

Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты *ab initio* расчетов

© А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, Н.В. Ершов,
В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко*, В.И. Федоров*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: A_Kuznetsov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2007 г.)

С целью выяснения механизма формирования ближнего порядка в разбавленных твердых растворах FeSi методами теории функционала электронной плотности исследованы химическая связь, атомные смещения вблизи металлоида, энтальпия растворения кремния в железе. Обнаружено, что направленный характер химической связи Si–Fe, формирующейся в результате *p*–*d*-гибридизации, приводит к анизотропии атомных смещений вблизи атомов кремния. Результаты расчетов энергии эффективного парного Si–Si-взаимодействия позволяют объяснить наблюдаемые особенности ближнего порядка в FeSi и показывают, что в ферромагнитном ОЦК-Fe отсутствует тенденция кластеризации атомов Si. Обсуждается механизм формирования наведенной анизотропии в результате приложения внешней нагрузки или магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-17082).

PACS: 61.10.-i, 61.66.-f, 71.20.Be, 31.15.Ar

1. Введение

Магнитомягкие сплавы FeSi на основе α -Fe с содержанием кремния до 10 at.% находят широкое применение благодаря высоким значениям магнитной проницаемости и намагниченности насыщения [1,2]. Их магнитомягкие свойства значительно улучшаются в результате термообработки в постоянном магнитном поле или под механической нагрузкой [3,4], благодаря наведенной (индуцированной внешним воздействием) магнитной анизотропии. При этом в направлении оси анизотропии увеличиваются магнитная проницаемость и остаточная намагниченность, уменьшается коэрцитивная сила, петля гистерезиса становится узкой и прямоугольной, снижаются потери на перемагничивание. Существующие экспериментальные факты указывают, что наведенная магнитная анизотропия обусловлена особым структурным состоянием сплава, формирующимся в результате термомеханической или термомагнитной обработки. Однако механизм этого явления остается предметом дискуссий.

Установлено, что величина наведенной анизотропии достигает максимального значения при 6–9 at.% кремния и снижается до нуля при увеличении содержания Si до 14 at.% [5]. При отжиге в магнитном поле ось магнитной анизотропии совпадает с одной из осей легкого намагничивания (ось $\langle 100 \rangle$ в FeSi), составлявшей минимальный угол с направлением намагничивания. Термомеханическое воздействие на образец приводит к формированию магнитной анизотропии с направлением оси, параллельным приложению внешней нагрузки [6]; при этом удается достичь особенно больших значений энергии магнитной анизотропии (более 5000 J/m^2 [7]).

В литературе существуют противоречивые представления относительно типа и степени химического порядка в FeSi. Так, в [8] методом электронной просвечивающей микроскопии установлено, что сплав Fe–8 at.% Si представляет собой неупорядоченный твердый раствор, а при увеличении концентрации Si до 10 at.% и температурах отжига $T < 700^\circ\text{C}$ формируются выделения Fe_3Si со структурой $D0_3$; сверхструктура $B2$ появляется с повышением температуры отжига $T > 700^\circ\text{C}$. В [9,10] методом дифракции нейтронов показано, что вплоть до 600°C сплав Fe с 6.1 at.% Si является локально упорядоченным по типу $D0_3$, а при больших концентрациях кремния появляются антифазные домены фазы $D0_3$, количество и размер которых пропорциональны концентрации кремния и обратно пропорциональны температуре. В то же время результаты мессбауэровской спектроскопии свидетельствуют об образовании упорядоченных областей Fe_{15}Si даже при содержании Si 6–7 at.%, которые сменяются на $D0_3$ и затем на $B2$ при увеличении концентрации Si до 10 at.% [11].

Первые прямые свидетельства формирования структурной анизотропии в сплаве после термомеханической или термомагнитной обработки были получены методом рентгеновской дифракции [12–14]. Анализ распределения интенсивности диффузного рассеяния позволил установить в бинарном сплаве FeSi, содержащем 5–8 at.% Si, наличие областей ближнего порядка типа $B2$. В свою очередь отжиг в постоянном магнитном поле или под нагрузкой приводит к анизотропии формы областей ближнего порядка. Эти результаты свидетельствуют в пользу представлений о том, что наведенная магнитная анизотропия обуслов-

лена структурной анизотропией сплава, возникающей в результате внешнего воздействия в условиях активного диффузионного перераспределения компонент сплава. Однако они не дают ответа на вопрос о механизмах: а) формирования анизотропии в локальном упорядочении атомов под воздействием магнитного поля или напряжения и б) формирования анизотропии магнитных свойств в разбавленном твердом растворе FeSi.

Для объяснения этого явления было предложено несколько моделей, среди которых наибольшее распространение получили представления [15–17], основанные на гипотезе об упорядочении пар связанных примесных атомов под нагрузкой или в магнитном поле. После охлаждения до комнатной температуры такое распределение пар атомов будет „заморожено“ ввиду их низкой диффузионной подвижности. В результате формируется одноосная структурная анизотропия, которая является в свою очередь причиной появления анизотропии магнитных свойств. Представления о спаривании примесных атомов и их упорядочении во внешнем поле хорошо известны для разбавленных сплавов внедрения, в которых это явление приводит к характерным пикам внутреннего трения (релаксация Снука [18]). При этом спаривание является обычно результатом деформационного взаимодействия между внедренными атомами. Однако такого рода механизм не реализуется в сплавах замещения из хорошо смешиваемых компонент, таких как FeSi.

Дальнейший прогресс в понимании фундаментальных механизмов, ответственных за формирование наведенной анизотропии, может быть достигнут путем моделирования различных структурных состояний сплава FeSi *ab initio* методами теории функционала электронной плотности. Их использование позволяет преодолеть неопределенности в допущениях, принимаемых в рамках феноменологических подходов и сделать заключение о микроскопических факторах, определяющих ближний порядок в этих сплавах. В работах [19–21] *ab initio* методами была исследована фазовая стабильность, электронная и магнитная структура соединений Fe₃Si, FeSi, FeSi₂. Показано, что в сплаве D0₃-Fe₃Si распределение магнитных моментов на атомах Fe является крайне неоднородным: величина магнитного момента составляет 2.2μ_B, когда все восемь ближайших соседей являются атомами Fe, и уменьшается до 1.3μ_B для позиции, в которой среди ближайших соседей имеются четыре атома Si [20]. Энтальпия образования возможных сверхструктур FeSi на основе ОЦК-решетки отрицательна и имеет наименьшее значение для B2- и B20-FeSi [20]. Этот результат показывает, что гибридизация 2*p* Si- и 3*d* Fe-состояний вносит значительный вклад в энергию химической связи силицидов железа.

Для того чтобы выяснить механизм, ответственный за формирование ближнего порядка в разбавленных сплавах FeSi, необходимы *ab initio* расчеты состояния одиночного атома Si в решетке железа и энергии Si–Si-взаимодействия в зависимости от их положения.

В настоящее время имеются лишь работы [22,23], в которых предпринят расчет решеточных деформаций и магнитного момента в окрестности атома Si полнопотенциальным зонным методом (FP LAPW). В результате вопрос о формировании ближнего порядка и механизме наведенной анизотропии в FeSi остается открытым.

В настоящей работе предпринято комплексное теоретическое и экспериментальное исследование формирования ближнего порядка в системе FeSi при отжиге. Методами теории функционала электронной плотности рассчитаны энтальпия растворения Si в ферромагнитном ОЦК-Fe, энергия Si–Si-взаимодействия и атомные смещения в окрестности металлоида. Результаты расчетов позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые особенности равновесного ближнего порядка в FeSi и показывают, что механизм его формирования более сложен, чем это предполагается обычно [15,16], т.е. не связан с образованием Si–Si-пар в результате взаимодействия между атомами металлоида.

2. Особенности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и ближний порядок в разбавленных сплавах FeSi

Структурные исследования выполнялись методом рентгеновской дифракции на серии монокристаллических образцов FeSi сплава с 5–6–8 at.% кремния. В дифракционных экспериментах измерялись как основные брэгговские рефлексы, так и слабое диффузное рассеяние, содержащее информацию о локальном атомном упорядочении. Подобно чистому α-Fe в диффузном рассеянии от сплава наблюдаются подъемы (всплески) интенсивности рассеяния [24], имеющие в обратном пространстве форму плоскостей (111) и стержней [111] и происходящие из-за тепловых коллективных колебаний атомных цепочек и плоскостей соответственно.

Согласно фазовой диаграмме [25], атомная структура кристаллических сплавов Fe_{1-x}Si_x при $x < 0.1$ представляет собой неупорядоченный твердый раствор замещения (в ОЦК-решетке α-Fe часть атомов железа замещена атомами кремния). При увеличении концентрации кремния можно ожидать два типа упорядочения: B2 и D0₃, которые в рентгеновской дифракции проявляются сверхструктурными пиками, расположенными в узлах с нечетной суммой индексов ($h + k + l$). Дополнительно от кластеров с порядком D0₃ возникают сверхструктурные пики с полуцелыми индексами, например $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ и т.д.

В результате рентгенодифракционных исследований в монокристаллических образцах сплава с 6 at.% кремния, закаленных в воду после отжига при температуре разупорядочения [10], был обнаружен ближний порядок в расположении атомов типа B2 (кластеры со средним размером менее 1 nm). На рис. 1 показаны профили интенсивностей диффузного рассеяния от монокристалли-

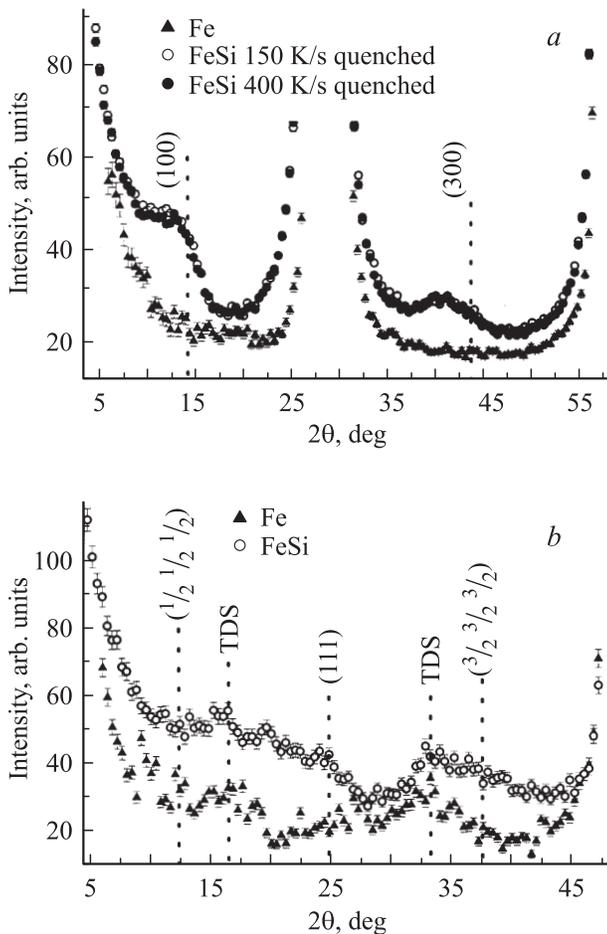


Рис. 1. Профили интенсивности диффузного рассеяния от монокристаллов железа и сплава железо–кремний, измеренные при θ – 2θ -сканировании в направлениях $\langle 100 \rangle$ (а) и $\langle 111 \rangle$ (b) обратного пространства. Вертикальными пунктирными линиями показаны точные положения пиков от сверхструктуры и теплового диффузного рассеяния (TDS).

ческих образцов сплава FeSi (6 at.% Si), измеренные при θ – 2θ -сканировании в основных направлениях обратного пространства $\langle 100 \rangle$ (рис. 1, а) и $\langle 111 \rangle$ (рис. 1, б). На всех рисунках они сравниваются с соответствующими профилями от монокристалла чистого железа. Понятно, что все имеющиеся отличия в интенсивностях могут быть объяснены только структурными особенностями, возникающими в ОЦК-решетке в результате замещения атомов железа на атомы кремния. Так, на рис. 1, а в диффузном рассеянии от образцов сплава, закаленных от температуры 850°C с двумя разными скоростями, имеются широкие пики, локализованные в узлах (100) и (300). В интенсивностях рассеяния при сканировании вдоль $\langle 111 \rangle$ (рис. 1, б) кроме теплового диффузного рассеяния (TDS), которое одинаково характерно для чистого металла и сплава, проявляется широкий пик в узле (111). В то же время пики с полуцелыми индексами $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ и $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ не регистрируются. При сканировании

в направлении $\langle 110 \rangle$ никакие отличительные особенности не замечены. Поэтому можно сделать вывод: при 6 at.% кремния либо фаза $D0_3$ не образуется, либо ее количество слишком мало [12]. Эти результаты не противоречат результатам нейтронографических исследований [10], в которых было показано, что в случае сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ при $x = 0.061$ наблюдаются только широкие диффузные пики, что свидетельствует о ближнем упорядочении.

Из полуширины (ширина на половине высоты максимума) пиков может быть сделана оценка среднего размера области упорядочения [26], что для приведенных на рис. 1 профилей интенсивностей дает 0.7–0.8 nm, или две-три величины параметра элементарной ячейки ($2a - 3a$, $a = 0.2864$ nm). Следовательно, области ближнего упорядочения типа B2 имеют среднюю протяженность от двух до трех ОЦК-ячеек.

Смещение максимумов сверхструктурных пиков в направлении меньших углов рассеяния из идеальных позиций, показанных вертикальными штриховыми линиями, однозначно свидетельствует о том, что химическое упорядочение в областях B2 сопровождается небольшими смещениями атомов из узлов идеальной решетки. Обычно смещения пиков в сторону уменьшения значения индексов соответствуют увеличению локальных межатомных расстояний. Но общая картина релаксационных сдвигов, возникших в результате замещения атомов, может быть более сложной: уменьшение одних межатомных расстояний (например, в паре A–B) может приводить к увеличению других расстояний (A–A или B–B). При $x = 0.08$ в сплаве в присутствии кластеров фазы B2 появляются антифазные домены фазы $D0_3$ -Fe₃Si, размер которых достигает 2 nm [14]. Появляются сверхструктурные пики с полуцелыми индексами h, k и l , например $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ или $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

Таким образом, к настоящему времени экспериментально установлено, что в α -области фазовой диаграммы сплав железо–кремний представляет собой твердый раствор замещения с ОЦК-решеткой. При концентрации кремния 5–6 at.% является локально упорядоченным: в обедненной кремнием матрице α -Fe распределены области с ближним порядком B2 размером в две-три элементарные ячейки. При увеличении содержания кремния до 8 at.% появляются кластеры фазы $D0_3$, достигающие размеров в три-четыре элементарные ячейки $D0_3$.

3. Метод расчета

Современные методы электронной теории металлов (см. обзор [27]) позволяют из первых принципов исследовать химическую связь, определить атомные смещения и изменение энергии сплава при формировании дальнего или ближнего порядка. Расчеты электронной структуры и энергии сплава FeSi были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности на базисе плоских волн, реализованной в пакете

Параметры основного состояния ОЦК-Fe и сплавов FeSi

Структура	ΔE , eV/at	a , nm	M μ_B /at _{Fe}
Fe (ОЦК)	0	0.2837 0.2817 ^a	2.30 2.22 ^a
FeSi (B2)	-0.38	0.2772 0.2770 ^b	0.0
Fe ₃ Si (D0 ₃)	-0.23 -0.21 ^d	0.5607 0.5650 ^c	1.86
Fe ₁₅ Si	-0.07	0.2785	2.07
Fe ₅₃ Si	-0.02	0.2837	2.29

Примечание. Энергия образования ΔE сплава определена по отношению к ОЦК-Fe и Si в структуре алмаза. a — равновесный параметр решетки, M — средний магнитный момент, приходящийся на один атом Fe. Экспериментальные значения, помеченные индексами a–d, взяты из работ [32–35] соответственно.

PWSCF [28]. Вклад обменно-корреляционной энергии учитывался в приближении обобщенных градиентных поправок (GGA) в форме функционала, предложенного в [29]. Для описания взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами применялись ультрамягкие *ab initio* псевдопотенциалы [30], модифицированные в работе [31]. При этом $3s$ - и $3p$ -состояния электронов в Fe рассматривались как валентные, что обеспечивает вместе с использованием GGA воспроизведение характеристик основного состояния Fe с точностью в пределах 1% (см. таблицу).

Используемый подход позволяет явно рассчитать действующие на атомы силы и осуществить полную релаксацию достаточно больших кристаллитов, включающую оптимизацию объема кристаллита и положений атомов внутри него. Расчеты проводились для кристаллитов, содержащих 16, 24 или 54 атома, в которых один или два атома Fe замещались на Si. Радиус обрезания волновых функций был выбран 30 Ry, предельное значение кинетической энергии 300 Ry, а число k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна составляло 112, 36 и 36 для 16-, 24- и 54-атомного кристаллитов соответственно. Увеличение числа k -точек или радиусов обрезания практически не влияло на результаты. Использование 54-атомного кристаллита позволило определить энергии Si–Si-взаимодействия в зависимости от их относительного положения в решетке вплоть до шестой координационной сферы.

4. Результаты расчетов

4.1. Энтальпия растворения и химическая связь. В таблице приведены результаты расчетов параметров основного состояния и энтальпии образования ΔE сплавов FeSi с различными сверхструктурами на

основе ОЦК-решетки. Величина ΔE определялась как

$$\Delta E(\text{Fe}_N\text{Si}_M) = \frac{1}{n+m} [E(\text{Fe}_N\text{Si}_M) - NE(\text{Fe}) - ME(\text{Si})], \quad (1)$$

где $E(\text{Fe}_N\text{Si}_M)$ — энергия соединения, содержащего N атомов Fe и M атомов Si, $E(\text{Fe})$, $E(\text{Si})$ — приходящиеся на атом энергии ОЦК-Fe и Si в структуре алмаза. Результаты расчетов параметра решетки и величины магнитного момента для Fe, FeSi, Fe₃Si хорошо согласуются с известными экспериментальными данными (см. таблицу) и полученными ранее теоретическими значениями [20]. Значения ΔE для B2-FeSi и D0₃-Fe₃Si близки к полученным ранее в [20] (–0.38 и –0.28 eV/at) с использованием аналогичных расчетных методов и приближений. В сверхструктуре D0₃ имеются два сорта атомов Fe, на которых магнитный момент отличается примерно вдвое [20]. При этом среднее значение M совпадает с полученным нами значением 1.86 μ_B (см. таблицу).

Для всех рассмотренных составов энтальпия растворения Si в ОЦК-Fe оказалась отрицательной и уменьшалась с ростом концентрации Si. Это указывает на формирование прочной химической связи Fe–Si путем гибридизации d -орбиталей железа и p -орбиталей металлоида, что обсуждалось в [19–21]. Поскольку растворение Si в решетке ОЦК-Fe является энергетически выгодным ($E < 0$), сплав FeSi оказывается системой хорошо смешиваемых компонент. При повышении концентрации Si атомы металлоида будут предпочтительно заполнять одну из подрешеток. В согласии с [20] мы нашли, что образование сверхструктуры B2 сопровождается большим по сравнению с D0₃ выигрышем в энергии. Поэтому следует ожидать, что сплав FeSi будет оставаться упорядоченным до более высоких температур по сравнению с D0₃-Fe₃Si, что действительно реализуется в системе FeSi [25]. Такой вывод, строго говоря, справедлив до температур, когда в сплаве D0₃-Fe₃Si сохраняется ферромагнитный дальний порядок.

4.2. Атомные смещения при замещении атомов железа кремнием. Замещение железа кремнием приводит к малому уменьшению параметра решетки ОЦК-Fe. Как следует из результатов расчетов, коэффициент концентрационного расширения da/dX_{Si} меняется от $-1.0 \cdot 10^{-3}$ до $-3.2 \cdot 10^{-3}$ при увеличении атомной концентрации кремния X_{Si} от 0.018 до 0.5. Однако величина da/dX_{Si} определяется средней деформацией кристаллита и поэтому не может вполне характеризовать локальные искажения, возникающие вблизи примесного атома. Атомные смещения, вызванные атомом металлоида, были определены в результате релаксации положений всех атомов внутри 54-атомного кристаллита с последующей оптимизацией его объема.

Изолированный атом кремния вызывает неоднородную деформацию решетки ОЦК-железа (рис. 2, *a*). Наибольшие смещения испытывают атомы Fe, находящиеся

в положении вторых соседей: они сдвигаются по направлению к атому Si на величину $1.8 \cdot 10^{-3} a$ (a — параметр решетки). В то же время первые соседи атома Si удаляются от него на $1.7 \cdot 10^{-4} a$; ранее аналогичный вывод был получен в [22]. Анизотропия атомных смещений обусловлена направленным характером химической связи Si–Fe, формирующейся в результате гибридизации p - d -орбиталей.

Особое значение имеет рассмотрение смещений в кристаллите, содержащем два атома кремния, поскольку гипотеза об образовании Si–Si-пар составляет основу обсуждаемых моделей наведенной магнитной анизотропии [15,16]. Смещения в кристаллите, содержащем пару Si–Si в положении первых и вторых соседей, показаны на рис. 2, *b* и *c* соответственно. Видно, что атомы Si удаляются друг от друга, а ближайшие атомы Fe стремятся заполнить возникающую область растяжения. При этом кристаллит приобретает слабую тетрагональность; для 54-атомной ячейки с двумя атомами Si в положении вторых соседей (рис. 2, *c*) отношение осей кристаллита $c/a = 1.007$.

Расчитанные смещения свидетельствуют об эффективном отталкивании между атомами Si в положении первых и вторых соседей в решетке ОЦК-Fe. Механизм такого взаимодействия является результатом конкуренции вкладов, обусловленных формированием направленных ионно-металлических связей Si–Fe и ионно-ковалентной связи Si–Si. Особенности химической связи вблизи пары атомов кремния в положении вторых соседей иллюстрирует рис. 3. Наибольшее увеличение плотности валентных электронов имеет место между атомами Fe и Si в направлении $\langle 001 \rangle$, в то время как между атомами Si плотность электронов понижается. В результате наиболее прочная связь формируется между атомами Si и Fe, что и приводит к увеличению расстояния между атомами Si.

Эффективное отталкивание между атомами Si в положении первых и вторых соседей будет предотвращать

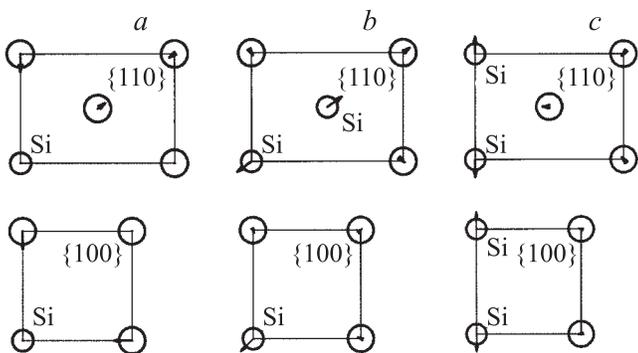


Рис. 2. Смещения в кристаллите, содержащем один атом Si (*a*) и пару Si–Si в положении первых (*b*) и вторых (*c*) соседей. В верхнем ряду показана проекция смещений на плоскость $\{110\}$, в нижнем — на плоскость $\{100\}$. Для наглядности представления величина смещений увеличена в 50 раз.

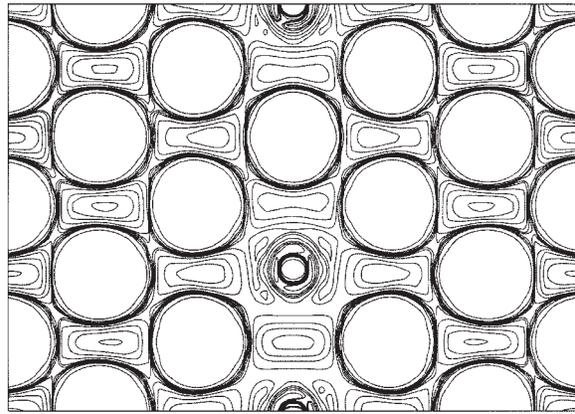


Рис. 3. Распределение зарядовой плотности в сечении $\{100\}$ в 54-атомном кристаллите, содержащем два атома Si в положении вторых соседей.

образование соответствующих Si–Si-пар. В то же время большие отрицательные значения энергии образования сверхструктур $B2$ и $D0_3$ (см. таблицу) указывают на возможность формирования ближнего порядка в FeSi при увеличении содержания кремния до значений, близких к границе двухфазной области. Чтобы прояснить механизм и условия появления ближнего порядка, необходимо знать энергии взаимодействия атомов кремния в зависимости от их положения в решетке железа.

4.3. Энергия эффективного Si–Si-взаимодействия в ОЦК-Fe. Для расчета энергии взаимодействия V_n атомов Si в решетке ОЦК-Fe мы использовали 54-атомный кристаллит, в котором два атома Fe были замещены на Si; первый располагался в вершине кристаллита с координатами $(0, 0, 0)$, а второй — в одном из узлов, принадлежащих n -й координационной сфере, на расстоянии R_n от начала координат. При расчете энергии проводилась релаксация положений атомов внутри кристаллита при сохранении его полного объема, величина которого выбиралась равной равновесному объему кристаллита $Fe_{52}Si_2$ с максимально удаленными атомами кремния. Энергия взаимодействия V_n для кристаллита, содержащего N атомов Fe и два атома Si, определялась как

$$V_n = E^{(n)}(Fe_N Si_2) - NE(Fe) - 2(E(Fe_N Si_1) - NE(Fe)), \quad (2)$$

где $E^{(n)}$ — полная энергия кристаллита $Fe_N Si_2$; последнее слагаемое описывает энергию отдельного атома Si в решетке Fe. При $N \rightarrow \infty$ соотношение (2) дает изменение энергии при сближении удаленных атомов Si на расстояние R_n . Для кристаллита конечного размера величина V_n не является, строго говоря, истинной энергией взаимодействия между двумя атомами Si на расстоянии R_n , поскольку вследствие периодических граничных условий включает также взаимодействия и с другими соседями. В частности, в 54-атомном кри-

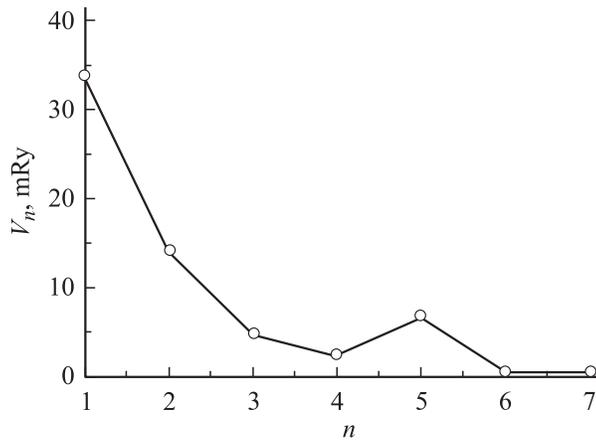


Рис. 4. Энергия взаимодействия между атомами кремния в решетке ОЦК-Fe для n -й координационной сферы.

сталлите для $n = 1, \dots, 6$ энергии Si–Si-взаимодействия $V_n^{(54)} = V_n$ при $n \neq 2, 4, 6$, $V_2^{(54)} = V_2 + 2V_6$, $V_4^{(54)} = 3V_4$ и $V_6^{(54)} = 2V_2 + V_6$. Используя эти соотношения, истинные параметры взаимодействия V_n могут быть найдены из расчета полной энергии конечного кристаллита.

Расчитанные таким способом энергии эффективно парного взаимодействия Si–Si в ферромагнитном ОЦК-Fe показаны на рис. 4. Видно, что величина V_n быстро убывает с расстоянием, оставаясь положительной; т.е. отталкивание между атомами Si существует не только при $n = 1, 2$, как отмечалось выше, но и для более далеких координационных сфер до $n = 6$. Поскольку сближение двух атомов кремния сопровождается повышением энергии, это предотвращает их кластеризацию в решетке ОЦК-Fe. Немонотонность V_n при $n = 4, 5$ может приводить к формированию ближнего порядка при концентрациях Si, для которых среднее расстояние между растворенными атомами превышает расстояние между шестью соседями.

Вывод об отсутствии притяжения между соседними атомами Si указывает, что природа образования ближнего порядка в сплаве FeSi является более сложной, чем это обычно предполагается [15,16], и не связана с выгодностью образования Si–Si-пар в результате их прямого взаимодействия. Более детально формирование ближнего и дальнего порядка в FeSi обсуждается в следующем разделе.

5. Упорядочение и формирование ближнего порядка в сплаве FeSi

Зависимость энергии взаимодействия примесных атомов от их взаимного положения в кристаллической решетке определяет тип химического (дальнего или ближнего) порядка, который может реализоваться в рассматриваемом сплаве. В общем случае энергия двухкомпонентного сплава может быть представлена в виде

разложения [36]

$$E = E_0 + \sum_i V_i c_i + \sum_{i,j} V_{ij} c_i c_j + \sum_{i,j,k} V_{ijk} c_i c_j c_k + \dots, \quad (3)$$

где V_i, V_{ij}, V_{ijk} — так называемые эффективные параметры кластерных взаимодействий; c_i — числа заполнения, равные 1, если в узле i атом матрицы замещен легирующим элементом (в данном случае Si). В однородном сплаве величины V_i одинаковы для всех узлов и определяют энтальпию растворения. Параметры V_{ij}, V_{ijk} характеризуют парные и тройные взаимодействия примесных атомов. В рассматриваемом здесь случае разбавленных твердых растворов основной вклад в термодинамику сплава вносят парные взаимодействия, а тройными и более высокого порядка взаимодействиями в энергии (3) можно пренебречь.

Параметры эффективных парных взаимодействий V_{ij} представляют собой изменения энергии при сближении двух удаленных атомов Si в положения, разделенные вектором $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Поскольку такая процедура включает появление связей A–A и B–B вместо двух A–B, величина V_{ij} совпадает с энергией смещения сплава для соответствующей координационной сферы

$$V_n = V_{ij} = V_{AA}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + V_{BB}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - 2V_{AB}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (4)$$

В пренебрежении эффектами многочастичных взаимодействий конфигурационная часть энергии сплава может быть представлена в виде разложения по концентрационным волнам [37]

$$\Delta E = \frac{N}{2} V(0) c^2 + \frac{N}{2} \sum_s V(\mathbf{k}_s) \eta_s^2, \quad (5)$$

где N — число атомов, c — концентрация растворенного компонента,

$$V(\mathbf{k}_s) = \sum_n V_n(\mathbf{r}_n) \exp(-i\mathbf{k}_s \mathbf{r}_n), \quad (6)$$

\mathbf{k}_s — сверхструктурный волновой вектор, η_s — параметр порядка, пропорциональный амплитуде концентрационной волны. Таким образом, в рамках рассматриваемых приближений термодинамические свойства сплава полностью определяются Фурье-образом энергии смещения $V(\mathbf{k}_s)$. Волновые векторы \mathbf{k}_s , для которых $V(\mathbf{k}_s) < 0$, описывают упорядоченное расположение атомов с образованием сверхструктуры, которая является энергетически выгодной. Энергия смещения при $\mathbf{k}_s = 0$, $V(0)$, характеризует склонность системы к образованию концентрационных неоднородностей; при $V(0) < 0$ в сплаве будет протекать распад на компоненты, если температура $kT < -V(0)/2$. Результаты *ab initio* расчетов энергий эффективных парных взаимодействий V_n (см. раздел 4) позволяют определить параметры $V(\mathbf{k}_s)$ и сделать заключение о характере дальнего и ближнего порядка. В сплавах на основе ОЦК-решетки имеется

три звезды волновых векторов [36], которые задаются параметрами

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_2 = \pi(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \\ \mathbf{k}_3 = \pi(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$$

и определяют возможные типы сверхструктур (\mathbf{b}_i — базисные векторы обратной решетки). Используя рассчитанные значения V_n , из (6) находим $V(0) = 6.6$ eV, $V(\mathbf{k}_1) = -1.8$ eV, $V(\mathbf{k}_2) = 3.1$ eV, $V(\mathbf{k}_3) = -1.1$ eV. Положительная величина энергии смещения $V(0)$ свидетельствует (в согласии с равновесной фазовой диаграммой) об отсутствии химического распада в системе FeSi. Отрицательные значения параметров $V(\mathbf{k}_1)$ и $V(\mathbf{k}_3)$ обеспечивают энергетическую выгодность упорядочения атомов с образованием сверхструктур $B2$ и $D0_3$ (вектор \mathbf{k}_1 совпадает со сверхструктурным волновым вектором в решетке $B2$, а сверхструктура $D0_3$ описывается суперпозицией концентрационных волн с векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 [36]). Поскольку параметр $V(\mathbf{k}_2) > 0$, $B2$ и $D0_3$ исчерпывают список сверхструктур, которые могут реализоваться в сплаве FeSi.

Установление дальнего порядка возможно при достаточно больших концентрациях кремния ~ 10 at.%, причем сверхструктуры $B2$ и $D0_3$ оказываются конкурирующими друг с другом [34]. При меньшем содержании кремния в сплаве наблюдаются области ближнего порядка [10–13], наличие которых приводит к пикам диффузного рассеяния (см. раздел 2). Их интенсивность можно оценить по формуле Кривоглаза–Клэппа–Мосса [36]

$$I(\mathbf{k}) \sim \frac{c(1-c)}{1+c(1-c)V(\mathbf{k})/kT}, \quad (7)$$

согласно которой характер диффузного рассеяния определяется Фурье-образом энергии смещения $V(\mathbf{k})$. Как следует из результатов наших расчетов, пики диффузного рассеяния следует ожидать для векторов \mathbf{k} , равных \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 (т.е. кратных и полукратных сверхструктурным векторам решетки $B2$), для которых величина $V(\mathbf{k}) < 0$. Так как $|V(\mathbf{k}_1)| > |V(\mathbf{k}_3)|$, пик при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ должен иметь большую интенсивность и обнаруживаться при меньших концентрациях кремния, что и наблюдается в эксперименте (см. раздел 2). Таким образом, наш анализ, основанный на результатах *ab initio* расчетов Si–Si-взаимодействия, позволяет правильно описать основные особенности ближнего порядка, наблюдаемые в сплавах FeSi.

6. Заключение

Проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование формирования ближнего порядка в твердом растворе FeSi. Показано, что при концентрации кремния ниже границы двухфазной области сплав является неоднородным; в нем имеются области локального упорядочения типа $B2$ (при 5–6 at.% Si)

и $D0_3$ (при 9 at.% Si). Методами теории функционала электронной плотности проанализированы изменения, происходящие при замещении железа атомом металлоида в ферромагнитном ОЦК-Fe. Показано, что растворение Si в решетке ОЦК-Fe является энергетически выгодным, а при повышении концентрации Si атомы металлоида будут предпочтительно заполнять одну из подрешеток. Образование сверхструктуры $B2$ сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии, и, следовательно, сплав $B2$ -FeSi будет оставаться упорядоченным до более высоких температур, чем с $D0_3$ -Fe₃Si. Направленный характер химической связи Si–Fe приводит к анизотропии атомных смещений вблизи атомов кремния. Моделирование рентгеновского диффузного рассеяния [38] от смещений решетки, связанных с замещением атома железа кремнием, дает особенности интенсивности рассеяния, качественно хорошо совпадающие с экспериментом. В то же время величина атомных смещений мала (не превосходит амплитуду тепловых колебаний при температуре отжига), так что деформационное взаимодействие не может быть причиной формирования ближнего порядка.

На основании расчета энергии эффективного парного Si–Si-взаимодействия показано, что в ферромагнитном ОЦК-Fe отсутствует тенденция кластеризации атомов Si, а наблюдаемый ближний порядок не связан, как это предполагается обычно [15,16], с образованием пар атомов кремния в результате их прямого взаимодействия. Он реализуется в областях с повышенной концентрацией кремния, энергия которых определяется взаимным расположением атомов металлоида. В этом случае, как показали проведенные расчеты энергии смещения, наиболее предпочтительным является локальное упорядочение атомов типа $B2$ и $D0_3$. Результаты позволяют оценить экспериментально наблюдаемые особенности равновесного ближнего порядка, формирующегося в системе FeSi, и предположить, что структурная анизотропия, возникающая в результате внешнего воздействия, не связана с упорядочением Si–Si-пар, а является следствием изменения морфологии областей ближнего порядка.

В то же время вопрос о происхождении концентрационных неоднородностей в FeSi требует дополнительного исследования. Причина их образования может быть связана с вкладом многочастичных взаимодействий в уравнении (3), не учитываемых в настоящей работе. Кроме того, характер Si–Si-взаимодействия может измениться при переходе от ферромагнитного состояния к состоянию с полностью или частично разупорядоченными магнитными моментами, которое реализуется при температурах гомогенизации или отжига.

Расчеты выполнены с использованием пакета Quantum-ESPRESSO [28].

Авторы выражают благодарность Институту математики и механики РАН за предоставление компьютерных ресурсов.

Список литературы

- [4] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [5] G. Herzer. *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).
- [6] B. Hofman, H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 91 (1996).
- [7] H. Kronmüller. *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 661 (1983).
- [8] K. Forsch. *Phys. Stat. Sol.* **42**, 329 (1970).
- [9] П. Бозорт. Ферромагнетизм. ИЛ, М. (1956). 784 с.
- [10] H. Fukunaga, N. Furukawa, H. Tanaka, M. Nakano. *J. Appl. Phys.* **87**, 7103 (2000).
- [11] Y. Ustinovshikov, I. Sapegina. *J. Mater. Sci.* **39**, 1007 (2004).
- [12] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, E. Nembach. *Scripta Metal. Mater.* **24**, 39 (1990).
- [13] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, E. Nembach. *Acta Metal. Mater.* **42**, 743 (1994).
- [14] D. Ruiz, T. Ros-Yanez, L. Vandenbossche, L. Dupre, R.E. Vandenberghe, Y. Houbaer. *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291**, 1423 (2005).
- [15] Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, N.V. Ershov. *Phys. Met. Metallogr.* **92**, 193 (2001).
- [16] Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, N.V. Ershov. *J. Magn. Magn. Mater.* **254–255**, 346 (2003).
- [17] N.V. Ershov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov. *Physica B* **372**, 152 (2006).
- [18] M.L. Neel. *J. Phys. Radiat.* **15**, 225 (1954).
- [19] S. Taniguchi, M. Yamamoto. *Sci. Rep. RITU A* **6**, 330 (1954); S. Taniguchi. *Sci. Rep. RITU A* **7**, 269 (1955).
- [20] S. Chikizumi, C.D. Graham. In: *Magnetism and metallurgy* / Eds A. Berkowitz, E. Kneller. Academic Press, N. Y. (1969). V. 2. P. 577.
- [21] А. Новик, Б. Бери. Релаксационные явления в кристаллах. Атомиздат, М. (1975).
- [22] J. Kudrnovsky, N.E. Christensen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **43**, 5924 (1991).
- [23] E.G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podloucky. *Phys. Rev. B* **59**, 12 860 (1999).
- [24] N.I. Kulikov, D. Fristot, J. Hugel, A.V. Postnikov. *Phys. Rev. B* **66**, 014 206 (2002).
- [25] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva. *Phys. Rev. B* **62**, 5324 (2000).
- [26] Н.В. Ершов, А.К. Аржников, Л.В. Добышева, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина. *ФТТ* **49**, 64 (2007).
- [27] Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов. *ФММ* **100**, 39 (2005).
- [28] O. Kubaschewski. *Iron binary phase diagrams*. Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [29] B.E. Warren. *X-ray diffraction*. Addison-Wesley, N. Y. (1969).
- [30] D.G. Pettifor. *Acta Mater.* **51**, 5649 (2003).
- [31] S. Barony, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Balabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, F. Trave, R. Marzari, A. Kokalj. <http://www.pwscf.org/>.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [33] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [34] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [35] M. Acet, H. Zähres, E.F. Wassermann. *Phys. Rev. B* **49**, 6012 (1994).
- [36] H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Siringhaus. *Phys. Rev. B* **45**, 807 (1992); H. von Känel, M. Mendrik, K.A. Mäder, N. Onda, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, G. Malegori, L. Miglio, F. Marabelli. *Phys. Rev. B* **50**, 3570 (1994); H. von Känel, E. Müller, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, N. Onda. *Appl. Surf. Sci.* **104/105**, 204 (1996).
- [37] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic Data for intermetallic phases*. American Society for Metals, Materials Park, OH (1985).
- [38] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. In: *Cohesion in Metals* / Eds F.R. de Boer, D.G. Pettifor. North-Holland, Amsterdam (1988). V. 1. P. 52.
- [39] D. de Fontain. *Solid State Phys.* **47**, 33 (1994); J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias. *Physica A* **128**, 334 (1984); A. van de Walle, M. Asta. In: *Handbook of materials modeling*. V. 1. Methods and models. Springer (2005). P. 1.
- [40] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [41] Th. Proffen, R.B. Neder. *J. Appl. Cryst.* **30**, 171 (1997).