

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

ЯРЕСЬКО Олександр Миколайович

УДК 538.915

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АМОРФНИХ МЕТАЛІЧНИХ
СПЛАВІВ Fe-Co-B І Fe-Cr-B

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Київ - 1993

Роботу виконано в Інституті металофізики АН України

Науковий керівник:	Член-кореспондент АН України доктор фізико-математичних наук професор Шпак А.П.
Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук професор Антонов В.М. доктор фізико-математичних наук ведучий науковий співробітник ДонФТІ АН України Шаталов В.М.
Ведуча організація:	ФТІНТ АН України м. Харків

Захист дисертації відбудеться "14" листопада 1993 р. о "14" год.

на засіданні спеціалізованої ради К 016.37.01 при Інституті металофізики АН України
за адресою:

м. Київ, 252680, пр. Вернадського, 36

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ІМФ АН України.

Автореферат розосланий "14" листопада 1993 р.

Вчений секретар -
спеціалізованої ради
кандидат фізико-математичних наук

Л. Власенко

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00815361 (0)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ.

Актуальність теми. На протязі останніх десятиліть увагу вчених, що працюють у галузі фізики твердого тіла, притягає новий клас матеріалів - аморфні металічні сплави (АМС). Внаслідок аморфної структури ці сплави мають виняткові магнітні, механічні, електричні властивості і корозійну стійкість.

К теперішньому часу накопичено багато даних, які переконливо свідчать про те, що в більшості аморфних металічних сплавів існує ближній порядок. В сплавах типу ПМ-М атоми перехідних металів, які оточують атом металоїду, утворюють добре визначені багатогранники (наприклад тригранні призми і антипризми Архімеда в сплавах ПМ-В). Характер хімічної взаємодії атомів перехідних металів та металоїда у таких утвореннях (в подальшому будемо називати їх кластерами) має сильний вплив на властивості АМС. Для вивчення цих кластерів доцільно використовувати методи, які розроблено для розрахунку електронної будови молекул і фрагментів твердого тіла, такі як метод Ха розсіяних хвиль (РХ). При такому підході можна розглянути особливості електронної будови і хімічної взаємодії в невеликих, найбільш часто спостережуваних кластерах і на базі цих даних спробувати змодельювати електронну будову та властивості сплаву в цілому.

Застосування кластерних методів для вивчення електронної будови АМС має свої недоліки, тому доцільно під час теоретичних досліджень застосовувати різні методи розрахунків в комплексі, витягуючи з результатів розрахунків ту інформацію, яка достовірно описується даним методом. З цієї метою в дисертації використано кластерний метод Ха розсіяних хвиль, ЛМТО метод розрахунку зонної будови та метод ЛМТО функції Гріна. Перший з них дозволив отримати детальну інформацію про хімічну взаємодію перехідний метал - металоїд, розглянути вплив складу найближчого оточення атому ПМ на формування його локального магнітного моменту. За допомогою ЛМТО методу проведено порівняння з електронною будовою відповідних кристалічних сплавів і отримано кількісні оцінки.

До цього часу більшість теоретичних розрахунків було проведено для бінарних АМС, тоді як застосування в техніці знаходять здебільшого складні багатокомпонентні сплави, залежність електронної будови і властивостей яких від складу вивчена недостатньо. Тому за об'єкти дослідження було обрано два ряди трьохкомпонентних АМС типу ПМ-М: залізо-кобальтові сплави $Fe_{85-x}Co_xV_{15}$, $x=12; 25$ і $Fe_{90-x}Co_xV_{20}$, $x=60; 70; 74$ та сплави на основі заліза і хрому $Fe_{85-x}Cr_xV_{15}$ з $x=0; 5; 10; 15; 32; 38$. Ці сплави є перспективними для практичного використання завдяки їх магнітним, механічним і корозійним властивостям.

Метою роботи є комплексне теоретичне дослідження багатокомпонентних аморфних сплавів Fe-Co-V і Fe-Cr-V за допомогою різних методів розрахунків, спільне застосування яких дозволяє отримати достовірну інформацію про електронну будову і властивості АМС; експериментальне визначення залежностей локального магнітного моменту атомів перехідних металів від складу аморфного сплаву методом рентгенівської емісійної спектроскопії.

Наукова новина. В роботі реалізовано новий алгоритм пошуку одноелектронного спектру в методі $X\alpha$ РХ, застосування якого приводить до значного скорочення витрат машинного часу, необхідного для проведення розрахунків.

Вперше застосовано комплексний підхід до вивчення електронної структури АМС з використанням кластерних і зонних методів розрахунку. Порівняння результатів різних методів розрахунку дозволило отримати достовірну інформацію про особливості формування електронної будови АМС Fe-Co-V і Fe-Cr-V.

Для вивчення залежностей локальних магнітних моментів від складу аморфного сплаву вперше застосовано метод рентгенівської емісійної спектроскопії.

Наукова і практична цінність. Отримані в дисертації результати дозволяють краще зрозуміти природу хімічної взаємодії в багатокомпонентних АМС типу ПМ-М і встановити ступінь впливу ближнього порядку на електронну структуру цих сплавів. На базі отриманих з модельних розрахунків даних про сильнішу порівняно із

взаємодією бору з залізом Co-B і Cr-B взаємодію можна зробити припущення про склад найближчого оточення атомів В в реальних сплавах.

Знайдені закономірності формування локальних магнітних моментів в залежності від найближчого оточення атомів перехідного металу і складу сплаву дозволяють уточнити уявлення про характер магнітних взаємодій в АМС. З порівняння результатів розрахунків сплавів FeCoB і FeCrB можна пов'язати відмінності залежностей типу магнітного упорядкування і критичної температури від концентрації кобальту і хрому в цих сплавах з особливостями їх електронної будови.

Додаткову інформацію про характер магнітних взаємодій в досліджених сплавах можна отримати з аналізу форми внутрішніх рентгенівських емісійних ліній перехідних металів, яка відбиває зміну їх локальних магнітних моментів.

На захист вноситься:

1. Новий алгоритм розрахунку електронного спектру в методі Ха РХ, який дозволяє автоматично знаходити всі корені секулярного рівняння в заданому енергетичному інтервалі і істотно скорочує витрати машинного часу, необхідного для проведення розрахунків.
2. З розрахунків повної енергії кластерів Fe_4Co_4B з різним найближчим оточенням бору випливає, що атоми бору взаємодіють з атомами кобальту сильніше ніж з атомами заліза.
3. В результаті розрахунків кластерів Fe_4Cr_4 різної конфігурації отримані самоузгоджені розв'язки з феро- і антиферомагнітним типом упорядкування. Найнижчу повну енергію мають кластери з антиферомагнітною конфігурацією.

Апробація роботи

Матеріали дисертації доповідалися і обговорювалися на:

- V Всесоюзній конференції "Аморфные прецизионные сплавы: свойства, технология, применение", м. Ростов-Великий, 1991.
- Всесоюзній конференції "Теория и электронное строение тугоплавких соединений и сплавов", м. Наманган, 1991.

- Конференції "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь"
м. Ростов-на-Дону, 1992.

- V Всесоюзній нараді по розрахункам електронної структури металів.

Структура і обсяг роботи

Дисертація складається з вступу, чотирьох глав і закінчення, містить 32 малюнки, 8 таблиць, список літератури з 101 назв,- усього 111 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтовується актуальність теми, визначено ціль і задачі, які підлягають вирішенню в дисертації, виділено основні результати, отримані у ході дослідження, їх новизну і практичну цінність.

В першій главі наведено короткого огляду методів розрахунку електронної будови АМС і результатів, які отримано за їх допомогою для сплавів типу перехідний метал - металоїд.

Друга глава містить викладення методу $X\alpha$ розсіяних хвиль. У першому розділі наведено схему побудови кластерного потенціалу і вказано на використані при цьому наближення. Потенціал кластеру будується в МТ-формі, тобто сферично усереднюється в атомних сферах і за сферою Ватсона, що оточує кластер, і усереднюється по об'єму в межсферній області. Для обмінно-кореляційної частини потенціалу використовується наближення локальної густини (LDA) або, у випадку спінополаризованих розрахунків, локальної спінової густини (LSDA).

В другому розділі наведено основні рівняння методу $X\alpha$ PX.

Витрати машинного часу при розрахунках методом $X\alpha$ PX пов'язані здебільшого з пошуком енергетичного спектру електронів. У третьому розділі запропоновано новий алгоритм, який дозволяє значно скоротити ці витрати у методі $X\alpha$ PX. Аналогічний алгоритм викладено у роботі [1] для методу приєднаних плоских хвиль.

Припустимо, що на інтервалі енергій між двома полюсами детермінанту секулярного рівняння методу $X\alpha$ PX рівняння

$$D(E) = \text{Det} \| \mathbf{M}(E) \| = 0 \quad (1)$$

має декілька коренів. Нехай $\lambda_i(E)$ є власні значення матриці PX ,

$$[\mathbf{M}(E) - \lambda(E)\mathbf{I}] \cdot c = 0. \quad (2)$$

Енергію E будемо розглядати як параметр. Оскільки

$$\text{Det} \| \mathbf{M}(E) \| = \prod_i \lambda_i(E),$$

то кількість нулів визначника $D(E)$ на данному інтервалі енергій буде дорівнювати числу всіх розв'язків рівняння

$$\lambda_i(E) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

де n - розмір матриці $\mathbf{M}(E)$.

Таким чином, якщо матриця $\mathbf{M}(E)$ має обмежену норму на деякому інтервалі енергій, то кількість нулів детермінанту $D(E)$ на цьому інтервалі можна визначити за різницею числа додатних власних значень матриці $\mathbf{M}(E)$ на границях інтервалу. Далі методом бісекцій можна знайти інтервал, на якому число додатних власних значень змінюється на одиницю і, отже, визначник $D(E)$ змінює знак тільки один раз. Після цього точне положення кореня можна знайти за допомогою стандартних методів розв'язання рівняння $F(x)=0$. Оскільки значення енергії, при яких функції $\lambda_i(E)$ мають полюса, можна визначити відразу після побудови потенціалу для чергової ітерації, наведена процедура дозволяє знайти всі корені рівняння (1) у заданому діапазоні енергій.

Такий алгоритм пошуку коренів скорочує витрати машинного часу, але його можна додатково прискорити, якщо використати наслідок теореми Сильвестра про інерцію [2], за яким при пошуку числа додатних власних значень матриці $\mathbf{M}(E)$ замість вирішення задачі на власні значення можна використовувати алгоритм LDL^T розкладу, який потребує значно менших обчислювальних витрат.

У четвертому розділі розглянуто питання нормування хвильової функції кластера. Описано процедуру "аналітичного" нормування, коли безпосередньо розраховується інтеграл квадрату модуля хвильової функції по межсферній області. Такий підхід потребує для кожного енергетичного рівня тільки побудови матриці

$\frac{\partial M(E)}{\partial(k^2)}$ і відчутно скорочує, порівняно з нормуванням з використанням теорії збурень, час на розрахунки.

Під час пошуку одноелектронного спектру в методі Ха РХ доводиться багато разів розраховувати детермінант матриці великого розміру. Використовуючи теорію груп, цю задачу можна звести до розрахунку детермінантів кількох матриць меншого розміру. У п'ятому розділі описано алгоритм побудови симетризованих хвильових функцій з використанням операторів проектування.

Аморфні металічні сплави на основі заліза і кобальту широко застосовуються в техніці і є однією з найбільш вивчених систем АМС. Проте не дивлячись на це, не існує однозначних відповідей на ряд питань стосовно їх електронної і атомної будови. У третій главі наведено результати моделювання електронної будови АМС Fe-Co-B за допомогою розрахунків методами Ха РХ і ЛМТО та дані

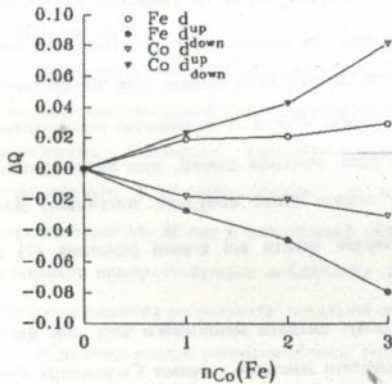


Рис. 1 Залежності парціальних зарядів d -електронів з різними проєкціями спіну в МТ-сферах заліза і кобальту від $n_{Co}(Fe)$ в кластерах Fe_4Co_4 .

експериментальних досліджень рентгенівських емісійних $K\alpha_{1,2}$ і $K\beta_1$ спектрів заліза і кобальту в цих сплавах.

У першому розділі описано результати розрахунків кластерів Fe_8 , Co_8 симетрії O_h і трьох кластерів однакового складу Fe_4Co_4 (C_{4v} , D_{3h} , T_d), але з різним розміщенням атомів заліза і кобальту, проведених з метою оцінити вплив на електронну будову взаємної координації атомів перехідних металів. Найближчі відстані метал-метал (і метал-бор в кластерах $FeCoB$)

було обрано рівними середнім відстаням, що спостерігаються в аморфних сплавах. Атоми металів в кластерах займали геометрично еквівалентні положення.

При збільшенні числа атомів Co в найближчому оточенні заліза $n_{Co}(Fe)$ спостерігається перенос заряду електронів із спіном донизу з сфери заліза до сфери кобальту, а заряду електронів із спіном догори в зворотньому напрямку (Рис. 1). Це спричиняє збільшення локального магнітного моменту на атомах заліза і його зменшення на атомах кобальту. Максимального значення магнітний момент на атомах заліза сягає в кластері симетрії T_d , в якому кожен атом заліза оточений тільки атомами кобальту. Майже лінійна залежність парціальних d -зарядів від $n_{Co}(Fe)$ не порушується і при переході від кластерів Fe_8 і Co_8 до кластеру Fe_4Co_4 (C_{4v}), хоч при цьому змінюється не тільки конфігурація, але й склад кластерів.

Наведену залежність парціальних зарядів від найближчого оточення атому металу можна пояснити за допомогою моделі лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО), якщо розглянути схему утворення кластерних орбіталей із Fe і Co d -орбіталей з урахуванням спінового щеплення.

Залежність електронної будови від складу сплаву можна простежити на результатах розрахунків кластерів $Fe_{8-n}Co_n$ з $n=0, 2, \dots, 8$. При збільшенні n від 0 до 4, відповідно із зміною найближчого оточення атомів металу, заряд d_1 -електронів в сфері заліза збільшується, а заряд d_4 -електронів зменшується, доки в кластері Fe_4Co_4 кожен з атомів заліза не буде оточений тільки атомами кобальту. Це, відповідно, спричиняє зменшення ефективного заряду атому заліза і збільшення його локального магнітного моменту. Середній магнітний момент μ_{av} лінійно зменшується від $3.0 \mu_B$ в кластері Fe_8 , до $2.0 \mu_B$ в кластері Co_8 .

Для перевірки закономірностей зміни зарядів і магнітних моментів атомів, отриманих на малих кластерах, було проведено розрахунки зонної будови сплавів FeCo, результати яких описано у другому розділі.

Таблиця 1 Повні заряди в МТ-сферах, локальні і середній магнітні моменти, отримані з ЛМТО розрахунків.

	Q_{Fe}	Q_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Co}	$\mu_{ав.}$	$\mu_{ехр.}$
Fe	8.	--	2.32	--	2.32	2.12
FeCo	7.85	9.15	2.89	1.78	2.34	2.41
Co ОЦК	--	9.	--	1.77	1.77	--
Co ГПУ	--	9.	--	1.62	1.62	1.71

В таблиці 1 наведено значення зарядів в сферах, локальних і середнього магнітних моментів, отриманих з розрахунків зонної будови ОЦК Fe, ГПУ і ОЦК Co та екіатомного сплаву FeCo. Як і в кластерних розрахунках, в сплаві FeCo, порівняно з чистими металами, спостерігається незначний перенос заряду з заліза на кобальт і збільшення локального магнітного моменту атомів Fe, тоді як момент Co залишається майже незмінним.

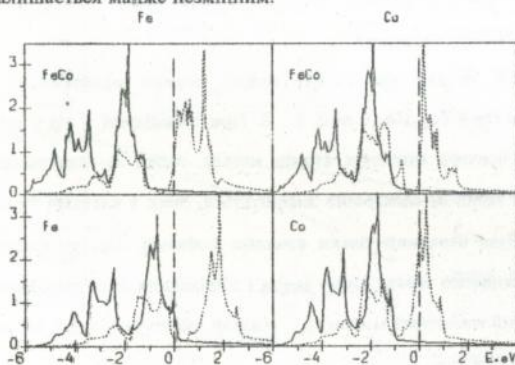


Рис. 2 Парціальні густини Fe і Co *d*-станів в сплаві FeCo і чистих металах з ОЦК структурою. Стани із спіном догори зображено суцільною, а із спіном донизу - штриховою лініями.

При переході від Fe до сплаву FeCo середній магнітний момент, на відміну від кластерних розрахунків, збільшується. Така поведінка середнього моменту збігається із спостережаною експериментально і пов'язана з особливостями електронної будови ОЦК сплаву FeCo (Рис. 2).

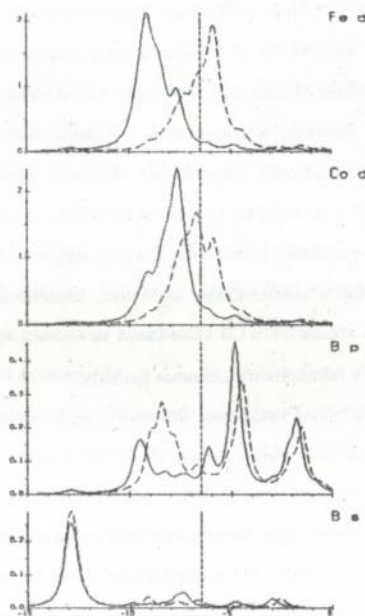


Рис. 3 Парціальні густини d -станів металів та s - і p -станів бору в кластері $Fe_4Co_4B_2$ симетрії D_{2d} .

З метою зрозуміти витoki розбіжності залежностей середнього магнітного моменту від складу, отриманих із зонного і кластерного розрахунків, було проведено розрахунки електронної будови чистих заліза і кобальту та сплавів Fe_3Co , Fe_7Co_2 і $FeCo_3$ з ГЦК кристалічними ґратами. Параметр ґрат, однаковий у всіх розрахунках, було обрано таким, що середній об'єм на один атом дорівнював об'єму в ОЦК сплавах. У цьому випадку, як і в кластерних розрахунках, величина середнього магнітного моменту монотонно зменшується із зростанням концентрації Co .

У третьому розділі розглянуто вплив бору на електронну будову АМС $Fe-Co-B$. Для цього було проведено спінополаризовані розрахунки кластерів Fe_8B_2 , Co_8B_2 (D_{4h}) і $Fe_4Co_4B_2$ (C_{4v} , D_{2h} і D_{2d}), найближче оточення атомів металу в яких змінювалось таким же чином, як і в кластерах Fe_4Co_4 .

Із результатів розрахунків витікає, що p -стани бору дають найбільший внесок в делокалізовані кластерні орбіталі, що мають зв'язуючий $d-d$ характер (Рис. 3), причому взаємодія з бором спричиняє пониження енергії цих орбіталей. Це підтверджує припущення про важливу роль ковалентної взаємодії метал-металоїд в формуванні електронної будови аморфних металічних сплавів.

Порівняно з кластерами FeCo, в кластерах FeCoV заряд електронів із спіном дотори в сферах металів зменшується, а електронів із спіном донизу збільшується, причому зміна заряду електронів із спіном донизу дещо більша за абсолютною величиною. Сумарні заряди в сферах металів, в результаті, збільшуються. Це зростання зарядів можна розглядати як невеликий ефективний перенос заряду з атомів бору на атоми металу. Наявність в кластерах атомів бору не впливає на характер залежностей зарядів електронів з різними проєкціями спіну в сферах заліза і кобальту від кількості атомів іншого металу в найближчому оточенні. Величини середнього і локальних магнітних моментів атомів Fe і Co виявилися меншими ніж в чисто металічних кластерах, що співпадає з експериментальними даними.

При збільшенні кількості атомів Co у найближчому оточенні бору, заряд p -електронів в МТ-сфері бору зменшується, з чого можна зробити висновок про силь-

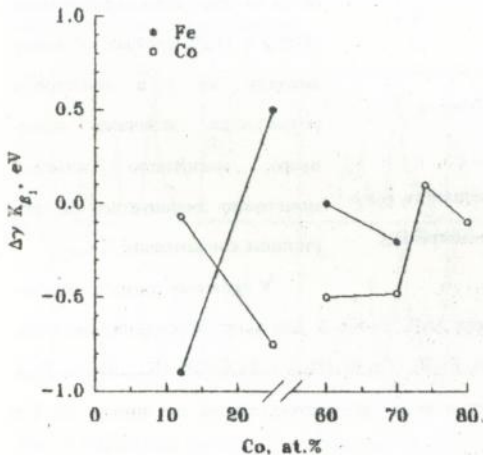


Рис. 4 Залежність ширини $K\beta_1$ -ліній заліза і кобальту від концентрації кобальту в АМС $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ і $Fe_{80-x}Co_xB_{20}$.

нішу взаємодію В p -електронів з Co d , ніж з Fe d -електронами. Зменшення заряду на атомі бору підтверджується короткохвильовим зсувом максимуму В $K\alpha$ -лінії при зростанні вмісту Co в сплаві. Висновок про сильнішу Co-B взаємодію витікає також із порівняння повних енергій кластерів, в одному з яких атом бору має в найближчому оточенні тільки атоми заліза, а в іншому - тільки атоми кобальту.

У четвертому розділі наведено залежності параметрів Fe і Co $K\alpha_{1,2}$ та $K\beta_{1,2}$ -ліній від складу АМС $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$, $x=12; 25$ і $Fe_{80-x}Co_xB_{20}$, $x=60; 70; 74$.

Ширина $K\beta_1$ -лінії заліза (рис. 4) збільшується пропорційно x при концентраціях Co менших 25 ат.%. і починає зменшуватися при $x>60$. Ширина Co $K\beta_1$ -лінії має обернену залежність від C_{Co} . Якщо припустити, що ширина лінії пропорційна локальному магнітному моменту атому [3], то обстежувана зміна ширин емісійних ліній узгоджується з результатами кластерних і зонних розрахунків.

Механічні і магнітні властивості аморфних металічних сплавів FeCrV дуже відрізняються від властивостей сплавів на основі заліза і кобальту. Так, якщо аморфні сплави $(Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}V_y$ можуть бути отримані при будь-яких x , то сплави з хромом аморфізуються тільки при концентраціях Cr менших 40 ат.%. Залізо-кобальтові сплави залишаються феромагнітними в усьому діапазоні концентрацій Co, тоді як сплави FeCrV стають парамагнітними при великому вмісті хрому.

З метою зрозуміти причини відмінності властивостей сплавів було проведено кластерні і зонні розрахунки, які моделюють електронну будову АМС FeCrV, та дослідження форми внутрішніх рентгенівських емісійних ліній заліза і хрому, результати яких наведено в четвертій главі.

В першому розділі розглянуто особливості магнітного упорядкування в кластерах FeCr і FeCrV та хімічної взаємодії ПМ-М. У результаті розрахунків електронної будови кластерів Fe_nCr_m різної симетрії з'ясувалося, що для них існують самоузгоджені розв'язки з різними типами магнітного упорядкування. Для знаходження найбільш стійкої конфігурації було порівняно повні енергії, отримані із спіноляризованих розрахунків кластерів с феромагнітним (Ф) і антиферомагнітним (АФ) типами упорядкування та із розрахунків без урахування спінової поляризації. Виявилось, що в усіх кластерах найнижчу енергію має антиферомагнітна конфігурація, тоді як енергія немагнітної конфігурації є найвищою. Різниця енергій феро- і антиферомагнітної конфігурацій, ΔE , збільшується пропорційно числу атомів хрому в найближчому оточенні заліза $n_{Cr}(Fe)$.

Якщо припустити, що магнітні взаємодії в кластері можна описати гамільтоніаном Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j, \quad (4)$$

то, підставляючи в рівняння 4 розраховані значення різниці енергій Φ і АФ конфігурацій ΔE і спінових моментів на атомах заліза і хрому S_{Fe} та S_{Cr} , можна оцінити величину обмінного інтегралу J_{Fe-Cr} . Обчислене за такий спосіб значення J_{Fe-Cr} , середнє для кластерів різної симетрії, виявилось від'ємним і дорівнює -0.047 еВ.

Для моделювання впливу бору на електронну будову сплавів $Fe_{85-x}Cr_xB_{15}$ було проведено розрахунки кластерів $Fe_4Cr_4B_2$ різної симетрії. Як і у випадку кластерів Fe_4Cr_4 було отримано різні самосузгоджені розв'язки для конфігурацій з паралельними і антипаралельними спінами на атомах заліза і хрому.

Різниця енергій Φ і АФ конфігурацій для всіх кластерів з бором значно менша,

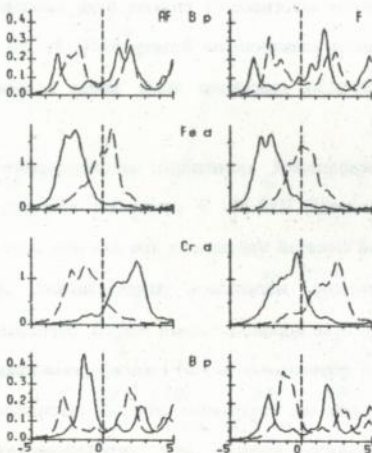


Рис. 5 Парціальні густини d -станів металів і p -станів бору в кластері $Fe_4Cr_4B_2$ симетрії (C_{4v}).

ніж для відповідних кластерів Fe_4Cr_4 , тоді як величини локальних магнітних моментів майже не змінюються. Як наслідок зменшуються отримані із рівняння 4 значення обмінного інтегралу J_{Fe-Cr} . В наближенні ефективного поля критична температура, нижче якої виникає спонтанна намагніченість, пропорційна величині обмінного параметру J [4]. Таким чином, зменшення J_{Fe-Cr} при додаванні атомів бору в кластер узгоджується із експериментально

спостерігаємою залежністю температури Кюрі від складу сплавів FeCrB. Критична температура аморфних сплавів, що містять бор, нижча за відповідну температуру чисто металічних кристалічних сплавів з тим же вмістом хрому.

Простежити відмінності Fe-B і Cr-B взаємодії можна на прикладі кластеру $Fe_4Cr_4B_2(C_{40})$, один з атомів бору в якому має в найближчому оточенні тільки атоми Fe, а інший - тільки атоми Cr. З рис. 5 видно, що d -стані атома бору, який розташований біля атомів хрому, дають більший внесок в заповнені зв'язуючі кластерні орбіталі. Виходячи з цього, можна зробити висновок про сильнішу взаємодію атомів бору з атомами хрому, ніж з атомами заліза і, що в АМС FeCrB атоми Cr будуть переважно розміщені в оточенні бору. Таке припущення підтверджується даними структурних досліджень аморфних сплавів $Fe_{85-x}Cr_xB_{15}$.

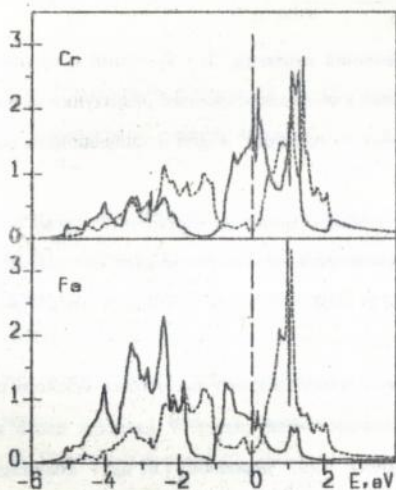


Рис. 6 Парціальні густини Fe і Cr d -станів, отримані із зонного розрахунку сплаву FeCr з ОЦК кристалічною структурою.

Другий розділ містить опис результатів зонних розрахунків сплавів FeCr і розрахунків поодинокі домішки хрому в залізі.

У випадку ОЦК сплаву FeCr знайдений з ЛМТО потенціальних параметрів центр d_1 -зони хрому знаходиться значно вище по енергії за центр Fe d_1 -зони. Це спричиняє розщеплення d_1 -зони на дві підзони, одна з яких утворена переважно d -станами заліза, а інша - хрому (Рис. 6). Рівень Фермі сплаву розташований в області високої густини d_1 -

станів, у наслідок чого локальний магнітний момент атомів Fe зменшується до $1.91 \mu_B$, порівняно з $2.32 \mu_B$ в ОЦК Fe. Заряди d -електронів з різними проєкціями спіну в сфері хрому майже однакові і локальний магнітний момент атомів Cr дорівнює $0.005 \mu_B$.

За експериментальними даними сплави FeCr стають парамагнітними при великих концентраціях Cr. До цього ж висновку можна дійти базуючись на результатах проведених розрахунків. Для систем з двома магнітними підгратами критична температура, нижче якої з'являється спонтанна намагніченість, визначається в наближенні ефективного поля при урахуванні взаємодії тільки між найближчими сусідами співвідношенням [4]:

$$T_c = \frac{zJ\sqrt{S_1 S_2 (S_1 + 1)(S_2 + 1)}}{3k_B}, \quad (5)$$

де z - число найближчих сусідів, J - обмінний параметр, S_1 і S_2 - спіни в кожному з підгратів і k_B - стала Больцману. Отримана з спінополаризованого розрахунку величина спіну на атомах Cr практично дорівнює 0. Але тоді, згідно з співвідношенням 5, дорівнює нулю і критична температура.

Для моделювання впливу малих домішок хрому на електронну будову сплаву FeCr було проведено самоузгоджений спінополаризований розрахунок методом ЛМТО функції Гріна поодинокій домішки Cr в ОЦК Fe. Зміна потенціалу урахувалася тільки в одному вузлі кристалічних грат.

Крива густини d_f -станів поодинокій домішки хрому має вигляд вузького піку, енергія максимуму якого співпадає з рівнем Фермі сплаву. У наслідок цього атом хрому має локальний магнітний момент, який дорівнює $1.02 \mu_B$ і колінеарний моменту матриці.

Оскільки в сплавах FeCrB можливе існування мікрообластей типу твердого розчину хрому в γ -Fe, було розраховано електронну будову поодинокій домішки хрому в ГЦК залізі і упорядкованих сплавів Fe_3Cr і Fe_2Cr_2 . В усіх розрахунках

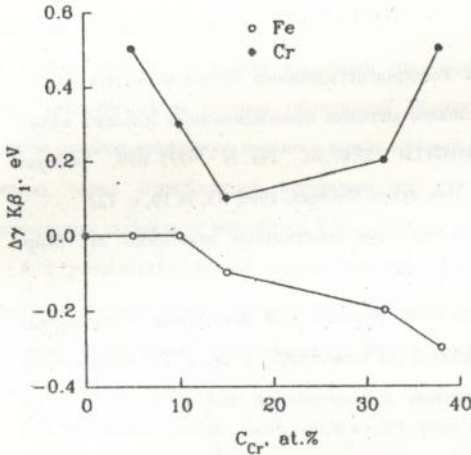


Рис. 7 Залежність ширини Fe і Cr $\text{K}\beta_1$ -ліній від концентрації хрому в сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$.

виявлено зменшення абсолютних значень локальних магнітних моментів атомів заліза і хрому при зростанні концентрації хрому в сплаві.

Результати дослідження аморфних сплавів $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ з $x=0; 5; 10; 15; 32; 38$ методом PEC викладено в третьому розділі. На рис. 7 наведено відхилення повної ширини $\text{K}\beta_1$ -ліній заліза і хрому на половині висоти (ПШПМ)

від значень для чистих металів як функція C_{Cr} . При малих концентраціях Cr (<10 ат.%) ширина Fe $\text{K}\beta_1$ -лінії залишається незмінною і дорівнює в межах експериментальної помилки ширині лінії чистого Fe. При подальшому збільшенні C_{Cr} ПШПМ Fe $\text{K}\beta_1$ -спектру монотонно зменшується. Ширина Cr $\text{K}\beta_1$ -лінії має більш складну залежність від складу сплава: при $C_{Cr}=5\%$ вона на 0.6 еВ більша ніж для металічного хрому і швидко зменшується при зростанні концентрації хрому до 15 ат.%. Проте при великих C_{Cr} спостерігається розширення Cr $\text{K}\beta_1$ - лінії.

Наведені залежності ширин емісійних ліній можна пояснити зменшенням локальних магнітних моментів атомів заліза і хрому. При великому вмісті хрому в сплаві на короткохвильовому склоні Cr $\text{K}\beta_1$ -лінії з'являється наплив, який пов'язаний, певно, з наявністю в сплаві атомів Cr з топологічно чи хімічно нееквівалентним найближчим оточенням.

ЛІТЕРАТУРА.

1. *Миллер М.Л., Синько Г.В.* Усовершенствованный алгоритм расчета энергетического спектра кристаллов методом присоединенных плоских волн.- Рукопись деп. в ВІННИТИ 27.07.90, Рег. N 4275-В90, реферат опубликован в журнале: Изв. вузов. Физика, 1990, **33**, N 10, с. 127.
2. *Парлет Б.* Симметричная проблема собственных значений.- М.: Мир, 1983, 382 с.
3. *Баринский Р.Л., Куликова И.М., Кошелева И.В.* Ка₁-линия и магнитные свойства металлов и сплавов 3d-элементов.- Тезисы XV Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии.- т. 2- Ленинград, 1988, с. 3-4.
4. *Уайт Р.* Квантовая теория магнетизма.- М.:Мир, 1985.- 304 с.

В закінченні сформульовано основні результати і висновки:

1. Розроблений ефективний алгоритм побудови симетризованого базису в методі Ха РХ.

2. Розроблений і реалізований новий алгоритм розрахунку спектру електронів в методі Ха РХ, який дозволяє автоматично знаходити всі розв'язки секулярного рівняння в заданому енергетичному інтервалі та істотно скорочує витрати машинного часу, необхідного для проведення розрахунків.

3. В результаті проведених розрахунків встановлено, що локальний магнітний момент атомів заліза збільшується із зростанням концентрації Со в сплавах FeCoВ за рахунок переносу заряду електронів із спіном донизу з атомів Fe на атоми Со, причому зміна величини моменту пропорціональна кількості атомів Со в найближчому оточенні заліза.

4. Збільшення середнього магнітного моменту із зростанням концентрації Со в кристалічних сплавах FeCo з ОЦК структурою пов'язане з особливостями

електронної будови, зумовленими конкретним типом кристалічних ґрат і тому не спостерігається в АМС FeCoB.

5. При взаємодії з бором локальний магнітний момент атомів перехідного металу зменшується за рахунок гібридизації $3d$ -електронів з $B 2p$ -елекtrонами, а також за рахунок незначного переносу заряду з атомів В на атоми перехідного металу, причому заряд переноситься переважно на атоми Со. Це підтверджується залежностями положення максимума в $K\alpha_1$ -лінії від концентрації Со в сплаві.

6. З розрахунків повної енергії кластерів FeCr і FeCrB з різним типом магнітного упорядкування отримано оцінку обмінного інтегралу J_{FeCr} , який виявився від'ємним. Встановлено, що взаємодія з бором спричиняє зменшення абсолютної величини обмінного інтегралу.

7. З результатів зонних розрахунків електронної будови сплавів FeCr впливає, що зростання вмісту Cr в сплаві має наслідком зменшення локальних магнітних моментів як атомів Fe, так і атомів Cr. Це підтверджується даними рентгенівської емісійної спектроскопії.

8. Магнітний момент поодинокі домішки хрому в ОЦК Fe колінарний магнітному моменту матриці, тоді як при збільшенні концентрації Cr в сплаві магнітні моменти атомів заліза і хрому стають антипаралельними.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

1. *Немошкаленко В.В., Шпак А.П., Карбовский В.Л., Ярьско А.Н., Нагибин И.П.* Исследование электронного строения металлических стекол $Co_{80-x}Fe_xB_{20}$ і $Co_{85-x}Fe_xB_{20}$ - Тез. докл. III Всесоюзное совещание "Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов", Москва, 1989, с. 192.
2. *акад. Немошкаленко В.В., Шпак А.П., Нагибин И.П., Ярьско О.М., Карбівський В.Л.* Особливості електронної будови металічних стекол $Co_{80}B_{20}$ і $Co_{70}Fe_{10}B_{20}$ - Доповіді АН УРСР, 1990, ном.4, серія А, с. 80-81.

3. Карбовский В.Л., Шпак А.П., Ярьско А.Н. Влияние состава на электронную структуру аморфных металлических сплавов на основе железа и кобальта.- *Металлофизика*, 14, N4, 1992, с. 66-69.
4. Немошкаленко В.В., Шпак А.П., Карбовский В.Л., Нагибин И.П., Яценко В.А., Касияненко В.Х., Мележик А.В., Ярьско А.Н. Исследование электронной структуры аморфных сплавов на основе титана и меди.- Тез. докл. Международной конференции "Химия твердого тела", Одесса, 1990, часть 2, с. 170.
5. Немошкаленко В.В., Шпак А.П., Ярьско А.Н., Мележик А.В., Дзюба Н.Н., Карбовский В.Л. Электронное строение АМС системы Co-Fe-V.- Тез. докл. Всесоюзной конференции "Теория и электронное строение тугоплавких соединений и сплавов", г. Наманган, 1991.



Подписано в печать 29.04.93г Формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 801
Отпечатано ЦУОП ГНПП "Плодвинконсерв" г.Киев,Саксаганского,1

AB 27.585