

# Локальная и электронная структуры сплавов $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ ( $x = 3, 5, 7$ ): анализ ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

© Т.И. Севастьянова, Г.Э. Яловега, А. Мансур, А. Марчелли, А.В. Солдатов

Ростовский государственный университет,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2000 г.  
В окончательной редакции 3 ноября 2000 г.)

Получена ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения (XANES)  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$  ( $x = 3, 5, 7$ ) за  $K$ -краем железа и проведен теоретический анализ этих данных методом полного многократного рассеяния. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими результатами позволяет выбрать наилучшую модель локальной структуры вокруг атомов железа. Поскольку дипольный матричный элемент вероятности перехода для  $K$ -края железа не является функцией, резко меняющейся с энергией, ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения за  $K$ -краем железа отражает плотность свободных  $p$ -состояний железа в зоне проводимости сплавов  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ .

Соединения  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$  ( $x = 3, 5, 7$ ) являются сплавами, в которых свойства металла сочетаются со структурными свойствами стекла [1]. Эти соединения обладают множеством интересных механических [2] и магнитных [3] свойств. Такие материалы имеют высокую прочность, ковкость, низкую плотность и высокое сопротивление к коррозии. Локальная структура содержит ключевую информацию для понимания свойств этих соединений. Поэтому их геометрическая структура была исследована методами рентгеновской дифракции [4], нейтронного и рентгеновского рассеяния [1] и методом протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) [5].

Электронная структура системы  $Al-Fe-Ce$  исследовалась методом XANES [6] и фотоэлектронной рентгеновской спектроскопией с угловым разрешением [7]. Незаполненные состояния у дна зоны проводимости этих сплавов оказывают большое влияние на формирование физических свойств этих объектов. Однако эти состояния были исследованы недостаточно.

В настоящей работе были получены спектры  $K$ -края (XANES) железа и проведен теоретический анализ этих данных с помощью приближения многократного рассеяния. Цель исследования состояла в определении наилучшей модели локальной структуры системы  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$  и особенностей электронной структуры этих сплавов на основе анализа тонкой структуры рентгеновского поглощения. Метод многократного рассеяния применялся ранее для исследования различных материалов [8], в том числе такой анализ оказался успешным в случае упорядоченных сплавов  $Ni_3Al$  и  $Al_3Ni$  [9].

## 1. Эксперимент и методика расчета

Спектры рентгеновского поглощения железа в исследуемых сплавах были получены в Стэнфордском синхротронном центре методом на прохождение. Экспериментальное разрешение в измеренном интервале составляет 1.0 eV. Спектры были записаны с шагом 0.3 eV

методом ионизационной регистрации. Калибровка энергии осуществлялась по спектру фольги железа. Тонкие пленки образцов приготавливались на основе прозрачной для рентгена капроновой ленты. Для повышения однородности образцов лента складывалась вдвое. Зарегистрированные спектры исправлялись на функцию тока в накопительном кольце.

Алгоритм метода многократного рассеяния, используемый в настоящем исследовании, описан ранее [10]. Локальная структура вокруг железа в сплаве  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$  рассматривалась на основе модельных соединений

**Таблица 1.** Структура кластеров атомов, окружающих центральный поглощающий атом железа в модели  $FeAl_3$ , для пяти неэквивалентных позиций железа

Номер сферы	Число атомов в сфере	Средний радиус сферы, Å
Fe1		
1	4	2.32435
2	4	2.63015
3	3	2.80345
Fe2		
1	6	2.53195
2	4	2.73690
3	6	4.18040
Fe3		
1	4	2.35330
2	4	2.55860
3	3	2.82335
Fe4		
1	8	2.51825
2	2	2.75160
3	1	3.00520
Fe5		
1	3	2.38900
2	5	2.57810
3	3	3.32765

**Таблица 2.** Структура кластеров атомов, окружающих центральный поглощающий атом железа в модели  $\text{FeAl}_6$ , с межатомными расстояниями, сжатыми на 4%

Номер сферы	Число атомов в сфере	Средний радиус сферы, А
1	10	2.42905
2	10	4.07390
3	6	4.35495

$\text{FeAl}_6$  [11] и  $\text{FeAl}_3$  [12]. Структура кластеров ближайших атомов вокруг Fe представлена в табл. 1 (модельный сплав  $\text{FeAl}_3$ ) и табл. 2 (модельный сплав  $\text{FeAl}_6$ ), причем первоначальные межатомные расстояния для модельного кластера  $\text{FeAl}_6$  были сжаты до 96%. Фазовые сдвиги были вычислены в кристаллическом muffin-tin (MT) потенциале с касающимися MT-сферами. MT-радиусы и MT-константы получены согласно процедуре построения MT-потенциала, описанной ранее [10]. При построении кристаллического потенциала использовалась схема Матхейса с обменным параметром, равным 1.0. Атомные плотности зарядов получены с помощью самосогласованного метода Дирака-Слейтера. В расчет включались фазовые сдвиги с орбитальным моментом вплоть до 3.

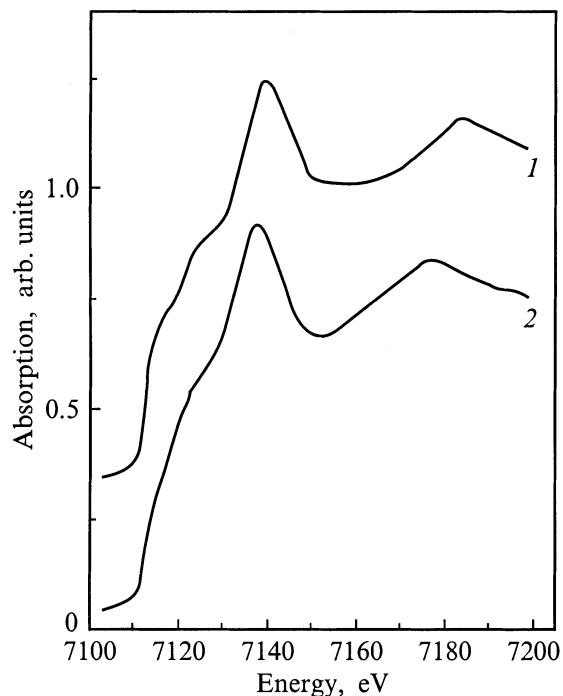
Для сопоставления экспериментальных спектров с теоретическими было учтено уширение экспериментального спектра за счет времени жизни остовой дырки, конечной длины свободного пробега фотоэлектрона и экспериментального разрешения. Ширина внутреннего уровня K составляет 1.25 eV [13]. Функция зависимости длины свободного пробега от энергии была получена ранее [12]. Экспериментальное энергетическое разрешение составляло 1.0 eV. Все эти факторы были учтены в мнимой части комплексного потенциала.

## 2. Результаты и обсуждение

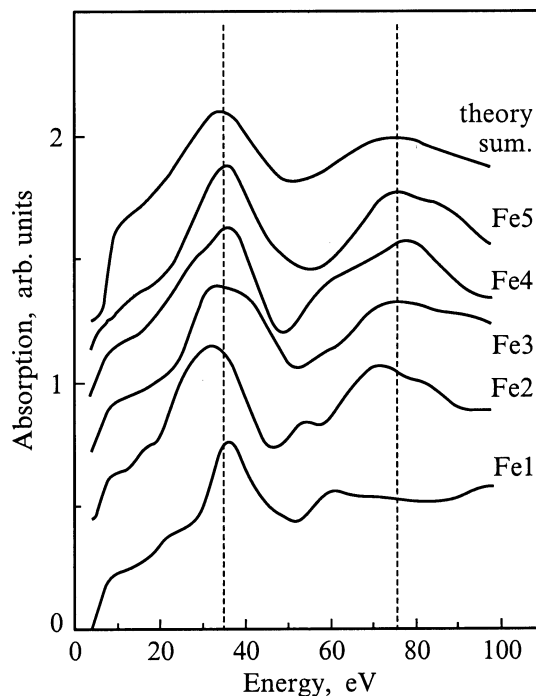
На рис. 1 приведены экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за K-краем железа в аморфной и кристаллической модификации сплава  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Ce}_7$ . Видно, что спектры этих двух модификаций отличаются как в области основного края поглощения, так и по положению высокоэнергетического пика. В настоящей работе был проведен анализ спектра аморфной модификации сплава  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Ce}_7$ .

В качестве первой модели был использован сплав  $\text{FeAl}_3$  [12]. В его кристаллической структуре существует пять неэквивалентных позиций атома железа. На рис. 2 приведены теоретические спектры, рассчитанные для этих позиций, и усредненный спектр, соответствующий сплаву в целом. Поскольку локальное окружение атома железа в пяти позициях различается, форма парциальных спектров также меняется от позиции. Однако резуль-

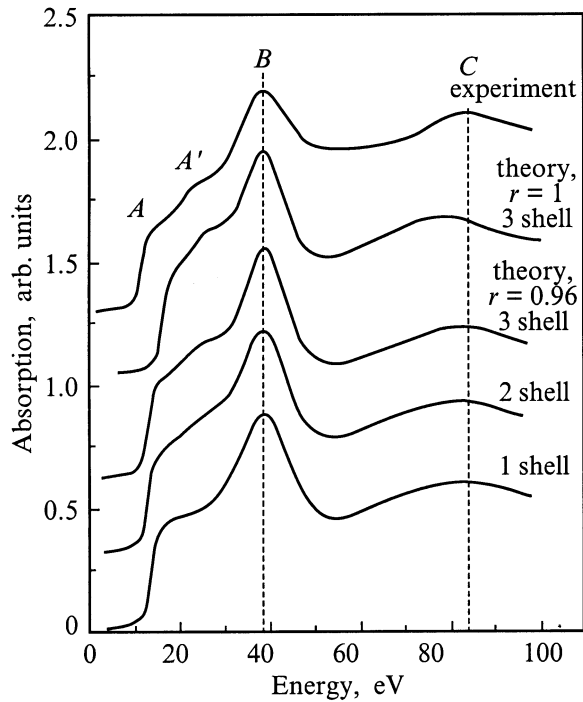
тирующий спектр, полученный для этого модельного сплава, недостаточно хорошо соответствует экспериментальному. В качестве второй структурной модели был



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения K-края железа в сплаве  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Ce}_7$  для аморфной (1) и кристаллической (2) фаз.



**Рис. 2.** Теоретические спектры K-края для пяти неэквивалентных позиций атома железа и усредненный спектр для модельного сплава  $\text{FeAl}_3$ .



**Рис. 3.** Теоретический спектр  $K$ -края железа для модельного сплава  $FeAl_6$ . В нижней части рисунка (первые три спектра) показано влияние размера кластера на форму спектра.

выбран сплав  $FeAl_6$  [11]. На рис. 3 приведен результат теоретического расчета спектров для этого сплава. В нижней части рисунка (первые три спектра) показано влияние размера кластера на форму спектра. Оказалось, что основные группы максимумов ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) воспроизводятся уже в малом кластере, состоящем из одной сферы окружения (11 атомов, кривая "1 shell"). Однако при включении в расчет большего количества атомов (до 27) проявляются тонкие детали структуры спектра в области  $A$  (максимум  $A$  и  $A'$ ), и теоретический спектр лучше согласуется с экспериментом (кривая "3 shells"). Как видно из сопоставления спектров, полученных с уменьшением на 4% межатомного расстояния ( $r = 0.96$ ) и с расстоянием в сплаве  $FeAl_6$  ( $r = 1.0$ ), лучшее согласие в энергетическом положении максимума  $C$  достигается в случае уменьшенного межатомного расстояния.

На рис. 4 представлено сравнение экспериментального спектра рентгеновского поглощения  $K$ -края железа в  $Al_{90}Fe_3Ce_7$  и теоретического спектра  $K$ -края железа для двух модельных сплавов  $FeAl_3$  и  $FeAl_6$  (табл. 1 и 2). Для модели  $FeAl_6$  была проведена процедура сжатия первоначальных межатомных расстояний с коэффициентом 0.96 (табл. 2). Как можно видеть, обе модели дают четкую характерную форму рентгеновского спектра XANES, но по энергетическому положению пика  $C$ , так же как и по двойной предкраевой структуре  $A-A'$ , модель  $FeAl_6$  дает лучшее согласие с экспериментом. Спектры других сплавов ( $Al_{90}Fe_5Ce_5$  и  $Al_{90}Fe_7Ce_3$ ), не представленные здесь, подтверждают этот результат. Таким образом,

можно сделать вывод, что локальная структура вокруг железа в сплавах  $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$  ( $x = 3, 5, 7$ ) является близкой к модельному сплаву  $FeAl_6$ , но с уменьшенным на 4% расстоянием между атомами.

Еще одним фактором (кроме фазовых сдвигов и локальной структуры кластера), определяющим тонкую структуру рентгеновского поглощения, является матричный элемент перехода (2), влияющий на относительную интенсивность.

Известно, что в дипольном приближении коэффициент поглощения рентгеновского излучения  $\alpha(E)$  для  $K$ -края железа пропорционален плотности незаполненных  $p$ -состояний железа и дипольному матричному элементу вероятности перехода

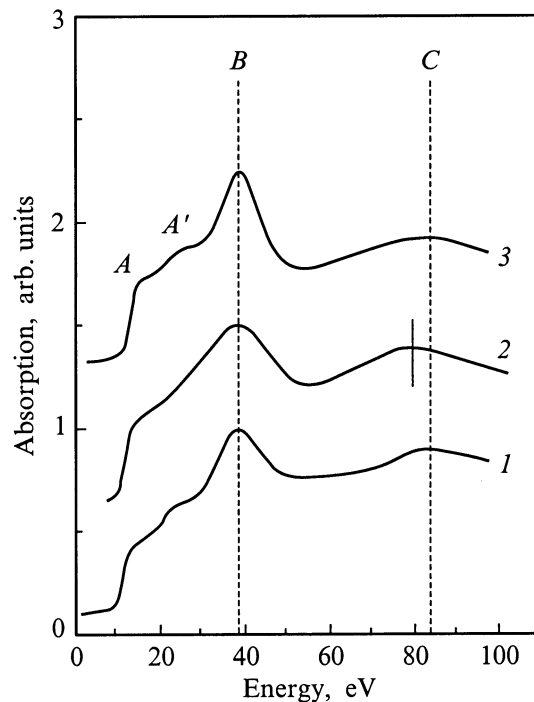
$$\alpha(E) \sim |m_L(E)|^2 N_p^{Fe}(E), \quad (1)$$

где  $N_p^{Fe}(E)$  — парциальная плотность незаполненных  $p$ -состояний Fe,

$$m_L(E) = \frac{\int dr \Phi_l(r, E) \Delta(r) \Psi_c(r)}{[\int dr \Phi_l^2(r, E)]^{1/2}} \quad (2)$$

— нормализованный дипольный матричный элемент перехода,  $\Phi_l(r, E)$  — решение радиального уравнения Шредингера при энергии  $E$  для МТ-потенциала,  $\Delta(r)$  — оператор электрон-фотонного взаимодействия,  $\Psi_c(r)$  — волновая функция  $K$ -уровня.

Поскольку дипольный матричный элемент является функцией, слабо меняющейся с энергией выше 30 eV над



**Рис. 4.** Экспериментальный спектр  $K$ -края железа в сплаве  $Al_{90}Fe_3Ce_7$  (аморфная модификация) (1) и теоретические спектры  $K$ -края железа для двух модельных сплавов  $FeAl_3$  (2) и  $FeAl_6$  (3).

порогом поглощения,  $K$ -край железа в этих соединениях возможно использовать для исследования плотности незаполненных  $p$ -состояний железа в зоне проводимости.

Таким образом, анализ теоретических спектров XANES за  $K$ -краем поглощения железа дает возможность выбрать наилучшую модель локальной структуры вокруг атомов железа. Оказалось, что наилучшее согласие с экспериментом достигается для модели  $\text{FeAl}_6$  при уменьшении межатомного расстояния на 4%. Экспериментальные спектры XANES железа можно использовать для исследования парциальных незаполненных  $p$ -состояний железа в зоне проводимости сплавов  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$  ( $x = 3, 5, 7$ ).

## Список литературы

- [1] H.Y. Hsieh, B.H. Toby, T. Egami, Y. He, S.J. Poon. *J. Mater. Res.* **5**, 2807 (1990).
- [2] G.J. Shiflet, Y. He, S.J. Poon. *J. Appl. Phys.* **64**, 6863 (1988).
- [3] J.L. Wagner, K.M. Wong, F.S. Pierce, S.J. Poon. *Phys. Rev.* **B39**, 5500 (1989).
- [4] H.Y. Hsieh, T. Egami, Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet. *J. Non-Cryst. Sol.* **135**, 248 (1991).
- [5] A.N. Mansour, C.-P. Wong, R.A. Brizzolara. *Phys. Rev.* **B50**, 12401 (1994).
- [6] A.N. Mansour, C.A. Meledres. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 6, 1961 (1995).
- [7] A.N. Mansour, C.A. Meledres, S.J. Poon, Y. He, G.J. Shiflet. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2, 614 (1996).
- [8] P.J. Durham. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES* / Ed. D.C. Koningsberger & R. Prins. John Wiley and sons, N.Y. (1988). P. 53–84.
- [9] A.N. Mansour, A. Dmitrienko, A.V. Soldatov. *Phys. Rev.* **B55**, 15531 (1997).
- [10] S. Della Longa, A.V. Soldatov, M. Pompa, A. Bianconi. *Comp. Mater. Sci.* **4**, 199 (1995).
- [11] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. American Society for Metals, Metals Park, OH. (1985). V. 2. P. 920, 972.
- [12] P.J. Black. *Acta Cryst.* **8**, 43 (1955a); *Acta Cryst.* **8**, 175 (1955b).
- [13] J.C. Fuggle, J.E. Inglesfield. *Unoccupied Electronic States*. Springer, Berlin (1992). 353 p.