

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Специализированный совет

На правах рукописи

КОРОТИН Михаил Аркадьевич

УДК 538.915:541.412+538.945

ПРИМЕНЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННЫХ ЗОННЫХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И РЕНТГЕНОВСКИХ
СПЕКТРОВ ЭКВИАТОМНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Свердловск 1989

Работа выполнена в лаборатории рентгеновской спектроскопии Ордена Трудового Красного Знамени Института физики металлов Уральского отделения АН СССР.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор Э.З.Курмаев


Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук М.В.Садовский,
кандидат физико-математических наук Г.А.Болотин

Ведущая организация - Уральский государственный университет им. А.М.Горького

Защита состоится "17" 03 1989 г. в 14 часов на заседании Специализированного совета К 002.03.01 в Институте физики металлов УрО АН СССР по адресу : 620219 Свердловск, ГСП-170, ул. С.Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики металлов УрО АН СССР.

Автореферат разослан " " 1989 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат физико-математических наук  В.Р. Галахов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В качестве объектов исследования для анализа электронной структуры, магнитных свойств и рентгеновских спектров выбраны интерметаллиды переходных металлов VRu , $NiTi$, магнитожесткие сплавы $FeAl$, $FePt$, $CoPt$, $MnAl$ в области эквиатомного состава и высокотемпературные сверхпроводники на основе $YBa_2Cu_3O_7$. Интерметаллические соединения переходных металлов со структурой $CaCl_2$, а также двойные системы сплавов переходных металлов со структурой $CuAu$ обладают целым рядом уникальных свойств, таких как сверхпроводимость (VRu), свойства, связанных с эффектом памяти формы ($NiTi$), магнитно-кристаллической анизотропией ($FeAl$, $FePt$, $CoPt$, $MnAl$) и т.д. Все это привлекает внимание к теоретическому изучению электронного строения этих соединений, поскольку именно электронная подсистема в значительной степени определяет их физические свойства. Исследование электронной структуры новых высокотемпературных сверхпроводников состава $Y-Ba-Cu-O$ необходимо для понимания механизмов, лежащих в основе необычных свойств этих материалов. Следует отметить, что для интерметаллидов VRu и $NiTi$ и сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_7$ в литературе опубликованы результаты расчетов, включающие в себя дисперсионные кривые $E(\vec{k})$ и плотности состояний для стехиометрических составов. Однако до сих пор расчетными методами не было исследовано влияние на электронную структуру указанных соединений изменения концентрации компонентов, легирования по различным подрешеткам, малого искажения кристаллической решетки вследствие смещения атомов. По магнитожестким сплавам никаких расчетных данных по электронной структуре и магнитным свойствам этих соединений не имелось. Все это свидетельствует об актуальности выполненной работы.

Целью работы является проведение цикла самосогласованных зонных расчетов методом ЛМТО-функций Грина в приближении атомных сфер упоминавшихся выше соединений и на основе полученных результатов описание свойств, связанных с их электронной структурой.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следую-

щем. Впервые предпринята попытка определения влияния легирования и отклонения от стехиометрии на свойства, связанные с электронной структурой различных соединений, в рамках традиционных зонных методов. Используемый метод позволил в рамках единого подхода вычислять электронную структуру совершенных кристаллов, примесных атомов в соединениях, а также сплавов с небольшой концентрацией примеси в матрице. Для части рассмотренных в работе систем расчеты электронной структуры и магнитных свойств ранее вообще не проводились. Для тех соединений, которые ранее или параллельно исследовались, в работе акцентируется внимание на определении роли отклонения от стехиометрии и легирования в изменении их электронной структуры, магнитных свойств, рентгеновских и оптических спектров — тех вопросах, которые не получили освещения в литературе. Таким образом, большинство представленных расчетных результатов являются оригинальными.

Практическая ценность. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в лаборатории рентгеновской спектроскопии Института физики металлов УрО АН СССР. Полученные результаты имеют большое значение для объяснения экспериментальных характеристик исследованных объектов на основе их электронной структуры. Это относится в первую очередь к рентгеновским и оптическим спектрам, которые дают непосредственные сведения о распределении по энергии электронных состояний, а эффективность получаемой информации зависит от их интерпретации на основе теоретических расчетов электронной структуры исследуемых кристаллов. Полученные в работе корреляции между характеристиками электронной структуры интерметаллидов и устойчивостью их кристаллической решетки могут быть использованы для анализа влияния легирования на фазовые превращения в этих материалах. Расчитанные дисперсионные кривые, распределения по энергии полных и частичных плотностей состояний, значения последних на уровне Ферми, величины локальных магнитных моментов компонентов соединений могут быть использованы при исследовании электрон-фононного взаимодействия, изучении топологии поверхности Ферми, магнитных свойств веществ, а также могут служить основой для разработки теорий по высокотемпературной сверхпроводимости в оксидных керамических ма-

териалах.

По результатам проведенного исследования на звание выно-
сятся следующие основные положения :

- расчет электронной структуры соединений VR_n позволяет адекватно описать особенности H_{45} -спектров этих соединений. В пределах погрешности вычислений возможно качественное объяснение поведения магнитной восприимчивости кубической и тетрагональной фаз при изменении концентрации R_n в пределах 46-50% в сплавах $V_{50+x}R_{n\ 50-x}$;
- на основе учета изменений в тонкой структуре пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми предложена интерпретация различной структурной устойчивости кубической фазы экваторного интерметаллида $NiTi$, а также сплавов на его основе $Ni_{52}Ti_{48}$, $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$, $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$;
- из анализа полных плотностей электронных состояний магнито жестких сплавов $FePt$, $FePt$ и $CoPt$ делается вывод о существенном вкладе в формирование локальных магнитных моментов компонентов сплава наведенного орбитального момента, возникающего вследствие спин-орбитального взаимодействия ;
- в сплавах $MnAl$ с небольшим избытком марганца для примесного атома Mn энергетически выгоднее состояние, когда его магнитный момент антипараллелен магнитным моментам окружающих атомов, причем величина момента в этом состоянии значительно больше, чем в экваторном сплаве. При формировании электронной структуры роль примесного атома углерода, стабилизирующего τ -фазу этого соединения, подобна роли алюминия ;
- электронная структура $YBa_2Cu_3O_7$ формируется, в основном, pd -взаимодействием орбиталей атомов меди и кислорода. Смещение атомов кислорода в цепочках вызывает резкое изменение в картине зон и в плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Роль кислородной вакансии сводится к подавлению особенности ван-Хова в плотности состояний вблизи уровня Ферми и ослаблению $pd\sigma$ -взаимодействия атомов меди и кислорода, причем это влияние является короткодействующим. Из примесных атомов $3d$ -ряда в узле Cu медно-кислородной цепочки атомы Co , Fe и Mn имеют магнитный момент. В ряду рассмотренных неметаллических примесей в узле цепочечного кислорода атомы F в наибольшей степени ослабляют связь медь-металлоид, а N - усиливает.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на : IX Всесоюзном совещании-семинаре молодых ученых "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь" (Новороссийск, 1986), Рабочем совещании по проблемам высокотемпературной сверхпроводимости (Свердловск-Заречный, 1987), Международной конференции по физике переходных металлов (Киев, 1988), XV Всесоюзном совещании по рентгеновской и электронной спектроскопии (Ленинград, 1988), I Всесоюзном совещании по высокотемпературной сверхпроводимости (Харьков, 1988).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в шести печатных работах, перечень которых приводится ниже.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы ; содержит 120 страниц, включая 34 рисунка, 3 таблицы. Библиография насчитывает 92 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность предпринятых исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дается анализ результатов зонных расчетов других авторов для соединений $V_{R_{Li}}$ и $NiTi$, $YBa_2Cu_3O_7$.

Во второй главе излагаются основные расчетные формулы использованного в работе метода ЛМТО-функций Грина в приближении атомных сфер.

В третьей главе рассматривается влияние легирования, отклонений от стехиометрии и степени упорядочения на электронную структуру, рентгеновские спектры и устойчивость решетки интерметаллидов со структурой $CsCl$.

В первом параграфе дается интерпретация рентгеновским эмиссионным K_{p5} -спектрам V соединений $V_{0,50R_{Li}0,50}$ и $V_{0,55R_{Li}0,45}$, а также поведению магнитной восприимчивости кубической и тетрагональной фаз при изменении концентрации в пределах 46-50%. Для объяснения особенностей K_{p5} -спектров V (рис.1) был выполнен расчет электронной структуры эквивалентного $V_{R_{Li}}$, примесного атома V в узле R_{Li} , а также модельного

кристалла, в котором все атомы Ru заменены на атомы V , и потенциалы атомов V и постоянная решетки брались такими же, как для расчета соединения VRu . Так как $K\beta_5$ -спектры соответ-

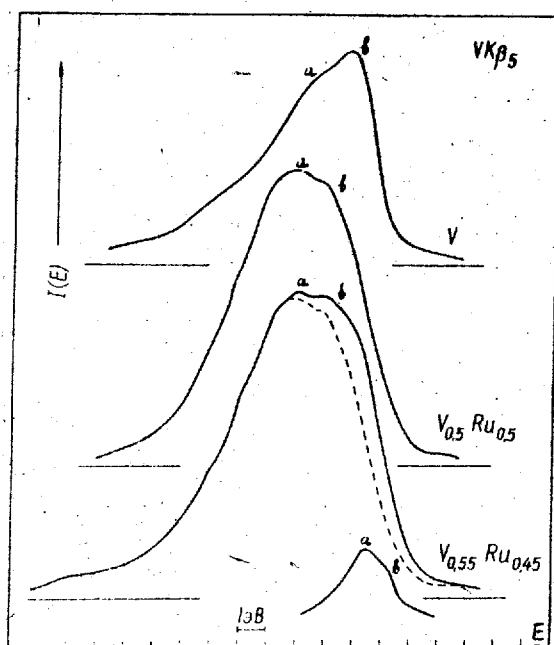


Рис. 1. Экспериментальные $K\beta_5$ -спектры эмиссии чистого ванадия, стехиометрического сплава $V_{0,5}Ru_{0,5}$ и нестехиометрического сплава $V_{0,55}Ru_{0,45}$ (штриховая линия повторяет форму спектра для $V_{0,5}Ru_{0,5}$). Нижний график - разность между спектрами $V_{0,55}Ru_{0,45}$ и $V_{0,5}Ru_{0,5}$.

¹Kurmaev E.Z., Yarmoshenko Yu.M., Dolgich V.E., Nemnonov S.A. Soft X-ray emission, photoelectron spectra and electron structure of VRu // Solid State Commun.-1979.-v.29.-NI.-P.59-61.

стствует $1s-4p$ переходам, а $4p$ -зона V находится выше энергии Ферми, поэтому K_{α_5} -спектры данного соединения учитывают примесь $4p$ -состояний V и зонам, сформированным d -состояниями атомов. Результаты расчета парциальной плотности p -состояний V приведены на рис.2.

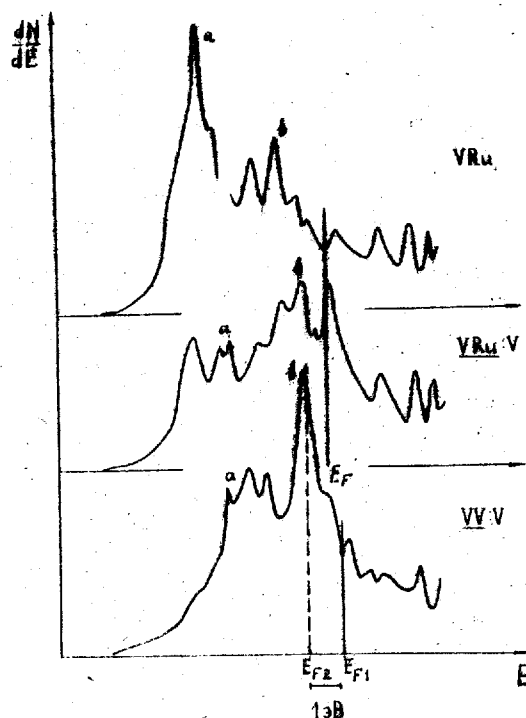


Рис. 2. Парциальные плотности состояний ванадия в сплаве VRu , сплаве замещения $VRu:V$ и модельном кристалле $VV:V$. E_F - энергия Ферми. Для модельного кристалла E_{F1} - ферми-уровень в случае, соответствующем 6,5 электронам на атом, как в соединении VRu ; E_{F2} - соответствующем 5 электронам на атом, как для чистого V .

Для стехиометрического соединения (рис.2 VRu) в парциальной плотности ρ -состояний V также, как и в экспериментальном спектре, отчетливо выделяются две группы пиков с большей интенсивностью группы α . В случае замещения атомом V атома Ru (рис.2 $\text{VRu}:V$) происходит заметное усиление интенсивности части β спектра, и распределение интенсивностей частей α и β становится более симметричным. Наконец, если кристалл составлен только из атомов V (рис.2 $\text{VV}:V$), то в этом случае ферми-уровень E_{F2} , соответствующий пяти электронам на атом, как и для чистого V , проходит через высокий β -пик плотности состояний.

Экспериментально установлено, что с ростом содержания V высокотемпературная восприимчивость кубической фазы сплавов $\text{V}_{0,50+x}\text{Ru}_{0,50-x}$ падает, а низкотемпературная (тетрагональной фазы) - растет до состава $\text{V}_{0,54}\text{Ru}_{0,46}$, когда обе восприимчивости совпадают, а фазовый переход не происходит (рис.3).

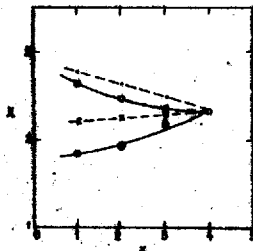


Рис. 3. Магнитная восприимчивость при 300 (o - эксперимент, . - теория) и 77 К (● - эксперимент, x - теория) в системе сплавов $\text{V}_{50+x}\text{Ru}_{50-x}$. Экспериментальные кривые из ¹.

¹Oota A.; Kusunoki H., Tsuchiya M., Takei H., Noguchi S. Study of the electronic transition in the B2 alloys $\text{V}_{50+x}\text{Ru}_{50-x}$ // J.Phys.F.-1985.-v.15.-N7.-P.1103-1108.

Проведенные расчеты электронной структуры и величин плотности состояний на уровне Ферми для кубической и тетрагональной фаз эквимоного V_{R_1} (рис. 4) оказались в противоречии с экспериментальными данными. Однако при более высоких энергиях относительно уровня Ферми плотность состояний кубической фазы растет, а тетрагональной - падает. В рамках модели жесткой полосы, сдвинув уровень Ферми в сторону больших энергий на $0,002 R_y$ для сплава эквимоного состава, оценено поведение магнитной восприимчивости для высоко- и низкотемпературной фаз при уменьшении концентрации R_1 от 50 до 46% (рис. 3). Тот факт, что для достижения согласия в характере изменения расчетных и экспериментальных кривых магнитной восприимчивости потребовалось смещения уровня Ферми всего лишь на $0,002 R_y$, а всему интервалу составов от $V_{0,50 R_1} 0,50$ до $V_{0,54 R_1} 0,46$ в модели жесткой полосы соответствует энергетический интервал той же величины $0,002 R_y$, говорит о тонкости эффекта: зонные расчеты в настоящее время вряд ли способны давать положение уровня Ферми с точностью, лучшей $0,002 R_y$.

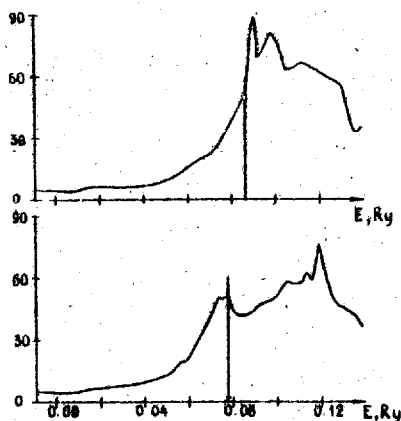


Рис. 4. Полные плотности состояний V_{R_1} в малой окрестности уровня Ферми для кубической (вверху) и тетрагональной (внизу) фаз. Вертикальной чертой отмечен уровень Ферми.

Во втором параграфе приводятся результаты расчета электронной структуры эквиатомного интерметаллида $NiTi$, а также примесных атомов Ni в узле Ti и Fe и Cu в узле Ni . Используя линейное приближение для зависимости полной плотности состояний разбавленного сплава от концентрации примеси, определена электронная структура соединений $Ni_{52}Ti_{48}$, $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ и $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$. Отмечается корреляция наблюдаемой различной структурной устойчивости кубической фазы этих соединений с изменением тонкой структуры пиков плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Как правило, для объяснения изменения стабильности кристаллической структуры используют представление о влиянии на устойчивость решетки значения плотности состояний на уровне Ферми. Однако, наличие близко расположенных к уровню Ферми пиков плотности электронных состояний также дестабилизирует кристаллическую структуру¹. Направление эффекта (стабилизация или дестабилизация) зависит от высоты близлежащего пика и его локализации относительно уровня Ферми. Например, для $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ интенсивность пика плотности состояний в окрестности уровня Ферми уменьшается и его максимум сдвигается в высокоэнергетическую область (рис.5), что может быть признаком уменьшения нестабильности структуры по сравнению со случаем $Ni_{50}Ti_{50}$. Для $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ наоборот, интенсивность пика увеличивается, и пик смещается ближе к уровню Ферми (рис.6), в результате чего и повышается нестабильность решетки. Аналогичным образом прослеживается изменение стабильности кубической фазы для $Ni_{52}Ti_{48}$ и отмечается, что в последнем случае модель жесткой полосы становится непригодной.

В главе 3 сформулированы следующие выводы :

I. Результаты расчета электронной структуры соединений $V_{0,50}Ru_{0,50}$ и $V_{0,55}Ru_{0,45}$ позволили интерпретировать рентгеновские эмиссионные $K_{\alpha 5}$ -спектры V этих соединений, а также подтвердили правомерность подхода, согласно которому $K_{\alpha 5}$ -спектры $3d$ -металлов в соединениях со структурой $CsCl$ можно использовать для изучения электронной структуры ближайшего окружения излучающих атомов.

¹Капнельсон М.И., Трефилов А.В. Электронные фазовые переходы, обусловленные корреляционными эффектами // Письма ЖЭТФ. - 1984. Т. 40. № 7. С. 303-306.

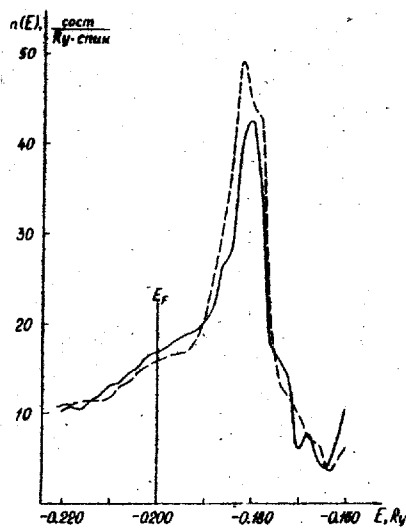


Рис. 5.

Рис. 5. Полные плотности состояний $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ (—) и $Ni_{50}Ti_{50}$ (---).

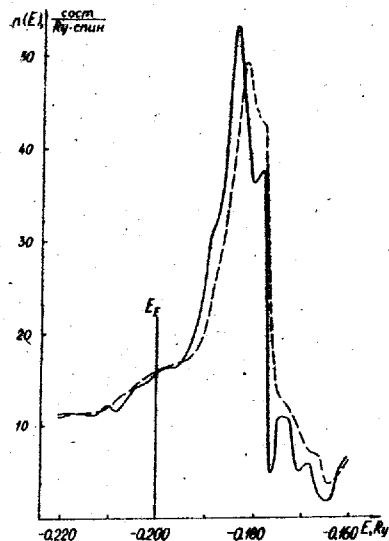


Рис. 6.

Рис. 6. Полные плотности состояний $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ (—) и $Ni_{50}Ti_{50}$ (---).

2. С использованием модели жесткой полосы приведены в качественное соответствие экспериментальные и полученные расчетные данные по магнитной восприимчивости для сплава VR_{L_1} с вариацией концентрации R_{L_1} от 50 до 46% в кубической и тетрагональной фазах.

3. На основе изменений в электронной структуре вблизи уровня Ферми и величины плотности состояний на уровне Ферми предложено объяснение экспериментально наблюдаемому изменению структурной устойчивости кубической фазы интерметаллида Ni_2Ti при отклонении от стехиометрии, а также при легировании железом и медью.

4. При обсуждении результатов, полученных в этой главе, показано, что в случае, когда примесь значительно отличается от замещаемого атома по положению в таблице Менделеева, широко используемая модель жесткой полосы может приводить к качественно неверным выводам.

В четвертой главе приведены результаты исследования электронной структуры и магнитных свойств магнитомягких материалов $FePd$, $FePt$, $CoPt$, $MnAl$.

В первом параграфе акцентируется внимание на необходимости учета наведенного орбитального момента при изучении магнитных свойств сплавов $FePd$, $FePt$, $CoPt$. Распределение полной плотности состояний всех трех соединений имеет сходную структуру (см. рис. 7), характерной особенностью которой является резкое отличие значений плотности состояний на уровне Ферми для электронов с различной проекцией спина. Используя самосогласованные значения заселенностей орбиталей, можно определить спиновый магнитный момент, приходящийся на каждый атом и элементарную ячейку в целом. Кроме этого существует возможность оценить наведенный орбитальный момент ΔL_z , возникающий вследствие спин-орбитального взаимодействия:

$$\Delta L_z = \frac{1}{2} \xi \sum_m m^2 (n_{m\downarrow}(E_F) - n_{m\uparrow}(E_F))$$

Здесь $n_{m\downarrow}(E_F)$ и $n_{m\uparrow}(E_F)$ - значения парциальных плотностей состояний для m -той проекции орбитального момента на уровне Ферми для электронов со спином вниз и вверх соответственно, ξ - константа спин-орбитального взаимодействия. Результаты определения магнитных характеристик представлены в таблице.

Во втором параграфе рассматривается электронная структура эквиатомного сплава $MnAl$, влияние примесного атома Mn на магнитные свойства и особенности спектра оптической проводимости, а также роль примеси углерода при формировании электронной структуры реального сплава $Mn-Al-C$. Распределение плотности электронных состояний для сплава $MnAl$ оказалось близким с распределением $n(E)$ для сплавов, рассмотренных в первом параграфе. Для примесного атома Mn в узле Al получено 2 решения: ферромагнитное (спиновый магнитный момент при-

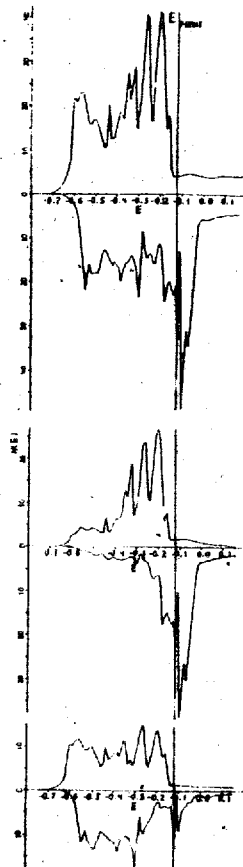


Рис. 7. Полная плотность состояний FePd и парциальные плотности d -состояний Fe и Pd.

месного атома параллелен магнитным моментам окружающих атомов) и антиферромагнитное. Для обоих решений были вычислены энергия примеси и спиновый магнитный момент примесного атома. При расчете данного сплава энергия примеси есть разность между энергией связи кристалла с одним из атомов AL и энергией связи кристалла с атомом Mn , замещающего этот узел AL . Энергия примеси для первого решения оказалась больше, чем

		Спиновый магнитный момент	Наведенный орбитальный момент	Суммарный магнитный момент с учетом наведенного		Средний магнитный момент на атом	
				расчет	эксперим.	расчет	эксперим.
FePd	Fe	2,32	0,17	2,49	2,8	1,5	1,6
	Pd	0,28	0,22	0,50	0,36		
FePt	Fe	2,45	0,07	2,52	2,7	1,46	1,55
	Pt	0,30	0,10	0,40	0,30		
CoPt	Co	1,41	0,28	1,69	1,6	1,06	0,96
	Pt	0,17	0,24	0,41	0,3		

Таблица. Магнитные характеристики сплавов FePd, FePt, CoPt (в μ_B).

для второго. Примесный антиферромагнитный том Mn обладает спиновым магнитным моментом $3,1\mu_B$, тогда как на примесном ферромагнитном атоме Mn возникает момент $2,4\mu_B$, как и в случае Mn в эквивалентном сплаве MnAl.

При рассмотрении электронной структуры атома С как примеси замещения детально проанализирован характер распределения s-, p-состояний и произведено сравнение с соответствующими распределениями атома Al в сплаве MnAl. Предпринята попытка анализа дисперсии экспериментальных кривых оптической проводимости на основе вычисленной энергетической зависимости плотности состояний выше и ниже уровня Ферми.

По результатам исследования магнитожестких сплавов сделаны выводы:

I. Учет вклада наведенного орбитального момента, возникающего вследствие спин-орбитального взаимодействия, значительно улучшает согласие полученных в расчете магнитных характеристик компонент сплавов FePd, FePt, CoPt с экспериментальными.

2. Из двух полученных в расчете решений для примесного атома Mn в узле Al энергетически предпочтительнее состояние, для которого спиновый магнитный момент примесного атома антипараллелен магнитным моментам окружающих атомов. Величина этого момента значительно больше, чем момент атома Mn в эквивалентном сплаве $MnAl$.
3. Роль примесных углеродных атомов в формировании электронной структуры $Mn-Al-C$ подобна роли алюминия. Малый процент примеси углерода может приводить к повышению стабильности сплава $MnAl$.
4. Усиление низкоэнергетического поглощения в спектре оптической проводимости реальных сплавов $MnAl$ может быть обеспечено дополнительными переходами электронов между состояниями, связанными с примесным атомом Mn в алюминиевых узлах.

В пятой главе представлен анализ эффекта легирования, смещений атомов и кислородных вакансий на формирование электронной структуры и магнитных свойств высокотемпературных сверхпроводников на основе $Y-Ba-Cu-O$.

В первом параграфе приводятся сведения об использованной в расчетах кристаллической структуре $YBa_2Cu_3O_7$.

Содержание второго параграфа включает в себя описание электронной структуры неискаженного $YBa_2Cu_3O_7$ и сравнение полученных результатов с расчетами других авторов и рентгеновскими эмиссионными спектрами этого соединения.

Третий параграф посвящен оценке чувствительности электронной структуры в окрестности уровня Ферми к смещениям атома кислорода медно-кислородной цепочки из положения равновесия. Был проведен расчет $YBa_2Cu_3O_7$, в котором колебания моделировались статическим сдвигом атома кислорода на 10% от постоянной решетки в направлении оси z . Результат изменения энергетического спектра представлен на рис. 8. Наиболее характерные изменения таковы. Заметно усиливается дисперсия зоны 4, что проявляется в уширении пика плотности состояний. Зона I, образованная состояниями атомов цепочки, поднимается выше по энергии. Низкоэнергетическая часть зон 2,3, образованных состояниями атомов плоскости, опускается. Так как через эти

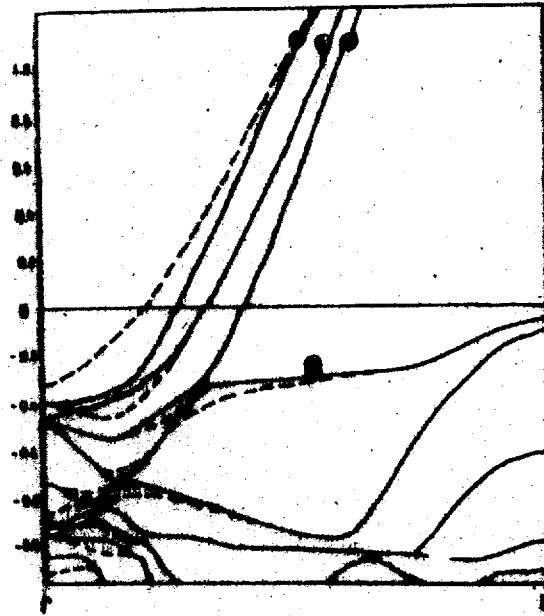


Рис. 8. Энергетический спектр $YBa_2Cu_3O_7$ вдоль направления $\Gamma-S$ до (—) и после (---) смещения атома кислорода.

зоны проходит уровень Ферми, указанные изменения должны привести к увеличению заполнения зон 2,3 и уменьшению заполнения зоны 1.

Изучению влияния кислородной вакансии на электронную структуру сверхпроводника посвящен четвертый параграф. Представлены результаты расчета соединения, элементарная ячейка которого состоит из учетверенной ячейки медно-кислородной цепочки, один из узлов кислорода в которой свободен. Получено, что ограниченные вакансиями фрагменты цепочек слабо взаимодействуют друг с другом и могут рассматриваться как изоли-

рованные кластеры. Влияние краевой одиночной вакансии на электронную структуру окружающих атомов представлено на рис. 9. Отсутствие цепочечного кислорода проявляется в плотности состояний ближайших атомов в подавлении связывающих и антисвязывающих полос a и b . Особенно заметно изменение в окрестности уровня Ферми. Атомы второй координационной сферы чувствуют присутствие вакансии значительно слабее.

В пятом параграфе представлены подробные результаты исследования электронной структуры примесных атомов $3d$ -переходных металлов в узле меди медно-кислородной цепочки и металлоидных примесей N , F , P , S в узле цепочечного кислорода. В качестве примера результата на рис. 10 показана электронная структура магнитных $3d$ -примесей и приведены величины локальных магнитных моментов, возникающих на этих примесных атомах. На основе расчета в согласии с экспериментальными данными показано, что наибольшее влияние на T_c оказывают примеси Fe и Zn , так как примесный атом Fe имеет значительный магнитный момент, что не благоприятствует сверхпроводимости, а величина примесной плотности состояний атома Zn на уровне Ферми гораздо ниже, чем у замещаемого атома Cu . Что касается неметаллических примесей, то замена кислородного атома на указанные металлоиды оказывает на электронное распределение аналогичное влияние, как и в случае кислородной вакансии - подавляет тонкую структуру пиков плотности состояний в окрестности уровня Ферми.

Выводы к главе 5 :

1. Основную роль в формировании электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_7$ вносят взаимодействия $Cu3d$ - и $O2p$ -орбиталей, вклады d -состояний Y и Ba в энергетическую окрестность вблизи уровня Ферми практически отсутствуют.

2. Показано соответствие формы экспериментальных рентгеновских спектров расчетному распределению d - и p -состояний медных и кислородных атомов.

3. Резкий пик плотности состояний вблизи уровня Ферми, который, по-видимому, ответственен за аномальные свойства, формируется распределением p -состояний атомов цепочечного кислорода. Он представляет собой особенность ван-Хова, появляю-

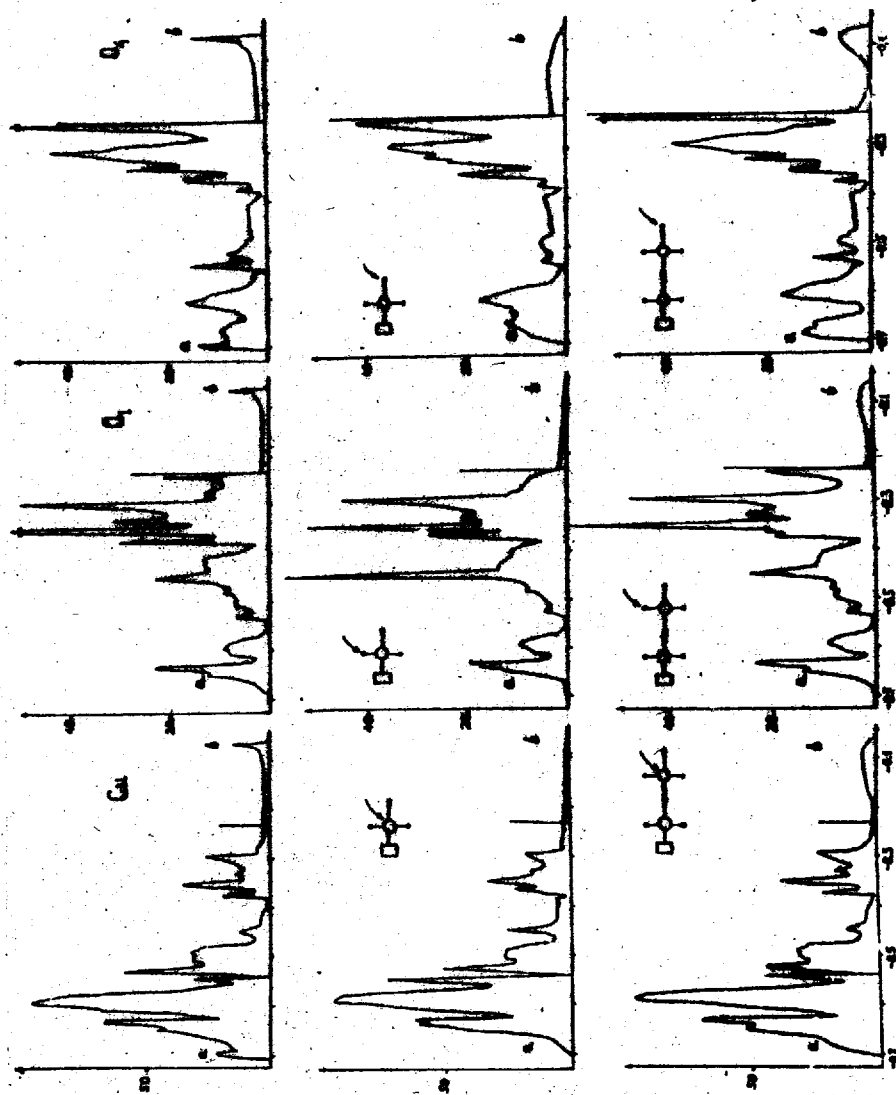


Рис. 9.

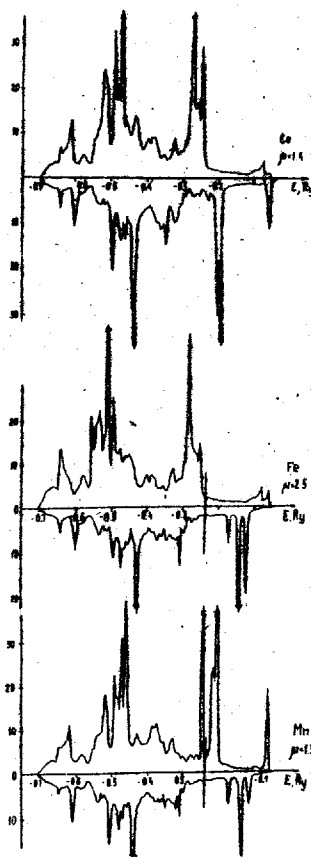


Рис. 10. Электронная структура магнитных $3d$ -примесей.

Рис. 9. Верхний ряд : плотности состояний атомов отдельной медно-кислородной цепочки в $YBa_2Cu_3O_7$. В среднем и нижнем рядах : плотности состояний атомов медно-кислородной цепочки, расположенных в первой и второй координационных сферах вакансии (см. вставки к рис.). Энергия - в Ry, плотность состояний - в $1/Ry \cdot \text{атом}$.

щуюся вследствие одномерности дисперсии $E(N)$ для p -орбитали, направленной перпендикулярно атомам медно-кислородных плоскостей.

4. Смещение атомов кислорода в цепочках проявляется в уширении пика плотности состояний вблизи уровня Ферми и может приводить к перетеканию электронной плотности из состояний атомов цепочки в состояния атомов плоскости.

5. Влияние вакансий в узле цепочечного кислорода на электронную структуру сводится к ослаблению $pd\sigma$ -взаимодействия атомов меди и кислорода и к подавлению особенности ван-Хова вблизи уровня Ферми. Влияние вакансии является короткодействующим.

6. В случае одиночных примесей атомов $3d$ -переходных металлов в узле меди для атомов конца $3d$ -ряда (за исключением Zn) наблюдается значительная гибридизация d -состояний примеси с p -состояниями цепочечных атомов кислорода. Примесные атомы Co , Fe и Mn имеют локальные магнитные моменты, что соответствует экспериментальным данным.

7. В ряду рассмотренных неметаллических примесей атомы F в наибольшей степени ослабляют связь медь-металлоид, а N — усиливают. Замена атома кислорода в цепочке на атомы этих примесей подавляют тонкую структуру пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми.

В Заключении обсуждается новизна, научная и практическая ценность работы, а также дается обзор основных полученных результатов.

ВЫВОДЫ

В результате зонных расчетов сплавов VRu с отклонением от стехиометрии дана полная интерпретация рентгеновских эмиссионных спектров, которая подтвердила определяющее влияние ближайшего окружения излучающих атомов в формировании интенсивности K_{α} -спектров переходных металлов.

Установлена корреляция между устойчивостью кристаллической решетки интерметаллидов на основе $NiTi$ и тонкой структурой в распределении плотности электронных состояний в окрест-

ности уровня Ферми. Показано, что при увеличении содержания Ni и легировании Fe устойчивость решетки соединения NiTi повышается, а при легировании Cu - понижается, что соответствует экспериментальным структурным данным.

Анализ спин-поляризованных зонных расчетов сплавов FePt, FePt и CoPt показал существенный вклад наведенного орбитального момента в формирование их магнитных свойств. Установлено, что легирование углеродом сплава MnAl повышает устойчивость его кристаллической решетки. Образование антиструктурных атомов Mn в сплаве MnAl сопровождается значительным увеличением спинового магнитного момента примесных атомов Mn.

Электронная структура $YBa_2Cu_3O_7$ существенно отличается от таковой в других классах сверхпроводников и оксидах переходных металлов и характеризуется сильной гибридизацией $O2p$ - и $Cu3d$ - состояний и определяющим вкладом $O2p$ - состояний на уровне Ферми.

Анализ изменений электронной структуры $YBa_2Cu_3O_7$ при смещении атомов кислорода из положений равновесия в цепочках показал, что в этом случае возможна аномально большая амплитуда колебаний атомов в направлении, перпендикулярном оси цепочек, что обнаружено в нейтронографических экспериментах.

Установлено, что вакансии по кислороду в медно-кислородной цепочке приводят к сильному подавлению тонкой структуры пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми, что обеспечивает в конечном итоге падение T_c при отклонении от стехиометрии в $YBa_2Cu_3O_7$.

Расчитаны электронные состояния атомов металлических примесей замещения в узлах медной подрешетки (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) и неметаллических примесей замещения в узлах кислородной подрешетки (N, F, P, S) в соединении $YBa_2Cu_3O_7$. Установлено, что из всех примесей $3d$ -элементов только Co, Fe и Mn обладают магнитным моментом, что позволяет объяснить результаты измерений эффекта Мессбауэра и магнитной восприимчивости. Показано, что введение фтора ослабляет, а азота - усиливает связь атомов меди с атомами металлоида, что необходимо учитывать при анализе влияния легирования на свойства высокотемпературных сверхпроводников.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах :

1. Анисимов В.И., Коротин М.А., Курмаев Э.З. Электронная структура и рентгеновские спектры соединений $V_{0,50}Ru_{0,50}$ и $V_{0,55}Ru_{0,45}$ // ФММ.-1986.-Т.61, вып.4.-С.728-732.

2. Анисимов В.И., Галахов В.Р., Губанов В.А., Коротин М.А., Курмаев Э.З., Лихтенштейн А.И., Туржевский С.А., Черкашенко В.М., Ярошенко Ю.М., Антропов В.П., Кожевников В.Л., Базуев Г.В. Структура энергетических полос высокотемпературных сверхпроводников $La_{1,83}Sr_{0,17}CuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_7$ // ФММ.-1988.-Т.65, вып.1.-С.204-206.

3. Анисимов В.И., Галахов В.Р., Курмаев Э.З., Коротин М.А., Кожевников В.Л., Базуев Г.В. Характер распределения d - и s - электронных состояний в бинарных, тройных и четверных системах по рентгеноспектральным данным и зонным расчетам // ФММ.-1988.-Т.65, вып.1.-С.207-208.

4. Глазырина В.И., Ефремова Н.Н., Коротин М.А., Курмаев Э.З., Финкельштейн Л.Д., Ярошенко Ю.М. Рентгеновские К-спектры эмиссии и поглощения меди в бинарных оксидах и высокотемпературных сверхпроводниках // ФММ.-1988.-Т.65, вып.2.-С.399-400.

5. Анисимов В.И., Коротин М.А., Курмаев Э.З. Влияние отклонения от стехиометрии и легирования железом и медью на электронную структуру и стабильность кубической фазы интерметаллида $NiTi$ // ФММ.-1988.-Т.66, вып.3.-С.443-449.

6. Анисимов В.И., Коротин М.А. Влияние кислородной вакансии на электронную структуру медно-кислородной цепочки в $YBa_2Cu_3O_7$: Серия препр.науч.докл. "Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости".-Сыктывкар,1988.-вып.7.-14с.

М.А.Курмаев