

01,05

## Об электронном механизме подавления магнитного момента никеля в его сплавах с медью и цинком

© А.В. Иванюта, А.Е. Совестнов, Э.В. Фомин

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: asovest@npfi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

Впервые методом смещений рентгеновских линий  $K$ -серии исследована электронная структура Ni, Cu и Zn в сплавах  $Ni_{0.27}Cu_{0.73}$ ,  $Ni_{0.18}Cu_{0.51}Zn_{0.31}$  и  $Cu_{0.66}Zn_{0.34}$ , а также в ряде химических соединений. Обнаружены статистически достоверные смещения (относительно положений для металла) всех диаграммных  $K$ -линий Ni в обоих сплавах, тогда как смещения  $K$ -линий Cu и Zn (также относительно положений для металлов) близки к нулю во всех сплавах. Впервые получены оценки  $3d$ - и/или  $4s$ -факсимиле — смещения всех диаграммных линий, обусловленные удалением одного  $3d$ - и/или  $4s$ -электрона. На основании этих факсимиле обнаруженные смещения  $K$ -линий Ni в  $Ni_{0.27}Cu_{0.73}$  и  $Ni_{0.18}Cu_{0.51}Zn_{0.31}$  объяснены перетеканием  $\lesssim 0.1$  и  $0.15$  его  $4s$ -электрона на атом в его же  $3d$ -зону.

Начиная с классических работ Мотта и Юма-Розери [1,2] твердый раствор замещения  $Ni_{1-x}Cu_x$  является традиционной системой для исследования физики металлов и сплавов. Результаты экспериментов именно для сплавов Ni, а также Pd, с благородными (Cu, Ag, Au) и  $p$ -металлами (Zn, Al, Sn, Cd, In и т.п.) легли в основу первой эффективной квантовой модели магнетизма металлов и сплавов — модели жесткой зоны [1], успешно объяснившей специфику магнетизма этих систем [1–8] — линейное уменьшение магнитного момента насыщения с ростом  $x$ . Согласно этой модели, Ni и Cu как соседние элементы по Периодической системе, имеющие в металле одинаковые ГЦК-кристаллические структуры с близкими параметрами решетки, почти одинаковые атомарные объемы и близкие по величине внутренние поля, имеют практически одинаковые плотности состояний как в чистых металлах, так и в сплавах Ni–Cu. Однако в Cu имеется один  $4s$ -электрон сверх заполненной  $3d$ -оболочки, тогда как в Ni — только 0.6  $4s$ -электрона и 0.6 дырки в  $3d$ -оболочке, что соответствует атомному магнитному моменту Ni  $0.6 \mu_B$ , измеренному в эксперименте. Поэтому в сплаве  $Ni_{1-x}Cu_x$  медь, имеющая на один электрон больше, чем Ni, становится донором для последнего. При этом в основном заполняется  $3d$ -зона, поскольку плотность состояний в ней на порядок больше, чем в  $4s$ . Отсюда следует, что число  $3d$ -дырок (а значит, и атомный магнитный момент) никеля будет практически линейно уменьшаться с ростом концентрации меди в сплаве, и при  $x = 0.6$  магнитный момент станет равным нулю, что и наблюдается в эксперименте. В сплавах Ni с Zn, Al и Sn, имеющими соответственно 2, 3 и 4 электрона проводимости, заселение  $3d$ -зоны и уменьшение магнитного момента будет происходить в 2, 3 и 4 раза быстрее. Таким образом, модель жесткой зоны успешно объясняла основные макроскопические свойства переходных металлов и их сплавов на микроскопическом (атомарно

электронном) уровне, что и привело к долговременной ее популярности.

Однако уже первые микроскопические рентгеноабсорбционные исследования системы  $Ni_{1-x}Cu_x$  (см., например, [3] и ссылки в ней) поставили под сомнение одно из главных положений модели жесткой зоны — одинаковые плотности состояний вблизи уровня Ферми для Ni, Cu и их сплавов. Оказалось, что Ni и Cu имеют своеобразные формы  $K$ -краев поглощения, которые практически не изменяются в сплавах. Это, по-видимому, может свидетельствовать о том, что формы зон меди и никеля в металлах различны, причем это различие (своеобразие) сохраняется и в сплавах.

В дальнейшем для исследования эволюции электронного строения сплавов Ni–Cu был использован почти весь современный арсенал для изучения электронных состояний вблизи уровня Ферми: XPS валентной зоны и внутренних уровней,  $K$ - и  $L$ -XAS. Согласно этим измерениям [8], валентные зоны никеля и меди четко разделены, причем при  $x \approx 0$  максимум  $3d$ -зоны Ni находится чуть ниже уровня Ферми, тогда как максимум  $3d$ -зоны Cu — почти на 3 eV. С ростом концентрации меди в системе  $3d$ -зона Ni опускается, вследствие чего она сближается с  $3d$ -зоной Cu примерно до 2 eV при  $x \approx 1$ . Кроме того, в работе [8] было обнаружено, что расщепление  $3s$ -спектра XPS, обусловленное  $3s$ – $3d$ -обменным взаимодействием и равное  $\sim 1.8$  eV в металлическом Ni, уменьшается вплоть до исчезновения по мере увеличения концентрации Cu в сплаве, что свидетельствует о процессе на атомарном уровне. Из анализа  $L$ -абсорбционных спектров Ni делались выводы либо о слабом (на порядок меньше, чем предсказывала модель жесткой зоны) заполнении  $3d$ -зоны никеля в сплаве  $Ni_{1-x}Cu_x$  по сравнению с металлом [4,8], либо о полном отсутствии такового [5].

Эти спектроскопические данные, а также данные магнитных измерений авторы [4,5,8] рассматривают с

позиций модели, в которой в зависимости от состава сплава  $Ni_{1-x}Cu_x$   $4s$ -зона и  $3d$ -подзоны (спин вверх и спин вниз)  $Ni$  двигаются друг относительно друга, вследствие чего происходит перераспределение электронов между ними [6,7]. В этой модели атомарный магнитный момент  $Ni$  определяется не количеством его  $3d$ -дырок, а количеством неспаренных  $3d$ -электронов, т. е. разностью заселенностей  $3d$ -подзон с противоположно направленными спинами. Одним из достоинств модели перераспределения зарядов является электронейтральность всех атомов сплава, тогда как в модели жесткой зоны в сплаве  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$ , например, атомы никеля имеют заряд  $q = -0.6e$ , а меди —  $q = +0.4e$ , что для металлической системы кажется сомнительным.

Таким образом, наиболее прямой метод тестирования незаселенных  $3d$ -состояний ( $L$ -абсорбционная спектроскопия), строго говоря, не дал однозначного решения проблемы подавления магнетизма в сплаве  $Ni_{1-x}Cu_x$ . По-видимому, это обусловлено сложностью корректного выделения белой линии в  $L$ -абсорбционных спектрах и оценки ее изменений. Другим критерием изменения заселенности  $3d$ -состояний могли бы быть положения  $K$ - и  $L$ -краев. Однако оказалось, что смещения  $L$ -краев  $Ni$  и  $Cu$  настолько малы [5,8] (несколько десятых eV [4]), что, по-видимому, находятся за пределами точности ординарных измерений положения  $K$ - и  $L$ -краев. В работе [5], в которой была достигнута высокая точность регистрации смещений краев, эти смещения предполагаются связанными с изменениями параметров кристаллической решетки.

В настоящей работе представлены результаты поисковых исследований эволюции электронной структуры  $Ni$ ,  $Cu$  и  $Zn$  в их сплавах методом смещения рентгеновских линий (дифференциальная эмиссионная рентгеновская спектроскопия), разработанная Сумбаевым [9]. Основная цель работы — оценка масштаба ожидаемых эффектов и необходимой точности измерений для полномасштабных исследований.

Метод смещения рентгеновских линий универсален и обладает высокой избирательностью, что позволяет независимо изучать отдельные компоненты исследуемого образца (например,  $Ni$  и  $Cu$  в их сплаве). Уникальная особенность его состоит в возможности однозначно идентифицировать тип электрона ( $sp, d, f$ ), принимающего участие в химической связи, и в высокой точности определения заселенности валентных орбиталей — вплоть до  $0.01 e/atom$ . При этом в отличие от UPS, BIS, XPS и до некоторой степени XANES на  $L$ -крае результаты метода смещений рентгеновских линий относятся к объему образца, а не к его поверхности. Подробное описание экспериментальной установки — кристалл-дифракционного спектрометра по Иоганну, процедуры измерений и первичной обработки данных опубликованы ранее [10].

В качестве основных объектов исследования взяты коммерческие сплавы  $Ni-Cu$  ( $Ni_{0.27}Cu_{0.73}$ , МН25),  $Ni-Cu-Zn$  ( $Ni_{0.18}Cu_{0.51}Zn_{0.31}$ , МНЦ18–27) и  $\alpha$ -латунь

Экспериментальные результаты: смещения рентгеновских  $K$ -линий  $Ni$ ,  $Cu$  и  $Zn$  в сплавах относительно их положения в металлах (строки 1–10) и квазифаксимиле  $4s$ - и  $3d$ -электронов меди и никеля (строки 11–13)

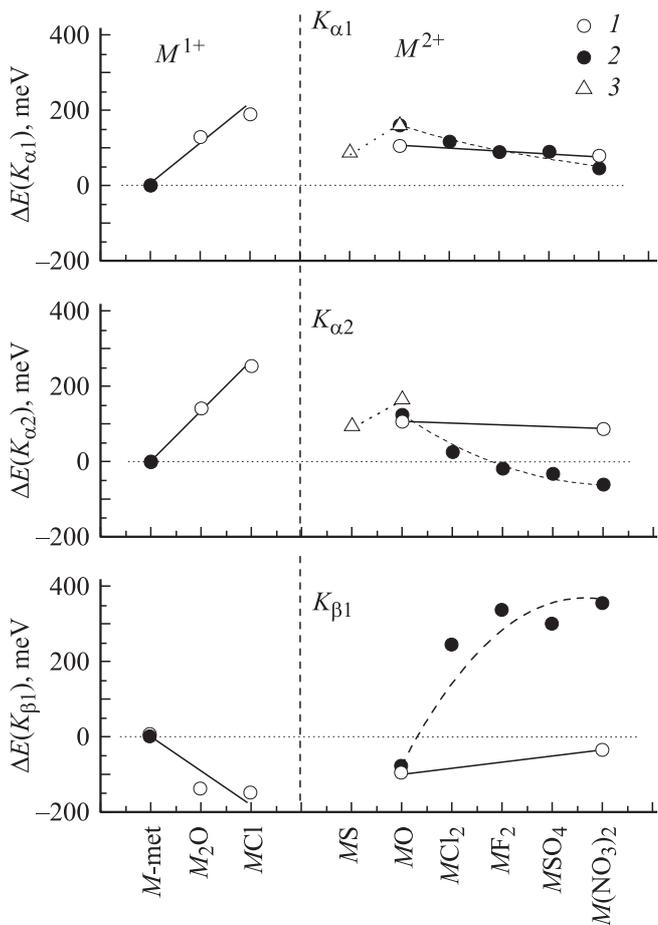
№ п/п	Элемент	Образец	$\Delta E(K_{\alpha 1})$ , meV	$\Delta E(K_{\alpha 2})$ , meV	$\Delta E(K_{\beta 1})$ , meV
1	Ni	Ni–Cu	$30 \pm 6$	$40 \pm 7$	$-43 \pm 6$
2	Ni	Ni–Cu–Zn	$63 \pm 5$	$63 \pm 6$	$-60 \pm 7$
3	Cu	Ni–Cu	$-11 \pm 2$	$-5 \pm 3$	$-20 \pm 3$
4	Cu	Ni–Cu–Zn	$-7 \pm 2$	$-9 \pm 5$	$-5 \pm 3$
5	Zn	Ni–Cu–Zn	$-5 \pm 3$		
6	Cu	Cu–Zn	$-1 \pm 2$	$3 \pm 4$	$-6 \pm 2$
7	Zn	Cu–Zn	$-7 \pm 4$		
8	Ni	Ni, „0-измерение“	$0 \pm 2$	$1 \pm 2$	$2 \pm 3$
9	Cu	Cu, „0-измерение“	$1 \pm 2$	$-1 \pm 2$	$6 \pm 2$
10	Zn	Zn, „0-измерение“	$-3 \pm 3$	$4 \pm 4$	
11	Cu	$4s$ -квазифаксимиле	$189 \pm 4$	$255 \pm 3$	$-148 \pm 4$
12	Cu	$3d$ -квазифаксимиле	$-110 \pm 5$	$-168 \pm 5$	$114 \pm 7$
13	Ni	$3d$ -квазифаксимиле	$-114 \pm 7$	$-185 \pm 10$	$435 \pm 10$

Примечание. Здесь и далее все ошибки статистические.

$Cu-Zn$  ( $Cu_{0.66}Zn_{0.34}$ , ЛЦ16К4), состав которых (приведен в скобках) был определен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СПАРК. Все три образца имели ГЦК-кристаллические структуры и, согласно рентгенодифракционным измерениям (ДРОН, излучение  $CuK_{\alpha}$ ), имели параметры решеток  $a = 3.590, 3.684$  и  $3.702 \text{ \AA}$ . Отсутствие магнитного момента в образцах проверялось с помощью постоянного магнита с индукцией  $0.8 \text{ Т}$ . Результаты измерений (относительно соответствующих металлов) приведены в таблице и на рис. 1.

Как видно из строк 1–4 таблицы, в сплавах  $Ni-Cu$  и  $Ni-Cu-Zn$  наблюдаются небольшие, но статистически достоверные смещения  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий никеля и совсем незначительные (на границе доверительного интервала) смещения таких же линий меди. При этом смещения  $K$ -линий цинка в сплаве  $Ni-Cu-Zn$ , а также линий меди в латуни практически не отличаются от данных „нулевых“ измерений — смещений для пары идентичных образцов чистых металлов (строки 5–10 таблицы).

При рассмотрении этих данных мы, как в фундаментальном обзоре Сумбаева [9], будем считать, что электронное состояние элемента в соединении можно характеризовать своеобразным „факсимиле“ — набором смещений диаграммных рентгеновских линий относительно соответствующего металла. В общем случае сдвиг рентгеновской линии, а значит и факсимиле, зависит по крайней мере от валентности, степени ионности (ковалентности) элемента в соединении, а также от спинового состояния не полностью заселенной  $d$ -оболочки. К настоящему времени парциальные вклады в сдвиг для  $3d$ -элементов изучены совершенно недостаточно для количественного анализа.



**Рис. 1.** Смещения рентгеновских линий  $K$ -серии Cu, Ni и Zn в ряде химических соединений. 1 — соединения Cu, 2 — Ni, 3 — Zn. Здесь и далее ошибки измерения (статистические) в пределах размеров точек рисунка.

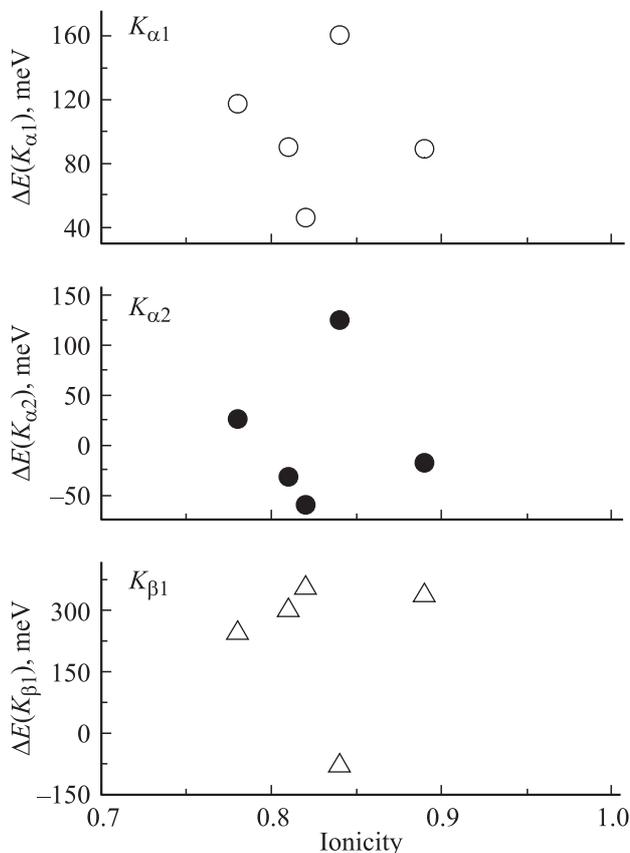
Как несложно видеть из рис. 1, в наших данных для химических соединений ясно просматривается корреляция результатов измерений  $\Delta E(K_{\alpha 1}) - (\Delta E(K_{\alpha 2}))$  и  $\Delta E(K_{\alpha 1}) - \Delta E(K_{\beta 1})$ . Отсюда, как и в [9], по-видимому, можно предположить, что в первом приближении факсимиле элемента в соединениях Cu и Ni можно представить линейной комбинацией факсимиле чистых (целых)  $3d$ - и  $4s$ -электронов ( $3d$ - и  $4s$ -факсимиле). При этом также можно считать, что для Cu и Ni (как соседних элементов) факсимиле  $3d$ - и  $4s$ -электронов одинаковы.

Из рисунка видно, что участие в химической связи только  $4s$ - и  $4p$ -электронов, как и  $5s$ -,  $6s$ - и  $5p$ -,  $6p$ -электронов в [9], приводит к положительному смещению  $K_{\alpha}$ -линий в соединениях одновалентной меди и двухвалентного цинка. Также видно, что для двухвалентных соединений Cu, в которых химическая связь осуществляется не только  $4s$ -, но и  $3d$ -электронами, сдвиги  $K$ -линий Cu меньше, чем для одновалентных. Это однозначно свидетельствует о том, что участие в химической связи  $3d$ -электронов (так же как и  $4d$ - и  $5d$ -электронов в [9]) приводит к отрицательному смещению  $K_{\alpha}$ -линий.

В принципе  $3d$ - и  $4s$ -факсимиле могут быть получены в рамках теоретических расчетов типа Хартри–Фока, однако, насколько нам известно, для систем в конденсированном состоянии теоретических расчетов смещений рентгеновских линий с уровнем точности  $\sim 1$  meV пока не существует.

В работе [9] получены эмпирические  $4p$ -,  $5p$ -,  $4d$ - и  $5d$ -факсимиле, которые определялись как градиент линейной зависимости сдвигов  $K$ -линий предельных окислов, поправленных на ионность по Полингу, от валентности элемента в соединении (т.е. числа электронов, принимающих участие в химической связи). В нашем случае такой подход неприменим, поскольку максимальная степень окисления Ni, Cu и Zn одинакова и равна 2. Естественно предположить, что различие в смещениях  $K$ -линий Cu и Ni в соединениях одинаковой валентности (степени окисления) обусловлено различной ионностью. Однако в случае двухвалентных соединений никеля полученные нами смещения  $K$ -линий Ni, так же как и  $K$ -абсорбционные края из работы [11], плохо коррелируют со степенью ионности (рис. 2). Отсюда, по-видимому, следует, что формула Полинга для вычисления ионности некорректна для переходных  $3d$ -элементов.

Поэтому под эмпирическими  $3d$ - и  $4s$ -факсимиле, как и для  $4f$ -факсимиле в [9], мы будем понимать макси-

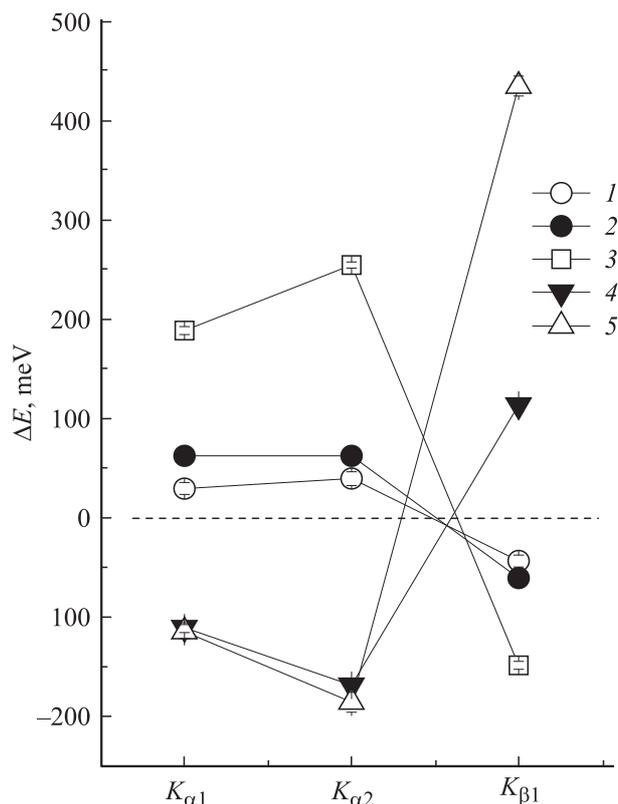


**Рис. 2.** Сопоставление смещений  $K$ -линий Ni и их ионности по Полингу [11] для соединений двухвалентного никеля.

мальную (по абсолютной величине) разность смещений  $K$ -линий Cu и/или Ni для пар соединений, которые отличаются на определенный ( $3d$ - или  $4s$ -) электрон химической связи. Такая почти уникальная возможность имеется в случае соединений меди. Общепринято, что медь в металле имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^1$ . При образовании одновалентных соединений атом Cu отдает на химическую связь прежде всего почти свободный  $4s$ -электрон. Поэтому вариант с максимальными значениями смещений (для CuCl в данном случае) можно приближенно принять как факсимиле полного чистого  $4s$ -электрона. Разность между смещениями для двухвалентных соединений меди и CuCl, по-видимому, можно рассматривать как варианты для факсимиле  $3d$ -электрона. При этом вариант с максимальными значениями смещений (для  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в данном случае) можно приближенно принять как факсимиле полного чистого  $3d$ -электрона Cu. В случае Ni одновалентных соединений не существует, поэтому в качестве первой (возможно, более грубой) оценки  $3d$ -факсимиле Ni возьмем разность между минимальными и максимальными смещениями  $K$ -линий никеля — данные для  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и NiO соответственно. Полученные таким образом первые (возможно, относительно грубые) оценки  $4s$ - и  $3d$ -факсимиле (будем далее называть их  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле) приведены на рис. 3 и в таблице (строки 11–13). Отметим, что на  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линиях  $3d$ -факсимиле Cu и Ni близки, возможно случайно. Большое их различие для  $K_{\beta 1}$ -линии, по-видимому, обусловлено различным  $3p$ ,  $3d$ -обменным взаимодействием в случаях Cu и Ni [12]. Подчеркнем, что эти  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле являются сугубо оценочными и, скорее всего (особенно для  $3d$ ), заниженными по абсолютной величине. Не исключено, что вследствие эффекта замкнутой оболочки ионности двухвалентных соединений Cu и Ni значимо меньше „нормальных“ (вычисленных по Полингу) — в основном из-за слабого участия в химической связи  $3d$ -электрона.

Если сравнить полученные нами  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле с аналогичными факсимиле для электронов с большими главными квантовыми числами ( $5s$ ,  $6s$  и  $4d$ ,  $5d$ ) из [9], видно, что они похожи тем, что во всех случаях  $s$ - и  $d$ -факсимиле противоположны по знаку. Вместе с тем они существенно различны в том, что в  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле смещения  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линий одного знака, а  $K_{\beta 1}$ -линии — другого, тогда как в  $5s$ -,  $6s$ -,  $4d$ - и  $5d$ -факсимиле смещения всех  $K$ -линий одного знака. Вопрос о соотношении абсолютных величин  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле остается пока открытым.

Полученные оценки  $4s$ - и  $3d$ -квази-факсимиле можно использовать для качественного и полуквантитативного анализа эволюции электронной структуры Ni, Cu и Zn при образовании сплавов. При этом для количественных оценок будем использовать данные только „более чистых“  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линий, а также, как и в [9], будем считать факсимиле  $4s$ - и  $4p$ -электронов близкими.



**Рис. 3.** Экспериментальные факсимиле Ni в сплавах Ni–Cu (1) и Ni–Cu–Zn (2), а также эмпирические квази-факсимиле  $4s$ -электронов Cu (3) и  $3d$ -электронов Cu (4) и Ni (5).

Поскольку смещения  $K$ -линий Cu и Zn в латуни гораздо меньше, чем в квази-факсимиле, и практически равны нулю, можно сделать вывод, что ни изменение среднего числа электронов проводимости на атом, ни изменение межатомного расстояния не приводят к статистически значимому отличию электронной структуры этих элементов в сплаве от таковой в чистых металлах. То же самое можно сказать и об электронной структуре Zn в твердом растворе Ni–Cu–Zn.

Провести анализ результатов измерений смещений  $K$ -линий меди в сплавах Ni–Cu и Ni–Cu–Zn (строки 3 и 4 таблицы) сложнее. С одной стороны, экспериментальные смещения отличаются от нулевых на грани доверительного интервала: три из шести  $\Delta E$  не превосходят даже удвоенной статистической ошибки измерений. С другой стороны, в возбуждающем излучении рентгеновской трубки всегда имеется характеристическое излучение меди от конструктивных деталей трубки, рассеяние которого может внести некоторые трудноустраняемые искажения результатов измерений. Поэтому, строго говоря, гарантировать реальную точность  $\sim 1$  мэВ для смещений рентгеновских линий меди пока не представляется возможным. (Аналогичную ситуацию в случае  $L$ -абсорбционной спектроскопии рассматривают в работе [5].) Тем не менее на основе приведенных выше данных по  $\Delta E(K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1})$  Cu в Ni-содержащих сплавах и

4s-квазифаксимиле, по-видимому, можно сделать полезный вывод: медь не отдает 4s-электроны (для заполнения 3d-оболочки Ni), ибо это должно было бы привести к положительным смещениям, чего не наблюдается.

Таким образом, поскольку мы полагаем, что в сплавах Ni–Cu и Ni–Cu–Zn ни Cu, ни Zn не отдают свои электроны на заполнение 3d-оболочки никеля, наблюдаемые смещения K-линий Ni следует связать с процессами в самих атомах никеля. Следовательно, мы приходим к модели перераспределения зарядов [6,7]. Если сравнить факсимиле Ni в этих сплавах с 4s- и 3d-квазифаксимиле (рис. 2), то несложно увидеть, что Ni-факсимиле для сплавов представляет собой уменьшенный вариант 4s-квазифаксимиле или взятого с противоположным знаком (перевернутого) 3d-квазифаксимиле. С учетом принципа сохранения числа электронов в системе и локальной электронейтральности это означает, что полученные в эксперименте смещения K-линий никеля можно объяснить переходом части его 4s-электронов в не полностью заполненную 3d-зону. Оценку количества перешедших электронов можно получить из простого соотношения для любой K-линии  $\Delta n(4s \rightarrow 3d) = \Delta E(K) / (\Delta E(4s) - \Delta E(3d))$ , где  $\Delta E(K)$  — экспериментальное смещение для сплава,  $\Delta E(4s)$  и  $\Delta E(3d)$  — 4s- и 3d-квазифаксимиле соответственно. Для наших сплавов Ni–Cu и Ni–Cu–Zn средние величины числа 4s-электронов, перешедших в 3d-зону,  $\Delta n(4s \rightarrow 3d) = 0.09$  и  $0.15$  соответственно (со статистической ошибкой  $\sim 0.02$ ). Учитывая, что наши 4s- и 3d-квазифаксимиле могут быть заниженными, о чем говорилось ранее, приведенные значения  $\Delta n(4s \rightarrow 3d)$  следует рассматривать как оценку сверху.

Формально такую же процедуру можно применить и для смещений  $K_{\alpha}$ -линий Cu в Ni-содержащих сплавах, в результате чего получается  $\Delta n(3d \rightarrow 4s) \leq 0.02$  (со статистической ошибкой  $\sim 0.01$ ). В принципе этот результат можно было бы понимать как небольшое увеличение s-характера гибридованных 3d, 4s-электронов меди в сплаве по сравнению с металлом. Однако малость величины  $\Delta n(3d \rightarrow 4s)$  в данном случае делает такое предположение чисто гипотетическим.

Прямое сравнение наших экспериментальных данных (смещений рентгеновских линий) с данными других работ не представляется возможным вследствие уникальности нашей методики дифференциальных измерений. Сравнение с результатами абсолютных измерений энергий рентгеновских линий, K- и L-краев или 2p- и 3p-энергий связи малопродуктивно из-за того, что точность этих результатов слишком мала по сравнению с нашей и, по-видимому, с наблюдаемым эффектом. Поэтому смещения K- и L-краев Ni и Cu в их сплаве в [4,5,8] считаются малыми без указания величин. Несколько лучше ситуация при сравнении наших результатов с литературными данными на уровне изменения заселенности 3d-зоны никеля. Напомним, согласно нашим выводам, в сплавах Ni–Cu и Ni–Cu–Zn 4s-электроны Ni (не более 0.1–0.15 e/atom) переходят

в его 3d-зону. Это качественно согласуется с выводами работы [8]: с ростом  $x$  в сплаве  $Ni_{1-x}Cu_x$  3d-зона Ni опускается относительно уровня Ферми и заполняется (интенсивность белой L-абсорбционной линии уменьшается), но не до конца даже в пределе  $x = 1$ . Количественное сравнение обнаруженного нами эффекта перераспределения электронов во внешних оболочках атома никеля возможно с работой [4]; полученная там оценка уменьшения числа 3d-дырок ( $\sim 0.06$  holes/atom для  $x = 0.75$ , см. рис. 6 в [4]) и наша ( $< 0.09$ ), очевидно, не противоречат друг другу. Других работ по количественному определению изменения заселенности 3d-зоны никеля нам не известно.

Таким образом, в сплавах Ni–Cu и Ni–Cu–Zn обнаружены статистически достоверные смещения рентгеновских линий никеля: порядка 40 и 60 meV (со статистической ошибкой не более 5–7 meV) для  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линий никеля и такие же по величине, но противоположного знака для  $K_{\beta 1}$ -линии. Обнаруженные эффекты объяснены перетеканием некоторого количества (не более 0.1 и 0.15 e/atom со статистической ошибкой  $\sim 0.02$ ) 4s-электронов никеля в его же 3d-зону. Этим показано, что метод смещения рентгеновских линий может успешно применяться для количественных исследований эволюции электронной структуры металлов при формировании сплавов. Для большей эффективности и точности количественных исследований необходимо обеспечить реальную точность измерения сдвигов рентгеновских линий не хуже 1 meV, что вполне достижимо на современном уровне, а также провести более тщательное определение нормировочных 3d- и 4s-факсимиле.

## Список литературы

- [1] N.F. Mott. Proc. Phys. Soc. **47**, 571 (1935).
- [2] В. Юм-Розери. Атомная теория для металлургов. ГНТИЛЧЦМ, М, (1955). 332 с.
- [3] L.V. Azaroff, B.N. Das. Phys. Rev. **134**, 747 (1964).
- [4] G. Meitzner, D.A. Fischer, J.H. Sinfelt. Catalysis Lett. **15**, 219 (1992).
- [5] B. Cordts, D.M. Pease, L.V. Azaroff. Phys. Rev. B **22**, 4692 (1980).
- [6] J.L. Beeby. Phys. Rev. **141**, 781 (1966).
- [7] J. Inoue, M. Shimizu. J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 1321 (1976).
- [8] H.H. Hsieh, Y.K. Chang, W.F. Pong, J.Y. Pieh, P.K. Tseng, T.K. Sham, I. Coulthard, S.J. Naftel, J.F. Lee, S.C. Chung, K.L. Tsang. Phys. Rev. B **57**, 15 204 (1998).
- [9] O.I. Sumbaev. In collect. art.: Modern physics in chemistry / ed. E. Fluck, V.L. Goldanskii. Academic Press. London–N.Y.–San Francisco (1976). 406 p.
- [10] А.А. Петрунин, А.Е. Совестьянов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин. Письма в ЖТФ **35**, 2, 42 (2009).
- [11] V.K. Singh. Ind. J. Pure Appl. Phys. **44**, 20 (2006).
- [12] K. Tsutsumi, H. Nakamori. J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 1418 (1968).