты атомов в нанотрубке железа с инкапсулированной квантовой точкой кремния. Гетероструктура представляет собой нанотрубку железа из 52 атомов с находящейся внутри нее квантовой точкой из 5 атомов кремния. Длины межатомных связей и углы между ними в Si₅ совпадают с соответствующими параметрами первой координационной сферы кремния в решетке алмаза. Этот кластер выступает каркасом плотноупакованного монослоя атомов Fe, свернутого в виде нанотрубки из колец с четным числом атомов. С учетом слабого влияния атомов Si на параметр решетки твердых растворов Fe-Si, кратчайшее расстояние между атомами кремния и железа в гетероструктуре взяли равным ему в ОЦК железе. Такое условие, совместно с требованием максимальной симметрии структуры в целом, определило координаты остальных атомов железа в нанотрубке.

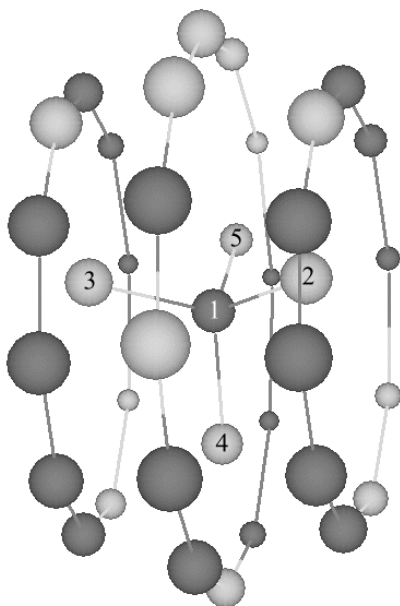


Рис. 5: Темным помечены атомы с моментами вдоль намагниченности нанотрубки Fe₃₂Si₅

Для исключения вклада в спектр от «оборванных» связей колец, расположенных на концах нанотрубки, использовали представления об экспоненциальной локализации *d-d* и гибридных *s-p-d* связей, что позволило выделить из системы меньший 37 атомный кластер Fe₃₂Si₅. Однако, потенциальное поле от атомов на торцах нанотрубки Fe₃₂Si₅ сохранили, добавляя к потенциалу каждого атома кластера Fe₃₂Si₅ соответствующие вклады от 20 оставшихся вне расчетной ячейке атомов гетероструктуры. На рис. 5 видно, что 2 и 3 атомы Si располагаются вдоль нанотрубки, а 4 и 5 поперек, определяя несколько больший диаметр центрального кольца. Внутренний атом кремния 1 выступает центром системы, но не имеет атомов железа в непосредственном соседстве. Средний момент на атом гетероструктуры равен $\sim 0.5\mu_B/\text{ат.}$ Вычисление локальных магнитных моментов атомов в гетероструктуре показало, что магнитные моменты формируются вдоль нанотрубки симметрично относительно центрального кольца. Каждое такое кольцо в свою очередь содержит по 7 атомов со спином по направлению вдоль средней намагниченности и 3 против, средний момент колец $-1.2\mu_B/\text{ат.}$ Центральное кольцо, имеющее в качестве ближайших соседей атомы Si со связями перпендикулярными оси нанотрубки, имеет 6 атомов со спином по направлению намагниченности и соответственно 6 против. Средний момент этого кольца близок к нулю. Квантовая точка Si₅ поляризована нанотрубкой таким образом, что центральный атом Si имеет момент направленный по намагниченности системы, а остальные атомы против. Таким образом средний момент Si₅ отрицателен и равен $-1.3\mu_B/\text{ат.}$ Характерно, что атомы Si по краям Fe₃₂Si₅ (2-3) имеют значения магнитных моментов порядка $-1.5\mu_B$, что ниже чем у смещенных от центра

атомов кремния в плоскости центрального кольца на $\sim 70\%$. Поскольку указанное распределение моментов нарушается при изменении симметрии гетероструктуры, например, путем исключения части атомов из нанотрубки в окрестности квантовой точки, то его причиной, как и в [15], является различие в величине s - p - d гибридизации.

Схема магнитной структуры $\text{Fe}_{32}\text{Si}_5$ представлена на рис. 5. Хорошо видно, что атомы кремния с магнитными моментами, направленными против среднего момента системы, располагаются в каждом кольце ближе к атомам железа, чем центральный атом кремния. Такая картина спиновой поляризации в гетероструктуре позволяет связать антиферромагнетизм квантовой точки с механизмом Ватсона-Фримена. При сильной гибридизации состояний атомов Si и Fe sp электроны со спином параллельным спину d -оболочки железа втягиваются в ее область. Соответственно, внутри нанотрубки у ее стенок будет преобладать антипараллельный спин. Как отмечено выше, а также в [16], атомы кремния обладают большей, чем у железа электроотрицательностью. В этих условиях, а также из-за кластерного потенциального эффекта, создающего глубокие уровни, электроны внутри нанотрубки концентрируются на атомах квантовой точки.

Основные результаты и выводы

1. Получены уравнения теории многократного рассеяния в виде, который позволяет переходить к различным методам расчета электронной структуры систем с потенциалом в МТ-приближении и развивать их. Для нахождения решения в прямом пространстве реализован метод рассеянных волн (РВ) на комплексном базисе, позволяющий исследовать электронную структуру систем с произвольным числом рассеивателей и положением в пространстве, при этом решена задача нахождения корней без линеаризации и симметризации волновых функций;
2. Изучение электронного строения нанофрагмента (НФ) в рамках метода РВ позволило выявить явное отклонение закономерности изменения структуры НФ как функции средней электронной концентрации от известной зависимости для больших циклических систем. Причиной такого отклонения является хорошо известный потенциальный кластерный эффект. Потенциалы атомов, находящихся во внутренней области кластера оказываются более глубокими, чем атомов, находящихся на периферии. Эта особенность в распределении потенциалов способна играть доминирующую роль в искажении характера химической связи между атомами в кластере по сравнению с атомами в кристалле. Но именно эта особенность, затрудняющая сравнение кластерных расчетов с зонными, является важной для понимания природы свойств систем из конечного числа атомов;
3. Как и в объемном металле, в НФ титана $\alpha \rightarrow \beta$ превращение возможно. Тем более, что при повышении температуры стабилизирующий более рыхлую β фазу вклад колебательной энтропии действует в одном направлении с предвестником фазового перехода, заложенным в электронной структуре основного состояния, через анизотропию распределения заряда на связях в базисной плоскости α фазы. Вид такого распределения может быть изменен легированием. Сопоставление карт распределения плотности вероятности показывает, что из-за относительной близости по сравнению с С и N валентных состояний бора к состояниям титана этот металлоид легче

встраивается в структуру межатомных связей титана. Возможно поэтому бор, стабилизируя α структуру, тем не менее, имеет меньшую чем С и N растворимость в нем;

4. Локальная симметрия окружения атома водорода кардинально влияет на его взаимодействие с металлическими атомами. В НФ Ti обнаружено два состояния водорода, одно из которых отвечает переходу электрона водорода на связь между атомами металла (тетрапора), а второе — ковалентным связям водород-металл (искаженная область НФ по типу тригональной призмы Бернала);
5. Как в НФ Ti₁₃, так и в Ti₉₁ и Ti₁₃₅ разность электроотрицательностей металл-металлоид определяется разностью энергий валентных состояний атомов в нем. Этот фактор Юм-Розери проявляется в электронном строении НФ через формирование гибридных связующих орбиталей, вклад в которые от окружающих атомов металла интенсивно уменьшается от бора к азоту. Соответственно доля ионной компоненты в межатомной связи нарастает в той же последовательности. Обнаружено, что характерной особенностью бора с точки зрения ковалентной составляющей является большее упрочнение связи между атомами металла на границе НФ, чем в его центре;
6. Квантовая точка в виде кластера (выделения) Si₅ в железной нанотрубке Fe₅₇ испытывает сильное влияние спинполяризованного поля, создаваемого межэлектронным взаимодействием в атоме железа. На периферийный атом квантовой точки наводится магнитный момент противоположный среднему моменту системы, что соответствует механизму Ватсона-Фримена антиферромагнитной поляризации *sp* плотности в окрестности атомов железа.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах

- [1] Модель регулярной наноструктуры / В.С. Демиденко, М.Ф. Жоровков, Н.Л. Зайцев, И.А. Нечаев // *Изв. Вузов. Физика*. — 2003. — № 8. — С. 74–83.
- [2] Модель электронного строения нанокристаллического водорода / В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, А.В. Нявро и др. // *Изв. Вузов. Физика*. — 2004. — № 5. — С. 95.
- [3] Особенности электронного строения нанофрагментов NiTi и FeTi в структурах B2, B19 / В.С. Демиденко, А.В. Нявро, Н.Л. Зайцев, В.И. Симаков // *Изв. Вузов. Физика*. — 2004. — № 11. — С. 93.
- [4] Особенности электронного строения наноразмерных кластерных фрагментов зерен и межзеренных границ интерметаллидов NiTi и FeTi / В.С. Демиденко, А.В. Нявро, Н.Л. Зайцев и др. // *Физическая Мезомеханика* — 2004. — Т. Спец. Выпуск Ч. 2, № 7. — С. 18–21.
- [5] *Зайцев Н.Л., Скосырский А.Б.* Электросопротивление нанокристаллического NiTi и его структурных нанофрагментов // *Изв. Вузов. Физика*. — 2005. — Т. 48, № 6 прил. — С. 17–19.
- [6] *Меньщикова Т.В., Зайцев Н.Л.* Изменение электронного строения нанокластеров TiFe, TiNi при мартенситном превращении // *Изв. Вузов. Физика*. — 2005. — Т. 48, № 6 прил. — С. 29–30.

- [7] Электронное строение и соотношения энергий кластеров Ni_8Al , Ti_8Al в наночастицах никелида титана с примесным атомом Al / В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, А.В. Нявро, Т.В. Меньщикова // *Изв. Вузов. Физика*. — 2005. — Т. 48, № 10. — С. 67–72.
- [8] Изменение электронного строения и энергии нанокластеров $3d$ -металлов и соединений $TiFe$, $TiNi$ при ОЦК-ГПУ превращении / В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, И.А. Нечаев и др. // *ФММ*. — 2006. — Т. 101, № 2. — С. 140–145.

Автор выражает признательность к.ф.-м.н. И.А. Нечаеву за помощь в работе и полезные консультации.

Цитируемая литература

- [1] *de Heer W.* The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // *Rev. Mod. Phys.* — 1993. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 611–676.
- [2] *Baletto F., Ferrando R.* Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects // *Rev. Mod. Phys.* — 2005. — Vol. 77, no. 1. — Pp. 371–423.
- [3] *Calbi M., Cole M.* Condensed phases of gases inside nanotube bundles // *Rev. Mod. Phys.* — 2001. — Vol. 73, no. 4. — Pp. 857–865.
- [4] Titanium metal at high pressure: Synchrotron experiments and ab initio calculations / R. Ahuja, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia et al. // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 69. — Pp. 184102 (1–4).
- [5] *Pum M.* Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. — Москва-Ижевск: НИЦ, 2005. — 160 с.
- [6] *Нечаев И.А.* Электронная структура и свойства гидридов титана с высоким содержанием водорода: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. — Томск, 1997. — 152 с.
- [7] *Zhang X.-G., Gonis A., MacLaren J.* Real-space multiple-scattering theory and the electronic structure of systems with full or reduced symmetry // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 3694–3710.
- [8] *Gunnarsson O., Lundquist B.* Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by spin density functional formalism // *Phys. Rev. B*. — 1976. — Vol. 13. — Pp. 4274–4298.
- [9] *Shabalovskaya S., Narmaev A.* XPS investigation of pseudobinary shape memory alloys $Ti(Ni_xAu_{1-x})$, $Ti(Ni_xPt_{1-x})$, $Ti(Ni_xCu_{1-x})$ // *Sol. Stat. Com.* — 1988. — Vol. 66. — Pp. 137–141.
- [10] *Wu H., Desai S., Wang L.-S.* Electronic structure of small titanium clusters: Emergence and evolution of the 3d band // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 76, no. 2. — Pp. 212–215.
- [11] *Найш В.Е., Новоселова Т.В., Сагарадзе И.В.* Теория мартенситных фазовых переходов в никелиде титана. I. Модель кооперативных колебаний и анализ возможностей мартенситных фаз // *ФММ*. — 1995. — Т. 80, № 5. — С. 14–27.

- [12] *Eberhart M., Vvedensky D.* Localized grain-boundary electronic states and intergranular fracture // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 58, no. 1. — Pp. 61–64.
- [13] Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Под ред. . . Колобова Ю.Р. — Новосибирск: Наука, 2001.
- [14] *Нечаев И.А., Симаков В.И., Демиденко В.С.* Электронная структура и соотношение устойчивости фаз типа CaFe и NaCl в системе Ti-H // *ФТТ.* — 1998. — Т. 40, № 2. — С. 195.
- [15] Magnetism in transition-metal-doped silicon nanotubes / A. K. Singh, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91, no. 14. — Pp. 146802 (1–4).
- [16] *Collins A., O’Handley R., Johnson K.* Bonding and magnetism in Fe-M (M=B, C, Si, N) alloys // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38, no. 6. — Pp. 3665–3670.