

05,11

## Исследование структуры и магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Z}_x$ ( $\text{Z} = \text{Mn, Pt, Co}$ ; $x = 1, 2$ и $3$ ) первопринципными методами

© О.О. Павлухина<sup>1</sup>, В.В. Соколовский<sup>1,2</sup>, В.Д. Бучельников<sup>1</sup>, М.А. Загребин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет,  
Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

E-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Работа посвящена исследованию структуры и магнитных свойств сплавов Fe–Rh–Z первопринципными методами, с использованием программного пакета VASP. Найдены магнитные моменты, параметры решеток, исследована возможность существования стабильных тетрагональных искажений в Fe–Rh–Z сплавах с учетом различных магнитных конфигураций в зависимости от степени легирования Mn, Pt, Co. Показано, что изменение содержания третьего элемента приводит к изменению равновесного параметра решетки и типа магнитного упорядочения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-72-20022-17).

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45986.18M

### 1. Введение

В настоящее время сплавы на основе Fe–Rh привлекают все большее внимание ученых во всем мире благодаря возможности их практического применения в магнитном охлаждении, магнитной записи и устройствах спинтроники [1–3]. В таких сплавах наблюдается метамгнитный фазовый переход при температурах, близких к комнатным. Метамгнитный фазовый переход в Fe–Rh также приводит к большим изменениям намагниченности, что обуславливает гигантский магнитокалорический эффект при изменении магнитного поля. Интерес к исследованиям магнитокалорического эффекта обусловлен потребностью в материалах, обладающих высокими значениями магнитокалорического эффекта для создания охлаждающих устройств, в которых такие материалы могут выступать в роли рабочего тела магнитного охлаждающего устройства. Использование таких материалов позволит отказаться от вредных экологии хладагентов. Поэтому интерес представляют материалы со значительным магнитокалорическим эффектом в области комнатных температур, которые также являются экономически выгодными.

Сплавы на основе Fe–Rh являются перспективными для технологии магнитного охлаждения и имеют рекордно большие значения магнитокалорического эффекта на сегодняшний день [4–9]. В работах [4–5] магнитокалорические свойства сплавов  $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$  измерялись прямым методом. Адиабатическое изменение температуры сплава  $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$  составило 13 К в изменяющемся магнитном поле до 2 Т. Фазовый переход наблюдается при температуре, близкой к 310 К. Хорошо известно, что магнитный порядок в соединениях Fe–Rh сильно зависит от концентрации элементов. Поэтому важно изучить влияние добавления третьего элемента на магнитные и структурные свойства материала. Jezierskiet и др. [6]

изучают влияние легирующих примесей Co, Pd, Ru и Pt на магнитный момент и плотность состояний в сплавах Fe–Rh. Содержание третьего элемента в сплавах  $\text{FeRh}_{1-x}(\text{Z})_x$  было небольшим и составляло  $x = 0–0.05$ . В статье говорится о значительном изменении магнитного момента и плотности состояний на уровне Ферми в процессе замещения металлов. Влияние добавления Pd на структуру и свойства Fe–Rh было исследовано К. Uebayashi и др. [10]. Используя теорию функционала плотности, они вычислили равновесные параметры решетки Fe–Rh–Pd сплавов и провели расчеты полной энергии для тетрагонального искажения кубической структуры ( $c/a$ ). В нашей предыдущей работе [7] с помощью первопринципных методов исследованы структурные и магнитные свойства сплавов Fe–Rh с добавлением Ni и Pd. Показано, что добавление третьего элемента стимулирует мартенситное превращение.

Данная работа посвящена теоретическим исследованиям структуры и магнитных свойств сплавов  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Z}_x$  ( $\text{Z} = \text{Mn, Pt, Co}$ ;  $x = 1, 2$  и  $3$ ) первопринципными методами.

### 2. Детали расчетов

Структурные и магнитные свойства сплавов Fe–Rh, легированных Mn, Pt, Co, исследованы с использованием пакета Vienna Abinitio Simulation (VASP) [11]. Вычисления проводились в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (Perdew, Burke and Ernzerhof — PBE). Энергия обрезания плоских волн Ecutoff в расчетах была равна 400 eV. Для всех исследуемых нами структур число  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки  $12 \times 12 \times 12 \times 12$ , полученной с помощью схемы Монхорста–Пака. Расчеты осуществлялись с ис-

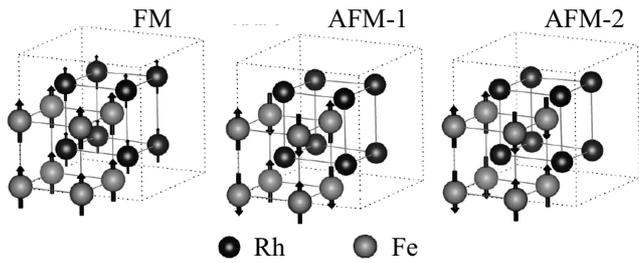


Рис. 1. Магнитные спиновые конфигурации

пользованием PAW потенциала. Вычисления выполнены на суперячейке, содержащей 16 атомов с различными начальными конфигурациями спинов. Расчеты энергии проводились для суперячейки со структурой  $Pm\bar{3}m$ . Атомы расположены в ячейке в следующих позициях:  $(0; 0; 0); \dots (1/2; 0; 0); \dots (1/2; 1/2; 1/2)$  атомы Rh и в позициях  $(1/4; 1/4; 1/4); \dots (3/4; 3/4; 3/4)$  атомы Fe. Расчеты были проведены для ферромагнитного (FM) и двух видов антиферромагнитных состояний (AFM-1, AFM-2) (данные конфигурации представлены на рис. 1). В рассматриваемой нами ячейке в случае ферромагнитного упорядочения атомы родия имели небольшой магнитный момент ( $< 1\mu_B$ ), а в случае антиферромагнитного упорядочения магнитный момент был нулевой.

### 3. Обсуждение результатов

В настоящей работе были исследованы энергетические зависимости систем  $Fe_8Rh_{8-x}Z_x$  ( $Z = Mn, Pt, Co$ ;  $x = 1, 2$  и  $3$ ) от параметра решетки для различных спиновых конфигураций. Установлено, что спиновая кон-

Таблица 1. Полные магнитные моменты, приведенные на формульную единицу в ферромагнитной фазе при равновесном параметре решетки в зависимости от концентрации третьего элемента

x	Магнитные моменты ( $\mu_B/f.u.$ )		
	$Fe_8Rh_{8-x}Co_x$	$Fe_8Rh_{8-x}Pt_x$	$Fe_8Rh_{8-x}Mn_x$
1	4.251	3.914	4.459
2	4.267	4.028	4.615
3	4.291	4.128	4.646

Таблица 2. Параметры решеток для сплавов Fe–Rh–Z в зависимости от концентрации третьего элемента

x	Параметр решетки (Å)		
	$Fe_8Rh_{8-x}Co_x$	$Fe_8Rh_{8-x}Pt_x$	$Fe_8Rh_{8-x}Mn_x$
1	2.971	2.999	2.999
2	2.970	3.00	2.989
3	2.951	3.011	2.971

фигурация AFM-1 в кубической фазе для Fe–Rh–Pt является энергетически выгодной по сравнению с другими конфигурациями. Для сплавов, где в качестве третьего элемента выступает марганец, энергетически выгодной для всех исследуемых спиновых конфигураций оказалась ферромагнитная конфигурация. В ходе исследования получено, что для сплава  $Fe_8Rh_7Co$  энергии фаз FM и AFM-1 близки, однако антиферромагнитная конфи-

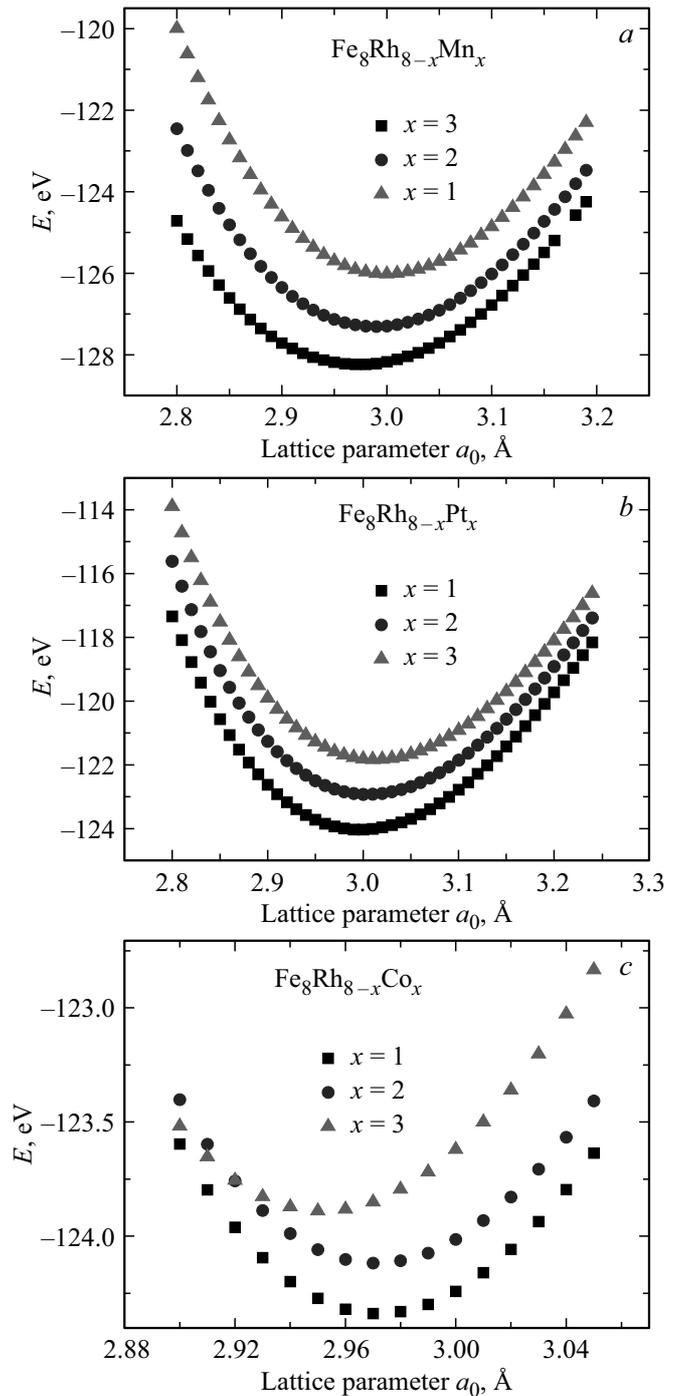


Рис. 2. Энергетические зависимости для сплавов  $Fe_8Rh_{8-x}Z_x$  ( $Z = Mn$  (a),  $Pt$  (b),  $Co$  (c)) от параметра решетки для энергетически выгодных спиновых конфигураций.

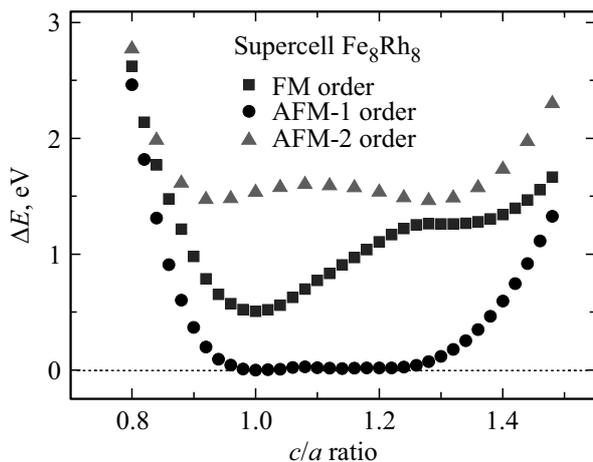


Рис. 3. Изменение полной энергии сплава  $\text{Fe}_8\text{Rh}_8$  в зависимости от степени тетрагонального искажения ( $c/a$ ).

гугация более энергетически выгодна. При увеличении содержания кобальта энергетически выгодной становится ферромагнитная фаза. На рис. 2 представлены энергетические зависимости для систем  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Z}_x$  от параметра решетки для энергетически выгодных спиновых конфигураций (FM для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Mn}_x$ , AFM-1 для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_7\text{Co}$  и FM для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Co}_x$  ( $x = 2-3$ )) и AFM-1 для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Pt}_x$  ( $x = 1-3$ )).

Рассмотрим полные магнитные моменты в ферромагнитной фазе при равновесном параметре решетки в зависимости от концентрации третьего элемента. Полученные с помощью теоретических расчетов данные представлены в табл. 1. Из представленных данных можно видеть рост магнитных моментов исследуемых сплавов с ростом концентрации третьего элемента. Перейдем к обсуждению результатов исследования влияния добавки третьего элемента на параметр решетки (табл. 2). Из полученных данных можно сделать вывод о том, что добавление атомов Pt приводит к увеличению параметра решетки, это в свою очередь может быть обусловлено тем, что атомный радиус Pt оказывается большим по сравнению с меньшим значением для родия. Для сплавов, содержащих атомы Mn и Co, наблюдается обратный эффект, добавление атомов Mn или Co приводит к уменьшению параметра решетки, это может быть связано с тем, что атомные радиусы Mn и Co меньше по сравнению со значением для родия.

Далее рассмотрим возможность мартенситного превращения в исследуемых сплавах в зависимости от добавления третьего элемента. В данной работе выполнен расчет полной энергии для тетрагонального искажения кубической структуры вдоль оси  $z$ . Для этого был фиксирован объем ячейки  $V_0 = a_0^3 \approx a^2c$ .

На рис. 3 представлены зависимости энергии от тетрагонального искажения  $c/a$  для системы  $\text{Fe}_8\text{Rh}_8$  с разной конфигурацией спинов. Здесь нулевое значение  $\Delta E$  соответствует аустенитной фазе для каждого исследуемого

соединения. В рамках работы было получено, что спиновая конфигурация AFM-1 для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_8$  является энергетически выгодной по сравнению с другими конфигурациями. Для данной конфигурации общий магнитный момент оказывается равным нулю. Необходимо отметить, что рассчитанный в ходе проведения исследований параметр решетки для  $\text{Fe}_8\text{Rh}_8$  ( $a_0 = 2.989 \text{ \AA}$ ) согласуется с другими теоретическими данными ( $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$  [12],  $a_0 = 3.002 \text{ \AA}$  [13]).

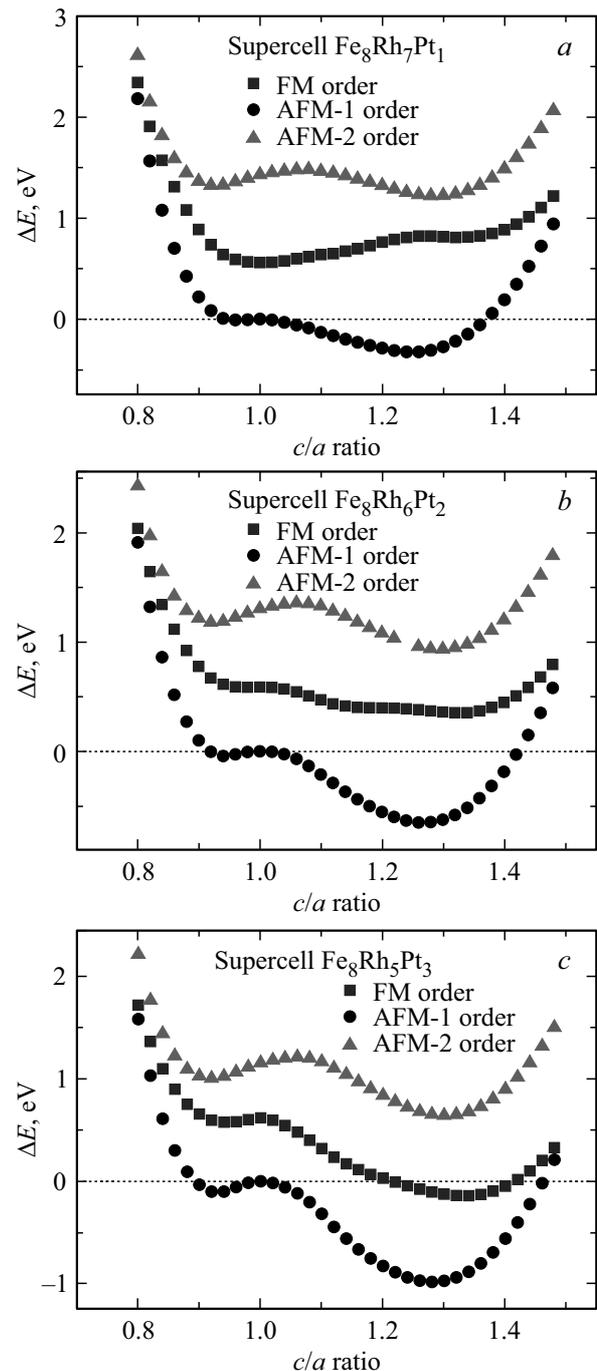
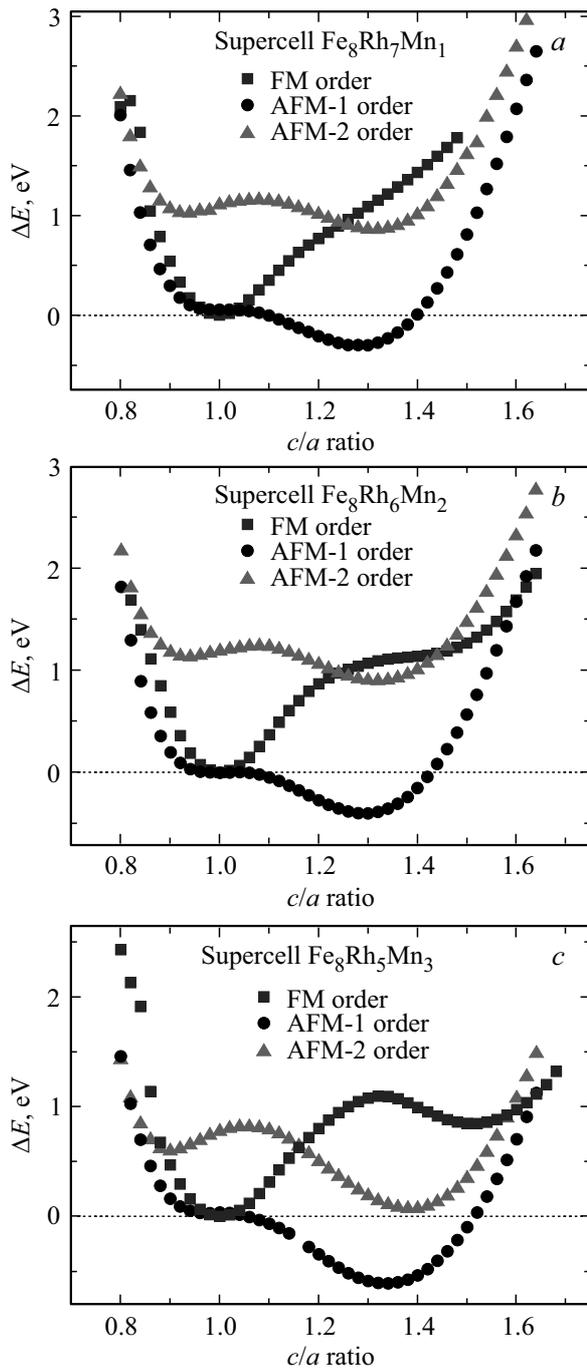


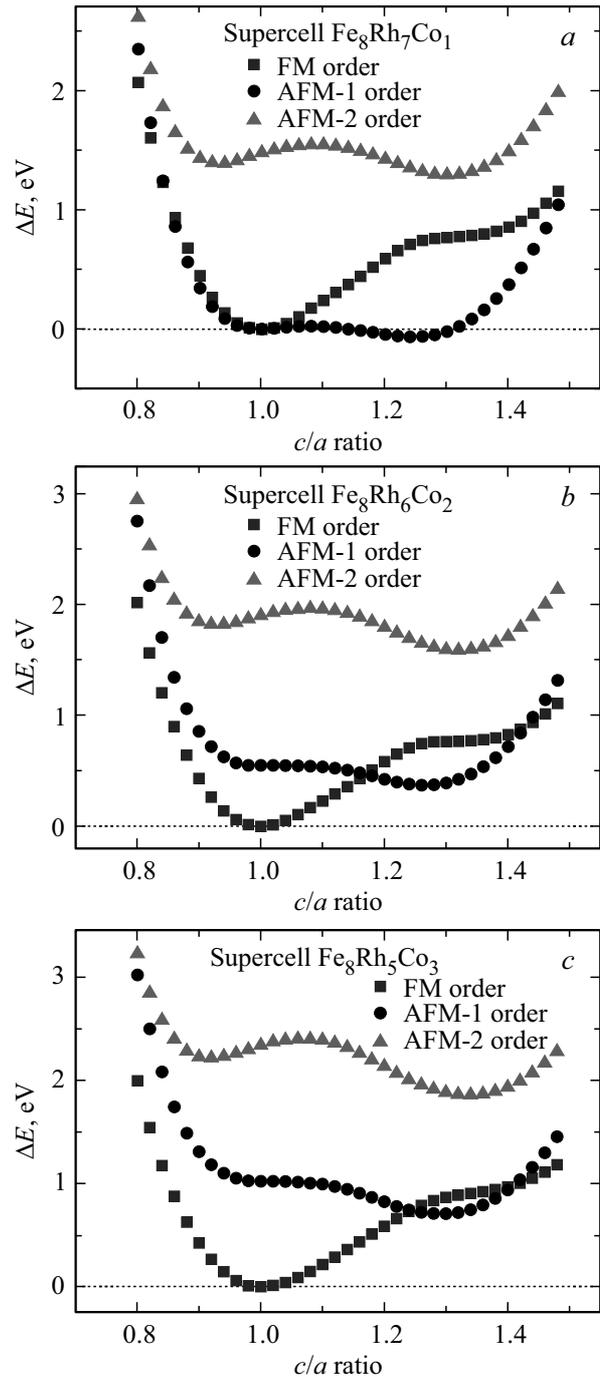
Рис. 4. Изменение полной энергии сплавов  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Pt}_x$  ((a)  $x = 1$ , (b)  $x = 2$ , (c)  $x = 3$ ) в зависимости от степени тетрагонального искажения ( $c/a$ ).



**Рис. 5.** Изменение полной энергии сплавов  $Fe_8Rh_{8-x}Mn_x$  ((a)  $x = 1$ , (b)  $x = 2$ , (c)  $x = 3$ ) в зависимости от степени тетрагонального искажения ( $c/a$ ).

На рис. 4 представлены зависимости энергии от тетрагонального искажения  $c/a$  для системы  $Fe_8Rh_{8-x}Pt_x$  ( $x = 1-3$ ) с разной конфигурацией спинов. Рассмотрим подробнее изменение полной энергии в зависимости от тетрагонального искажения  $c/a$  для системы  $Fe_8Rh_{8-x}Pt_x$  ( $x = 1-3$ ) со спиновой конфигурацией FM, AFM-1 и AFM-2. Из представленных на рисунке данных видно, что антиферромагнитная спиновая конфигурация

является энергетически выгодной при наличии тетрагонального искажения. В то же время кубическая фаза становится неустойчивой. Аналогичная ситуация для данных сплавов наблюдается и в экспериментальных исследованиях Yuasa и др. [14]. Так же из полученных данных можно сделать вывод о том, что добавление третьего элемента приводит к наблюдению все более ярко выраженных минимумов на представленных кривых для  $c/a > 1$ .



**Рис. 6.** Изменение полной энергии сплавов  $Fe_8Rh_{8-x}Co_x$  ((a)  $x = 1$ , (b)  $x = 2$ , (c)  $x = 3$ ) в зависимости от степени тетрагонального искажения ( $c/a$ ).

Далее рассмотрим энергетические зависимости для системы  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 1-3$ ) с разной конфигурацией спинов от степени тетрагонального искажения  $c/a$  (рис. 5). Из представленных на рисунке данных видно, что антиферромагнитная и ферромагнитная спиновые конфигурации являются близкими по энергии для аустенита, однако ферромагнитная фаза является более энергетически выгодной. Также из представленных данных можно сделать вывод о том, что добавление марганца стимулирует мартенситное превращение. Более того, тетрагональное отношение для мартенситного состояния несколько возрастает от  $c/a = 1.3$  при  $x = 1$  до  $c/a = 1.33$  при  $x = 3$ . На рис. 6 представлены зависимости полной энергии от степени тетрагонального искажения  $c/a$  для системы  $\text{Fe}_8\text{Rh}_{8-x}\text{Co}_x$  с различной конфигурацией спинов. Полученные данные говорят о том, что для сплава  $\text{Fe}_8\text{Rh}_7\text{Co}$  антиферромагнитная спиновая конфигурация является энергетически выгодной как для аустенита, так и для мартенсита, это говорит о том, что структурный переход происходит без изменения магнитной конфигурации. С увеличением концентрации кобальта для аустенита становится выгодна ферромагнитная спиновая конфигурация.

#### 4. Выводы

В заключение можно сделать вывод о том, что изменение содержания третьего элемента приводит к изменению равновесного параметра решетки и типа магнитного упорядочения. Для сплавов, где третьим элементом выступает Pt, антиферромагнитная спиновая конфигурация является энергетически выгодной при наличии тетрагонального искажения. В то же время кубическая фаза становится неустойчивой. Для сплава  $\text{Fe}_8\text{Rh}_7\text{Co}$  антиферромагнитная спиновая конфигурация является энергетически выгодной как для аустенита, так и для мартенсита, это говорит о том, что структурный переход происходит без изменения магнитной конфигурации. Для сплавов, где третьим элементом выступает марганец, ферромагнитная фаза в аустените является более энергетически выгодной. Также из представленных данных можно сделать вывод о том, что добавление марганца стимулирует мартенситное превращение.

#### Список литературы

- [1] S. Cumpson, P. Hidding, R. Coehoorn. IEEE Trans. Magn. **36**, 2271 (2000).
- [2] J.-U. Thiele, S. Maat, E.E. Fullerton. Appl. Phys. Lett. **82**, 2859 (2003).
- [3] A.X. Gray, D.W. Cooke, P. Kruger. Phys. Rev. Lett. **108**, 257208 (2012).
- [4] M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, A.L. Tyurin. Cryog. **32**, 868 (1992).
- [5] A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock. Acta Mater. **106**, 15 (2016).
- [6] A. Jezierski, G. Borstel. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 81 (2005).
- [7] O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov. Mater. Today: Proceedings **4**, 4642 (2017).
- [8] O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov. Phys. Status Solidi A. **213**, 390 (2016).
- [9] V. Sokolovskiy, O. Pavlukhina, V. Buchelnikov, P. Entel. 7th Int. Conf. Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag VII). Proceedings: Turin, Italy, September 11–14. 202 (2016)
- [10] K. Uebayashi, H. Shimizu, H. Yamada. Mater. Transactions **47**, 456 (2006).
- [11] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [12] M. Wolloch, M. Gruner, W. Keune. Phys. Rev. B **94**, 174435 (2016).
- [13] U. Aschauer, R. Braddell, S. Brechbuhl, P. Derlet, N. Spaldin. Phys. Rev. B **94**, 014109 (2016).
- [14] S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3129 (1994).