

УДК 539.2.01

**ЭНЕРГИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ Mg—In И Mg—Cd,  
РАСЧЕТ МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА И СОПОСТАВЛЕНИЕ  
С ЭКСПЕРИМЕНТОМ**

А. А. Кацнельсон, Л. А. Сафронова, В. М. Силов

(кафедра физики твердого тела)

Расчету энергий упорядочения в сплавах как простых, так и переходных металлов методом псевдопотенциала в последнее время уделяется большое внимание [1—11]. В работе [11] показано, что знаки параметра ближнего порядка  $\alpha_1$ , рассчитанные этим методом и измеренные экспериментально, совпадают для большего числа изученных систем ( $\sim 2/3$  исследованных), однако близость их значений обнаруживается пока сравнительно редко. В связи с этим представляет большой интерес сопоставление рассчитанных и измеренных значений  $\alpha_1$  и энергии упорядочения на 1-й координационной сфере  $V(R_1)$  для сплавов непереходных элементов, псевдопотенциалы которых наиболее надежны. В данной работе проведен расчет энергий упорядочения методом псевдопотенциала сплавов Mg—In и Mg—Cd и дано сопоставление с энергиями упорядочения, определенными из диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Расчет энергий упорядочения проводился согласно [10] по следующим формулам:

$$V(R_i) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int dq \cdot [q^2 F(q)] \frac{\sin(qR_i)}{qR_i}, \tag{1}$$

$$F(q) = \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |\Delta W^0(q)|^2 q^2 \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} + 2\pi \frac{Z_A^* - Z_B^*}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta},$$

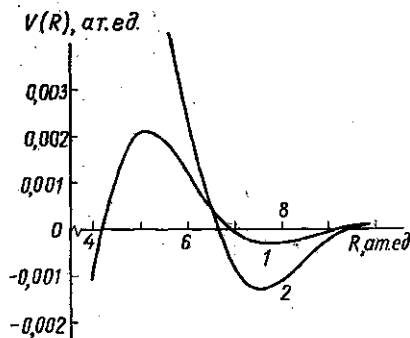
где  $V(R)$  — зависимость энергии упорядочения от межатомного расстояния,  $\bar{\Omega}_0$  — средний атомный объем сплава,  $\Delta W^0(q)$  — разность формфакторов псевдопотенциалов компонент сплава, демпфированных множителем  $\exp(-0,03 (q/2k_F)^4)$ . В данной работе использовались формфакторы Анималу [12, 13],  $\varepsilon(q)$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon^*(q)$  — то же с учетом поправок на обмен и корреляцию, которые вводились по [14],  $q$  — волновой вектор,  $Z_A - Z_B$  — разность валентностей компонент сплава,  $\eta$  — параметр Эвальда. Все расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-4М по специально разработанным программам.

**Результаты расчетов и их обсуждение.**

Система Mg—Cd. Расчет энергий упорядочения проводился в широкой области концентраций Cd: 10, 15, 20, 25, 50, 60, 75 ат.%. При этом использовались полученные из эксперимента значения межатомных расстояний. Вид функций  $V(R)$  приведен на рисунке, а в табл. 1 даны значения  $V(R_1)$ , рассчитанные для соответствующих указанным температурам межатомных расстояний. Из рисунка видно, что  $V(R)$  — осцилирующая функция, и это согласуется с представлением о характере зависимости энергии межатомного взаимодействия от межатомного расстояния. Приведенные в табл. 1 значения  $V(R_1)$  показывают, что увеличение концентрации Cd приводит к сравнительно небольшому увеличению энергии упорядочения, обусловленному уменьшением межатомного расстояния. В соответствии с этим  $V(R)$  при повышении температуры

уменьшается. Характер указанных закономерностей не зависит от использованных потенциалов: приведенные в табл. 1 значения  $V'_{1 \text{ теор}}$  и  $V''_{1 \text{ теор}}$  отвечают потенциалам кадмия Анималу, опубликованным в 1965 ( $V''$ ) и 1966 ( $V'$ ) гг. Тем не менее обращает на себя внимание тот факт, что использование уточненного потенциала уменьшает рассчитанные значения  $V_1$  примерно в два раза. Это указывает на весьма большую чувствительность результатов расчета к точному виду потенциалов.

Сравним теперь рассчитанные значения с полученными из экспериментальных данных о параметрах ближнего порядка [15, 16] (см.



Зависимость энергии упорядочения от межатомного расстояния: 1 — Mg—10 ат. % Cd, 2 — Mg—10 ат. % In

табл. 1, последние 2 столбца). Значения  $V'_{1 \text{ эксп}}$  рассчитаны из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в пренебрежении вкладами всех координационных сфер, кроме первой, а значения  $V''_{1 \text{ эксп}}$  — с учетом всех измеренных параметров порядка, по которым находились значения энергий упорядочения для двух первых координационных сфер. Видно, что  $V'_{1 \text{ теор}}$  и  $V'_{1 \text{ эксп}}$  весьма близки при concentra-

Таблица 1  
Энергии упорядочения (в  $10^{-2}$  эВ) для сплавов Mg—Cd

Концентрация Cd, ат. %	$t$ , °C	$V'_{1 \text{ теор}}$	$V''_{2 \text{ теор}}$	$V'_{\text{эксп}}$	$V''_{1 \text{ эксп}}$
10	20	1,58	3,18	—	—
»	100	1,55	3,11	—	—
»	200	1,54	3,00	4,9	—
»	400	1,51	2,68	4,7	7,4
15	»	1,54	2,91	3,5	4,6
20	200	1,61	3,24	2,0	2,8
25	300	1,61	3,17	2,1	2,4
50	»	1,70	3,44	1,8	2,4
60	250	1,74	3,60	1,8	2,6
75	100	1,82	4,23	0,35	0,4

циях Cd от 20 до 60 ат.%. При меньшем содержании Cd найденные из эксперимента значения больше рассчитанных, а при большей концентрации Cd — меньше. Отметим, что характер функций  $V_{1 \text{ эксп}}(C)$  почти не зависит от того, определяется ли  $V_1$  только по  $\alpha_1$  или по всем экспериментальным значениям параметров  $\alpha_i$  (последний столбец таблицы). Таким образом, проведенный расчет не позволяет объяснить обнаруженное экспериментально уменьшение  $V_1$  при увеличении концентрации Cd. Отметим также, что если  $V_{1 \text{ эксп}}$  и  $V_{1 \text{ теор}}$  близки между собой по порядку величины, то измеренные и рассчитанные значения  $V_2$  заметно меньше. (Рассчитанные значения  $V_2$  имеют порядок  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ , а найденные из эксперимента — на порядок больше.)

Система Mg—In. Для этой системы расчет  $V(R)$  проводился для сплавов с гексагональной (10, 13, 15 ат.% In) и кубической (27 ат.% In) структурой. Типичный вид  $V(R)$  приведен на рисунке. Отчетливо видно, что несмотря на существующую разность эффективных валентностей ( $\Delta Z^* = 1,103$ )  $V(R)$  осциллирует, как и для Mg—Cd, относительно оси абсцисс. Рассчитанные значения энергий упорядочения для межатомных расстояний, соответствующих 400°C, приведены в табл. 2. Видно, что увеличение концентрации In приводит к небольшому росту энергии упорядочения на первой координационной сфере в гексагональной фазе и ее уменьшению при переходе в кубическую фазу. Энергия упорядочения на второй координационной сфере оказалась не зависящей от состава в исследуемом интервале концентраций компонент.

Таблица 2

Энергии упорядочения (в  $10^{-2}$  эВ) для сплавов Mg—In при 400°C

Концентрация In, ат. %	$V_1$ теор	$V_2$ теор	$V'_1$ эксп	$V''_1$ эксп	$V''_2$ эксп
10	6,5	-1,0	7,6	16,5	5
13	6,6	-1,0	8,1	14,5	6
15	6,8	-1,0	8,9	15,5	5
27	6,3	-1,0	1,7	1,5	-3

Сопоставим экспериментальные и расчетные значения  $V_1$  и  $V_2$ . Видно, что величины  $V_1$  теор и  $V''_1$  эксп (при нахождении  $V''_1$  эксп использовались только измеренные значения  $\alpha_1$ ) близки между собой в гексагональных сплавах и имеют одинаковую концентрационную зависимость; обе эти величины уменьшаются при переходе в кубическую фазу, хотя изменения экспериментальных значений  $V_1$  при этом переходе на порядок больше, чем рассчитанных. Меньшее согласие обнаруживается между рассчитанными значениями  $V_1$  теор и  $V_2$  теор и найденными из эксперимента, когда  $V''_1$  эксп и  $V''_2$  эксп определяются по всем найденным значениям  $\alpha_i$ . По-видимому, немаловажный вклад в это расхождение вносит использование усредненных параметров  $\alpha_{3,4}$  и  $\alpha_{5,6}$  (вместо  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ ) и пренебрежение значениями  $\alpha$  для  $i > 6$ . Вполне возможно, что в подобных случаях более надежными будут значения  $V(R_1)$ , найденные по наиболее достоверному параметру  $\alpha_1$ .

**Выводы.** Приведенные выше данные показывают, что для сплавов Mg—Cd и Mg—In метод псевдопотенциала позволяет получить близкие к экспериментальным значения энергии упорядочения на первой координационной сфере в достаточно широком интервале концентраций. Вместе с тем значительная часть экспериментальных данных остается необъясненной. Это означает, что теория ближнего порядка, базирующаяся на теории псевдопотенциала, нуждается в дальнейшем развитии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hayes T. M., Brooks H., Bienenstock A. Ordering energy and effective pairwise interactions in a binary alloys of simple metals.—Phys. Rev., 1968, 175, p. 699—710. [2] Inglesfield J. E. Perturbation theory and alloying behaviour. Formalism.—J. Phys. C, 1969, 2, p. 1285—1292; Perturbation theory and alloying behaviour. II. The mercury-magnesium system.—ibid., p. 1293—1298. [3] Kogachi M., Matsuo Y. Phase changes of the disordered In—Mg and Al—Mg alloys.—J. Phys. Chem. Sol., 1971, 32, p. 2393—2401. [4] Kogachi M. Ordering behaviours of the FCC and BCC phase alloys in the In—Mg, Li—Mg and Al—Zn systems.—J. Phys. Chem. Sol., 1973, 34, p. 67—75; Alloying behaviours of Ag—Mg,

Au—Mg and Ag—Al alloys.— *ibid.*, 1974, 35, p. 109—115. [5] Katada K., Kogachi M., Matsuo Y. Ordering behaviour of Cd—Mg and Cd—Zn alloys with h. c. r. type structure.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1973, 34, p. 1703—1711. [6] Силов В. М., Хрущов М. М., Кацнельсон А. А. Расчет энергий упорядочения и характеристических функций сплавов Ni—Pt и Co—Pt с помощью модельного потенциала.— *Физ. мет. и металловедение*, 1976, 41, с. 698—701. [7] Фарид А. Хаваджа, Силов В. М., Кацнельсон А. А. Анализ ближнего порядка в сплавах V, Nb, Ta на основе модельного потенциала.— *Изв. вузов. Сер. Физика*, 1976, № 1, с. 97—101. [8] Фарид А. Хаваджа, Силов В. М., Ковальчук А. А. Локальный порядок в системе Ni—Ta.— *Изв. вузов. Сер. Физика*, 1976, 12, с. 21—25. [9] Багдасарян Р. И., Силов В. М., Кацнельсон А. А. Расчет ближнего порядка в Ag—Zn методом псевдопотенциалов.— *Изв. АН Арм. ССР. Сер. Физика*, 1976, 11, с. 407—409. [10] Farid A. Khwaja. Silonov V. M., Katsnelson A. A., Khruschov M. M. A pseudopotential approach to the electronic theory of short range order.— *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1977, 82, p. 701—704. [11] Кацнельсон А. А., Силов В. М., Фарид А. Хаваджа и др. Псевдопотенциальная теория атомного ближнего порядка и ее сравнение с экспериментом.— В кн.: Сб. тр. V Всес. сов. по упорядочению атомов и его влиянию на физич. свойства сплавов. Томск, 1979, с. 5—11. [12] Animalu A. O. E., Heine V. The screened model potential for 25 elements.— *Phil. Mag.*, 1965, 12, p. 1249—1270. [13] Animalu A. O. E. The total electronic band structure energy for 29 elements.— *Proc. Roy. Soc.*, 1966, 294, p. 376—392. [14] Sham L. J. A calculation of the phonon frequencies in sodium.— *Proc. Roy. Soc.*, 1965, 283, p. 33—49. [15] Кацнельсон А. А., Сафронова Л. А., Свешников С. В. Концентрационная и температурная зависимости ближнего порядка в гексагональных сплавах.— *Физ. мет. и металловедение*, 1976, 41, с. 1321—1325. [16] Сафронова Л. А., Кацнельсон А. А., Свешников С. В., Львов Ю. М. Ближний порядок в твердых растворах магний—индий.— *Физ. мет. и металловедение*, 1977, 43, с. 76—80.

Поступила в редакцию.  
05.07.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 4

УДК 537.635:537.611.45

## ОСОБЕННОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В $MnCl_2$

М. О. Кострюкова, А. В. Ионов

(кафедра физики низких температур)

$MnCl_2$  — антиферромагнетик, относящийся к слоистым галогенидам группы железа.  $MnCl_2$  обладает ромбоэдрической кристаллической структурой типа  $CdCl_2$ ; слои металлических ионов чередуются с двумя слоями галогенов, перпендикулярно слоям направлена главная ось  $c_3$ , а в плоскости слоя лежат три бинарные оси.

Магнитные свойства слоистых галогенидов впервые рассмотрел Ландау [1], предположив, что между ионами металла в слое существует сильная ферромагнитная связь и спины направлены параллельно друг другу, а между слоями имеет место антиферромагнитное взаимодействие и спины в соседних слоях антипараллельны.

Температура перехода  $MnCl_2$  из парамагнитного состояния в антиферромагнитное равна  $T_N=1,96$  К [2]. Было обнаружено, что магнитная теплоемкость, обусловленная наличием ближнего порядка, составляет заметную величину при температурах выше  $T_N$ . Спиновая энтропия, связанная с переходом  $MnCl_2$  в разупорядоченное состояние, достигает при  $T_N=1,96$  К только 70% от ее максимальной величины.

Небольшой дополнительный максимум на кривой теплоемкости при  $T=1,81$  К был обнаружен в работе [3]. В работах [4, 5] исследовалась зависимость теплоемкости  $MnCl_2$  от величины магнитного поля. На