



УДК 539.213

© 2007

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

Про роль атомів бору в формуванні електронної структури аморфних сплавів на основі заліза

The role of boron atoms in the formation of the electronic structure of Fe–B-based amorphous metallic alloys (AMA) has been analyzed. In particular, the problem of the boron charge state has been considered. The energy dependence of the density of electronic states has been calculated for the model systems corresponding to the amorphous Fe and AMA Fe₈₀B₂₀ using the LMTO method. The main contribution to the density of electronic states in the vicinity of the Fermi level is shown to be determined by 3d-electrons of iron. The doping with boron leads to the splitting of the 3d-peak into bound and antibound subbands, which places the Fermi level within the pseudogap between these subbands. This reduces the density of electronic states at the Fermi level that is in agreement with the Nagel-Tauc criterion of the amorphous state stability. The performed calculation and the experimental X-ray emission spectra prove that boron atoms are the electron acceptors in the Fe-based AMAs.

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі перехідних елементів 3d-ряду є перспективними матеріалами з точки зору практичного використання завдяки унікальному поєднанню їх службових характеристик [1]. Зокрема, аморфним сплавам на основі Fe притаманний надзвичайно високий рівень магнітом'яких властивостей: рекордно низькі величини коерцитивної сили та гістерезисних втрат, малі втрати на вихрові струми, висока магнітна проникність. Саме тому ці матеріали вже зараз використовують для виготовлення елементів магнітопроводів, різноманітних елементів і вузлів електронної техніки [1]. Однак можливості практичного використання аморфних матеріалів на сьогодні значно обмежені їх структурною нестабільністю, а отже, і недостатньою стабільністю важливих у прикладному плані характеристик. У зв'язку з цим важливою проблемою є розробка способів керованого впливу на АМС з метою отримання аморфних матеріалів з поліпшеними показниками температурно-часової стабільності. Для цього необхідно надійно встановити основні фактори, які визначають структурну стабільність АМС у реальних умовах експлуатації магнітних елементів, а отже, і стабільність комплексу їх функціональних характеристик. Відомо [2–3], що додавання атомів бору та інших аморфізаторів, істотно підвищує стабільність аморфної фази на основі Fe. Однак механізм дії атомів остаточно не з'ясований і потребує подальшого вивчення як теоретичними, так і експериментальними методами.

Одну з перших спроб пов'язати температурну стабільність АМС з параметрами їх електронної структури здійснили Нагель і Таук, використавши при цьому модель майже вільних електронів [4]. Вони показали, що висока стабільність притаманна тим АМС, для яких ферміївський хвильовий вектор знаходиться поблизу мінімуму кривої густини електронних станів $n(E)$. Хоча багато експериментальних даних підтверджують критерій стійкості Нагеля–Таука, існує цілий ряд робіт по дослідженню АМС різними спектроскопічними методами, результати яких зовсім не узгоджуються з висновками цієї моделі. Зокрема, було показано, що коефіцієнт електронної теплоємності γ зростає при збільшенні вмісту бору в АМС Fe–В, хоча відомо, що їх термостабільність при цьому збільшується [2]. На думку Р. Хасегави [5], така ситуація зумовлена розщепленням парціальної кривої $n(E)$ для металоїдних атомів на зв'язуючі та антизв'язуючі стани.

Чисельні спроби теоретичного розрахунку параметрів електронної структури АМС Fe–В, на жаль, не дозволяють зробити однозначні висновки стосовно ролі атомів В у формуванні електронної структури цих сплавів.

На сьогодні у літературі мають місце протилежні погляди щодо ролі атомів В у формуванні електронної структури АМС на основі Fe–В. Так, в огляді [2] для пояснення зміни магнітного моменту АМС на основі Fe використовується модель переносу заряду і вважається, що від атома В в 3d-смугу Fe переходить 1,6 електрона, тобто атоми В розглядаються як донори електронів. Таке твердження дозволяє якісно пояснити зменшення магнітного моменту АМС $Fe_{1-y}B_y$ із збільшенням y за законом $\mu = (2,37-37y)\mu_B$ [6]. У роботі [7] було проведено розрахунки густини електронних станів АМС на основі Fe–В та Fe–Si–В з використанням двозонного наближення методу когерентного потенціалу та здійснено їх зіставлення з результатами магнітометричних та рентгеноспектральних досліджень. Автори дійшли висновку про можливість використання в цьому випадку моделі переносу заряду від В до Fe. Однак для узгодження експериментальних даних з результатами розрахунку вони постулюють зміну параметрів моделі переносу заряду поблизу складу $Fe_{85}B_{15}$.

З іншого боку, в роботі [8] показано, що атоми В у АМС на основі Fe–В відіграють роль акцепторів електронів. Таким чином, питання щодо зарядового стану атомів В у АМС на основі Fe–В, незважаючи на інтенсивні дослідження, залишається дискусійним. Тому нами зроблено спробу внести певну ясність у це питання.

Початково, для врахування впливу атомів В на особливості електронної структури АМС на основі Fe–В ми використали модель переносу заряду. Визначальними параметрами при цьому є положення відповідних енергетичних рівнів (E_0^p В та E_0^d Fe) та електронегативність заліза й бору. Однак дані цих параметрів за різними літературними джерелами суперечать один одному. Так, з урахуванням розрахунків (див., наприклад, [9]) 2р-рівень В лежить на 8,24 еВ вище за 3d-рівень Fe. За даними [10], енергія іонізації атомів В та Fe становила 8,298 та 7,893 еВ, а їх електронегативність 2 та 1,8 відповідно. Зрозуміло, що під впливом локального атомного оточення електронні рівні атомів Fe зміщуються у порівнянні з їх положенням в ізольованих атомах. Так, відповідно до самоузгоджених розрахунків Слетера [11], середня енергія зв'язку d-електронів у ГЦК залізі становить 7,67 еВ. Зважаючи на ці дані, є підстави очікувати, що електрони все ж таки будуть переміщуватись з d-зони Fe до р-зони В (s-зона В лежить значно нижче і фактично не впливає на електронні спектри валентної смуги [12]). Питання, чи супроводжується це просторовим перерозподілом густини електронів, потребує окремого вивчення. Отже, зважаючи на наведені значення енергетичних параметрів для атомів компонентів (Fe та В), можна припустити, що атоми В принципово відіграють все ж таки роль акцепторів електронів. У зв'язку з цим, оскільки 2р-рівень В розташований

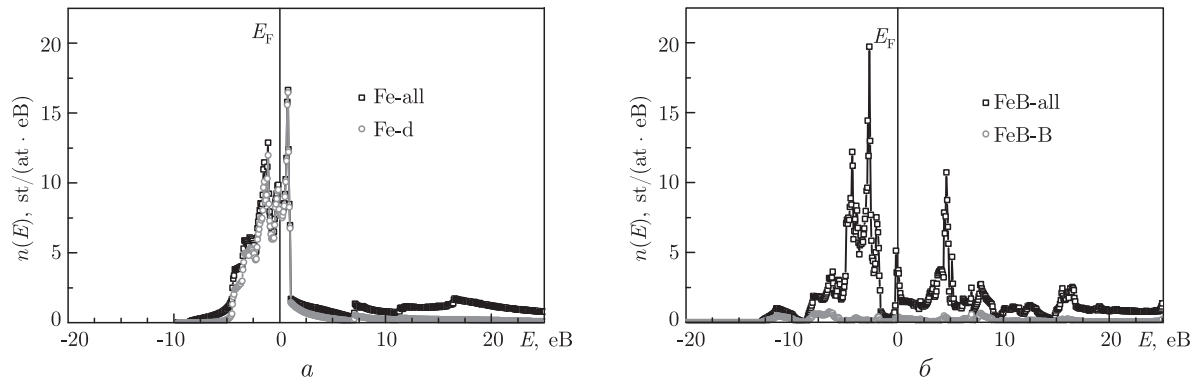


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів модельних структур, що відповідають аморфному Fe та АМС $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$

дещо нижче основного 3d-рівня Fe, модель переносу заряду в загальноприйнятій формі (коли атоми металоїду розглядають як донори електронів для d-зони перехідного металу [2]) не може бути застосована для опису електронної структури та зміни електроночутливих властивостей АМС на основі Fe–V при зміні вмісту V.

Для того щоб вийти за межі простої моделі переходу заряду, необхідно, по-перше, з'ясувати положення та характер найближчого оточення атомів V. Як нульове наближення при розрахунку електронної структури аморфного Fe ми використовували ГЦК ґратку, оскільки її координаційне число є найбільш близьким до координаційного числа Fe в аморфному стані [3]. Міжатомні відстані визначалися за результатами рентгенографічних досліджень [3]. Модельна крива густини електронних станів $n(E)$ у чистому залізі була розрахована нами раніше [13]. Щоб взяти до уваги вплив атомів V на криву $n(E)$, необхідно розглянути положення, які вони займають в атомній структурі. Відомо, що атоми V у такій структурі можуть в принципі знаходитися або в тетраедричних, або в октаедричних порах. Для з'ясування цього питання нами було проаналізовано міжатомні відстані та координацію ПМ-ПМ, М-М для АМС типу ПМ-М (зокрема, для АМС на основі Fe–V), за даними [3]. Експериментально спостережувані значення відношення міжатомних відстаней (ПМ-М)/(ПМ-ПМ) та (М-М)/(ПМ-ПМ), як виявилось, будуть мати місце, якщо вважати, що атоми металоїду займають октаедричні пори в ГЦК ґратці. Так, для складу, близького до $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, атоми металоїду будуть займати октаедричні пори, що не дотикаються. Виходячи з цього припущення, ми і розраховували електронний спектр АМС $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$.

На рис. 1, а наведено спектр Fe у модельній структурі, що відповідає параметрам аморфного стану при відсутності атомів V. Розрахунок проводився методом linear muffin-tin orbital (LMTO) за допомогою пакета програм Stuttgart-TB-LMTO-ASA-program [14] для структури, описаної вище. На рисунку наведена енергетична залежність густини електронних станів атомів Fe (сірим вказано внесок 3d орбіталей). Енергію відраховували від рівня Фермі, позначеного вертикальною лінією. Як видно з результатів розрахунку, домінуючий внесок в околі рівня Фермі дає пік 3d електронних станів Fe, який за інтенсивністю на порядок перевищує інші внески до густини електронних станів. Таким чином, рівень Фермі знаходиться в околі максимуму густини електронних станів, що, згідно з критерієм Нагеля–Таука, значно знижує термічну стабільність чистого аморфного заліза. Як відомо, в чистому залізі аморфний стан фактично не реалізується, за винятком тонких плівок, які мають аморфну структуру лише при температурі рідкого гелію.

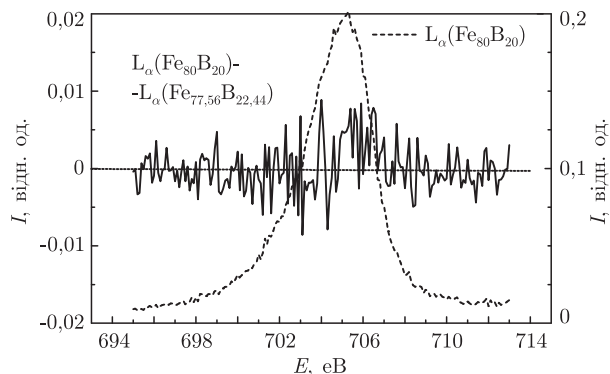


Рис. 2. Спектр віднімання L_{α} -смуг двох АМС на основі Fe–В з різним вмістом В

На рис. 1, б наведено енергетичну залежність густини електронних станів модельної структури, просторове розміщення атомів якої близьке до атомної структури в АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, яка була встановлена за даними дифракційних досліджень [3]. Видно, що додавання атомів В призводить до розщеплення основного 3d-піку на зв'язуючі та антизв'язуючі смуги. Оскільки рівень Фермі потрапляє в провал між цими піками, очевидно, що додавання атомів В призводить до зниження енергії системи, а додавання В-аморфізатора знижує густину електронних станів на рівні Фермі. З іншого боку, відомо, що при зростанні вмісту В температура кристалізації АМС Fe–В зростає [2].

Отже, результати проведеного розрахунку вказують на те, що термічна стабільність АМС Fe–В добре узгоджується з відомим електронним критерієм стійкості аморфного стану, сформульованим Нагелем і Тауком [4]. Згідно з цим критерієм, підвищену стійкість до кристалізації виявляють ті АМС, для яких рівень Фермі лежить в околі мінімуму кривої $n(E)$.

Далі, необхідно проаналізувати, чи викликає додавання атомів В просторовий перерозподіл електронів і який характер такого перерозподілу, оскільки в літературі відсутня єдина думка з цього приводу. З цією метою ми розраховали сумарне число електронів на електронних орбіталях атомів В — в результаті для валентної смуги отримали 3,2 електрона на атом (вільний атом має відповідно 3 електрони на атом у валентній оболонці — $2s^22p^1$). Тобто, за результатами ЛМТО розрахунку, атоми В відіграють роль акцепторів електронів для АМС на основі Fe.

Для перевірки зроблених висновків щодо ролі атомів В у АМС на основі Fe–В нами було проведено дослідження рентгенівського емісійного спектра валентної смуги двох АМС з різним вмістом В (рис. 2). Методика та обладнання таких експериментів докладно описані в [15].

Порівняння L_{α} -смуг атомів заліза (перехід $3d_{5/2,3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$) для аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ та $\text{Fe}_{77.56}\text{B}_{22.44}$ показує, що відповідна смуга $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ зміщена на 0,3 еВ у бік зменшення енергії зв'язку. Цей факт може свідчити про менший ефективний заряд та більшу кількість валентних електронів на атомах Fe у аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ у порівнянні з $\text{Fe}_{77.56}\text{B}_{22.44}$. Тобто даний експеримент свідчить про зменшення кількості електронів на атомах Fe при зростанні вмісту бору, а отже, підтверджує результат ЛМТО розрахунку про те, що атоми В у АМС на основі Fe відіграють роль акцепторів електронів, а не донорів, як це вважалось довгий час (зокрема, при розгляді магнітних властивостей [2]). Особливо яскраво це видно з різницевої кривої належним чином пронормованих L_{α} смуг АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

та $Fe_{77,56}B_{22,44}$ (див. рис. 2, суцільна крива). Наплив на рис. 2 в довгохвильовій області свідчить про збільшення концентрації електронів на атомах Fe при зменшенні концентрації B.

Результати рентгенівських емісійних досліджень підтверджують зроблений нами вище висновок про негативний зарядовий стан атомів B у АМС на основі Fe, який, до речі, збігається з результатами самоузгодженого розрахунку електронних спектрів сплавів Fe–B [8].

Таким чином можна стверджувати, що характерною особливістю матеріалів на основі Fe є домінуючий 3d-пік поблизу рівня Фермі, оскільки залізо має напівзаповнену 3d-електронну оболонку. Проте додавання до заліза атомів B (або інших аморфізаторів) призводить до розщеплення 3d-піку на зв'язуючі та антизв'язуючі смуги, в результаті чого рівень Фермі потрапляє в псевдощілину між ними. Це докорінно змінює картину електронної структури АМС системи Fe–B і знижує густину електронних станів на рівні Фермі, що узгоджується з критерієм стабільності аморфного стану Нагеля–Таука.

1. *Hasegawa R.* Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – **304**, No 2. – P. 187–191.
2. *Люборский Ф. Е.* Аморфные металлические сплавы: Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1987. – 584 с.
3. *Бек Т., Гюнтеродт Г.* Металлические стекла. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 456 с.
4. *Nagel S. R., Fisher G. B., Tauc G., Bardley B. G.* Photoemission studies of crystalline palladium and the metallic alloy PdCuSi in its glassy and crystalline forms // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **13**, No 8. – P. 3284–3296.
5. *Hasegawa R., Tanaka K.* Electronic structure and glass formability in metallic glasses // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1986. – **58**. – P. 53–57.
6. *Магнетизм аморфных систем* / Под ред. Р. Леви и Р. Хасегава. – Москва: Металлургия, 1981. – С. 245–258.
7. *Batirev I. G., Leiro J. A., Basargin O. V., Drozdova M. A.* Magnetic moment, electronic structure and thermal expansivity of invar amorphous alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1994. – **136**. – P. 305–313.
8. *Ching W. Y., Xu Yong-Nian, Harmon B. N., Leung T. C.* Electronic structures of FeB, Fe₂B, and Fe₃B compounds studied using first-principles spin-polarized calculations // *Phys. Rev. B.* – 1990. – **42**, No 7. – P. 4460–4470.
9. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1983. – Т. 2–332 с.
10. *Физика твердого тела: Энциклопедический словарь* / Под ред. В. Г. Барьяхтара. – Киев: Наук. думка, 1996. – 656 с.
11. *Губанов В. А., Курмаев Э. З., Ивановский А. В.* Квантовая химия твердого тела. – Москва: Наука, 1984. – 304 с.
12. *Fujiwara T.* Electronic structure in amorphous Fe, Fe_xP_{1-x} and Fe_xB_{1-x} // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1982. – **12**. – P. 661–675.
13. *Плющай І. В., Захаренко М. І., Макара В. А., Наконечна О. І.* Вплив топологічного безладу на електронний спектр атомів заліза // *Вісн. Миколаїв. держ. пед. ун-ту.* – 1999. – Вип. 1. – С. 275–279.
14. *LMTO* <http://www.fkf.mpg.de/andersen/>.
15. *Борисенко С. В.* Електронна будова оксидів Ln₂Ti₂O₇ (Ln=Sm–Lu) з структурою пірохлору: Дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. – Київ, 1998. – 141 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.07.2006