

Расчет электронной структуры и сверхтонких полей в соединениях $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ методом Корринга–Кона–Ростокера

© Н.А. Клиндухов, В.С. Касперович, М.Г. Шеляпина, Hlil El Kebir

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: Klinduhov@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2007 г.)

В окончательной редакции 9 июля 2007 г.)

Проведено исследование магнитных свойств разупорядоченных соединений $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ методом Корринга–Кона–Ростокера. Для соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ на основе полученных концентрационных зависимостей магнитных моментов и электронной плотности был дан детальный анализ и интерпретация обнаруженного ранее экспериментально перехода из магнитного фазы в немагнитную. На основе анализа рассчитанных сверхтонких полей от различных электронных оболочек на Fe и Co в бориде $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ предложено описание наблюдаемого в эксперименте явления магнитной анизотропии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16731-а), а также при поддержке по исследовательской схеме MIRA 2004 (region Rhône-Alpes-France).

PACS: 71.20.Lp, 71.20.-b

1. Введение

Железо-кобальтовые бориды на протяжении многих лет являются объектами интенсивных научных исследований в связи с их широким применением при изготовлении металлокерамики с уникальными магнитными свойствами, использованием в качестве катализаторов в реакциях выделения водорода при создании топливных ячеек и многих других приложениях. Бинарные сплавы железа и кобальта являются примером систем с большим разнообразием физических свойств. Например, в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ был обнаружен структурный фазовый переход типа порядок-беспорядок ($bcc \leftrightarrow B2$) и явление большой магнитострикции в bcc -фазе $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, обусловленное магнитным порядком [1]. Бинарные и квазибинарные сплавы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y\text{B}$ ($y = 1, 2, 3$) являются классическими модельными объектами для изучения закономерностей формирования магнитных свойств в зависимости от сорта и концентрации d -элемента, параметров и типа кристаллической решетки.

В настоящей работе для изучения закономерностей формирования магнитных свойств в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ были проведены расчеты электронной структуры из первых принципов, основанные на теории функционала плотности. В настоящее время расчеты такого рода проводились только для боридов железа и железо-кобальтовых сплавов [2,3].

В работе [2] для соединений FeB, Fe_2B и Fe_3B были сделаны расчеты электронной структуры методом линейной комбинации ортогональных атомных орбиталей (OLCAO). Было установлено, что при образовании сплава электронная плотность на атомах бора увеличивается, что приводит к отрицательной поляризации последних. Внешние орбитали $4s$ -атома железа и $2s$ -

$2p$ -атома бора, являясь гибридованными, слабо зависят от ближайшего окружения и симметрии кристалла. Более локализованные $3d$ -зоны железа так же слабо подвержены изменениям. В то же время обменное взаимодействие, приводящее к смещению электронной плотности для спинов вверх относительно плотности для спинов вниз, зависит от концентрации бора, что обуславливает различие величины магнитных моментов железа в различных кристаллах.

Для бинарных сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ в работе [3] рассчитана электронная структура методом линейных орбиталей в приближении „muffin-tin“ (LMTO), структурный беспорядок учитывался в рамках приближения когерентного потенциала (CPA). Электронная структура была рассчитана также для расширенной ячейки из 144 атомов с помощью локально-самогласованного метода функций Грина. В результате был проведен теоретический анализ магнитных свойств для различных концентраций железа и кобальта и для разных типов кристаллических решеток, таких как кубическая объемно центрированная (bcc), гранецентрированная (fcc) и гексагональная плотно упакованная (hcp). Была получена зависимость среднего магнитного момента от функции заполнения d -зоны. Для структур типа fcc и hcp был обнаружен фазовый переход из высокоспиновой фазы в низкоспиновую в интервале концентраций, в котором наблюдался Инвар-эффект.

Однако подобных вычислений для соединений $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ не проводилось. Мы попытались восполнить данный пробел, проведя теоретический расчет электронной структуры и магнитных свойств данных соединений. В настоящей работе с помощью спин-поляризованного релятивистского метода Корринга–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала (KKP-CPA) были рассчитаны концентра-

ционные зависимости магнитных моментов, величины сверхтонких полей, а также плотности электронных состояний (DOS).

2. Кристаллическая структура

Твердые растворы $Fe_{1-x}Co_xB$ ($0 \leq x \leq 1$) имеют орторомбическую структуру (пространственная группа $Pnma$), в одной элементарной ячейке содержатся 4 формульные единицы. Все атомы переходных металлов кристаллографически эквивалентны.

Железо-кобальтовые бориды $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ ($0 \leq x \leq 1$) имеют объемно центрированную тетрагональную слоистую структуру (пространственная группа $I4/mcm$), в одной элементарной ячейке содержатся две формульные единицы. В этой структуре атомы железа образуют искаженный тетраэдр и кристаллографически эквивалентны.

В нашей работе делалось допущение, что атомы железа и кобальта могут заселять позиции с одинаковой вероятностью (для первого и второго типа соединений соответственно). Оптимизация структурных параметров для данных соединений не проводилась. Для постоянной решетки предполагалась линейная зависимость от концентрации кобальта x (закон Vegarda) в виде $a(x) = (1-x)a_{Fe} + xa_{Co}$, где a_{Fe} и a_{Co} — параметры решетки „чистых“ железо- и кобальтовых боридов соответственно. Для боридов использовались экспериментальные значения постоянных решетки соединений FeB , $Fe_{0.5}Co_{0.5}B$, Fe_2B и $FeCoB$.

3. Методы расчетов

Для расчетов наших разупорядоченных сплавов был применен спин-поляризованный релятивистский метод ККР-CPA [4].

В основе данного метода лежит релятивистская версия спиновой теории функционала плотности (SDFT). Это подразумевает, в частности, что соответствующий дираковский гамильтониан \hat{H} имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\alpha} \nabla + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}) + \beta \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}),$$

где β и компоненты вектора $\boldsymbol{\alpha}$ являются стандартными 4×4 дираковскими матрицами, $\boldsymbol{\sigma}$ — оператор матрицы Паули. Потенциал $V(\mathbf{r})$ — спин-независимая часть эффективного потенциала. Зависимая от спина часть потенциала представлена эффективным магнитным полем как вариация функционала $E_{xc}[n, \mathbf{m}]$ обменно-корреляционной энергии (n — зарядовая плотность, \mathbf{m} — плотность спиновой намагниченности) по \mathbf{m}

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n, \mathbf{m}]}{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})},$$

для случая коллинеарных магнитных структур имеем $\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sigma_z B_{\text{eff}}(r)$.

Далее делается следующее допущение. Для потенциалов V и B предполагается сферическая симметрия внутри областей, ограниченных непересекающимися сферами, центр которых совпадает с положениями исследуемых атомов: $V(\mathbf{r}) \rightarrow V'(r)$, $\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{B}'_{\text{eff}}(r)$. В промежуточных областях значения потенциалов принимаются равными нулю. В таком случае очень удобно воспользоваться результатами теории многократного рассеяния (MST).

Введем в рассмотрение так называемые электронные функции Грина, которые являются решениями уравнения

$$(\hat{H} - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

где \hat{H} — гамильтониан системы, который используется для расчета собственных значений E_n и собственных функций ψ_n , которые связаны с функциями Грина следующим образом:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n + i\varepsilon}.$$

И наконец, с помощью электронной функции Грина мы можем найти значение любой физической величины $A(\mathbf{r})$, представленной оператором \hat{A} :

$$A(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Trace} \int^{E_F} dE \hat{A} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E).$$

4. Результаты и обсуждение

Ранее магнитные свойства соединений $Fe_{1-x}Co_xB$ ($Fe_{1-x}Co_x$) $_2B$ исследовались методами нейтронографии [5,6], ЯМР [7,8] и мессбауэровской спектроскопии [9]. Интерпретация полученных результатов проводилась в рамках феноменологических моделей. Экспериментальное исследование концентрационных зависимостей сверхтонких полей и магнитных моментов атомов переходных металлов в $Fe_{1-x}Co_xB$ и $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ показало существенное различие в магнитном поведении этих твердых растворов. Установлено, что в твердых растворах $Fe_{1-x}Co_xB$ наблюдается фазовый переход из магнитной фазы в парамагнитную, в то время как сплав $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ остается ферромагнитным при любой концентрации кобальта. В соединении $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ наблюдалось изменение направления оси легкого намагничивания при разном содержании железа и кобальта для разных температур. В области низких температур ориентации оси легкого намагничивания меняется от направления вдоль тетрагональной оси до расположения в базовой плоскости, в последнем случае кристаллографически эквивалентные атомы железа или кобальта оказываются магнитно-неэквивалентными. Однако вопрос о направлении оси легкого намагничивания по-прежнему остается дискуссионным. Попытки связать наблюдаемые магнитные свойства исследуемых соединений с электронной структурой на основе полуфеноменологических моделей привели к противоречивым результатам.

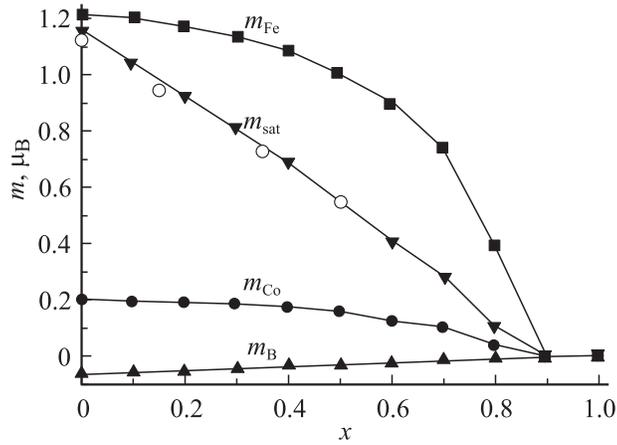


Рис. 1. Магнитные моменты атомов Fe, Co, V, а также намагниченность насыщения m_{sat} ($m_{\text{sat}} = (1-x)m_{\text{Fe}} + xm_{\text{Co}} + m_{\text{B}}$) для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}$ в зависимости от концентрации кобальта. Экспериментальные данные (светлые кружки) взяты из работы [7].

Нами были рассчитаны значения магнитных моментов, DOS и сверхтонких полей. Результаты расчетов магнитных моментов в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}$ приведены на рис. 1. Рассчитанные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными ЯМР [7]. Ранее предполагалось, что только атом железа несет магнитный момент. Наши вычисления показывают присутствие небольшого магнитного момента вплоть до $0.2\mu_{\text{B}}$ и на атоме кобальта.

На рис. 2 приведена плотность состояний (DOS) d -электронов для некоторых концентраций кобальта.

DOS для атомов кобальта в CoV представляет собой картину с двумя ярко выраженными пиками. Для электронов со спином вверх и со спином вниз DOS оказывается одинаковой, что указывает на отсутствие магнитной поляризации атомов кобальта в данной структуре. При замещении атомов кобальта атомами железа происходит следующее. Энергия пиков распределения плотности для

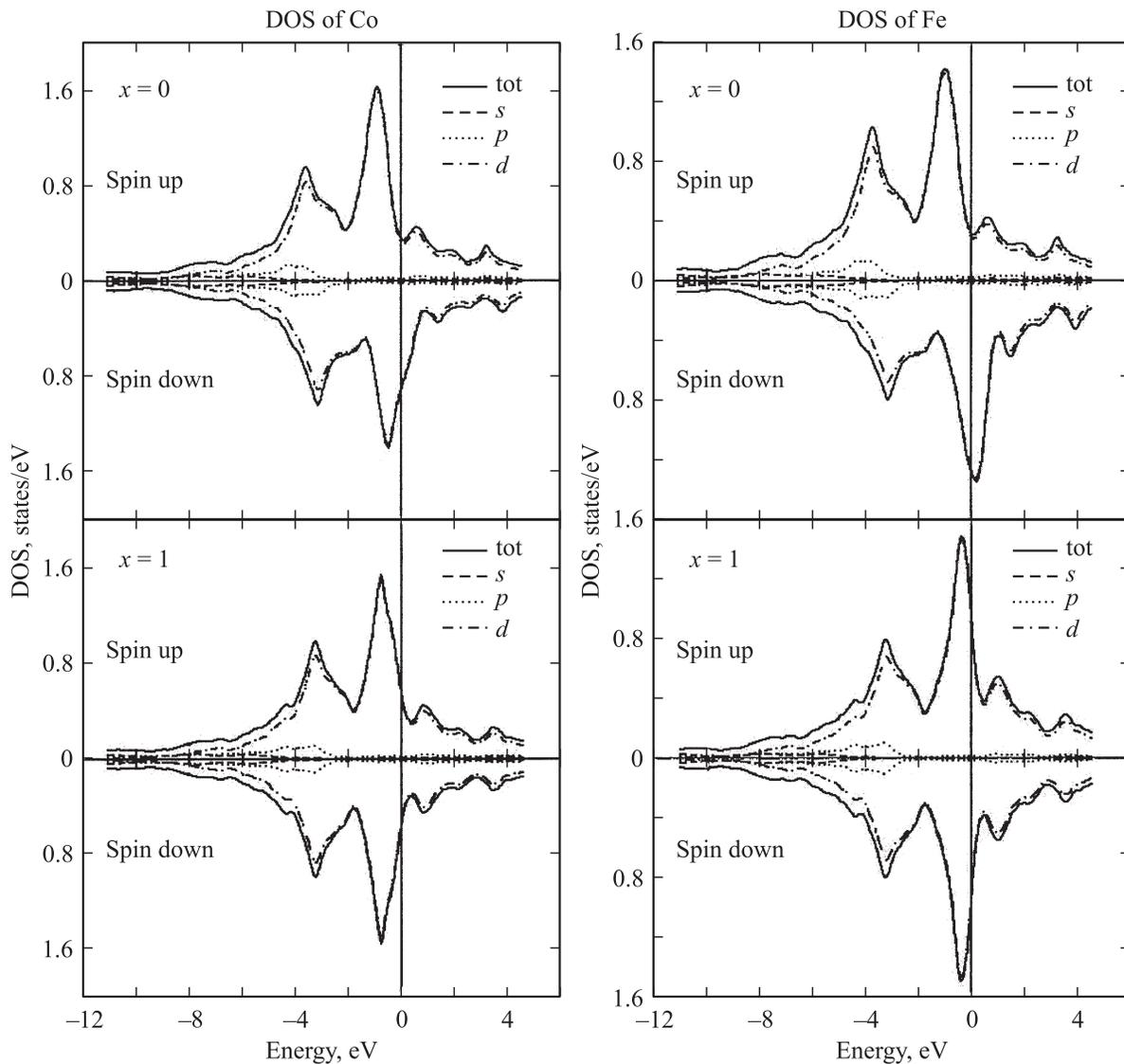


Рис. 2. DOS для Co (a) и Fe (b) в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}$. s — вклад от s -электронов, p — вклад от p -электронов, d — вклад от d -электронов, tot — суммарный вклад от всех электронов. Нуль на шкале энергии соответствует уровню Ферми.

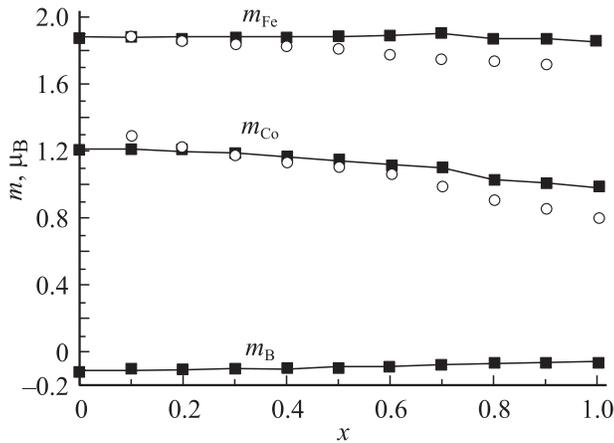


Рис. 3. Магнитные моменты атомов Fe, Co, B для $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ в зависимости от концентрации кобальта. Экспериментальные данные (светлые кружки) взяты из работы [8].

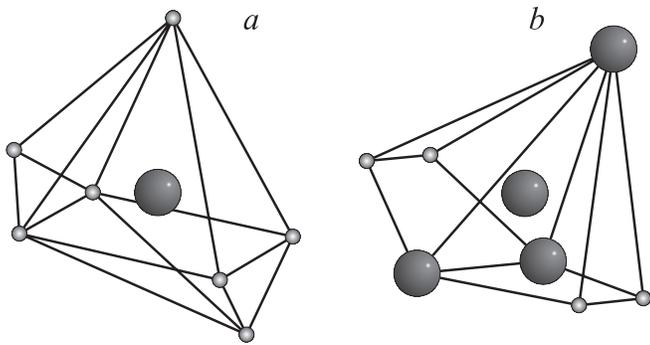


Рис. 4. Модели ближайшего окружения атомов переходных металлов (большие кружки обозначают атомы металлов Fe или Co, малые — атомы B): *a* — ближайшее окружение Fe(Co) в $Fe_{1-x}Co_xB$, *b* — ближайшее окружение Fe(Co) в $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$.

электронов со спином вверх атомов кобальта и железа не зависит от концентрации. Плотность состояний электронов со спином вниз смещается в направлении уровня Ферми при увеличении концентрации железа. Различие в структуре DOS для электронов со спином вверх и вниз обуславливает изменение магнитных свойств соединения для различных концентраций Co(Fe).

В FeB DOS для атомов железа также имеет два пика как для электронов со спином вверх, так и для электронов со спином вниз. Однако составляющая DOS для направления спина смещена в направлении увеличения энергии, причем максимум пика приходится на область за уровнем Ферми, что и объясняет наличие большого магнитного момента на атоме железа.

Легко заметить, что для случая $x = 1$ поляризация отсутствует, а следовательно, отсутствует и локализованный магнитный момент на атоме кобальта. Суммируя изложенное, мы можем заключить, что существует фазо-

вый переход из ферро- в парамагнитную фазу, который имеет место вблизи $x = 0.9$.

Зависимость локальных магнитных моментов от содержания кобальта в соединении $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ (рис. 3) отличается от зависимости $Fe_{1-x}Co_xB$: магнитный момент железа остается почти постоянным, а магнитный момент кобальта уменьшается с увеличением концентрации Co.

Различие магнитных свойств данных боридов можно объяснить различием в ближайшем окружении металлических атомов (рис. 4). В соединении $Fe_{1-x}Co_xB$ атомы Fe и Co окружены атомами B в первой координационной сфере. Как следствие, расстояния между ближайшими атомами переходных металлов большие, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия между соседними атомами. В $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ атомы Fe и Co имеют три атома переходных металлов в ближайшем окружении. В Fe_2B атом железа имеет четыре эквивалентных ближайших атома бора с расстоянием 2.18 Å и 11 ближайших ионов железа, один из которых расположен на расстоянии 2.40 Å, два других — на расстоянии 2.45 Å и еще две группы из четырех атомов железа — на расстояниях 2.69–2.72 Å. Следовательно, три атома железа расположены на более коротких расстояниях от центрального атома, чем в чистом железе, а два других — на более далеких. На основании структурных данных можно предположить, что экранирующее действие атомов бора в $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ должно быть значительно меньше, чем в FeCoB, что обуславливает наличие большого магнитного момента металлических атомов в первом соединении.

Кроме того, для рассмотренных боридов были рассчитаны сверхтонкие поля. Магнитные моменты железа и кобальта μ и сверхтонкие поля внутренних оболочек $B_{hf\ core}$ имеют противоположные направления, но подобные зависимости от концентрации, так что отношение $B_{hf\ core}/\mu$ почти не зависит x . Результаты расчетов

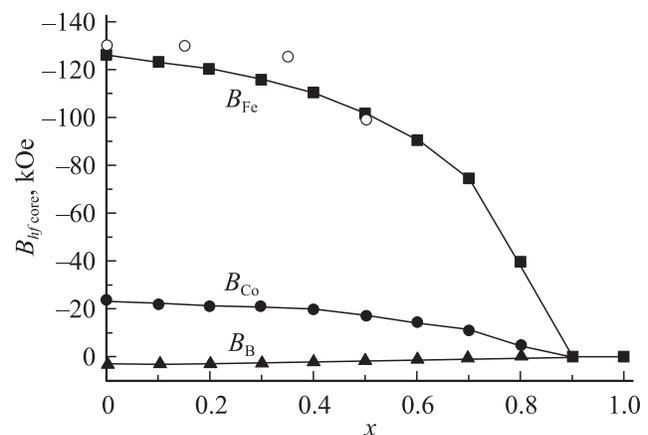


Рис. 5. Сверхтонкие поля на атомах Fe, Co и B для $Fe_{1-x}Co_xB$ в зависимости от концентрации кобальта. Для Fe экспериментальные данные (светлые кружки) взяты из работы [9].

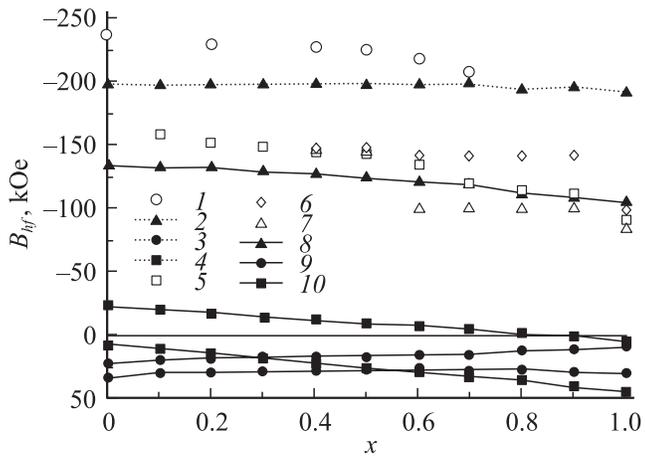


Рис. 6. Сверхтонкие поля на атомах Fe и Co в $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$. 1 — экспериментальные данные мессбауэровской спектроскопии для железа [9]. Для атомов железа: 2 — сверхтонкие поля внутренних s -оболочек, 3 — сверхтонкие поля валентных s -оболочек, 4 — сверхтонкие поля валентных d -оболочек. Для атомов кобальта: 5 — средние по обем неэквивалентным позициям свертонкие поля, 6 и 7 (данные ЯМР [8]) — сверхтонкие поля для различных позиций, 8 — сверхтонкие поля внутренних s -оболочек, 9 — сверхтонкие поля валентных s -оболочек, 10 — сверхтонкие поля валентных d -оболочек.

и данные по мессбауэровской спектроскопии [9] для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ представлены на рис. 5.

Согласно нашим расчетам, для $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ вклад в сверхтонкие поля от электронов внутренних оболочек обусловлен только s -электронами, следовательно, эта часть сверхтонкого поля должна быть изотропной. Однако сверхтонкое поле от валентных оболочек обусловлено как s -, так и d -электронами ($B_{hf\text{ val}}^b$), что определяет анизотропную часть (рис. 6).

Анизотропия сверхтонкого поля атомов железа и кобальта в данном соединении была обнаружена в экспериментах ЯМР [8] и мессбауэровской [9] спектроскопии. Для $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ авторы [8] предположили, что при низких температурах в области концентраций $x = 0$ и $0.6 < x < 1$ кристаллографическую позицию $8h$ могут заселять два магнитно-неэквивалентных атома (Co_I , Co_{II} или Fe_I , Fe_{II}), вследствие того что ось легкой намагниченности (ОЛН) лежит в базовой плоскости тетрагональной решетки (а для всех остальных концентраций ОЛН параллельна направлению $[001]$). В этой же работе приводятся различные значения сверхтонкого поля для атома кобальта в Co_2B ($x = 1$): 83.2 и 98 kOe. Принимая во внимание, что (согласно нашим расчетам) анизотропный вклад в сверхтонкое поле дают только валентные d -электроны, получим, что суммарное поле B_{hf} будет находиться в пределах $B_{hf\text{ core}} - B_{hf\text{ val}}^d \leq B_{hf} \leq B_{hf\text{ core}} + B_{hf\text{ val}}^d$, в данном случае $71.01 \leq B_{hf}^{\text{Co}} \leq 131.29$ kOe. Этот результат согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

5. Заключение

С помощью ККР-CPA-метода проведено исследование магнитных свойств разупорядоченных Fe—Co—B-систем с орторомбической и тетрагональной структурой $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$. В результате получены концентрационные зависимости магнитных моментов и сверхтонких полей. Для соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ обнаружен магнитный—немагнитный переход, на основе рассчитанных DOS дан детальный анализ и интерпретация данного явления. Исследование вкладов от различных оболочек в сверхтонкие поля Fe и Co в $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ позволило дать возможное объяснение наблюдаемого в эксперименте явления магнитной анизотропии.

Список литературы

- [1] B. Gehrman, M. Acet, H.C. Herper, E.F. Wassermann, W. Pepperhoff. Phys. Stat. Sol. B **214**, 175 (1999).
- [2] W.Y. Ching, Yong-Nian Xu, B.N. Harmon, Jun Ye, T.C. Leung. Phys. Rev. B **42**, 4460 (1990).
- [3] P. James, O. Eriksson, B. Johansson, I.A. Abrikosov. Phys. Rev. B **59**, 419 (1999).
- [4] A. Gonis. Green functions for ordered and disordered systems. Elsevier Scientific Publishing Company (1992). 694 p.
- [5] G. Parette, I. Mirebeau. Physica B **156–157**, 721 (1989).
- [6] V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadeville, G. Parette. J. Phys. F **15**, 1411 (1985).
- [7] B. Lemius, R. Kuentzler. J. Phys. F **10**, 155 (1980).
- [8] M.C. Cadeville, I. Vincze. J. Phys. F **5**, 155 (1975).
- [9] L. Takács, M.C. Cadeville, I. Vincze. J. Phys. F **5**, 800 (1975).