

Ближайшее окружение атомов алюминия и детали электронного строения сплавов $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ ($x = 3, 5, 7$)

© Т.И. Севастьянова, Г.Э. Яловега, А. Марчелли*, А. Мансур**, А.В. Солдатов

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* INFN-Laboratori Nazionali di Frascati,
00044 Frascati, Italy

** Naval Surface Warfare Center, Caderock Division,
20903-5640 Silver Spring, Maryland, USA

E-mail: Soldatov@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2001 г.)

Получены спектры рентгеновского поглощения за K -краем алюминия в сплавах $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ ($x = 3, 5, 7$). Методом полного многократного рассеяния проведен теоретический анализ спектра $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_5$ за K -краем поглощения алюминия. На основе сопоставления теоретических и экспериментальных данных установлена наиболее вероятная модель локального окружения алюминия в этом сплаве. Определена плотность свободных электронных состояний алюминия и железа в зоне проводимости. Установлено, что при взаимодействии p -состояний алюминия с d -состояниями железа наблюдается выталкивание p -состояний алюминия d -состояниями железа.

Физико-химические свойства сплавов зависят от особенностей их электронного строения, которое в свою очередь определяется геометрической структурой сплава [1]. Структура сплавов $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ исследовалась ранее методами нейтронного и рентгеновского рассеяния [2], а структура сплавов $\text{Al}_{100-2x}\text{Co}_x\text{Ce}_x$ ($x = 8, 9, 10$) и $\text{Al}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ce}_{10}$ — методом протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) [3]. Тем не менее тонкие детали геометрической структуры сплавов системы $\text{Al-Fe}(\text{Co})\text{-Ce}$ еще не выяснены до конца.

Анализ рентгеновских спектров поглощения за K -краем железа позволил уточнить геометрическую структуру сплавов $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ вокруг позиций железа [4]. Однако геометрическая структура вокруг атомов алюминия в этих материалах ранее не исследовалась.

Недостаточно исследованы и особенности взаимодействия электронных состояний алюминия с состояниями других атомов. Как было показано для сплавов $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, электронные состояния алюминия являются весьма чувствительными к характеру окружения. Оказалось, что p - d -состояния алюминия взаимодействуют с d -состояниями переходных элементов около уровня Ферми в этих квазикристаллических сплавах [5]. Обнаружено также перекрывание p -состояний алюминия с s - и d -состояниями никеля и кобальта в зоне проводимости и формирование значительной псевдощели в $3p$ - и $3s$ - d -состояниях алюминия вблизи уровня Ферми в квазикристалле $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ и $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ [6].

Одним из уникальных методов исследования свободных электронных состояний алюминия является спектроскопия рентгеновского поглощения за K -краем алюминия [7]. Отмеченная выше чувствительность свободных p -состояний алюминия приводит к тому, что и сами рентгеновские спектры поглощения за K -краем алюминия существенно меняются от соединения к соединению [8], однако для получения информации из эксперименталь-

ных спектров необходим последующий теоретический анализ этих данных. При исследовании геометрической и электронной структуры силикатных и оксидных минералов было установлено, что весьма перспективным методом для теоретического анализа является метод многократного рассеяния [9].

В настоящей работе получены спектры рентгеновского поглощения за K -краем алюминия в сплавах $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Ce}_7$, $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$, $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Ce}_3$ и проведен теоретический анализ спектра XANES сплава $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ методом полного многократного рассеяния в прямом пространстве.

1. Эксперимент и методика расчета

Спектры рентгеновского поглощения алюминия в исследуемом сплаве были получены на линии JUMBO в Стэнфордском синхротронном центре (США) методом полного квантового выхода. В качестве монохроматора использовался кристалл YB_{66} . Экспериментальное разрешение в измеренном интервале составляет 0.6 eV. Калибровка энергии осуществлялась по спектру фольги алюминия. Зарегистрированные спектры исправлялись на функцию тока в накопительном кольце.

Алгоритм метода многократного рассеяния, используемый в настоящем исследовании, описан ранее [10]. Фазовые сдвиги были вычислены в кристаллическом muffin-tin (MT) потенциале с касающимися MT сферами. MT радиусы и MT константы получены согласно процедуре построения MT потенциала, описанной ранее [10]. При построении кристаллического потенциала использовалась схема Матхейса с обменным параметром равным 1.0. Плотности зарядов в атомах получены с помощью самосогласованного метода Дирака–Слейтера. В расчет включались фазовые сдвиги с орбитальным моментом вплоть до 2.

Для сопоставления экспериментальных спектров с теоретическими было учтено уширение экспериментального спектра за счет времени жизни основной рентгеновской дырки, конечной длины свободного пробега фотоэлектрона и экспериментального разрешения. Ширина внутреннего K -уровня составляет 0.42 eV [11]. Функция зависимости длины свободного пробега от энергии была получена ранее [12]. Экспериментальное энергетическое разрешение составило 0.6 eV. Все эти факты были учтены в мнимой части комплектного потенциала.

2. Результаты и обсуждения

Анализ имеющихся кристаллографических данных исследуемых тройных сплавов позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятными моделями для описания локальной структуры являются бинарные сплавы FeAl_6 и FeAl_3 [13,14]. Ранее [4] было показано, что локальная структура вокруг атома железа в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Ce}_7$ лучше описывается модельным сплавом FeAl_6 , причем с уменьшенным на 3.4% межатомным расстоянием, что соответствует данным, полученным при анализе спектров EXAFS близких сплавов [15]. Поэтому и в случае определения наиболее вероятной структуры окружения вокруг атома алюминия в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ использовались следующие модельные соединения: мо-

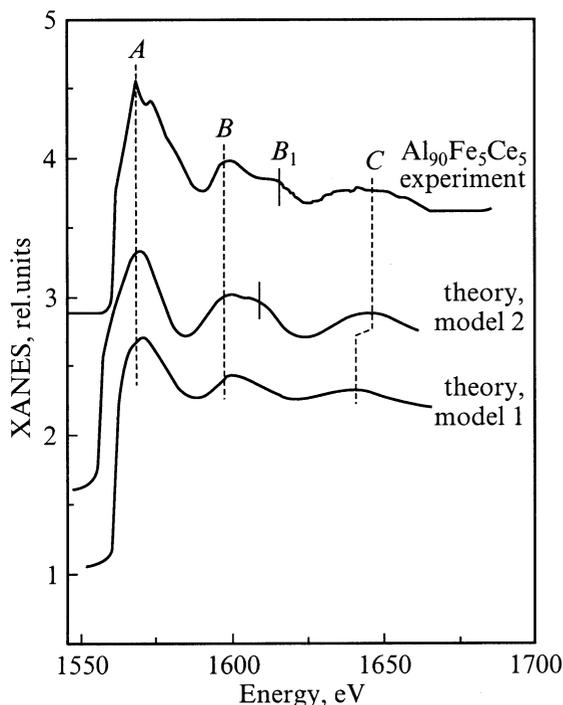


Рис. 1. Сопоставление экспериментального спектра рентгеновского поглощения за K -краем алюминия в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ с теоретическими, рассчитанными для двух модельных сплавов. Модель 1 соответствует сплаву FeAl_3 [13], а модель 2 — сплаву FeAl_6 [14] с уменьшенным на 3.4% межатомным расстоянием.

Структура кластеров атомов, окружающих центральный поглощающий атом алюминия в модели FeAl_6 с межатомными расстояниями, сжатыми на 3.42%, для четырех неэквивалентных позиций алюминия Al1, Al2, Al3, Al4

Номер сферы	Число атомов в сфере	Средний радиус сферы, (Å)
Al1		
1	1Fe+2Al	2.4339
2	8Al	2.7318
3	2Al	2.2780
Al2		
1	2Al+2Fe	2.5546
2	7Al	2.7961
3	4Al	3.2765
Al3		
1	2Fe+6Al	2.5901
2	3Al	2.8217
3	2Al	3.2986
Al4		
1	1Al+4Fe	2.4862
2	6Al	2.8239
3	2Al	3.2789

дель 1 — сплав FeAl_3 [13], модель 2 — сплав FeAl_6 со сжатым на 3.4% межатомным расстоянием [14]. На рис. 1 приведено сопоставление экспериментального спектра рентгеновского поглощения за K -краем алюминия в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ с теоретическими спектрами, рассчитанными для этих модельных сплавов. Как можно видеть, структура теоретических спектров XANES для обеих моделей отражает основные особенности экспериментального спектра. Однако раздвоение второго максимума на две структурные особенности B и B_1 наблюдается только для модели FeAl_6 . Рентгеновский спектр этой модели дает также лучшее соответствие эксперименту по энергетическому положению максимума C . Таким образом, можно сделать вывод, что локальная структура окружения атомов алюминия в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ является близкой к модельному сплаву FeAl_6 , но с уменьшением на 3.4% межатомным расстоянием. Структура кластера ближайших атомов вокруг Al для модели FeAl_6 представлена в таблице.

Модель FeAl_6 имеет четыре неэквивалентные позиции атомов алюминия [13]. Поскольку локальное окружение атома алюминия различается в каждой неэквивалентной позиции, форма теоретических спектров меняется при переходе от одной позиции к другой. На рис. 2 представлены спектры рентгеновского поглощения за K -краем алюминия в четырех неэквивалентных позициях модельного сплава 2. При получении результирующего

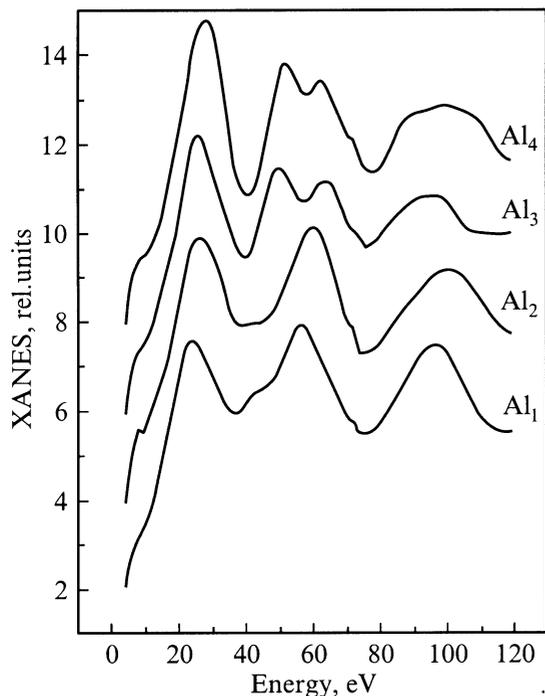


Рис. 2. Теоретические спектры рентгеновского поглощения, рассчитанные для четырех неэквивалентных позиций алюминия в модели 2. Нуль энергетической шкалы соответствует нулю muffin-tin расчета.

спектра, используемого для сопоставления с экспериментом (рис. 1), спектры для четырех позиций были просуммированы со следующими относительными весами (1:2:2:1).

В дипольном приближении коэффициент поглощения рентгеновского излучения $\alpha(E)$ для K -края алюминия пропорционален плотности незаполненных p -состояний алюминия и дипольному матричному элементу вероятности перехода [16]. В случае плавно меняющегося матричного элемента спектры рентгеновского поглощения могут быть использованы для получения информации о распределении соответствующих парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости [16]. На рис. 3 представлены парциальные плотности электронных p -состояний алюминия и d -состояний железа. Как видно из рис. 3, в исследуемом энергетическом интервале значения матричного элемента вероятности перехода меняются в несколько десятков раз, поэтому в случае K -края поглощения алюминия нельзя использовать спектры рентгеновского поглощения для анализа распределения плотности свободных p -состояний алюминия в зоне проводимости сплава $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$. Вследствие этого нами выполнен теоретический расчет плотности p -состояний алюминия с использованием кристаллического потенциала. При этом удалось получить хорошее согласие теоретических и экспериментальных спектров рентгеновского поглощения. Для анализа взаимного

влияния p -состояний алюминия с d -состояниями железа был также выполнен расчет и плотности Fe d -состояний.

В чистом алюминии электроны в зоне проводимости хорошо описываются в модели почти свободных электронов, в которой плотность состояний пропорциональна квадратному корню из энергии. Однако в исследуемом сплаве, имеющем 5% атомов железа, обнаружено специфическое взаимодействие с d -состояниями железа, которое изменяет форму p -плотности состояний алюминия. В энергетических интервалах, содержащих максимумы плотности Fe d -состояний (1–3 и 11–20 eV), на кривой плотности p -состояний алюминия наблюдаются провалы, свидетельствующие о том, что Fe d -состояния "выталкивают" из этих интервалов свободные p -состояния алюминия. Ранее подобное взаимодействие в области свободных состояний было обнаружено между p -состояниями кислорода и d -состояниями железа в некоторых оксидах, что проявлялось в характерных особенностях рентгеновских спектров поглощения [17].

Итак, на основе теоретического анализа экспериментальных спектров рентгеновского поглощения за K -краем алюминия можно сделать вывод о том, что наиболее вероятной локальной структурой окружения атомов алюминия в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ является модельный бинарный сплав FeAl_6 , с уменьшенным на 3.4% межатомным расстоянием. Обнаружено специфическое взаимодействие свободных p -состояний алюминия и d -состояний железа, проявляющееся в их взаимном расталкивании.

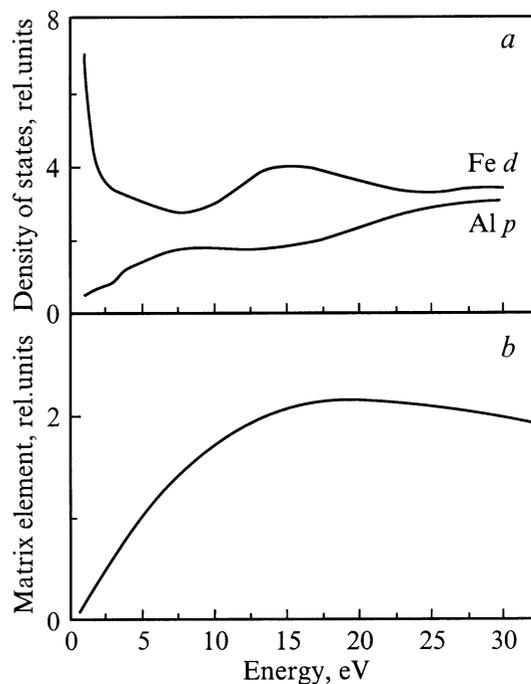


Рис. 3. Плотность свободных электронных состояний в зоне проводимости модельного сплава 2 (a); матричный элемент вероятности перехода для K -края поглощения алюминия. Штриховая линия указывает положение уровня Ферми (b).

Список литературы

- [1] K. Lawniczak-Jablonska, R. Wojnecki, J. Kachniarz. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10, 2333 (2000).
- [2] H.Y. Hsieh, B.H. Toby, T. Egami, Y. He, S.J. Poon. *J. Mater. Res.* **5**, 12, 2807 (1990).
- [3] A.N. Mansour, C.-P. Wong, R.A. Brizzolara. *Phys. Rev.* **B50**, 17, 12401 (1994).
- [4] Т.И. Севастьянова, Г.Э. Яловега, А. Мансур, А. Марчелли, А.В. Солдатов. *ФТТ* **43**, 6 (2001).
- [5] G.T. Laissardiere, Z. Dankhazi, E. Beline, A. Sadoc, N.M. Duc, D. Mayou, M. Keegan, D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14035 (1995).
- [6] E. Belin-Ferre, Z. Danlhazi, V. Fournec, A. Sadoc, C. Berger, H. Muller, H. Kirchmayer. *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 34, 6213 (1996).
- [7] J. Wong, G.N. George, I.J. Pickering, Z.U. Rek, M. Rowen, T. Tanaka, G.E. Brown. *Solid State Commun.* **92**, 7, 559 (1994).
- [8] Z.H. Levine, B. Ravel. *J. of Applied Phys.* **85**, 1, 558 (1999).
- [9] D. Cabaret, P. Saintavit, P. Ildefonse, A.-M. Flank. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 20, 3691 (1996).
- [10] S. Della Longa, A.V. Soldatov, M. Pompa, A. Bianconi. *Computational Materials Science* **4**, 2, 199 (1995).
- [11] J.C. Fuggle, J.H. Inglesfield. *Unoccupied Electronic States*. Springer, Berlin (1992). 353 p.
- [12] J.E. Muller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, *Solid State Commun.* **42**, 5, 365 (1982).
- [13] P.J. Black. *Acta Cryst.* **8**, 1, 43 (1955).
- [14] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. American Society for Metals, Metals Park, OH (1985). V. 2. P. 920.
- [15] A.N. Mansour, G. Gibin, A. Marcelli, T. Sevastyanova, G. Yalovega, A.V. Soldatov. *Journal of Synchrotron Radiation*, in press.
- [16] A. Bianconi. In: *X ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XAFS* / Ed. D.C. Koningsberger, R. Prins. Wiley, N.Y. (1989) 537 p.
- [17] N.A. Povahzynaja, G.E. Yalovega, A.V. Soldatov. *Phys. Stat. Solid (b)* **195**, 1, K1 (1996).