

УДК 537.312.612

© 1990

## К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО—ХРОМ

В. И. Анисимов, В. Г. Вакс, Г. А. Сулопаров

Выполнены расчеты электронной структуры и магнитных свойств сплавов Fe—Cr с использованием в методе когерентного потенциала (CPA) приближения канонических гибридованных зон, соответствующего приближенному решению общих уравнений методом ASA—KKR—CPA. Это приближение позволяет существенно упростить решение данных уравнений и эффективно выполнять расчеты с самосогласованием как по зарядовой, так и по спиновой плотности. Вычисленная намагниченность  $\bar{\mu}(x)$  хорошо согласуется с опытом во всей области ферромагнитной фазы. Предложено выражение для локальных моментов атомов  $\mu_{i\alpha}^{loc}(x)$  в CPA; полученные  $\mu_{Cr}^{loc}$  и  $\mu_{Fe}^{loc}$  в  $Fe_xCr_{1-x}$  оказываются близкими к экспериментальным  $\mu_{Cr}^{exp}$ . Вычисленная концентрационная зависимость электронной теплоемкости вне области низкотемпературных спин-стекольных фаз в  $Fe_xCr_{1-x}$  также близка к наблюдаемой. Рассчитанные спин-поляризованные плотности электронных состояний атомов и сплава  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  и  $N_{\alpha}(\epsilon)$  резко и своеобразно меняются с  $x$  в области  $0.3 \leq x \leq 0.4$ , что коррелирует с наблюдаемым изменением прочностных свойств в данной области. Вне этого интервала зависимости  $N_{i\alpha}$  и  $N_{\alpha}$  от  $x$  оказываются более плавными.

Электронная структура сплавов железо—хром привлекает большое внимание в связи с особенностями их механических [1], магнитных [2, 3] и низкотемпературных термодинамических [4] свойств. Измерения теплоемкости  $C(T)$  сплавов  $Fe_xCr_{1-x}$  в интервале температур  $1.4 < T < 4.2$  К [4] указали на наличие резких аномалий в зависимости  $C(T)$  от концентрации  $x$ . Интерполируя свои результаты обычным выражением

$$C(T, x) = \gamma(x)T + \beta(x)T^3, \quad (1)$$

Ченг и др. [4] нашли, что  $\gamma(x)$  имеет резкий максимум (рис. 1), а  $\beta(x)$  — резкий минимум вблизи  $x = x_c \approx 0.2$ . В обычных металлах величины  $\gamma$  и  $\beta$  в (1) просто связаны с плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F) \equiv N_F$  и с температурой Дебая  $T_D$

$$\gamma_s = \frac{1}{3} \pi^2 (1 + \lambda) N_F, \quad \beta = \frac{1}{5} \pi^2 T_D^{-3}, \quad (2a), (2b)$$

где  $\lambda \leq 1$  — константа электрон-фононного взаимодействия. Поэтому при стандартной интерпретации результаты [4] указывали бы на наличие очень резких максимумов в зависимостях  $N_F(x)$  и  $T_D(x)$  вблизи  $x = x_c$ . Однако измерения модулей Юнга  $E(x)$  и сдвига  $G(x)$  в сплавах  $Fe_xCr_{1-x}$  [5, 6] указали на довольно плавное изменение  $E$  и  $G$  с  $x$  в интервале  $0 < x \leq 0.4$ . Поскольку температура Дебая  $T_D$  меняется с изменением упругих модулей  $c_{ij}$  как  $c_{ij}^{1/3}$ , то эти данные не подтверждают наличия концентрационных аномалий в  $T_D$  вблизи  $x_c$ . Резкие аномалии в зависимости  $N_F$  от  $x$  тоже должны были бы приводить к аналогичным аномалиям в упругих модулях [7] (что и наблюдается, например, в сплавах  $Nb_{1-x}Mo_x$  вблизи  $x = 0.4$  [8]). Кроме того, тщательные измерения концентрационной зависимости коэффициента термоэдс  $S$  в  $Fe_xCr_{1-x}$  в интервале  $0 < x < 0.5$  при температурах от комнатной  $T_r$  до  $T \sim 1300$  К [9] также не обнаружили каких-либо немонотонностей в зависимости  $S$  от  $x$

вблизи  $x_0=0.2$ , хотя при наличии резких аномалий в  $N_F(x)$  такие не-  
монотонности должны были бы наблюдаться [10-12].

Позднейшие измерения магнитных свойств [2, 3] обнаружили, что,  
кроме обычного ферромагнетизма или антиферромагнетизма, при низких  
 $T \leq 30$  К в  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  возникают сложные упорядочения типа спиновых

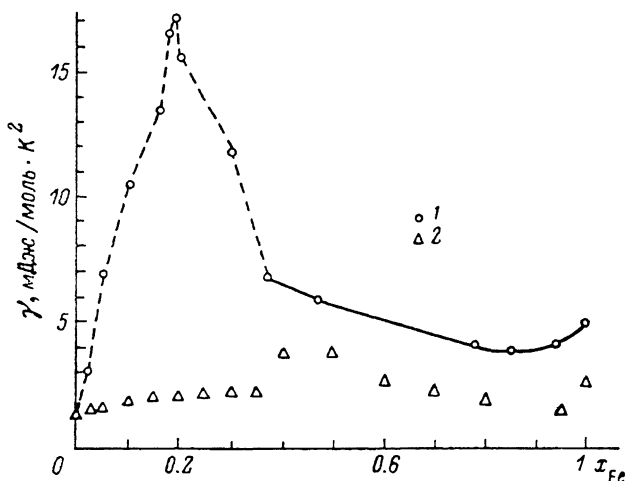


Рис. 1.

1 — экспериментальные значения коэффициента  $\gamma(x)$  в (1) для сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  из [4], 2 — вычисленные  $\gamma_0$  в (2а) для  $\lambda=0$ .

стекло: асперомагнитное (ферромагнитное для продольных компонент  
и спин-стекольное для поперечных) при  $0.2 < x \leq 0.3$ , антиасперомаг-  
нитное (антиферромагнитное для продольных компонент и спин-стекольное  
для поперечных) при  $0.05 \leq x < 0.2$  и спин-стекольное в переход-  
ной области  $x \sim 0.2$  (рис. 2). Поскольку для фаз типа спиновых стекол

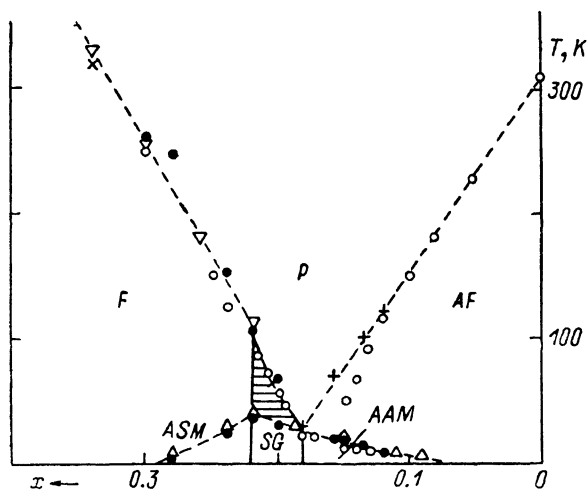


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ , согласно [2, 3].

Значения P, F, AF, ASM, AAM и SG соответствуют парамагнитной, ферромагнитной, антифер-  
ромагнитной, асперомагнитной, антиасперомагнитной и спин-стекольной фазам.

характерно наличие линейных по  $T$  членов в теплоемкости и другие  
особенности термодинамики [13], то переходы между этими фазами, по-  
видимому, и объясняют наблюдавшиеся в [4] концентрационные аномалии  
в низкотемпературном  $C(x, T)$ , которые, таким образом, могут и не быть  
непосредственно связанными с  $N_F(x)$ . В то же время в ряде характери-

стик прочности и пластичности сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  — микротвердости, склонности к двойникованию, температуре хладноломкости и др. [1] — при немалых  $T \geq T_r$  и  $x \leq 0.35$  наблюдаются отчетливые концентрационные максимумы (хотя и достаточно широкие) и возможная связь этих максимумов с особенностями электронной структуры обсуждается рядом авторов [1, 14].

Имеющиеся расчеты электронной структуры сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  [14–16] являются модельными, несамосогласованными, и степень их достоверности не ясна. В них применялся простейший, первоначальный, вариант приближения когерентного потенциала (CPA) [17], в котором гибридизация состояний разной угловой симметрии  $L$  (в частности,  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояний) не учитывается, а для парциальной плотности состояний  $N_L(\epsilon)$  в выражении для функции Грина сплава  $F_L(\epsilon)$  используется  $N_L(\epsilon)$  чистого компонента (железа или хрома), т. е. изменением  $N_L(\epsilon)$  в сплаве пренебрегается. При этом в [15, 16] рассчитывались только магнитные моменты атомов  $\mu_i(x)$ , т. е.  $\mu_{\text{Fe}}(x)$  и  $\mu_{\text{Cr}}(x)$ , а произвольные параметры модели подгонялись под наблюдаемую намагниченность  $\bar{\mu}(x) = (1-x)\mu_{\text{Cr}} + x\mu_{\text{Fe}}$ . В [14], напротив, рассматривались  $N_L(\epsilon)$  и полное  $N(\epsilon)$ , а параметры модели подгонялись под экспериментальные данные о  $\mu_i(x)$ . В дополнение к названным приближениям в [14] не учитывалась также зависимость  $N_L(\epsilon)$  и  $N(\epsilon)$  от направления спина. Это соответствует модели «жесткой» парамагнитной зоны, которая для рассматриваемых сплавов, как показано ниже, по-видимому, не применима.

Развитие в последние годы метода ASA—KKR—CPA [18–20] сделало возможным последовательные, самосогласованные расчеты электронной структуры неупорядоченных сплавов. Однако использование данного метода связано со значительными вычислительными трудностями и его применения к конкретным сплавам пока немногочисленны [20–22]. В работе [23] был предложен метод приближенного решения уравнений ASA—KKR—CPA, основанный на использовании здесь приближения, аналогичного методу канонических гибридизованных зон в расчетах для регулярных кристаллов [24]. Этот метод, обозначаемый ниже как СНВ—CPA (canonical hybridized bands—CPA), дает возможность резко упростить вычисления, а опыт расчетов для регулярных кристаллов [24] позволяет предположить, что ухудшение точности сравнительно с полным решением уравнений ASA—KKR—CPA незначительно. Метод СНВ—CPA применялся к расчетам магнитных свойств сплавов Fe—Co, Ni—Mn и позволил объяснить ряд особенностей этих свойств, наблюдаемых на опыте [23].

В настоящей работе метод СНВ—CPA используется для расчетов электронной структуры сплавов Fe—Cr. Основные уравнения и приближения описываются в разделе 1, результаты обсуждаются в разделе 2. Наши первопринципные расчеты хорошо описывают наблюдаемую намагниченность  $\bar{\mu}(x)$  ферромагнитных сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ , а также характер концентрационной зависимости электронной теплоемкости  $\gamma(x)$  при всех  $x \geq 0.4$ , при которых отсутствуют спин-стекольные фазы. Эти расчеты показывают также, что электронная структура данных сплавов заметно отличается от той, которая предполагалась ранее на основе модели жесткой парамагнитной зоны [1, 14]. Плотности состояний как отдельных атомов  $N_{\text{Fe}}(\epsilon)$ ,  $N_{\text{Cr}}(\epsilon)$ , так и сплава  $N(\epsilon)$  существенно зависят от направления спина, резко меняются с концентрацией, и в области  $x \leq 0.4$  эти изменения, по-видимому, коррелируют с некоторыми из концентрационных аномалий механических свойств, обсуждавшихся в [1].

## 1. Метод и приближения расчетов

Приведем краткое описание метода СНВ—CPA [23]. В методах LMTO—ASA рассеяние электрона с моментом  $L=(l, m)$  на атоме  $i$  характеризуется потенциальной функцией  $p_{iL}(\epsilon)$  [24]. В приближении ASA—

ККР—СРА комплексные потенциальные функции  $p_{cL}(\epsilon)$  для сплава  $A_xB_{1-x}$  удовлетворяют следующим основным уравнениям [18]:

$$p_{cL} = xp_{AL} + (1-x)p_{BL} + (p_{cL} - p_{AL})T^{LL'}(\hat{p}_c)(p_{cL} - p_{BL}). \quad (3)$$

Здесь матрица  $T_c^{LL'}$  определяется интегралом по зоне Бриллюэна (ЗБ)

$$T_c^{LL'} = \frac{1}{\Omega_{ЗБ}} \int_{ЗБ} d^3q \left[ \frac{1}{\hat{p}_c - \hat{S}(q)} \right]_{LL'}, \quad (4)$$

$\Omega_{ЗБ}$  — объем ЗБ;  $\hat{S}(q) = S^{LL'}(q)$  — матрица структурных постоянных метода ЛМТО [24];  $\hat{p}_c = p_c^{LL'} = p_{cL} \delta_{LL'}$ . Потенциальные функции  $p_{AL}(\epsilon)$  и  $p_{BL}(\epsilon)$  в (3) определяются рассеянием на атомах А и В с учетом самоогласования электронных плотностей в сплаве. Таким образом, при решении системы (3), (4) итерационным методом на каждом шаге итераций и для каждого значения энергии  $\epsilon$  нужно вычислять интегралы по ЗБ

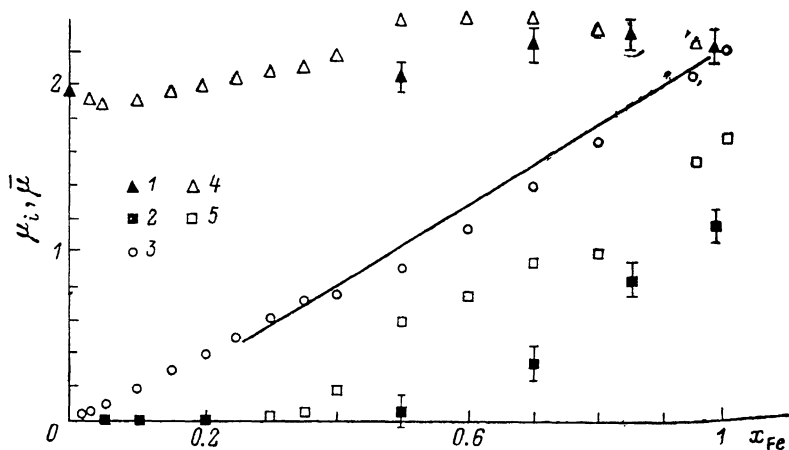


Рис. 3. Магнитные моменты атомов  $\mu_i$  (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) и сплава  $\bar{\mu} = x\mu_{Fe} + (1-x)\mu_{Cr}$  для  $Fe_xCr_{1-x}$ .

Эксперимент: линия,  $\bar{\mu}$  [28],  $\mu_{Fe}$  [29] (1),  $-\mu_{Cr}^{exp}$  [29] (2); расчет:  $\bar{\mu}$  (3),  $\mu_{Fe}$  (4),  $-\mu_{Cr}$  (5).

(4). Это приводит к очень большим затратам времени ЭВМ. Желательно поэтому найти какое-то приближение для функции  $\hat{T}_c(\hat{p}_c)$  в (4), которое позволило бы избежать повторных интегрирований по ЗБ.

Аналогичная проблема встречалась и в обычном методе ЛМТО—АSА, где для ее решения было предложено приближение канонических гибридных зон (СНВА) [24]. В нем используется то, что в АSА зонная структура зависит от энергии только через потенциальные функции  $\hat{p}(\epsilon)$  и изменения этих функций  $\delta\hat{p} = \hat{p} - \hat{p}^0$  при варьировании окружения атома в кристалле обычно невелики. Тогда в первом приближении по  $\delta\hat{p}$  парциальную плотность состояний  $N_L(\epsilon)$ , соответствующую новой потенциальной функции  $p_L(\epsilon)$ , можно находить из функции  $N_L^0(\epsilon)$ , вычисленной при некоторых начальных потенциальных функциях  $\hat{p}_L^0(\epsilon)$ , с помощью простого масштабного преобразования (см. § 2.6 в [24]). При этом в приближении канонических зон, полностью пренебрегающем гибридизацией состояний с разными  $L$ , метод СНВА был бы точным, так что его погрешность связана только с неучетом изменений гибридизационных вкладов вследствие эффектов самоогласования.

Приближение СНВ—СРА для решения уравнений (3), (4) использует те же представления, что и СНВА в [24]. Для рассматриваемых кубических сплавов  $d$ -металлов диагональные элементы матрицы  $\hat{T}(\hat{p}_c)$  в (4) есть функции от четырех переменных  $p_c^r$ , где  $r$  — индекс неприводимого

представления точечной группы  $O_h$  (соответствующий  $s$ -,  $p$ - или  $d$ -орбиталям), т. е.  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$  или  $e_g$ ,

$$T_{\sigma}^{rr}(\epsilon) = \Phi_r [p_{\sigma}^{a_1g}(\epsilon), p_{\sigma}^{t_{1u}}(\epsilon), p_{\sigma}^{t_{2g}}(\epsilon), p_{\sigma}^{e_g}(\epsilon)]. \quad (5)$$

Приближение канонических зон здесь эквивалентно предположению, что матричный элемент (5) зависит только от одной переменной с тем же значением  $r$

$$T_{\sigma}^{rr}(\epsilon) = \Phi_r [p_{\sigma}^r(\epsilon)]. \quad (6)$$

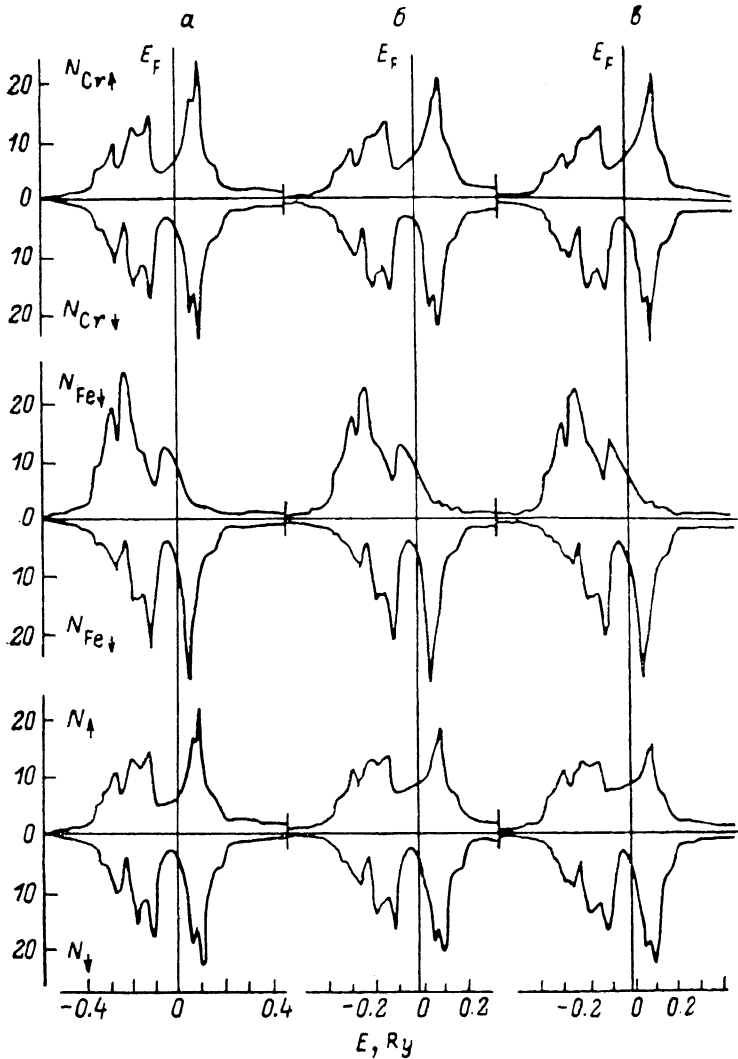


Рис. 4. Плотности электронных состояний в  $Fe_xCr_{1-x}$  на атомах хрома  $N_{Cr\uparrow, \downarrow}$ , железа  $N_{Fe\uparrow, \downarrow}$  и в силве  $N_{\uparrow, \downarrow} = xN_{Fe\uparrow, \downarrow} + (1-x)N_{Cr\uparrow, \downarrow}$  (в  $1/Ry \cdot \text{атом}$ ) для  $x = 0.1$  (а), 0.2 (б) и 0.25 (в).

В СНВ—СРА мы выполняем интегрирование по ЗБ в (4) для некоторых начальных функций  $p_{\sigma}^r(\epsilon)$ , например соответствующих чистому металлу матрицы, и получаем функции  $T_{\sigma}^{rr}(\epsilon)$ . При нахождении же следующих итераций  $T_{\sigma}^{rr}(\epsilon)$  мы используем уже приближение (6), представляя  $T_{\sigma}^{rr}$  с помощью интеграла Коши по одной переменной  $p_{\sigma}^r$

$$T_{\sigma}^{rr}(p_{\sigma}^r) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\sigma}^r \frac{T_{\sigma}^{rr}(p_{\sigma}^r)}{p_{\sigma}^r - p_{\sigma}^r}. \quad (7)$$

При этом функция  $T_0^{rr}(p_0^r)$  определяется двумя функциями,  $T_0^{rr}(\varepsilon)$  и  $p_0^r(\varepsilon)$ . Данное приближение представляется существенно более точным, чем простое пренебрежение гибридизацией, т. е. недиагональными элементами матрицы  $\hat{S}(\mathbf{q})$  в (4), которое (наряду с другими приближениями) использовалось в [14-17] и соответствует в LMTO приближению канонических зон. Мы же полностью учитываем гибридизационные вклады при построении функций  $T_0^{rr}(p_0^r)$  и пренебрегаем только их изменением при

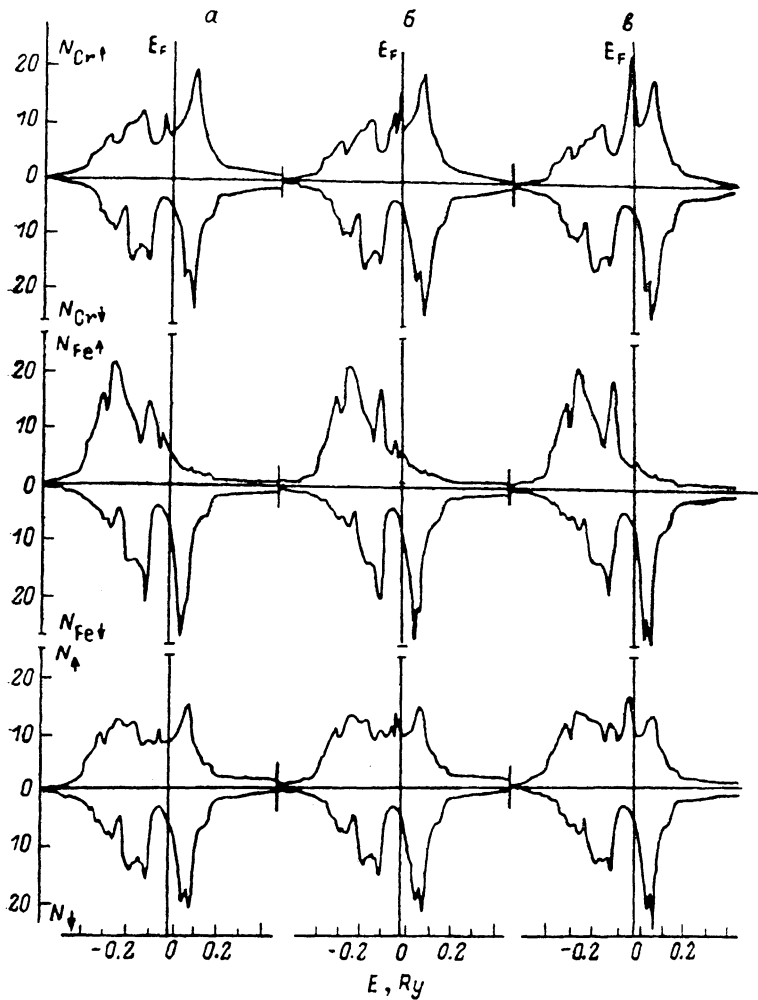


Рис. 5.

То же, что и на рис. 4, для  $x=0.3$  (а), 0.35 (б) и 0.4 (в).

переходе от чистого металла к сплаву. Это вполне аналогично методу СНВА в LMTO [24] и кажется достаточно хорошим приближением для сплавов  $d$ -металлов. В то же время используемый метод резко сокращает объемы вычислений сравнительно с полным ASA-KKR-CPA и позволяет достаточно быстро проводить расчеты, самосогласованные и по зарядовой, и по спиновой плотности [23].

При рассмотрении сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  мы будем также предполагать, что спиновые состояния всех атомов Fe или Cr в сплаве одинаковы, поэтому формально наше рассмотрение применимо только к области ферромагнитной фазы. Однако полученные результаты позволяют предположить, что результаты для плотности состояний (рис. 4-6) могут быть достаточно точными также и в практически интересной парамагнитной области  $T \geq T_c$ ,  $x \leq 0.3$ . Действительно, из рис. 3 видно, что в этой

области намагниченности  $\bar{\mu}(x)$  весьма мала, так что не учитываемые нами температурные или корреляционные эффекты могут в действительности легко разрушить ферромагнитный дальний порядок. В то же время хорошее согласие вычисленного и наблюдаемого  $\bar{\mu}(x)$  во всей исследованной области  $x \geq 0.27$ , так же как и обсуждаемые ниже результаты для локальных моментов  $\mu_e^{loc}$  и  $\mu_{Cr}^{loc}$ , позволяет предположить, что локальные характеристики электронной плотности, которые обычно малочув-

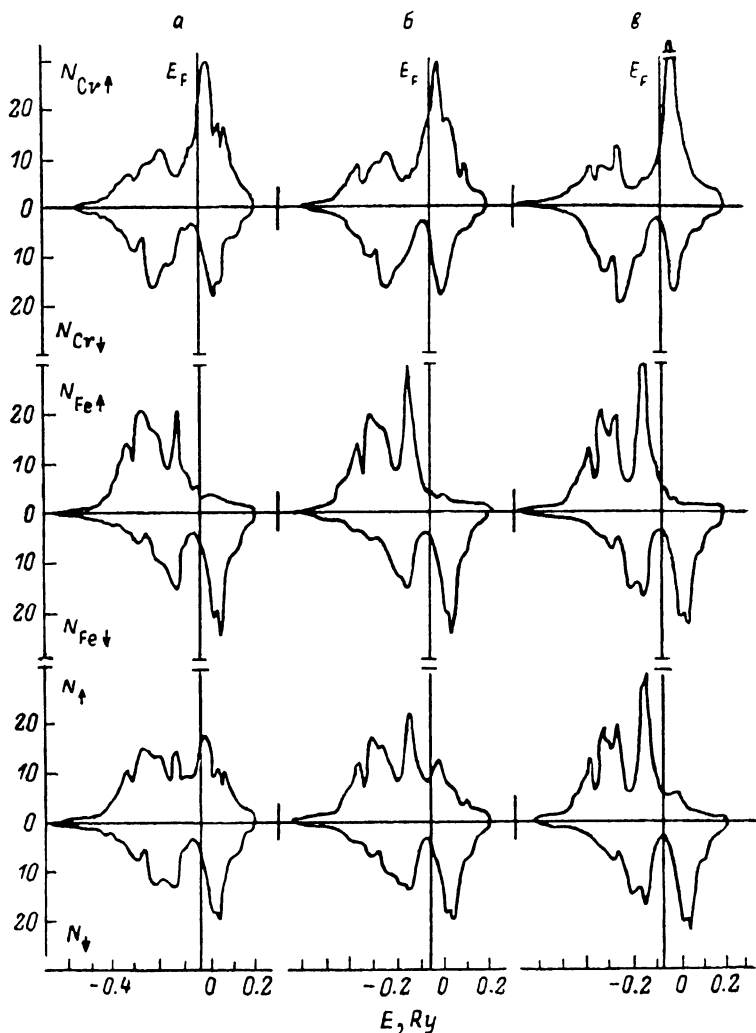


Рис. 6.

То же, что и на рис. 4, для  $x=0.5$  (а),  $0.7$  (б) и  $0.9$  (в).

ствительны к дальнему порядку, достаточно точно рассчитываются также и в области малых  $x$ .

Функции  $T_0^{rr}(p_c^r)$  в (7) для  $Fe_xCr_{1-x}$  при  $x \leq 0.4$  находились с использованием полных LMTO-расчетов для парамагнитного Cr, а при  $x \geq 0.5$  для ферромагнитного Fe. При построении начальных итераций для самосогласованных потенциалов  $V_i(r)$  и потенциальных функций  $p_c^r$  в области малых  $x$  или  $1-x$  мы проводили полные LMTO-расчеты для изолированной примеси (соответственно Fe в Cr или Cr в Fe) по методу [25-27]. Дальнейшие расчеты выполнялись с шагом по концентрации  $\Delta x$  от 0.01 до 0.1, и сходимость процедуры самосогласования от значений для предыдущего  $x$  была достаточно быстрой как по  $V_i$ , так и по  $p_c^r$  [23].

Результаты наших расчетов представлены на рис. 1, 3—6. Видно, что все результаты для сплавов с  $x \leq 0.4$  и с  $x \geq 0.5$  на рис. 1, 3 и 5, 6 достаточно хорошо сшиваются друг с другом, хотя в первой области функции  $T_0^{rr}(p_r^r)$  в (7), как отмечалось, рассчитывались исходя из чистого Cr, а во второй — из чистого Fe. Это указывает на достаточную согласованность используемых приближений.

Обсуждение результатов мы начнем с магнитных свойств, поскольку здесь возможно наиболее полное сравнение с экспериментом. Как видно из рис. 3, наши расчеты хорошо описывают наблюдаемую намагниченность  $\bar{\mu}(x)$  при всех исследованных  $x$ : максимальное расхождение (при  $x=0.5$ ) составляет 10%. Отметим в связи с этим, что данные расчеты являются полностью первопринципными и не содержат каких-либо подгоночных параметров в отличие, например, от [15, 16], в которых параметры модели подгонялись именно под наблюдаемое  $\bar{\mu}(x)$ .

Вычисленные моменты атомов  $\mu_{Cr}$  в согласии с экспериментом направлены противоположно  $\mu_{Fe}$ . Однако их величины на рис. 3 заметно расходятся с  $\mu_{Cr}^{exp}$ , оцененными из данных о рассеянии нейтронов в [29], так же как и значение  $\mu_{Fe}$  при  $x=0.5$ . Заметим, однако, что при оценках  $\mu_i^{exp}$  в [29] использовался ряд предположений о виде магнитных структурных факторов, точность которых не вполне ясна и дискутировалась [16]. Если же считать, что величина  $\mu_i^{exp}$  в [29] имеет смысл не момента  $\mu_i$  отдельной ячейки, занятой атомом  $i$  (который вычисляется нами в CPA), а полного локального момента  $\mu_i^{loc}$ , создаваемого этим атомом в сплаве, то значение  $\mu_i^{exp}$  отличается от  $\mu_i$  на вклад  $\delta\mu_i$  поляризации окружения. Выведем в связи с этим выражение для  $\delta\mu_i$  в CPA. Величина  $\mu_i^{loc}$  определяется соотношением

$$\mu_i^{loc} - \mu = \left\langle \sum_{\mathbf{R}} (\mu_{\mathbf{R}} - \mu) \right\rangle, \quad (8)$$

где сумма идет по всем ячейкам с координатами  $\mathbf{R}$  относительно данной;  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по сплаву и в используемом приближении  $\bar{\mu} = \sum x_i \mu_i(x_i)$ , где  $\mu_i(x_i)$  — моменты отдельных ячеек, вычисленные в CPA.

При полном пренебрежении корреляцией между ячейками в сумме (8) отлично от нуля только слагаемое с  $\mathbf{R}=0$  и  $\mu_i^{loc} = \mu_i(x_i)$ . В следующем, первом, приближении метода CPA (являющегося одним из вариантов приближения среднего поля) нужно учесть корреляцию в расположении ближайших соседей, т. е. то, что для этих ближайших соседей ячейка с  $\mathbf{R}=0$  достоверно (а не со средней вероятностью  $x$ ) занята атомом  $i$ . Поэтому для них среднее число ближайших соседей сорта  $k$  вместо безусловного среднего  $zx_k$  ( $z$  — полное число ближайших соседей в решетке) равно  $\bar{N}_k = (z-1)x_k + \delta_{ik}$ , где  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера, так что эффективную концентрацию сплава  $x_k^{eff}$  для этих атомов следует оценить как

$$x_k^{eff}(i) = \bar{N}_k/z = (1 - 1/z)x_k + \delta_{ik}/z. \quad (9)$$

Это выражение отличается от  $x_k$  на корреляционную поправку, пропорциональную  $1/z$ . Таким образом, в используемом приближении CPA в выражения  $\langle \mu_{\mathbf{R}} \rangle$  в (8) для этих ближайших соседей вместо  $\mu_k(x_k)$  естественно подставлять  $\mu_k(x_k^{eff})$ . Это приводит к следующему выражению для локального момента:

$$\mu_i^{loc} = \mu_i(x_i) + \delta\mu_i = \mu_i(x_i) + z \sum_k x_k (\mu_k[x_k^{eff}(i)] - \mu_k(x_k)). \quad (10)$$

Отметим, что при суммировании по сплаву вклады поляризационных поправок в средний момент  $\bar{\mu}$  с точностью до членов порядка  $1/z$  (т. е. высших поправок по корреляциям) сокращаются



$$\sum_i x_i \delta \mu_i = \sum_k x_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x_k} \sum_i x_i (\delta_{ik} - x_k) = 0. \quad (14)$$

Это подтверждает самосогласованность всех используемых приближений. Если вычислять  $\mu_i^{\text{loc}}(x)$  по (10) для сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ , то получающиеся значения оказываются уже весьма близкими к  $\mu_i^{\text{exp}}$  из [29]. Так, при  $x \rightarrow 1$  имеем  $\mu_{\text{Cr}}^{\text{loc}} = -1.05$ , а  $\mu_{\text{Cr}}^{\text{exp}}(0.98) = -1.16 \pm 0.1$ ; при  $x = 0.5$   $\mu_{\text{Cr}}^{\text{loc}} = -0.2$ ,  $\mu_{\text{Fe}}^{\text{loc}} = 2.0$ , а  $\mu_{\text{Cr}}^{\text{exp}} = -0.05 \pm 0.1$ ,  $\mu_{\text{Fe}}^{\text{exp}} = 2.05 \pm 0.1$ . Таким образом, если значения  $\mu_i^{\text{exp}}$  из [29] имеют смысл  $\mu_i^{\text{loc}}$ , то наши расчеты хорошо согласуются и с этими экспериментами.

Обсудим теперь результаты для электронной теплоемкости (рис. 1). Согласно (2а), в наблюдаемое  $\gamma_e$  входит константа электрон-фонового взаимодействия  $\lambda$ , которую мы не рассчитывали, так что для сопоставления с экспериментом нужно делать какие-либо предположения о зависимости  $\lambda(x)$ . Простейшим и часто используемым является предположение, что  $\lambda$  меняется с  $x$  более плавно, чем  $N_F(x)$ . Такая гипотеза кажется особенно естественной, если фононные спектры  $\omega_k$  в сплаве слабо меняются с концентрацией. Это, по-видимому, справедливо для  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ : спектры  $\omega_k$  в сплаве  $\text{Fe}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$  [30] в основном сходны с  $\omega_k$  как в чистом хrome, так и в железе, являясь как бы промежуточными между ними. Если же предположить, что  $\lambda = \text{const}$ , то, как видно из рис. 1, изменение вычисленного  $\gamma_e$  с  $x$  во всей области  $0.4 \leq x \leq 1$  аналогично экспериментальному  $\gamma(x)$  из [4]. В то же время в области  $x \leq 0.35$  (т. е. там, где, согласно [2, 3], можно ждать эффектов, связанных со спин-стекольным ближним порядком и упорядочением) начинается резкий рост экспериментального  $\gamma(x)$ , в то время как вычисленное  $\gamma_e$  здесь невелико и примерно постоянно. Поэтому разность между экспериментальным  $\gamma(x)$  и теоретическим  $\gamma_e$  на рис. 1 можно использовать для оценки вкладов в низкотемпературное  $\gamma(x)$ , связанных со спин-стекольными эффектами (особенно если при этом ввести в  $\gamma_e$  поправочный множитель  $1 + \lambda(x)$  и воспользоваться для  $\lambda(x)$ , например, линейной по  $x$  интерполяцией между значениями  $\lambda_{\text{Cr}} \approx 0$  и  $\lambda_{\text{Fe}} \approx 1$ ).

Результаты расчетов плотности состояний с поляризацией  $\alpha$  для каждого из атомов  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  и сплава  $N_\alpha(\epsilon) = \sum x_i N_{i\alpha}$  представлены на рис. 4–6. Функции  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  для случаев изолированных примесей  $x \rightarrow 0$  или  $x \rightarrow 1$  представлены в [26, 27] и в основном сходны с приводимыми здесь для  $x = 0.1$  или  $x = 0.9$ : вид  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  резко зависит от направления спина  $\alpha$ , так что модель жесткой парамагнитной зоны здесь имеет очень плохую точность; концентрационная зависимость как  $N_{i\alpha}(\epsilon)$ , так и полных  $N_\alpha(\epsilon)$  является своеобразной. В области  $x \leq 0.25$  изменения этих функций с  $x$  сравнительно невелики и характер зонной структуры в целом сходен с  $N(\epsilon)$  в парамагнитном хrome. Однако при  $0.3 \leq x \leq 0.4$  вид функций  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  и  $N_\alpha(\epsilon)$  начинает резко меняться в основном в связи с «прорастанием» пиков в  $N_{\text{Cr}\uparrow}(\epsilon)$  и в полном  $N_\uparrow(\epsilon)$  вблизи уровня Ферми. Это еще раз иллюстрирует, в частности, неприменимость моделей типа жесткой зоны к данным сплавам. При дальнейшем росте  $x$  изменения  $N_{i\alpha}(\epsilon)$  с  $x$  становятся менее резкими (рис. 6), хотя полные  $N_\alpha$  продолжают заметно меняться.

Таким образом, настоящие расчеты, так же как и упоминавшиеся эксперименты [5, 6, 9], не подтверждают наличия каких-либо аномалий в зонной структуре  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  вблизи  $x = 0.2$ , которые предполагались ранее [1, 14]. В то же время они показывают, что наиболее резкие концентрационные изменения зонной структуры, связанные, в частности, с прохождением уровня Ферми через пики в плотностях состояний, происходят в области  $x = 0.3 \div 0.4$ .

Отметим в этой связи, что основные и наиболее резкие изменения с  $x$  прочностных характеристик сплавов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  также происходят именно в этой области. Так, согласно рис. 154, 161 и 162 в [1], максимумы микротвердости  $H_V(x)$ , склонности к двойникованию  $1/P_{\text{кр}}$ , критического на-

пряжения сдвига  $\tau_{\text{кр}}^{(0)}$  и температуры хладоломкости  $T_x$  в  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  соответствуют  $x \approx 0.3$ . С дальнейшим же ростом  $x$  от 0.3 до 0.4 все эти величины начинают резко падать, в то время как в области  $0 < x < 0.3$  они меняются (растут) с  $x$  более плавно и приблизительно линейно. Заметим также, что, как показали оценки влияния особенностей зонной структуры на модули сдвига в переходных <sup>[31]</sup> и щелочноземельных металлах, это влияние обычно оказывается связанным не только с особенностями  $N(\epsilon)$  в непосредственной близости к уровню Ферми  $E_F$  (как в простейших моделях [7]), но и со всеми изменениями  $N(\epsilon)$  в области занятых состояний  $\epsilon < E_F$ . Того же естественно ожидать и для других, в частности прочностных, свойств. Поэтому весьма слабые изменения с  $x$  значений плотности состояний на уровне Ферми  $N_F(x)$  для  $x = 0.25 \div 0.35$  на рис. 1 отнюдь не указывают на неизменность атомных свойств. Из рис. 4, 5 видно, что полная зонная структура при этих  $x$  меняется весьма существенно, и того же можно ждать для различных характеристик связи и прочности.

В заключение отметим, что в целом расчеты настоящей работы хорошо коррелируют с различными экспериментальными данными о сплавах  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  и, видимо, позволяют существенно уточнить представления об электронной структуре этих сплавов.

Авторы благодарны Г. Г. Курдюмовой за ценные обсуждения экспериментальных данных о прочностных свойствах сплавов железо—хром.

#### Список литературы

- [1] Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. // Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев, 1975. Гл. 5.
- [2] Дорофеев Ю. А., Меньшиков А. З., Такзей Г. А. // ФММ. 1983. Т. 55. № 5. С. 948—954.
- [3] Burke S. K., Cywinski R., Davis J. R., Rainford B. D. // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 2. P. 441—482.
- [4] Cheng C. H., Wei C. T., Beck P. A. // Phys. Rev. 1960. V. 120. N 2. P. 426—436.
- [5] Hausch G., Török E. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 40. N 1. P. 55—62.
- [6] Lenkkeri J. T. // J. Phys. F. 1980. V. 10. N 4. P. 611—618.
- [7] Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. F. 1988. V. 18. N 2. P. 213—235.
- [8] De Camargo P. C., Brotzen F. R., Steinemann S. // J. Phys. F. 1987. V. 17. P. 1065—1079.
- [9] Cox J. E., Lucke W. H. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 10. P. 3851—3855.
- [10] Вакс В. Г., Трефилов А. В., Фомичев С. В. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 4. С. 1613—1621.
- [11] Ведерников М. В., Двуняткин В. Г., Бурков А. Т. // Препринт ЛФТИ. 1987. № 1148.
- [12] Башкатов Н. В., Сорокин Н. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 326—327.
- [13] Binder K., Young A. P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. N 4. P. 801—976.
- [14] Минаков В. Н., Грицашина Л. Н., Лисенко А. А., Курапов Ю. А., Журавлев А. Ф., Добровольский В. Д., Синельниченко А. К., Быстренко Т. А., Иващенко В. В. // Препринт ИПМ. Киев, 1989. № 3.
- [15] Frollani G., Mensinger F., Sacchetti F. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 5. P. 2030—2035.
- [16] Sacchetti F. // Sol. St. Comm. 1980. V. 34. N 4. P. 265—267.
- [17] Kirkpatrick S., Velicky B., Ehrenreich H. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 8. P. 3250—3263.
- [18] Temmerman W. M., Gyorffy B. L., Stocks G. M. // J. Phys. F. 1978. V. 8. N 12. P. 2461—2492.
- [19] Faulkner J. S., Stocks G. M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 8. P. 3222—3244.
- [20] Gordon B. E., Temmerman W. M., Gyorffy B. L. // J. Phys. F. 1981. V. 2. N 4. P. 821—857.
- [21] Da Silva E. Z., Strange P., Temmerman W. M., Gyorffy B. L. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 6. P. 3015—3025.
- [22] Temmerman W. M., Durham P. J., Szotek Z., Sov M., Larsson C. G. // J. Phys. F. 1988. V. 18. N 12. P. 2387—2408.
- [23] Анисимов В. И., Афанасьев И. В. // ФММ. 1990. Т. 69. № 5.
- [24] Skriver H. L. The LMTO Method. Springer—verlag: Berlin, Heidelberg, 1984.
- [25] Gunnarson O., Jepsen O., Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7144—7168.
- [26] Anisimov V. I., Antropov V. P., Liechtenstein A. I., Gubanov V. A., Postnikov A. V. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 5598—5602.

- [27] Antropov V. P., Anisimov V. I., Liechtenstein A. I., Postnikov A. V. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 5603—5605.
- [28] Aldred A. T. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 1. P. 211—227.
- [29] Aldred A. T., Rainford B. D., Kouvel J. S., Hicks T. J. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 1. P. 228—234.
- [30] Lloyd R. G., Cussen L. D., Mitchell P. W. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 2. P. 109—113.
- [31] Ohta Y., Shimizu M. // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 4. P. 761—778.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова  
Москва  
Институт физики металлов УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
11 октября 1989 г.