

## Исследование параметров сверхтонкого взаимодействия и магнитного состояния в тройных сплавах Fe–Al–B методом DFT

© А.Ф. Абдуллин, Е.В. Воронина

Казанский федеральный университет,  
Казань, Россия

E-mail: ayazik@bk.ru

Поступила в Редакцию 8 сентября 2025 г.  
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.  
Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

Приводятся результаты квантово-механических расчетов параметров сверхтонких взаимодействий (сверхтонких полей и изомерных сдвигов на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ) в тройных сплавах Fe–Al–B. Показано, что замещение атомов железа алюминием или бором в первой координационной сфере атома Fe приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля примерно на 2.7 Т на атом и увеличению изомерного сдвига на 0.02 mm/s на атом. Влияние замещений в более удаленных сферах в общем случае требует дополнительного анализа локальной атомной структуры. Анализ вкладов в  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонкое магнитное поле от электронов ионного остова и валентных электронов выявил пропорциональность сверхтонкого магнитного поля и магнитного момента внутренних  $d$ -электронов с коэффициентом около 12.4 T/ $\mu\text{B}$  при отсутствии выраженной корреляции с вкладом от валентных электронов. На примере систем  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\text{B}$  и  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\text{B}$  рассмотрены энергетически устойчивые периодические структуры с атомами бора в междуузлиях. Полученные результаты имеют практическое значение для интерпретации мёссбауэровских спектров.

**Ключевые слова:** DFT расчеты, тройные сплавы Fe–Al–B, сверхтонкие взаимодействия, локальная атомная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62150.1k-25

### 1. Введение

Упорядоченные двойные и многокомпонентные интерметаллиды на основе системы Fe–Al представляют значительный интерес как в связи с их возможным технологическим применением [1,2], так и в качестве модельных систем для изучения магнитных явлений. В частности, материалы на основе Fe–Al с добавками бора важны для технических приложений благодаря своим магнитоупругим свойствам и перспективны в качестве материалов для сенсоров и преобразователей [3,4]. Одной из наиболее важных особенностей двойных систем Fe–Al является чрезвычайная зависимость их магнитного поведения от структуры и содержания Al. Известно, что даже малые изменения концентрации Al (начиная с 28–30 at.%) приводят к выраженным изменениям магнитного состояния сплава [5,6]. Для выяснения того, как особенности структуры влияют на магнитное состояние, а также для интерпретации экспериментальных наблюдений для двойной системы Fe–Al было проведено множество теоретических исследований электронной и магнитной структуры из первых принципов [7–12]. Загадка исчезновения ферромагнетизма в Fe–Al сплавах с содержанием Al > 30 at.%, известная с середины 60-х прошлого столетия [13], была разрешена в нейтронографических исследованиях Noakes с соавторами [14]. В экспериментах на монокристаллических алюминидах с содержанием Al от 34 до 43 at.% были обнаружены пространственные корреляции магнитного

момента, а анализ указал на возможность их интерпретации как стационарных несоразмерных спиновых структур — например, волны спиновой плотности (ВСП). Однако до сих пор и природа, и условия существования таких магнитных структур не ясны, и даже их идентификация остается сложной экспериментальной задачей. Также причина существования стационарных несоразмерных спиновых структур только в указанном концентрационном диапазоне остается невыясненной.

В наших экспериментальных работах [15–17] с помощью магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии (МС) мы исследовали влияние добавления Ga или B — изоэлектронных аналогов алюминия (также Sn) — на эволюцию магнитного состояния двойного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ . Например, было показано, что добавка более 10 at.% бора приводит к фазовому расслоению сплава и выделению метастабильной фазы в решетке Fe–Al, что позволяет ожидать усиления некоторых механических и магнитоупругих характеристик. Для интерпретации магнитной микроструктуры тройных систем (Fe–Al–M, M = Ga, B, Sn) крайне востребованной оказалась информация о локальных параметрах сверхтонких взаимодействий (СТВ) и магнитных моментах, полученных независимо, с помощью квантовомеханических расчетов. Для тройной системы Fe–Al–B имеющиеся теоретические исследования весьма немногочисленны. В них изучаются электронная структура, упругие свойства [18], условия стабилизации различных дефектов [19], энергетика примесей атомов бора в интер-

металлиде  $B2$ -FeAl [20]. Некоторые аспекты неколлинеарного магнетизма в тройных сплавах Fe–Al–B были исследованы в нашей предыдущей работе [21], где с помощью квантово-механических расчетов выявлена высокая чувствительность магнитного упорядочения к концентрации  $sp$ -элементов и локальному расположению атомов в решетке. Добавление небольшого количества бора приводит к изменению энергетического баланса системы, в результате чего ферромагнитное упорядочение становится энергетически более выгодным по сравнению со спин-спиральной структурой. При этом представляет большой интерес, как конкретное положение атомов бора в кристаллической решетке влияет на магнитные характеристики сплава. Данный вопрос до настоящего времени оставался малоизученным и является одной из задач настоящей работы.

Представленная работа посвящена расчетам электронной структуры в рамках теории функционала плотности (ТФП, DFT), магнитных моментов и параметров СТВ (а именно, сверхтонкого магнитного поля (СТМП) на ядре  $^{57}\text{Fe}$  и изомерного сдвига  $\delta$ ) для систем Fe–Al и Fe–Al–B с акцентом на ячейках с составом, близким к  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$ . Для тройной системы выполнен анализ вкладов в СТМП  $^{57}\text{Fe}$  от электронов ионного остова и от валентных электронов. Также рассмотрены ячейки с размещением атома бора в междуузлиях  $D0_3$  сверхрешетки и определены обусловленные таким расположением атомов изменения в параметрах СТВ. Настоящая статья является частью комплексного исследования тройных сплавов (в том числе Fe–Al–B), в рамках которого объединяются квантово-механические расчеты и экспериментальные данные. Это позволит лучше раскрыть взаимосвязь между химическим составом, локальной структурой и магнитными свойствами двойных и тройных сплавов на основе Fe–Al.

## 2. Детали расчета

Теоретические квантово-механические расчеты локальных магнитных характеристик проводились на основе теории функционала плотности с использованием программного пакета WIEN2k [22–24]. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией PBE [24]. Волновые функции, плотность заряда и потенциал расписывались по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах (*muffin-tin*) радиуса  $R_{\text{mt}}$  и по плоским волнам в междуузельной области элементарной ячейки. Радиусы *muffin-tin* сфер были установлены равными 2.00 arb. un. для всех атомов, за исключением случая междуузельных атомных позиций. Внутри атомных сфер разложение электронных волновых функций ограничивалось числом  $l_{\text{max}} = 10$ , а потенциал раскладывался по сферическим гармоникам до  $l = 4$ . В междуузельной области волновые функции представлялись в виде плоских волн с максимальным

вектором обрезания  $K_{\text{max}}$ , задаваемым соотношением  $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}} = 7$ . Зарядовая плотность была разложена в ряд Фурье до  $G_{\text{max}} = 20 \text{ Ry}^{1/2}$ . В неприводимой части зоны Бриллюэна число  $k$ -точек подбиралось так, чтобы обеспечить сходимость полной энергии элементарной ячейки с точностью до 0.1 meV —  $16 \times 16 \times 16 k$ -точек. При необходимости проводилась релаксация межатомных расстояний до состояния, при котором силы, действующие на атомы, стремились к нулю.

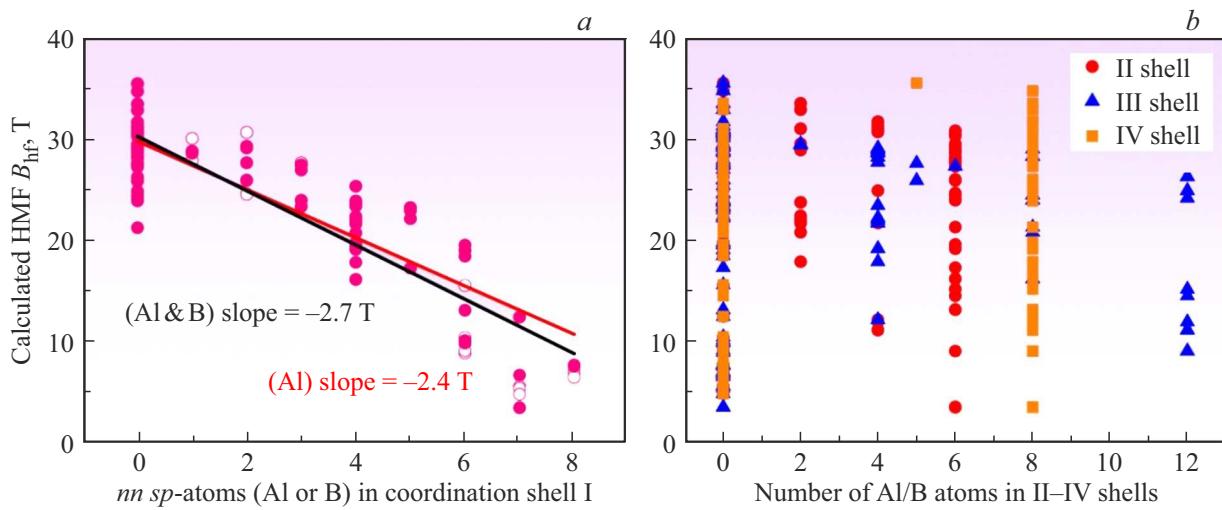
Было проанализировано множество элементарных ячеек, таких как:  $\text{FeAl}_{15}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_{14}$ ,  $\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{B}_4$ ,  $\text{Fe}_8\text{Al}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_8\text{Al}_6\text{B}_2$ ,  $\text{Fe}_8\text{Al}_7\text{B}$ ,  $\text{Fe}_8\text{Al}_8$ ,  $\text{Fe}_9\text{Al}_7$ ,  $\text{Fe}_9\text{Al}_6\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{Al}_5\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{Al}_2$ ,  $\text{Fe}_{14}\text{B}_2$ ,  $\text{Fe}_{15}\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{15}\text{Al}$  и многих других. Концентрация атомов алюминия и бора менялась в широком диапазоне от 0 до 93.75 at.%.

## 3. Результаты и их обсуждение

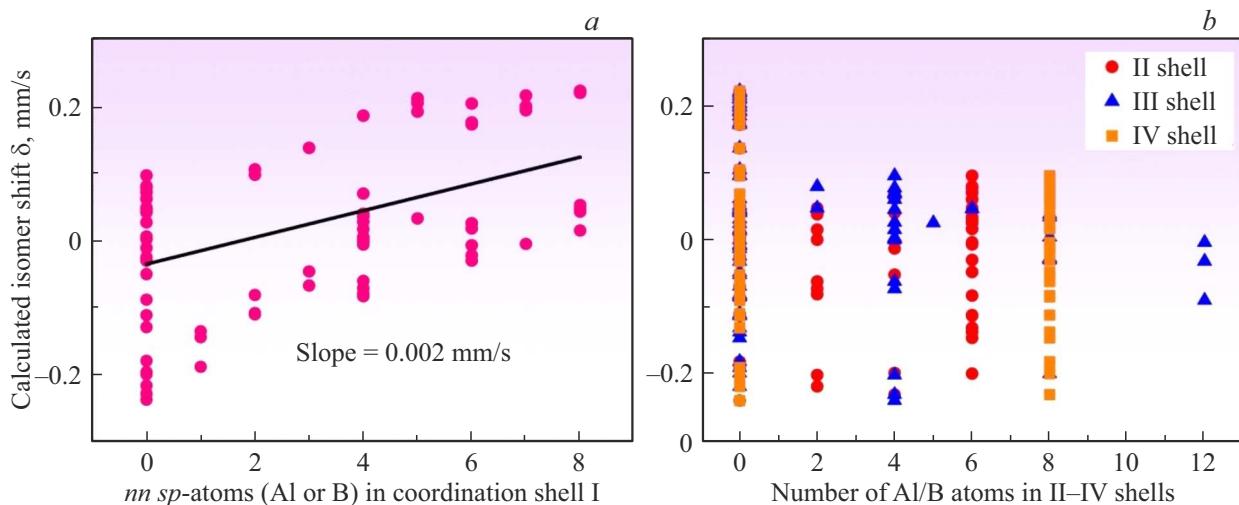
### 3.1. Расчеты параметров сверхтонких взаимодействий

Для проведения квантово-механических расчетов была использована модель с элементарными кристаллографическими ячейками, содержащими 16 атомов, в которых варьировался состав Fe, Al и B. Такой подход позволил подробно исследовать влияние различных типов атомов и их расположения в ячейке (вплоть до четвертой координационной сферы) на параметры СТВ. Особое внимание было уделено анализу параметров СТВ, а именно: СТМП, изомерных сдвигов и магнитных моментов атомов Fe — так как понимание закономерностей их изменения позволяет получить более глубокое представление об электронной и магнитной структуре тройных сплавов Fe–Al–B.

Распределение атомов Al и B по координационным сферам вокруг центрального атома железа оказывает существенное влияние на параметры СТВ. Анализ рассчитанных параметров СТВ показал, что количество и расположение атомов в первой координационной сфере имеют наибольшее значение (рис. 1, *a*). Зависимость расчетного СТМП  $B_{\text{hf}}$  от количества  $sp$ -элементов (Al/B), расположенных в I координационной сфере атома Fe, можно аппроксимировать линейной функцией (черная линия). Замена одного атома Fe на  $sp$ -элемент в I координационной сфере приводит к снижению СТМП примерно на 2.7 Т. Если рассмотреть двойную систему — только атомы Al в I координационной сфере — (на графике они обозначены заполненными кружками), то наклон аппроксимирующей линии изменяется незначительно (красная линия) — уменьшение составляет приблизительно 2.4 Т, что превосходно согласуется с имеющимися экспериментальными данными [13]. Снижение локального СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  при замещении железа алюминием или бором обусловлено изменением электронной плотности и магнитного момента атома



**Рис. 1.** Зависимость рассчитанного СТМП  $B_{hf}$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  от количества атомов алюминия или бора в I координационной сфере (a); во II–IV сферах (b).



**Рис. 2.** Зависимость рассчитанного значения изомерного сдвига на ядре  $^{57}\text{Fe}$  от количества атомов Al/B в первой координационной сфере (a); во II–IV сферах (b).

железа. Это изменение происходит из-за перераспределения  $d$ -электронов, что модифицирует обменные взаимодействия и, как результат, величину СТМП.

Аналогичная зависимость  $B_{hf}$  от количества  $sp$ -атомов только во II–IV координационных сферах представлена на рис. 1, b. В отличие от  $B_{hf}(nn)$ , здесь не наблюдается выраженной тенденции (наклона). Видно, что одинаково- му количеству атомов  $sp$ -элементов в I координационной сфере атома Fe соответствуют различные (максимальное отличие  $\sim 30 \text{ T}$ ) значения СТМП  $B_{hf}$ . Причиной такого разброса являются не только вариации количества атомов Al и B во II, III и IV координационных сферах, но и позиции этих атомов в ячейке.

Подобный анализ, проведенный для изомерного сдвига  $\delta$  представлен на рис. 2, a для I координационной сферы, а на рис. 2, b — для последующих II–IV сфер.

В первой сфере наблюдается четкая тенденция к увеличению изомерного сдвига с ростом числа  $sp$ -атомов. Эта зависимость может быть так же аппроксимирована линейной функцией: при увеличении количества  $sp$ -атомов Al и B в I координационной сфере величина изомерного сдвига возрастает примерно на  $0.02 \text{ mm/s}$  на атом. Такой же результат (наклон  $0.02 \text{ mm/s}$ ) получится, если мы рассмотрим отдельно только двойные Fe–Al системы (без бора). И этот результат также находится в согласии с известными для Fe–Al данными [13]. Таким образом, каждый атом Al/B в ближайшем окружении атома Fe приводит к понижению СТМП  $B_{hf}$ , а также к уменьшению электронной зарядовой плотности, то есть контактной  $s$ -плотности на ядре  $^{57}\text{Fe}$ . Из рис. 2, b видно, что, аналогично  $B_{hf}(nn)$ , значения изомерного сдвига, обусловленные заменой атома Fe на  $sp$ -атом во II,

III и IV координационных сферах, не демонстрируют систематической зависимости. Следует отметить, что абсолютные значения изомерного сдвига во всех случаях остаются в пределах примерно от  $-0.2$  до  $+0.2$  mm/s, что составляет довольно большую неопределенность при использовании этих значений в экспериментальной практике эффекта Мёссбауэра. Средняя разница в значениях  $^{57}\text{Fe}$  СТМП  $B_{\text{hf}}$  при одинаковой химической сортности атомов в II, III и IV координационных сферах достигает 2 Т, абсолютного значения изомерного сдвига — 0.2 mm/s и магнитного момента — до  $0.2 \mu_B/\text{atom}$ .

Таким образом, приведенные результаты расчетов показывают, что в системе Fe—Al—B (так же, как и в двойной системе Fe—Al [25]), в общем случае при анализе магнитного состояния в рамках локальных атомных окружений, следует принимать во внимание несколько ближайших координационных сфер. В сплавах стехиометрического состава ( $c_{\text{Al}} + c_{\text{B}} = 25$  at.%), когда количество химически- и магнитно-неэквивалентных конфигураций невелико, выполнить такой анализ нетрудно. В нестехиометрических упорядоченных сплавах или неупорядоченных системах, характеризующихся огромным количеством локальных окружений атома Fe, кроме расчетов параметров СТВ, необходим анализ статистических весов конкретных локальных окружений. Пример такого анализа приводится далее.

### 3.2. Анализ локальных атомных конфигураций

Согласно данным рентгеновской дифракции и химического анализа тройной сплав  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$  имеет  $D0_3$  сверхструктуру [15,16] и является нестехиометрическим. Поэтому для анализа локальной атомной структуры естественно рассматривать статистическую модель упорядочения  $D0_3$  типа (пространственная группа  $Fm\text{-}3m$ ). Вычислим вероятности всех локальных неэквивалентных конфигураций для всех вариантов размещения атомов Fe, Al, B от I до IV координационной сферы. Например, вероятность обнаружить конфигурацию с 4 атомами железа и 4 атомами алюминия в I координационной сфере —  $P[40\text{ RR RR RR}] \approx 37.611\%$  (наиболее вероятная конфигурация с учетом только I сферы); здесь под „40“ имеется в виду 4 атома алюминия и 0 атомов бора в I сфере, „RR“ — случайное количество Al/B во II, III, IV координационных сферах. Среди всего множества „40“ наиболее вероятная конфигурация — это  $P[40\text{ 00 00 00}] \approx 0.9109\%$ . При этом вторая по вероятности конфигурация  $P[40\text{ 00 10 00}] = P[40\text{ 00 01 00}] \approx 0.8408\%$  отличается лишь одним атомом (Al или B) в третьей координационной сфере и практически не отличается по значению СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$ . В любом случае, в других локальных конфигурациях (из множества  $P[40\text{ RR RR RR}]$ , количество  $sp$ -атомов будет выше, а значит, СТМП на ядре атомов Fe в этих конфигурациях будет меньше. В табл. 1 приведены рассчитанные вероятности и значения СТМП

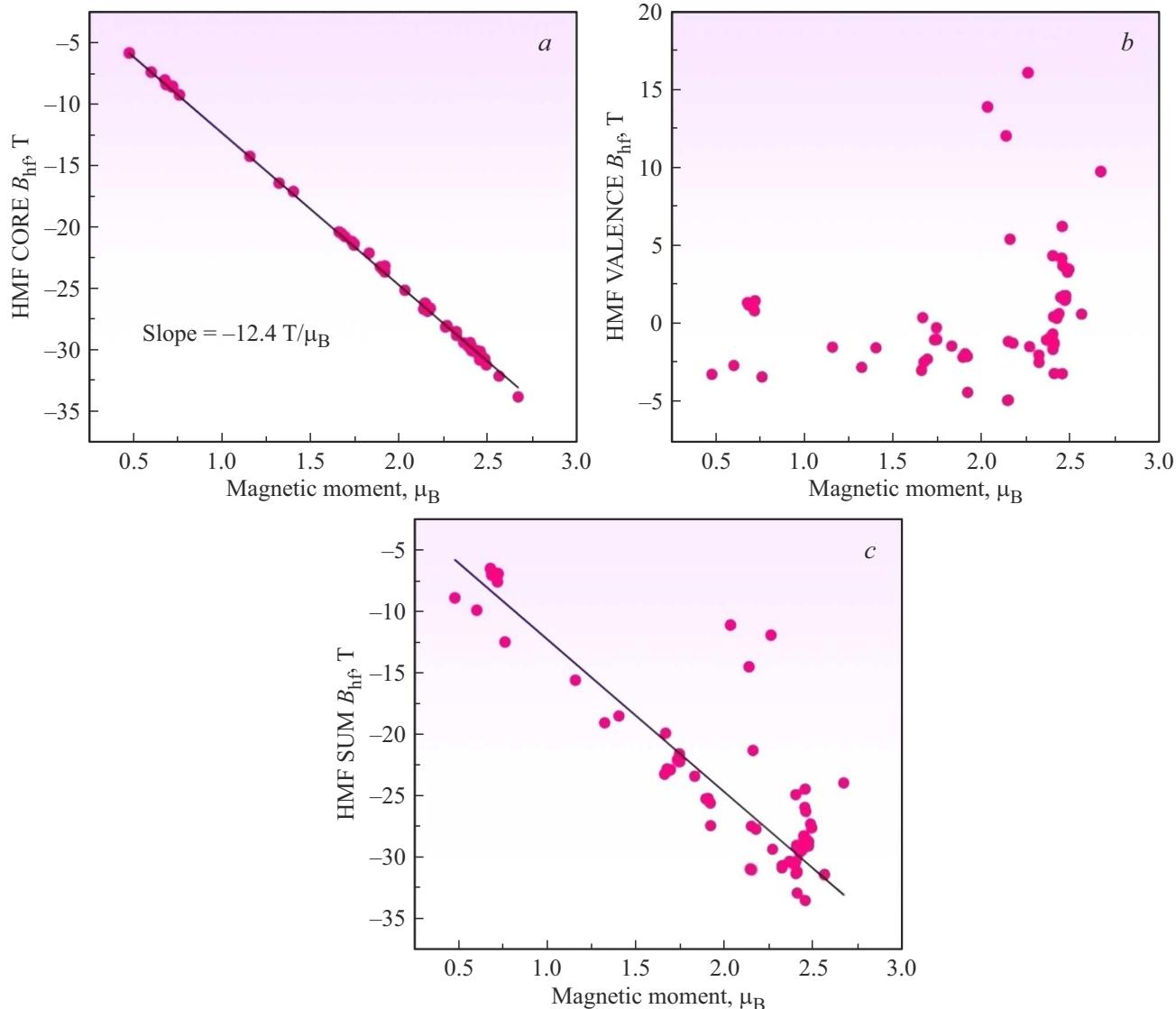
**Таблица 1.** Расчетные значения СТВ для некоторых конфигураций ближайшего окружения атома Fe. Конфигурация — условное обозначение, показывающее количество атомов Al и B в первых четырех координационных сферах (расшифровка дана в тексте);  $P_{D03}$  — вероятность такой конфигурации в случае упорядочений  $D0_3$  типа;  $P_{A2}$  — вероятность конфигурации в случае упорядочений  $A2$  типа;  $B_{\text{hf}}$  — СТМП,  $\delta$  — изомерный сдвиг

Конфигурация	$P_{D03}$ , %	$P_{A2}$ , %	$B_{\text{hf}}$ , T	$\delta$ , mm/s
[40 00 00 00]	0.9109	0.00189	25.4	0.184
[40 00 01 00]	0.8408	0.00174	—	—
[40 00 02 00]	0.3558	0.00074	—	—
[40 00 04 00]	0.0158	0.00003	23.4	0.000
[40 00 05 00]	0.0019	0.00000	—	—
[40 02 00 00]	0.0808	0.00017	23.8	-0.081
[40 04 00 00]	0.0005	0.00005	—	—
[40 00 00 80]	0.0000	0.00000	19.8	-0.085
[40 40 40 00]	0.0000	0.00000	21.7	0.068
[00 00 00 00]	0.0000	0.77088	32.9	0
[50 00 00 00]	0.2803	0.00012	23.2	0.210
[20 00 00 00]	0.0000	0.12771	29.2	-0.110
[10 00 00 00]	0.0000	0.47439	30.1	-0.190

$B_{\text{hf}}$  и изомерного сдвига  $\delta$  для атомов Fe в некоторых конфигурациях  $D0_3$ -структуре.

Хорошо видно, что при увеличении количества атомов Al (или B) во II, III, IV координационных сферах вероятность таких локальных окружений падает до нуля (для данной концентрации компонентов сплава), при незначительном ( $\sim 2$  Т) изменении СТМП. Проведенный анализ приводит нас к выводу, что для задач МС подобных тройных Fe—Al—B систем целесообразно рассматривать только первую координационную сферу. При этом вклад остальных сфер учитывать как 1) уширение соответствующего вклада в мёссбауэровский спектр ( $\sim 8\%$  от значений, соответствующих только I сфере); 2) небольшое смещение в сторону меньших значений СТМП ( $\sim 3\%$  от значений, соответствующих только I сфере).

Анализ мёссбауэровских спектров упорядоченного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$  [15,16] показал, что сплав не является однофазным, и другая возможная фаза представляет собой — A2 фазу со случайнym распределением атомов Fe, Al и B по узлам ОЦК-решетки (структуря  $\alpha$ -Fe с пространственной группой  $Im\text{-}3m$ ). В этом случае используется аналогичный подход (см. табл. 1,  $P_{A2}$ ). Наиболее вероятными локальными конфигурациями атома Fe в A2 структуре будут такие, у которых  $sp$ -



**Рис. 3.** Зависимость рассчитанного значения сверхтонкого магнитного поля от магнитного момента ядер  $^{57}\text{Fe}$  в двойных сплавах Fe–Al и тройных Fe–Al–B: **a** — вклад внутренних (core) электронов; **b** — зависимость вклада внешних (валентных) электронов; **c** — суммарный вклад обоих типов электронных состояний.

элементы находятся только в первой координационной сфере атома железа.

Таким образом, из всего объема расчетных значений СТМП (рис. 1, *a*) можно отдельно выделить два массива данных соответствующих: 1) упорядоченной  $D0_3$ -структуре и 2) неупорядоченной  $A2$ -структуре. Наклоны аппроксимирующих прямых  $B_{hf}(nn)$  для указанных структур различаются и составляют: 1) — 2.9 T/atom; 2) — 2.2 T/atom.

Отметим, что между расчетными значениями параметров СТВ, полученными методами ТФП, и экспериментальными значениями, полученными, например, из мёссбауэровских спектров, может не наблюдаться точное численное совпадение. Тем не менее, именно относительные изменения — являются ключевой величиной и могут успешно использоваться при анализе

и интерпретации реальных мёссбауэровских спектров. Таким образом, хотя абсолютные значения расчетных параметров не всегда точно отражают эксперимент, тенденции и закономерности, выявляемые в ходе расчетов, оказываются весьма полезными и информативными.

### 3.3. Оценка остаточного и валентного вкладов в СТМП

Программный пакет WIEN2k предоставляет возможность раздельного анализа вкладов различных электронных состояний в расчетные значения СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$ . В частности, программа позволяет отделить вклад валентных электронов от вклада электронов ионного остова — „core“ или „остаточных“ электронов. Физически, под внутренними состояниями понимаются электронные

**Таблица 2.** Расчетные значения параметров СТВ для систем  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5$ ,  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\mathbf{B}$ .  $N$  — соответствует номеру атома железа на рис. 4;  $r$  — расстояние между ближайшими атомами железа;  $\delta$  — расчетное значение изомерного сдвига;  $B_{\text{hf}}$  — расчетное значение СТМП, которое является суммой „core“ и валентного вклада взятой по модулю; core — вклад в СТМП от внутренних „core“ электронов; val — вклад в СТМП от „внешних“ валентных электронов

$N$	$\text{Fe}_{11}\text{Al}_5$					$\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$				
	$r$ , Å	$\delta$ , mm/s	$B_{\text{hf}}$ , T	core, T	val, T	$r$ , Å	$\delta$ , mm/s	$B_{\text{hf}}$ , T	core, T	val, T
1	2.50	0.06	29.0	-30.7	1.8	2.618	0.12	27.6	-31.2	3.6
2	2.50	0.06	29.0	-30.7	1.8	2.558	0.14	31.4	-32.1	0.7
3	2.50	0.21	23.1	-20.1	-3.0	2.618	0.24	19.9	-20.4	0.5
4	2.50	0.21	23.1	-20.1	-3.0	2.540	0.22	21.6	-21.5	-0.1
$N$	$\text{Fe}_{12}\text{Al}_4$					$\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\mathbf{B}$				
	$r$ , Å	$\delta$ , mm/s	$B_{\text{hf}}$ , T	core, T	val, T	$r$ , Å	$\delta$ , mm/s	$B_{\text{hf}}$ , T	core, T	val, T
5	2.496	0.06	31.0	-29.9	-1.1	2.578	0.09	28.7	-30.3	1.6
6	2.496	0.06	31.0	-29.9	-1.1	2.455	-0.00	25.4	-21.4	-4.0
7	2.496	0.06	31.0	-29.9	-1.1	2.540	0.13	34.6	-31.9	0.3
8	2.496	0.19	25.0	-23.4	1.6	2.578	0.24	21.0	-21.7	0.7
9	2.496	0.19	25.0	-23.4	-1.6	2.455	0.18	24.0	-25.1	1.1

уровни, чьи волновые функции полностью локализованы внутри *muffin-tin* сферы. Эти электронные состояния располагаются на значительно более низких энергетических уровнях (ниже  $E = -6 \text{ Ry}$ , что является стандартным значением при расчетах подобных Fe-Al систем), что указывает на их глубокое энергетическое положение и сильную локализацию около ядра атома. Валентные же электроны обладают большими значениями энергии и имеют волновые функции, выходящие за границы *muffin-tin* сферы, что отражает делокализованный характер их состояния.

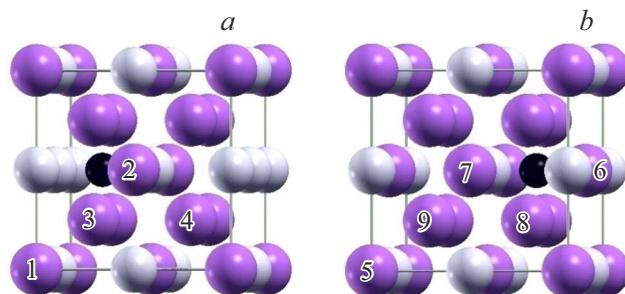
На рис. 3 представлена зависимость значения СТМП на ядре Fe от величины расчетного значения магнитного момента для двойных Fe-Al и тройных Fe-Al-B систем. Вклад в СТМП от остовых электронов приведен на рис. 3, a, валентных — рис. 3, b; суммарная зависимость  $B_{\text{hf}}$  от магнитного момента на атом Fe изображена на рис. 3, c. Для вклада от остовых электронов наблюдается четкая линейная зависимость СТМП  $B^{\text{core}}$  от магнитного момента  $m_{\text{Fe}}$ , которая аппроксимируется уравнением:

$$B^{\text{core}} = -A \cdot m_{\text{Fe}}, \quad (1)$$

где коэффициент пропорциональности  $A$  составляет около  $12.4 \text{ T}/\mu_B$ , что хорошо согласуется с известными литературными данными [26]. Полученный коэффициент  $A$  может использоваться при анализе магнитной микроструктуры с помощью МС.

### 3.4. Расчеты СТМП для ячейки, в которой атом В занимает междоузлие

Атомы бора, благодаря своим относительно небольшим размерам (рис. 4), могут располагаться между узлами железа и алюминия в тройных сплавах Fe-Al-B. Ситуации такого междоузельного расположения атомов



**Рис. 4.** Элементарные ячейки  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$  (a) и  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$  (b). Неэквивалентные позиции атомов железа пронумерованы, а их параметры СТВ указаны в табл. 2. Атом бора в междоузлии показан черной сферой. Сиреневой — Fe, серой — Al.

бора были исследованы дополнительно. Рассмотрены два случая: 1)  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$  — представлен на рис. 4, a; и 2)  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\mathbf{B}$  — на рис. 4, b. Выбор таких элементарных ячеек обусловлен близостью по составу к экспериментально исследованным сплавам [15, 16]. Два рассмотренных случая отличаются тем, что в первом варианте атом бора расположен в ближайшем окружении четырех атомов Fe и двух атомов Al, тогда как во втором случае его ближайшее окружение включает пять атомов Fe и один атом Al. Расчет энталпии образования данных систем проводился по схеме, описанной в работе [27]. Расчеты показали, что обе системы являются стабильными и энергетически выгодными: энталпия образования для первой системы составляет  $-0.29 \text{ eV/atom}$ , а для второй —  $-0.37 \text{ eV/atom}$ .

В качестве систем для сравнения расчетных значений параметров СТВ ( $\delta$  и  $B_{\text{hf}}$ ) в ячейках  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\mathbf{B}$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\mathbf{B}$  были выбраны  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5$  и  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4$  (без бора как атома внедрения). Известно, что основной вклад в  $^{57}\text{Fe}$   $B_{\text{hf}}$

на ядре железа вносят электроны внутренних оболочек. Известно также, что расстояние между атомами железа влияет на величину магнитного момента, что, в свою очередь, сказывается на вкладе внутренних электронов в сверхтонкое магнитное поле. При увеличении межатомных расстояний наблюдается рост вклада „соге“ электронов в СТМП, обусловленный спиновой поляризацией внутренних *s*-уровней *d*-электронами. Такое поведение характерно для систем Fe—*sp*-элемент (например, Fe—Al, Fe—Si) [28]. Внедрение атома В в междоузлие кристаллической решетки Fe—Al приводит к увеличению расстояния между соседними атомами, что, в свою очередь, вызывает изменения в сверхтонком магнитном поле, обусловленном вкладом от внутренних электронов. Однако, в отличие от бездефектных Fe—*sp*-элемент систем, в случае междоузельного расположения атома необходимо учитывать также вклад в СТМП от валентных электронов, который в данном случае является преобладающим и положительным. Расчеты показывают, что при размещении одного атома бора в позиции внедрения в обеих системах среднее значение СТМП уменьшается примерно на 10 %, главным образом, из-за вклада от валентных электронов. При этом в рассматриваемых системах обнаруживаются позиции атомов железа, для которых вклад в СТМП возрастает как за счет внутренних электронов, так и за счет валентных (см. табл. 2, N2). Однако причина такого поведения остается невыясненной и требует более глубокого будущего анализа, выходящего за рамки текущего исследования.

#### 4. Заключение

Квантово-механические расчеты параметров сверхтонких взаимодействий (сверхтонкого поля на ядре  $^{57}\text{Fe}$  и изомерного сдвига) тройной системы Fe—Al—В показали, что локальные параметры СТВ в значительной степени определяются количеством атомов Al и В в первой координационной сфере атома Fe и конкретной позицией, которую занимает *sp*-атом в ячейке. Замена атомов Fe на Al или В приводит к линейному снижению СТМП примерно на 2.7 Т на каждый атом, а также увеличению изомерного сдвига на 0.02 mm/s. Влияние замещения Fe на *sp*-атом в более удаленных координационных сферах атома Fe оказывается заметным, но не имеет определенной тенденции. Для применения в мёссбауэрской практике моделей, учитывающих только ближайшее окружение атомов железа, необходим анализ статистического веса различных локальных окружений атома Fe. Рассмотренный случай  $D0_3$ -упорядоченного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$  показал, что влияние II—IV сфер проявляется в небольшой поправке, которая немного увеличивает ширину мёссбауэрской линии ( $\sim 8\%$ ) и смешает СТМП в сторону меньших значений ( $\sim 3\%$ ).

Анализ вкладов в СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  от остальных и валентных электронов выявил, что величина сверхтонкого магнитного поля пропорциональна магнитному мо-

менту остовых электронов с коэффициентом примерно 12.4 T/ $\mu_B$ , тогда как валентные электроны не показывают выраженной корреляции.

На примере систем  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\text{B}$  и  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\text{B}$  была исследована возможность расположения атомов бора в междоузлиях кристаллической решетки и происходящие при этом изменения в параметрах СТВ. Бор устойчиво занимает междоузлия в  $\text{Fe}_{11}\text{Al}_5\text{B}$  и  $\text{Fe}_{12}\text{Al}_4\text{B}$  (расчетное значение энталпии образования  $-0.29$  и  $-0.37$  eV/atom) и при этом расширяет решетку, создавая положительный валентный вклад в СТМП. Это приводит к снижению среднего СТМП примерно на 10 % относительно бездефектных сплавов Fe—Al. Квантово-механические расчеты сверхтонких параметров важны для точной интерпретации мёссбауэрских спектров при изучении магнитной микроструктуры сложных структурно- и магнитно-негомогенных систем.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Special Issue Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloy Ed. by D.G. Morris. *Intermetallics* **13**, 12, 1255 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.08.011>
- [2] Special Issue Materials Science and Engineering A. Mater. Sci. Eng. A **258**, 1–2, 1 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00908-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00908-3)
- [3] C. Bormio-Nunes, M.B. Dias, L. Ghivelder. *J. Alloys Compd.* **574**, 467 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.122>
- [4] C. Bormio-Nunes, O. Hubert. *JMMM* **393**, 404 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.091>
- [5] A. Hernando, X. Amils, J. Nogues, S. Surinach, M.D. Baro, M.R. Ibarra. *Phys. Rev. B* **58**, R11864 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R11864>
- [6] Е.П. Елсуков, Е.В. Воронина, А.С. Шуравин, А.В. Загайнов, А.В. Королев, С.К. Годовиков, Е.А. Печина, А.Е. Елсукова. *ФММ* **102**, 1, 733 (2006). <https://doi.org/10.1134/S0031918X06070076>
- [7] F. Plazaola, E. Apinaniz, D.M. Rodriguez, E. Legarra, J.S. Garitaonandia. In *Advanced Magnetic Materials* ed. by Leszek Malkinski. InTech. (2012). pp. 133–170. <https://doi.org/10.5772/2298>
- [8] E. Apinaniz, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia. *Eur. Phys. J. B* **31**, 167 (2003). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00021-y>
- [9] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsasser, C. Ederer, M. Fahnle, M. Sanchez, B. Meyer. *Phys. Rev. B* **65**, 132104 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.132104>
- [10] Y.H. Liu, X.Y. Chong, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. Feng. *Physica B Condens. Matter.* **503**, 10 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.032>
- [11] B.V. Reddy, S.C. Deevi, F.A. Reuse, S.N. Khanna. *Phys. Rev. B* **64**, 132408 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.132408>
- [12] J.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, S.C. Deevi. *Phys. Rev. B* **66**, 184203 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184203>

- [13] M.B. Stearns. J. Appl. Phys. **35**, 1095 (1964).  
<https://doi.org/10.1063/1.1713394>
- [14] D.R. Noakes, A.S. Arrott, M.G. Belk, S.C. Deevi, Q.Z. Huang, J.W. Lynn, R.D. Shull, D.Wu. Phys. Rev. Lett. **91**, 217201 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.217201>
- [15] E.V. Voronina, A.K. Arzhnikov, A.I. Chumakov, N.I. Chistyakova, A.G. Ivanova, A.V. Pyataev, A.V. Korolev. Adv. Cond. Matter Phys. **2018**, 5781873 (2018).  
<https://doi.org/10.1155/2018/5781873>
- [16] E.V. Voronina, A.G. Ivanova, A.K. Arzhnikov, A.I. Chumakov, N.I. Chistyakova, A.V. Pyataev, A.V. Korolev. Phys. Solid State **60**, 4, 730 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S1063783418040340>
- [17] A.K. AlSaedi, A.G. Ivanova, E.V. Voronina, A.K. Arzhnikov. Metall. Mater. Trans. A **51**, 10, 5365 (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05938-3>
- [18] Y. Cheng, Z.L. Lv, X.R. Chen, L.C. Ca. Comput. Mater. Sci. **92**, 253 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.05.048>
- [19] A. Kellou, H.I. Feraoun, T. Grosdidier, C. Coddet, H. Aourag. Acta Mater. **52**, 3263 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.03.023>
- [20] J.M. Raulot, A. Fraczkiewicz, T. Cordonnier, H. Aourag, T. Grosdidier. J. Mater. Sci. **43**, 3867 (2008).  
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-2338-7>
- [21] A.F. Abdullin, E.V. Voronina. Magn. Reson. Solids **27**, 25101 (2025). <https://doi.org/10.26907/mrsej-25101>
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks. WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Software. 2018.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks. J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).  
<https://doi.org/10.1063/1.5143061>
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [25] А.К. Аржников, Л.В. Добышева. ФТТ **50**, 11, 2009 (2008).
- [26] D. Kaptas, E. Svab, Z. Somogyvari, G. Andre, L.F. Kiss, J. Balogh, L. Bujdoso, T. Kemény, I. Vincze. Phys. Rev. B **73**, 012401 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.012401>
- [27] E.V. Voronina, A.F. Abdullin, A.G. Ivanova, L.V. Dobysheva, A.V. Korolev, A.K. Arzhnikov. JETP **136**, 89 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1063776123010120>
- [28] A.J. Freeman, R.E. Watson. In Magnetism Vol. IIB Ed. by G.T. Rado H. Suhl. Academic Press, N.Y. (1965). pp. 167–305.

Редактор А.Н. Смирнов