

ВЛИЯНИЕ ПИКОВ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА СТРУКТУРНУЮ И МАГНИТНУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ СПЛАВОВ

В.И.Анисимов, М.И.Кацнельсон, А.И.Лихтенштейн, А.В.Трефилов

Показано, что наличие узких пиков плотности электронных состояний $N(E)$ (УП) вблизи уровня Ферми E_F является признаком структурной или магнитной неустойчивости даже в том случае, когда УП отстоят от E_F на расстояние, большее теплового размытия. Дано объяснение влияния примесей переходных металлов в NiTi на температуру мартенситного перехода (МП). Показано, что возникновение ферромагнетизма в сплаве $Pd_{1-x}Fe_x$ связано, по-видимому, с появлением УП выше E_F . Предложены явные формулы для $\partial N(E)/\partial x$ с учетом изменения состояний электронов матрицы.

Выяснение причин, влияющих на структурную и магнитную стабильность металлов и сплавов имеет существенное теоретическое и практическое значение¹⁻⁴. Расчеты полной энергии² при всей их громоздкости, недостаточно эффективны, так как обычно "конкурирующие" фазы имеют близкие полные энергии, а неустойчивость решетки имеет скорее динамическое происхождение⁵⁻⁷. Поэтому обычно используется более простой анализ, основанный на расчете $N(E_F)$ ³. Этот подход применялся еще в 30-е годы для анализа структурной (правила Юм – Розери¹) и магнитной (критерий Стонера⁴) неустойчивости, но до сих пор не имеет строгого обоснования. В любом случае, в обычном одночастичном подходе учитываются лишь те особенности $N(E)$, которые лежат в пределах теплового размытия E_F ($\lesssim 10^{-2}$ эВ). При учете многоэлектронных эффектов ситуация меняется за счет вклада виртуальных электронных переходов⁸⁻¹⁰. Наличие УП вблизи E_F (на расстояниях порядка нескольких десятых эВ) может снижать стабильность кристаллической структуры вследствие смягчения упругих модулей⁸ и фононных спектров⁹, а также усиливать тенденцию к ферромагнетизму за счет роста стонерского обменного параметра^{8,10}. В настоящей работе впервые показано на примере конкретных систем (сплавы на основе Ni Ti и Pd), что исследование особенностей $N(E)$ в окрестности E_F является эффективным инструментом при анализе структурных и магнитных неустойчивостей сплавов, в частности, для прогнозирования влияния примесей на температуру мартенситного перехода (МП).

Упорядоченный сплав Ni Ti демонстрирует МП и эффект "памяти формы"¹¹. Различные примеси существенно влияют на температуру МП: избыток Ni резко снижает ее, замещение Ni на Fe тоже снижает, но менее сильно, а на Cu – несколько повышает^{11,12}. Pd является же наиболее ярким представителем "почти ферромагнитных" металлов⁴. Самосогласованные зонные расчеты упорядоченных сплавов и одиночных примесей проводились в рамках метода функций Грина в приближении атомных сфер¹³ с использованием локального функционала спиновой плотности¹⁴. Можно получить явное выражение для $N(E)$ при малых концентрациях примесей x , исходя из приближения когерентного потенциала¹⁵ с учетом первого порядка по x (используя методы¹⁶ можно показать, что эта формула является формально точной при малых x). Имеем

$$N(x, E) = (1-x)N_0(E) + xN_1(E) + x\Delta N(E) \equiv N_0(E) + x\delta N(E), \quad (1)$$

где $N_0(E) = -\pi^{-1} \text{Im Sp } \dot{p}_0(E)T^{00}(E)$ – плотность состояний чистого кристалла, $T^{00}(E)$ – полная матрица рассеяния¹⁶. В (1)

$$N_1(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp } \{ \dot{p}_1(E)T^{00}(E) [1 + (p_1(E) - p_0(E))T^{00}(E)]^{-1} \} -$$

парциальная плотность состояний примесного атома, а $\dot{p}_0(E)$, $\dot{p}_1(E)$ – производные по энер-

гии от потенциальной функции. Здесь

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im Sp} \{ [1 + (p_1 - p_0) T^{00}]^{-1} (p_1 - p_0) (\dot{T}^{00} - T^{00} \dot{p}_0 T^{00}) \}$$

описывает изменение состояния матрицы под влиянием примеси.

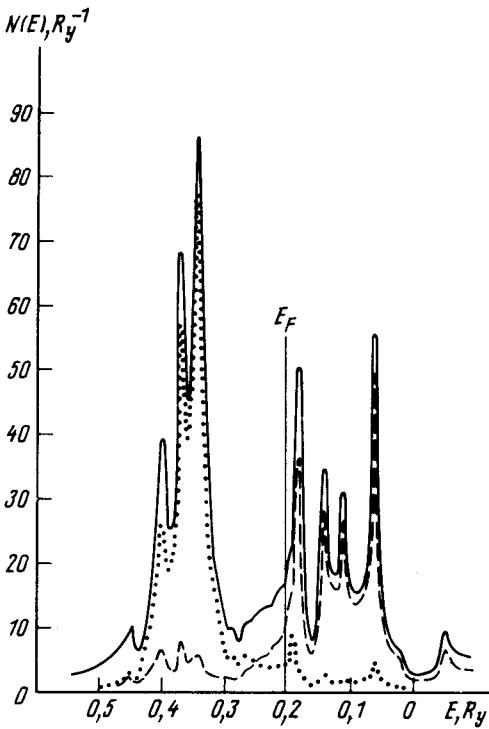


Рис. 1

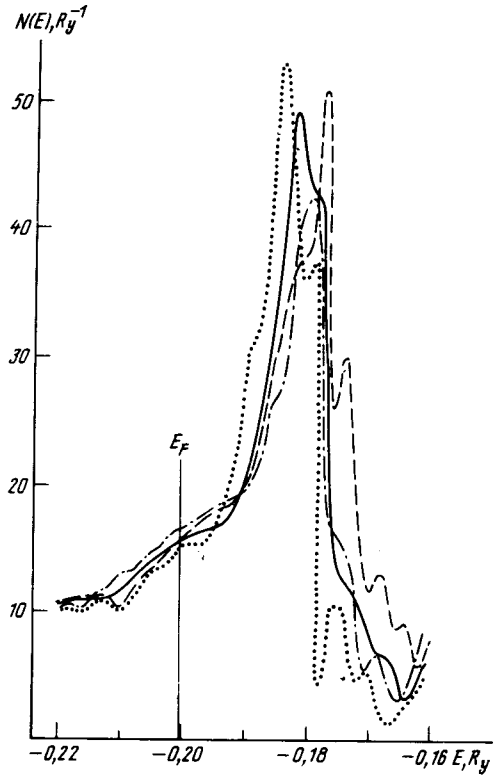


Рис. 2

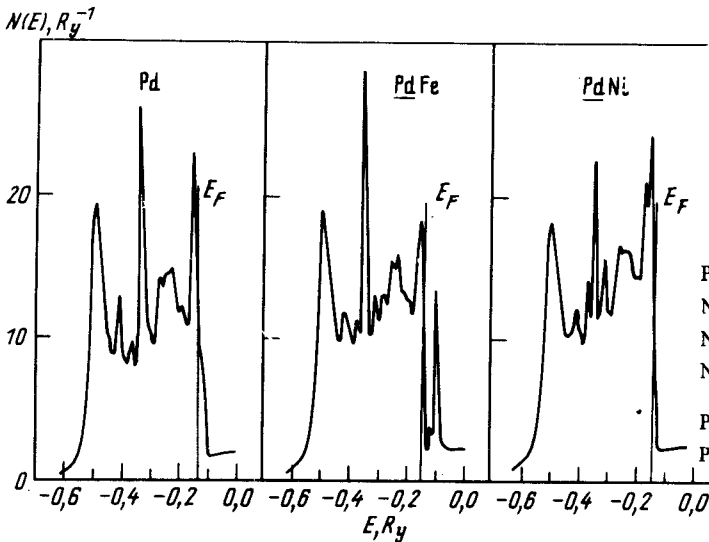


Рис. 3

Рис. 1. Плотность электронных состояний $N(E)$ интерметаллида NiTi в высокотемпературной фазе (структура CsCl): полная (—), частичные вклады Ti (-----) и Ni (.....)

Рис. 2. Результаты расчета $N(E)$ для NiTi (—), Ni₅₂Ti₄₈ (-----), Ni₉₅Fe₅Ti₁₀₀ (-.-.-.-.-), Ni₉₀Cu₁₀Ti₁₀₀ (.....)

Рис. 3. Полная $N(E)$ для Pd, Pd₉₅Fe₅, Pd₉₅Ni₅

Отметим, что в первом порядке по x E_F не сдвигается, так как в силу электронейтральности изменение числа электронов при легировании, $x\delta Z$, в точности равно числу дополнительных состояний под E_F . Как можно получить из (1),

$$\delta Z = \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{E_F} dE N(x, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp} \ln \{ 1 + [p_1(E_F) - p_0(E_F)] T^{00}(E_F) \} +$$

$$+ \frac{\partial E_F}{\partial x} N_0(E_F); \quad (2)$$

откуда, с использованием формулы Ллойда ¹⁵, имеем $\partial E_F / \partial x = 0$. Отсюда следует, что известное приближение жесткой полосы надо понимать не как сдвиг E_F , а как сдвиг энергетических полос относительно E_F на величину $-x\delta Z/N(E_F)$. Это формально соответствует первому порядку теории возмущений по δZ , т.е. слабому рассеянию. Для сплавов на основе переходных металлов гораздо типичнее возникновение достаточно узких квазилокальных уровней, особенно если примесные d -резонансы попадают в провал $N_0(E)$. Из результатов расчета, представленных на рис. 1, видно, что характерным для интерметаллида Ni Ti является наличие УП, расположенного на 0,25 эВ выше E_F . В основном он сформирован d -состояниями Ti. Именно виртуальные переходы на УП приводят к смягчению фононных спектров ⁹, которое, в свою очередь, ответственно за МП ⁵. Это объясняет приведенные выше экспериментальные факты о влиянии примесей замещения на устойчивость высокотемпературной фазы. Из рис. 2 видно, что избыток Ni приводит к резкому разрушению УП, т.е. увеличивает стабильность данной структуры. Легирование Fe тоже разрушает УП, но в меньшей степени, а Cu — слегка придвигает его к E_F , что должно усиливать смягчение фононных спектров ⁹. Существенную роль играет влияние примеси на состояние матрицы, описываемое последним членом в (1), особенно для примеси Cu; анализ одной лишь $N_1(E)$, расчетом которой обычно ограничиваются, явно недостаточен. Примеси Ni и Fe повышают $N(E_F)$ в Ni Ti (см. рис. 2), но это не ведет к дестабилизации высокотемпературной фазы ^{11,12}, т.е. изменение $N(E_F)$ не является определяющим. Таким образом, выполненные расчеты явно демонстрируют существенную роль именно виртуальных электронных переходов в структурной устойчивости сплавов ("действие УП на расстоянии" ⁸⁻¹⁰). Отметим также, что, как видно из рис. 1, 2, приближение жесткой полосы, применительно к сплавам с избытком Ni, дает неправильный знак сдвига E_F относительно УП. Вопрос о влиянии отклонений от стехиометрии на МП в Ni Ti уже рассматривался ¹⁷. Однако эти результаты зонных расчетов не кажутся надежными, например, из-за использования нестандартной процедуры усреднения, приводящей к нефизическим результатам (обострение пиков при разупорядочении).

Влияние примесей на магнитную устойчивость анализировалось на примере примесей Fe и Ni в Pd. Экспериментально известно, что Pd становится ферромагнитным при легировании 2,8 ат. % Ni или всего 0,1 ат. % Fe ¹⁸. В работах ^{8,10} было высказано предположение, что появление ферромагнетизма связано с ростом стонеровского обменного параметра за счет виртуальных переходов на квазилокальные примесные уровни (приводящие к появлению УП). Так как в чистом Pd уже есть почти заполненный ВП, этот рост должен быть особенно сильным, если появляющиеся УП будут выше E_F (усиление особенностей в "двухпиковой" ситуации ^{8,10}). Результаты наших расчетов (см. рис. 3) показывают появление УП выше E_F для примеси Fe и ниже E_F для Ni, что объясняет наблюдаемую картину ¹⁸. Отметим, что, как и в Ni Ti, в сплавах на основе Pd существенны эффекты изменения состояний матрицы, которые заметно усиливают УП для Fe по сравнению с $N_1(E)$. Наконец подчеркнем, что из рис. 3 видно, что добавление Fe приводит к уменьшению $N(E_F)$, т.е. "действие УП на расстоянии" играет, по-видимому, определяющую роль и при анализе магнитной неустойчивости сплавов. Хорошо известно (например, в связи с проблемой инваров), что изменение магнитного состояния сплавов может сопровождаться очень резкими аномалиями их упругих и термодинамических свойств. Возможно, это связано с наличием УП, положение и ширина которых определяется величиной магнитного момента и типом магнитного упорядочения ¹⁹.

Таким образом, изучая эволюцию $N(E)$ при изменении внешних параметров (давление, концентрация и т.д.), можно прогнозировать изменение аномалий электронных ^{8,10} и решеточных ^{8,9} свойств металлов и сплавов с УП вблизи E_F .

Литература

1. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. М.: ГИТТЛ, 1949; *Хейне В., Козн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973.
2. *Skriver H.L.* Phys. Rev., 1985, **B31**, 1909; *Christensen N.E.* Phys. Rev., 1984, **B29**, 5547.
3. *Moruzzi V.L., Oelhafen P., Williams A.R.* Phys. Rev., 1983, **B27**, 7194.
4. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.
5. *Moine P., Allain J., Renker B. J.* Phys., 1984, **F14**, 2517; *Satija S.K., Shapiro S.M., Salamon M.B., Wayman C.M.* Phys. Rev., 1984, **E29**, 6031.
6. *Кондратьев В.В., Пушкин В.Г.* ФММ, 1985, **60**, 629; *Shabalovskaya S.A.* Phys. Stat. Sol. (b), 1985, **132**, 327.
7. *Вакс В.Г., Трефилов А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1983, **38**, 373.
8. *Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1984, **40**, 303; Phys. Lett., 1985, **109A**, 109.
9. *Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1985, **42**, 393.
10. *Vonsovsky S.V., Katsnelson M.I., Trefilov A.V.* J. Magn. Magn. Mater., 1986, **61**, 83.
11. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах. Под ред. Е.Ф.Дударова. — Изв. высш. уч. зав., серия Физика, 1985, **27**, № 8.
12. *Чернов Д.Б., Белоусов О.К., Савицкий Е.М.* Доклады АН СССР, 1979, **245**, 360.
13. *Gunnarsson O., Jepsen O., Andersen O.K.* Phys. Rev., 1983, **B27**, 7144.
14. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* Phys. Rev., 1976, **B13**, 4274.
15. *Faulkner J.S., Stocks G.M.* Phys. Rev., 1980, **B21**, 3222.
16. *Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982.
17. *Егорушкин В.Е., Кульментьев А.И.* ФТТ, 1984, **26**, 884; *Егорушкин В.Е., Хон Ю.А.* Электронная теория сплавов переходных металлов. Новосибирск, Наука, 1985.
18. *Ododo J.C. J.* Phys., 1983, **F13**, 1291.
19. *Oswald A., Zeller R., Dederichs P.H.* Preprint (Jülich, 1985).

Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова

Институт физики металлов Академии наук СССР
УНЦ

Поступила в редакцию
27 октября 1986 г.