



УДК 538.915

© 2012

І. В. Плющай, М. І. Захаренко,
член-кореспондент НАН України **В. А. Макара, О. І. Плющай**

Особливості електронної структури твердих розчинів перехідних металів у хромі

Досліджено електронну структуру твердих розчинів перехідних металів (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; Nb, Mo; Ta, W) у хромі за допомогою методу розрахунку LMTO (linear muffin-tin orbital). Розраховані енергетичні залежності густини електронних станів для надкоміррки, що містить 16 атомів. Показано, що додавання домішкових атомів перехідних металів призводить до розщеплення основного 3d піку хрому на дві підзони за рахунок формування хвиль зарядової густини. Доведена незастосовність моделі нестінга до розглянутих сплавів хрому.

Технологічно важливі характеристики матеріалів, як правило, істотно залежать від наявності різноманітних домішок. Зокрема, магнітні властивості перехідних металів особливо чутливі до домішок інших металів. Тому важливою задачею є дослідження впливу домішкових атомів на властивості та електронну структуру матеріалів, зокрема сплавів на основі Cr [1, 2]. Сплави Cr залежно від доданих домішок демонструють широкий спектр магнітних властивостей, що робить їх перспективними для використання у техніці.

В літературі існує багато даних про властивості, особливо магнітні, сплавів на основі Cr [3, 4]. Зокрема, на сьогодні твердо встановлено існування специфічного характеру магнітного упорядкування в чистому хромі — так званої хвилі спінової густини (ХСГ), період якої помітно залежить від температури, тиску, хімічної природи та вмісту легувальних домішок. Більше того, при певному характері легування хрому (наприклад, залізом, кобальтом тощо) виникає нестійкість основного стану типу ХСГ і спостерігається концентраційний перехід сплавів у структуру звичайного колінеарного антиферромагнетика. При цьому змінюються і такі важливі з точки зору практичного використання властивості хромових сплавів, як резистивні і магнітні. Для пояснення цих даних використовуються напівякісні моделі електронної структури таких матеріалів, наприклад модель жорсткої смуги [4], або ж моделі, що ґрунтуються на аналізі конкуруючих обмінних взаємодій у системі d-електронів [5]. Сучасний стан комп'ютерної техніки дозволяє провести безпосередній розрахунок особливостей електронної структури таких сплавів, що і буде зроблено в даній роботі на прикладі сплавів

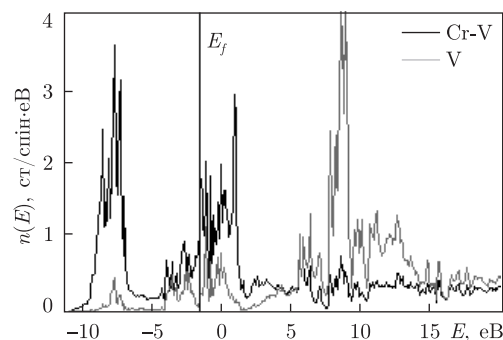


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів $n(E)$ сплаву Cr–V

Cr з домішками перехідних металів (3d — Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; 4d — Nb, Mo; та 5d — Ta, W).

Для аналізу впливу домішкових атомів на електронну структуру хрому були розраховані криві густини електронних станів чистого Cr (ОЦК, $a = 0,28848$ нм) та його сплавів з перехідними металами. Розрахунок проводився методом linear muffin-tin orbital (LMTO) [6] за допомогою пакета програм Stuttgart-TB-LMTO-ASA-program [7]. Основною перевагою методу LMTO є можливість адекватно, без використання додаткових припущень, розраховувати локальні електронні спектри навколо окремих атомів. Енергію відраховували від рівня Фермі. Оскільки основний стан атомів Cr — $3s^2p^6d^54s^1$, варто було б очікувати наявності приблизно наполовину заповненої 3d зони й розташування рівня Фермі в області максимуму кривої густини електронних станів $n(E)$. Однак, як показує наш розрахунок, в області енергії Фермі формується структурно індукована псевдощілина шириною приблизно 1 еВ, що узгоджується з оптичними дослідженнями [8].

Розрахунок енергетичної залежності густини електронних станів $n(E)$ для сплавів проводили методом надкомірки з 16 атомів, яка містить: центральний атом домішки; 8 атомів у першій координаційній сфері (Cr_1), по 3 атоми із другої та третьої координаційних сфер (Cr_2 та Cr_3), а також один атом Cr_4 — четвертий сусід атома домішки. Відповідна концентрація атомів домішок у сплаві при такому виборі надкомірки становить 6,25% (ат.).

Згідно з моделлю жорсткої смуги, особливості впливу домішкових атомів залежать, в першу чергу, від різниці кількості валентних електронів домішкового атома та хрому. Тому спочатку ми розглянули перехідні метали 3d-ряду, валентність яких менша за валентність хрому (Ti та V), та ізовалентні до V — Nb та Ta. Загальні особливості електронних спектрів для сплавів з такими домішковими атомами виявились якісно подібними. На рис. 1 наведено енергетичну залежність густини електронних станів $n(E)$ сплаву Cr–V. Темною лінією показана усереднена по надкомірці густина електронних станів на атом, світлою — спектр домішкових атомів V. Порівнюючи з електронним спектром чистого Cr, можна зробити висновки, що додавання домішкових атомів V викликає розщеплення основного 3d-піку на дві підзони (відстань між якими приблизно становить 5–7 еВ). Таким чином, додавання 6,25% (ат.) V викликає значну зміну електронного спектра матеріалу, яка не може бути зведена до зсуву рівня Фермі внаслідок зміни електронної концентрації, як це звичайно робиться в моделі жорсткої смуги.

Згідно з моделлю жорсткої смуги, атоми V, що мають на один електрон, менше, ніж Cr, повинні відігравати роль акцепторів електронів. Всупереч цьому, як видно з рис. 1, основний

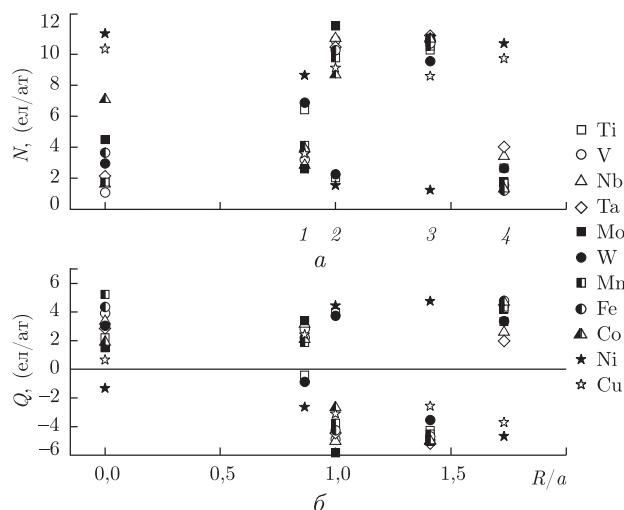


Рис. 2. Кількість валентних електронів (а) та зарядові стани (б) атомів, що знаходяться на різній відстані від домішки у твердих розчинах перехідних металів у хромі (1–4 — номер координаційної сфери)

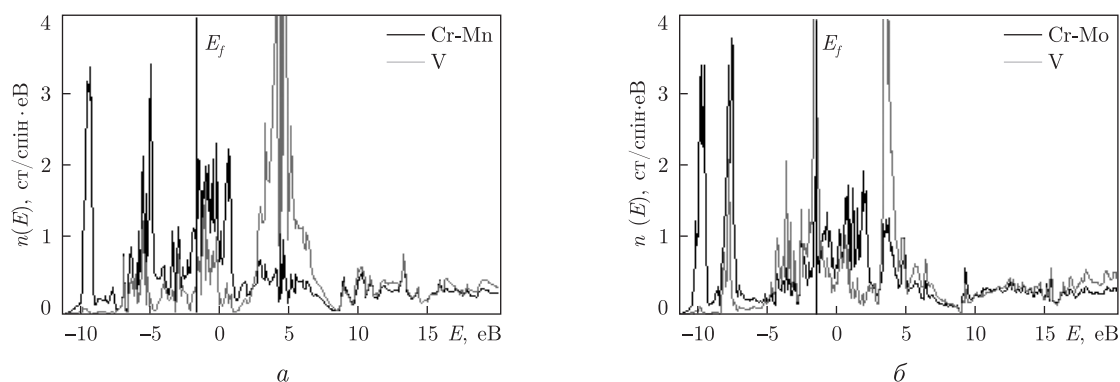


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів $n(E)$ сплаву Cr–Mn (а) та Cr–Mo (б)

пік локального електронного спектра атомів V лежить вище рівня Фермі і, відповідно, атоми V є донорами електронів.

Аналіз локальних електронних спектрів атомів Cr₁–Cr₄ показує, що значна зміна електронної структури сплаву Cr–V відбувається за рахунок формування хвиль зарядової густини (ХЗГ) навколо домішкових атомів (рис. 2). На рис. 2, а наведено кількість валентних електронів на атомах домішок та на атомах Cr₁–Cr₄, розташованих на 1–4 координаційних сферах навколо домішки. Електронні оболонки атомів Cr₂ та Cr₃ майже заповнені (відповідні спектри формують нижню підзону), а атоми домішки та атоми Cr₁, Cr₄ віддають валентні електрони і в результаті несуть позитивний заряд (їх валентні стани практично незаповнені і формують верхню підзону на рис. 1). Зарядові стани атомів залежно від відстані до домішкового атому подано на рис. 2, б. На рис. 2 наведені також зарядові стани та кількість електронів на атом для твердих розчинів інших перехідних металів у хромі. Видно, що характер ХЗГ навколо домішкових атомів перехідних металів з меншою валентністю, ніж у хрома (Ti, V, Nb та Ta), майже однаковий.

Рис. 3 ілюструє енергетичні залежності густини електронних станів твердих розчинів Mn та Mo, які, як і V, є найближчими сусідами Cr у періодичній таблиці Менделєєва.

Видно, що додавання Mn та Mo також сильно змінює електронний спектр. Останнє, як вже зазначалося, пов'язано з формуванням ХЗГ навколо домішкових атомів (рис. 2). При цьому локальні електронні спектри атомів домішок, наведені на рис. 3 світлим кольором, розташовані в цілому вище рівня Фермі. Отже атоми домішок, які є найближчими сусідами Cr (ізоелектронний Mo, “лівий сусід” V та “правий сусід” Mn), що лежать в центрі ХЗГ, поводять себе якісно однаково — віддають валентні електрони. Таким чином, в центрі ХЗГ спостерігається розрідження електронної густини — локальний позитивний заряд (рис. 2, б).

Аналізуючи рис. 2, можна зробити висновок, що ХЗГ є дуже подібними для всіх розглянутих перехідних металів, крім Ni та Cu, які найбільше відрізняються від Cr за валентністю. Якісно подібні ХЗГ формуються як навколо домішкових атомів, що мають меншу валентність, ніж Cr (Ti, V, Nb, Ta), навколо домішкових атомів з більшою валентністю (Mn, Fe, Co), так і навколо ізовалентних домішкових атомів (Mo, W). Деяка відмінність у числах заповнення на першій та другій координаційних сферах, що спостерігається для W та Ti, пов'язана, на нашу думку, з тим, що перша та друга координаційні сфери для ОЦК структури розташовані дуже близько одна до одної.

Як показують наші розрахунки, додавання атомів Cu та Ni, які найбільше відрізняються від Cr за валентністю ($Z_{Cr} = 24$, $Z_{Cu} = 29$, $Z_{Ni} = 28$), також призводить до формування ХЗГ навколо домішкових атомів, але характер цих хвиль дещо інший (рис. 2). Крім того, якісно вони відіграють роль акцепторів, а не донорів електронів (незважаючи на те, що мають більшу кількість валентних електронів).

Загальноприйнятим підходом до опису впливу домішок на параметри електронної структури і характер магнітного впорядкування Cr є модель нестінгу [4], в якій визначальним фактором є кількість електронів на атом e/a . Згідно з ним, домішки, розташовані ліворуч від Cr в періодичній таблиці, повинні відігравати роль акцепторів електронів, а домішки, розташовані праворуч, — донорів електронів. Як показують наші розрахунки, формування ХЗГ навколо домішкових атомів призводить до значної зміни електронних спектрів і, отже, до незастосовності моделі нестінгу. Атоми перехідних металів, валентність яких відрізняється від валентності Cr менше, ніж на 4, відіграють роль донорів електронів незалежно від їх розташування в періодичній таблиці. Крім того, якісно подібні зміни електронної структури спостерігаються і при додаванні ізоелектронних з хромом Mo та W. Все це безпосередньо вказує на незастосовність моделі нестінгу.

Таким чином, можна зробити висновок, що саме формування ХЗГ навколо домішкових атомів визначає зміни електронної структури, а, отже, і характер магнітного упорядкування, а також пов'язані з ними фізичні властивості сплавів на основі хрому.

1. Bose S. K., Kudrnovský J. Exchange interactions and Curie temperatures in Cr-based alloys in the zinc blende structure: Volume- and composition-dependence from first-principles calculations // Phys. Rev. – 2010. – **B81**, No 5. – 054446, 16 p.
2. Mishra S. N. Electronic structure and magnetic properties of dilute Cr alloys with transition-metal impurities // Ibid. – 2008. – **B77**, No 22. – 224402, 10 p.
3. Fullerton E. E., Robertson J. L., Prinsloo A. R. E. Hysteretic spin-density-wave ordering in confined geometries // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **91**, No 23. – 237201, 4 p.
4. Fawcett E., Alberts H. L., Gaklin V. Yu., Noakes D. R. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys // Rev. Mod. Phys. – 1994. – **66**. – P. 25–128.
5. Бабич М. Г., Захаренко М. І. Закономірності формування магнітних структур в розбавлених сплавах на основі хрому // Вісн. Київ. ун-ту. Фіз.-мат. науки. – 1997. – Вип. 1. – С. 247–253.
6. Andersen O. K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. B. – 1975. – **12**. – P. 3060–3083.
7. <http://www.fkf.mpg.de/andersen/>.

8. *Barker A. S., Ditzemberger J. A. Optical Studies of Antiferromagnetism in Chromium and Its Alloys // Phys. Rev. – 1970. – В1. – P. 4378–4400.*

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 02.11.2011

И. В. Плющай, Н. И. Захаренко,
член-корреспондент НАН Украины **В. А. Макара, А. И. Плющай**

Особенности электронной структуры твердых растворов переходных металлов в хrome

Исследована электронная структура твердых растворов переходных металлов (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; Nb, Mo; Ta, W) в хrome с помощью метода расчета LMTO (linear muffin-tin orbital). Рассчитаны энергетические зависимости плотности электронных состояний для сверхячейки из 16 атомов. Показано, что добавление примесных атомов переходных металлов приводит к расщеплению основного 3d пика хрома на две подзоны за счет формирования волн зарядовой плотности. Доказана неприменимость модели нестинга к рассмотренным сплавам хрома.

I. V. Plyushchay, N. I. Zakharenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara, A. I. Plyushchay**

Electronic structure peculiarities of the solid solutions of transition metals in Cr

Electronic structures of the solid solutions of transition metals (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; Nb, Mo; Ta, W) in Cr have been investigated using the LMTO (linear muffin-tin orbital) calculation method. The energy dependences of the density of electronic states have been calculated for the supercell containing 16 atoms. It is shown that the doping with transition metals leads to the splitting of the chromium main 3d-peak into two sub-bands due to the formation of charge density waves. It is proved that the nesting model is not applicable the considered Cr alloys.