

Магнитные моменты и сверхтонкие магнитные поля в упорядоченных и разупорядоченных квазибинарных сплавах $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$

© А.К. Аржников, Л.В. Добышева, Г.Н. Коныгин, Е.П. Елсуков

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: arzhnikov@otf.pti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2004 г.)

Неупорядоченные и упорядоченные по DO_3 -типу сплавы $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ получены и исследованы методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений. С помощью *ab initio* расчетов электронной структуры, магнитных моментов, сверхтонких магнитных полей и изомерных сдвигов объяснены закономерности изменения магнитных и мессбауэровских характеристик. Основные различия свойств связаны с увеличением параметра кристаллической решетки при замене Si на Ge в упорядоченных сплавах и с разным поведением корреляций расположения Si и Ge в разупорядоченных сплавах.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 03-51-4778) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16139).

Бинарные сплавы $Fe_{1-x}M_x$ ($M = Si, Sn, Ge$) являются классическими модельными объектами для изучения закономерностей формирования магнитных свойств в зависимости от сорта и концентрации *sp*-элемента, параметров и типа кристаллической решетки [1–6]. Хорошим дополнением к такому анализу служат исследования квазибинарных сплавов $Fe_{75}(Si_{1-x}Sn_x)_{25}$ и $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$, которые позволяют сравнить особенности влияния атомов различных *sp*-элементов. Неупорядоченные сплавы $Fe_{75}(Si_{1-x}Sn_x)_{25}$ были получены и изучены ранее в [7]. Сплавы $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ во всей области изменения параметра x до сих пор получены не были. На основе более ранних данных [3,8] мы предполагали, что сплавы $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ можно получить не только в разупорядоченном состоянии, но и в упорядоченной по DO_3 -типу фазе (рис. 1; далее образцы этого типа будем обозначать $Fe_3Si_{1-x}Ge_x$), что расширило бы возможности исследований взаимосвязи магнитных свойств с локальными характеристиками кристаллической структуры.

В настоящей работе методом механического сплавления были получены неупорядоченные образцы $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ во всей области изменения параметра x , которые затем с помощью термической обработки упорядочивались по DO_3 -типу. Разупорядоченные и упорядоченные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

Для объяснения основных закономерностей изменений магнитных и мессбауэровских характеристик были проведены *ab initio* расчеты электронной структуры, магнитных моментов, сверхтонких магнитных полей (СТМП) и изомерных сдвигов упорядоченных сплавов Fe_3Si , $Fe_{12}Si_3Ge$, $Fe_{24}Si_4Ge_4$, $Fe_{12}SiGe_3$, Fe_3Ge , $Fe_{25}Si_7$, $Fe_{25}Si_3Ge_4$ и $Fe_{25}Ge_7$ и неупорядоченных сплавов Fe_3Si и Fe_3Ge .

1. Экспериментальные методы и результаты

Разупорядоченные образцы $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0) получались методом механического сплавления в шаровой планетарной мельнице „Пulверизетте-7“ из высокочистых компонентов соответствующего состава. Измельчение проводилось в течение 16 h в атмосфере аргона с использованием сосудов и шаров из стали ШХ-15. Масса загружаемого исходного порошка составляла 10 g. Возможное попадание материалов измельчающих тел в исследуемый образец контролировалось гравиметрическими измерениями сосудов, шаров и порошка до и после измельчения. Привес после измельчения для всех образцов составлял менее 1%.

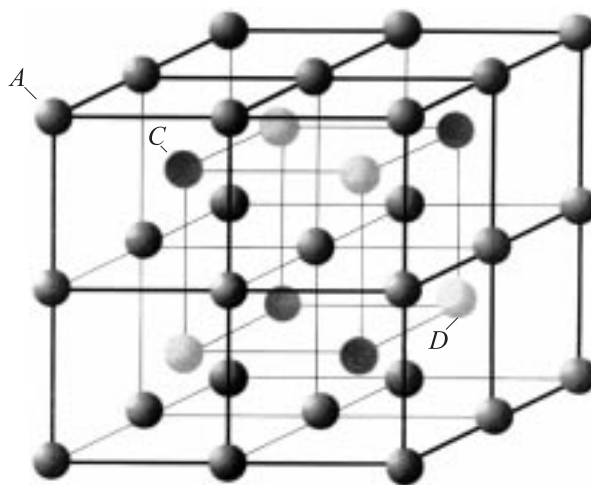


Рис. 1. Упорядоченная по DO_3 -типу фаза. Узлы D заняты атомами *sp*-элементов, узлы A и C заняты атомами железа с неэквивалентным окружением.

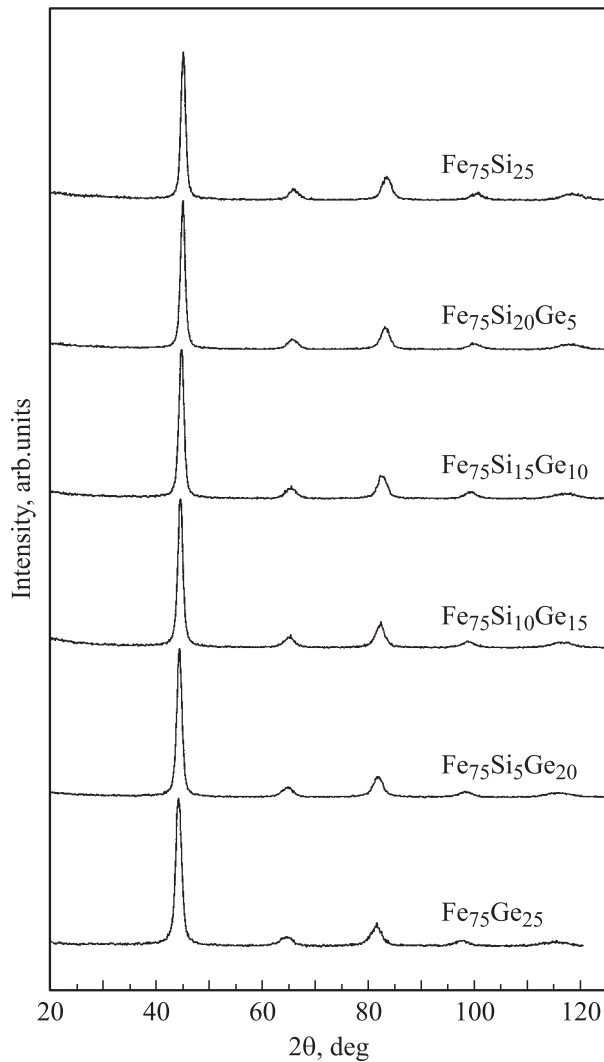


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы механически сплавленных порошков $\text{Fe}_{75}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{25}$. Время измельчения $t_{\text{grind}} = 16 \text{ h}$, $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение.

Для получения упорядоченного состояния измельченные образцы отжигались в течение 4 h в вакуумной печи при температурах 723 K ($\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$) и 773 K ($x < 1$).

Для разупорядоченного твердого раствора состава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ и упорядоченной по DO_3 -типу фазы Fe_3Si использовались ранее опубликованные данные [1,7,9].

Рентгеновские дифрактограммы порошков были получены на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры регистрировались на спектрометре ЯГРС-4М с источником ^{57}Co в матрице Cr при температуре 77 K. Математическая обработка мессбауэровских спектров проводилась в непрерывном (с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения обратных задач [10]) и дискретном представлении. Данные по удельной намагниченности насыщения были получены на вибрационном магнитометре при 77 K и внешнем магнитном поле $1.27 \cdot 10^6 \text{ A/m}$. По ним

рассчитывались значения средних магнитных моментов, приходящихся на атом железа \bar{m}_{Fe} .

На рентгеновских дифрактограммах всех измельченных образцов наблюдались только уширенные ОЦК-рефлексы без каких-либо дополнительных линий от возможных чистых компонентов загружаемой смеси и их соединений (рис. 2). Это подтверждает однофазность нанокристаллического состояния полученных сплавов. На дифрактограммах отожженных образцов наблюдался соответствующий упорядоченной по DO_3 -типу структуре набор ОЦК- и сверхструктурных (111) и (200) рефлексов (рис. 3). Каких-либо других рефлексов, которые свидетельствовали бы о фазовом распаде образцов при отжиге, обнаружено не было. Решетка, соответствующая DO_3 -упорядочению в Fe_3Si , показана на рис. 1. При упорядочении атомы Si и Ge случайным образом занимают узлы D . При небольших отклонениях от стехиометрического состава в сплавах с меньшим содержанием sp -элементов дополнительные атомы железа замещают Si или Ge. В сплавах с со-

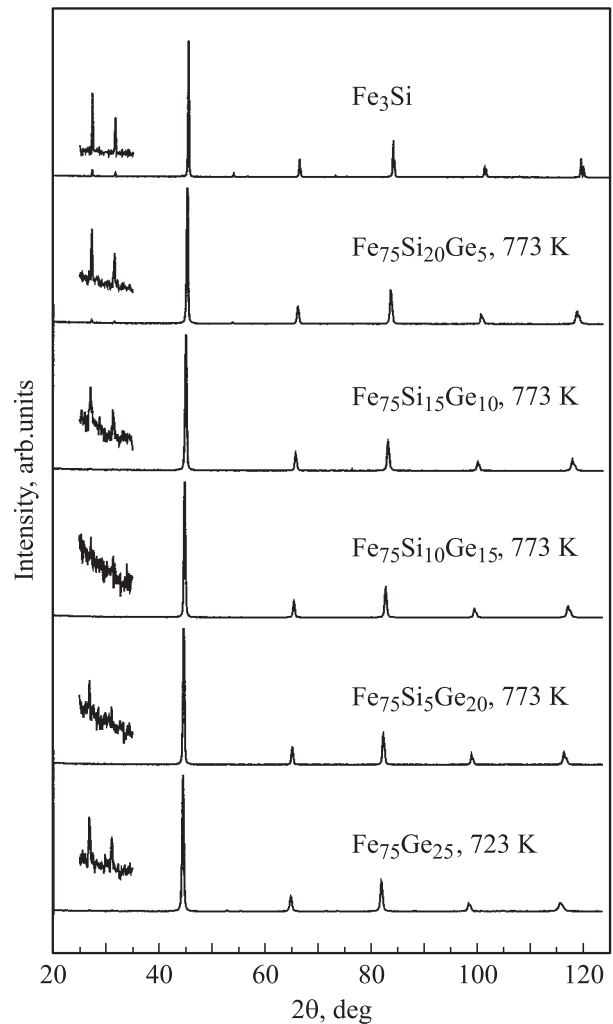


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$, отожженных в течение $t_{\text{ann}} = 4 \text{ h}$, $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение. Указаны температуры отжига.

держанием Si и Ge, бóльшим чем 25 at.%, лишние атомы *sp*-элементов замещают атомы железа, избегая образования пар ближайших соседей, т.е. занимают узлы C (рис. 1).

Мессбауэровские спектры и соответствующие им функции распределения СТМП $P(H)$ механически сплавленных порошков $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$ представлены на рис. 4. Спектры имеют характерный для разупорядоченных кристаллических систем вид, соответствующий некоторому набору различных локальных атомных конфигураций окружения атомов железа, с плавными линиями и отсутствием каких-либо составляющих от возможных фаз и такими же плавными функциями $P(H)$. С увеличением концентрации германия функция $P(H)$ сдвигается в область бóльших значений полей.

Мессбауэровские спектры и функции $P(H)$ измельченных и затем отожженных для упорядочения образцов (рис. 5) согласуются с рентгеновскими исследованиями и подтверждают то, что исследуемые сплавы с помощью термообработки переведены в упорядоченное по DO_3 -типу состояние. Имеются две неэквивалентные

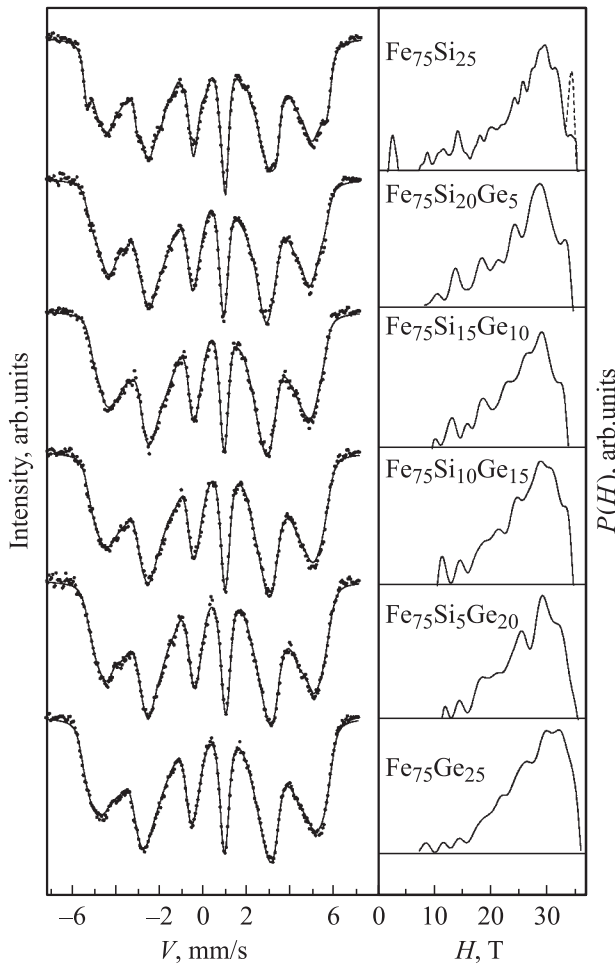


Рис. 4. Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ механически сплавленных порошков $Fe_{75}(Si_{1-x}Ge_x)_{25}$. $t_{grind} = 16$ h, температура измерения $T_{measur} = 77$ K.

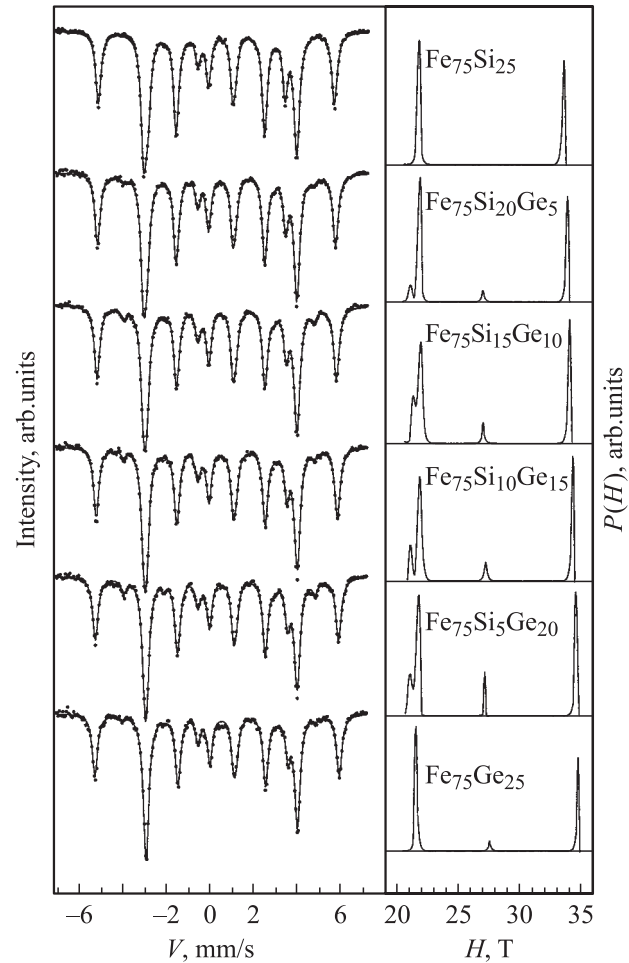


Рис. 5. Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ порошков $Fe_3(Si_{1-x}Ge_x)$, отожженных в течение $t_{ann} = 4$ h.

позиции атомов железа (рис. 1): позиция C — все восемь соседних узлов заняты атомами железа, величина СТМП $H_0 \approx 33.3-34.7$ T; позиция A — четыре атома (Si, Ge) и четыре атома железа в первой координационной сфере, $H_4 \approx 21.5$ T. Дополнительная составляющая слабой интенсивности в мессбауэровских спектрах и на $P(H)$ в области 27.0 T принадлежит атомам железа с тремя атомами *sp*-элемента в ближайшем окружении (H_3), что свидетельствует об отклонении от стехиометрического состава в сторону меньших концентраций примеси. Приведенные на рис. 6 относительные интенсивности компонент мессбауэровских спектров с тремя (I_3) и четырьмя (I_4) атомами (Si, Ge) в ближайшем окружении атома железа и рассчитанные концентрационные зависимости вероятностей соответствующих локальных атомных конфигураций $P_3^{DO_3}$ и $P_4^{DO_3}$ показывают, что максимальное отклонение от стехиометрии (75 at.% Fe) составляет 0.7 at.% в образце $Fe_{75}Si_5Ge_{20}$. Вероятности P_k образования локальных атомных конфигураций с фиксированным числом k атомов *sp*-элементов в ближайшем окружении Fe рассчитывались из условий

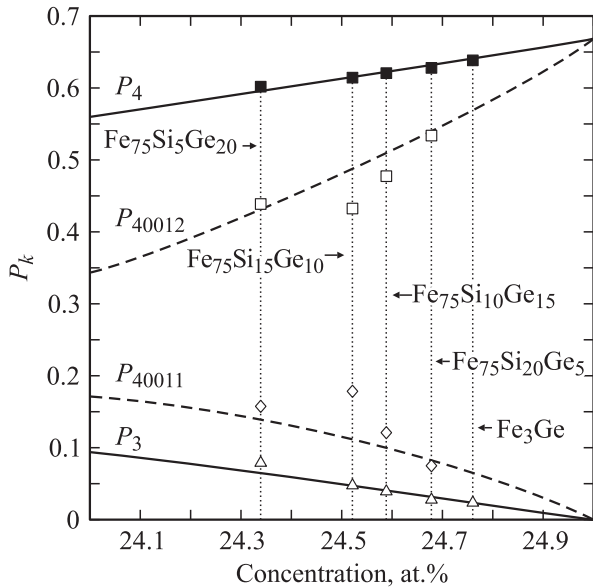


Рис. 6. Вероятности $P_3^{DO_3}$ и $P_4^{DO_3}$ (сплошные линии), вклады конфигураций [40011] и [40012] в $P_4^{DO_3}$ (штриховые линии) и интенсивности отдельных компонент мессбауэровских спектров отожженных образцов, наложенные на эти кривые для оценки реального состава сплава. I_3 показаны треугольниками, I_4 — светлыми квадратами, I_{4s} — ромбами; темные квадраты соответствуют суммам I_4 и I_{4s} .

случайного замещения атомов sp -элементов атомами железа

$$P_3^{DO_3} = \frac{2}{3+4y} 4y(1-y)^3,$$

$$P_4^{DO_3} = \frac{2}{3+4y} (1-y)^4, \quad (1)$$

где y — отклонение от стехиометрического состава концентрации железа в сторону большей концентрации.

Из рис. 5 видно, что вид функции $P(H)$ в области, соответствующей компоненте H_4 , меняется при изменении относительного содержания кремния и германия. Для бинарных интерметаллидов $P(H)$ имеет вид узкого и симметричного распределения (рис. 5), тогда как для $0 < x < 1$ распределение уширяется и появляется асимметрия. Эта асимметрия была учтена при дискретной обработке как дополнительная сателлитная линия, которую будем обозначать H_{4s} . Результаты обработки спектров в дискретном и непрерывном представлениях (значения СТМП и изомерные сдвиги) показаны на рис. 7. Эти два набора экспериментальных данных, полученных с помощью различных методов обработки спектров, за исключением сателлитной составляющей, практически совпадают, поэтому на рисунке они показаны одинаковыми символами. СТМП H_0 и H_3 с увеличением содержания германия возрастают от 33.4 до 34.7 Т и от 26.8 до 27.4 Т соответственно. При этом сверхтонкие поля с четырьмя атомами примеси остаются практически неизменными как для основной

составляющей $H_4 = 21.5$ Т, так и для сателлитной компоненты $H_{4s} = 21.0$ Т. Определенная с помощью дискретной обработки интенсивность этой компоненты I_{4s} меняется от 8% при $x = 0.2$ до 18% при $x = 0.6$. Соответствующие указанным выше локальным атомным конфигурациям изомерные сдвиги δ линейно возрастают с увеличением x (рис. 7). Необходимо отметить, что приведенные на рис. 7 параметры сверхтонких взаимодействий H_4 и δ_4 , рассчитанные по $P(H)$, получены без выделения в $P(H)$ основной и сателлитной составляющих.

Количественные результаты исследований поведения средних характеристик представлены на рис. 8. С ростом концентрации германия наблюдается линейное увеличение параметра ОЦК-решетки от 0.2838 до 0.2896 нм для разупорядоченных и от 0.2826 до 0.2882 нм для упорядоченных сплавов (рис. 8, а). Рассчитанный с учетом удельной намагниченности насыщения средней магнитный момент на атоме железа \bar{m}_{Fe} для разупорядоченных сплавов увеличивается с ростом x от 1.64 до 2.03 μ_B , тогда как в упорядоченном состоянии \bar{m}_{Fe} мало изменяется (рис. 8, б). Среднее сверхтонкое магнитное поле на ядре атома железа \bar{H}_{Fe} для разупорядоченного состояния возрастает от 24.6 до 27.4 Т, а для упорядоченного остается практически неизменным (26.2 Т). Средний изомерный сдвиг $\bar{\delta}_{Fe}$ изменяется от 0.13 до 0.24 мм/с и от 0.18

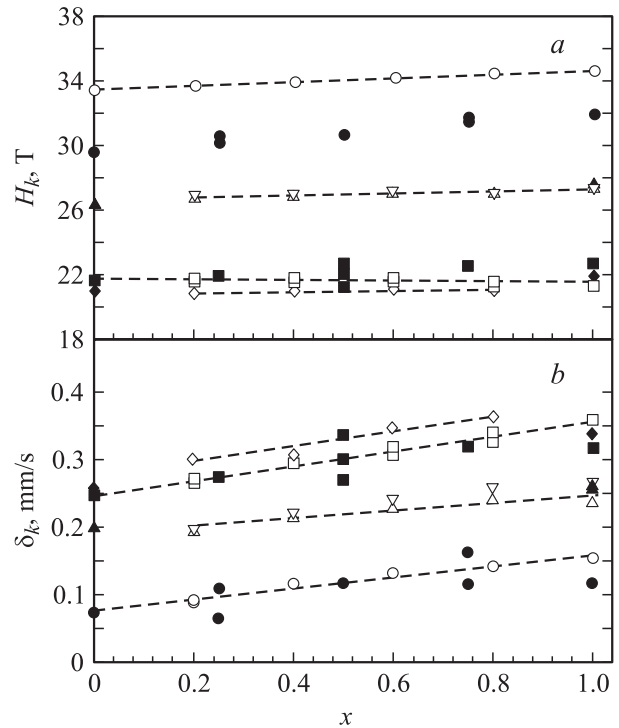


Рис. 7. Зависимости сверхтонких магнитных полей H_k (а) и изомерных сдвигов δ_k (б) (k — число атомов (Si, Ge) в ближайшем окружении атома железа) для отожженных порошков $Fe_3(Si_{1-x}Ge_x)$. H_0 и δ_0 показаны кружками, H_3 и δ_3 — треугольниками, H_4 и δ_4 — квадратами, H_{4s} и δ_{4s} — ромбами. Светлые символы — экспериментальные данные, темные — теоретические.

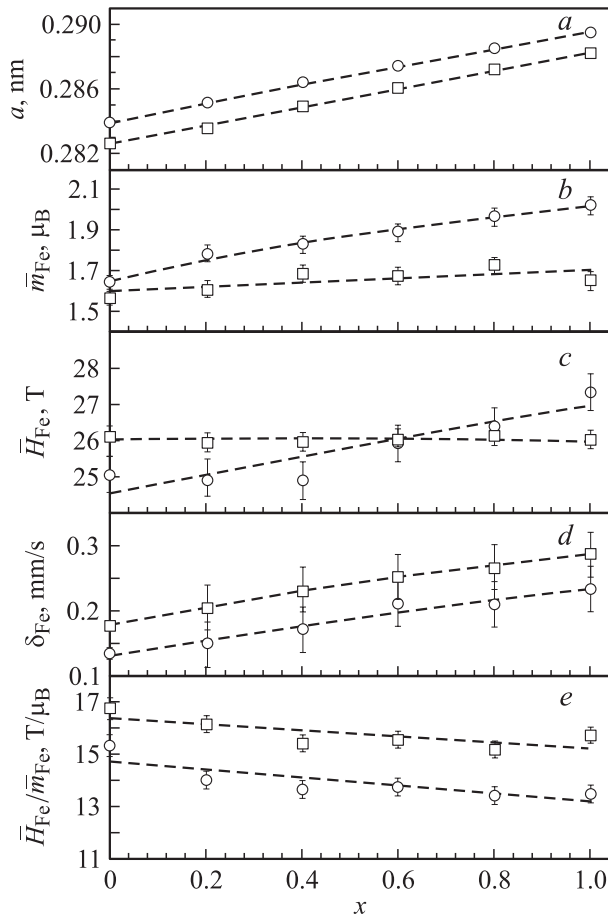


Рис. 8. Концентрационные зависимости параметра ОЦК-решетки (a), среднего магнитного момента \bar{m}_{Fe} (b), среднего сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe \bar{H}_{Fe} (c), среднего изомерного сдвига $\bar{\delta}_{\text{Fe}}(\alpha_{\text{Fe}})$ (d), отношения $\bar{H}_{\text{Fe}}/\bar{m}_{\text{Fe}}$ (e) для механически сплавленных (кружки) и отожженных (квадраты) порошков состава $\text{Fe}_{75}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{25}$.

до 0.29 mm/s для измельченных и отожженных порошков соответственно. Отношение $\bar{H}_{\text{Fe}}/\bar{m}_{\text{Fe}}$ также претерпевает изменения, уменьшаясь от 14.8 до 13.4 T/ μB для разупорядоченных сплавов и от 16.4 до 15.8 T/ μB для упорядоченных систем.

Следует отметить, что, во-первых, в отличие от нелинейных зависимостей в сплавах $\text{Fe}_{75}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_{25}$ [7] в данном случае все концентрационные зависимости близки к линейным, а во-вторых, при упорядочении магнитный момент для больших концентраций Ge претерпевает более значительные изменения, чем для малых концентраций (рис. 8, b).

2. Теоретические расчеты: методы и результаты

В настоящей работе проведены квантово-механические расчеты электронной структуры, магнитных моментов, сверхтонких магнитных полей и изомерных сдвигов

на основе теории спин-поляризованного функционала плотности. Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении локальной плотности (LDA) [11]. Как показано в [12], LDA и обобщенное градиентное приближение (GGA) [13] во многих случаях дают одинаковые результаты, если их отмасштабировать на величину магнитного момента.

Поскольку экспериментальные данные указывают на то, что решетка остается ОЦК во всем интервале концентраций, системы моделировались на ОЦК-решетке. Параметры решетки выбирались равными экспериментальным.

Расчеты проводились двумя методами. Методом линейаризованных плоских волн FP LAPW (пакет программ WIEN2k [14]) были проведены расчеты периодических систем Fe_3Si , $\text{Fe}_{12}\text{Si}_3\text{Ge}$, $\text{Fe}_{24}\text{Si}_4\text{Ge}_4$, $\text{Fe}_{12}\text{SiGe}_3$, Fe_3Ge , $\text{Fe}_{25}\text{Si}_7$, $\text{Fe}_{25}\text{Si}_3\text{Ge}_4$ и $\text{Fe}_{25}\text{Ge}_7$. Методом Корринги-Кона-Ростокера (KKR), реализованным в пакете программ [15], рассчитывались упорядоченные и неупорядоченные системы Fe_3Si и Fe_3Ge .

Полностью релятивистские KKR-вычисления проводились с использованием параметризации обменно-корреляционного потенциала, предложенного в [16]. Основные параметры вычисления выбирались стандартными для этого пакета. Число точек по энергетической шкале от $E_{\text{min}} = -0.3 \text{ Ry}$ до уровня Ферми равнялось 250. Разложение по угловому моменту проводилось до $l_{\text{max}} = 4$. Число созданных k -векторов 834. Неупорядоченные системы рассчитывались в приближении когерентного потенциала (ПКП).

При использовании метода FP LAPW волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагались по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах радиуса R_{MT} и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Базисный набор функций был расщеплен на валентную и остовную (от электронов внутренних уровней) части. Для железа $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -уровни, для германия $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - и $3p$ -уровни, а для кремния $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровни рассматривались как остовные. Эти состояния рассчитывались в сферическом потенциале; предполагалось, что они имеют сферически-симметричную зарядовую плотность, почти полностью заключенную внутри muffin-tin сферы радиуса R_{MT} . Радиус сфер был выбран $R_{\text{MT}} = 2.3 \text{ a.u.}$ для всех атомов. Разложение волновых функций для валентных электронов внутри атомных сфер было ограничено $l_{\text{max}} = 10$, они рассчитывались в потенциале, разложенном по сферическим гармоникам до $l = 4$. Мы использовали APW+lo-базис [17] с дополнительными локальными орбиталями для Fe $3p$ - и Ge $3d$ -состояний. Волновые функции в междоузлии раскладываются по плоским волнам с вектором обрезания K_{max} , определяемым соотношением $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7$. Зарядовая плотность разложена в ряд Фурье до $G_{\text{max}} = 20$. Сетка из 35 k -точек выбиралась в неприводимой части зоны Бриллюэна. Практика показывает, что выбор таких параметров

Таблица 1. Средний магнитный момент на атом железа, магнитные моменты (в μ_B), СТМП (в Т) и изомерные сдвиги (в mm/s) для неэквивалентных атомов железа в упорядоченных сплавах

	x	a_{lat}, nm	\bar{m}_{Fe}^{ord}	Конфигурация	m_0	H_0	δ_0	Конфигурация	m_4	H_4	δ_4
Fe ₃ Si	0	0.2815	1.65	[0 6 0 0]	2.52	-26.9	0.074	[4 0 0 12]	1.28	-19.6	0.246
Fe ₂₅ Si ₇ *		0.2815						[4 0 0 11]	1.26	-19.1	0.257
Fe ₁₂ Si ₃ Ge	0.25	0.2838	1.69	[0 6 0 0]	2.48	-27.5	0.065	[4 0 0 12]	1.32	-19.9	0.273
				[0 6 0 0]	2.57	-27.8	0.109	[4 0 0 12]			
Fe ₂₄ Si ₄ Ge ₄	0.5	0.28575	1.68	[0 6 0 0]	2.56	-27.9	0.116	[4 0 0 12]**	1.38	-20.6	0.270
								[4 0 0 12]***	1.31	-20.0	0.301
								[4 0 0 12]****	1.23	-19.4	0.339
Fe ₁₂ SiGe ₃	0.75	0.2866	1.73	[0 6 0 0]	2.64	-28.9	0.164	[4 0 0 12]	1.37	-20.5	0.320
				[0 6 0 0]	2.56	-28.7	0.117	[4 0 0 12]			
Fe ₃ Ge	1.0	0.2880	1.74	[0 6 0 0]	2.60	-29.1	0.119	[4 0 0 12]	1.37	-20.7	0.319
Fe ₂₅ Si ₇ *		0.2880						[4 0 0 11]	1.39	-20.0	0.341
Fe ₃ Si	0	0.2880	1.74	[0 6 0 0]	2.60	-28.6	0.142	[4 0 0 12]	1.39	-20.9	0.304

* Система моделировалась для имитации конфигурации, возникающей при отклонении от стехиометрии.

** Конфигурация с четырьмя атомами Si в ближайшем окружении.

*** Конфигурация с двумя атомами Si и двумя атомами Ge в ближайшем окружении.

**** Конфигурация с четырьмя атомами Ge в ближайшем окружении.

Таблица 2. Магнитный момент (в μ_B), СТМП (в Т) и изомерный сдвиг (в mm/s) атомов железа с различными конфигурациями ближайшего окружения

	a_{lat}, nm	Конфигурация	m_0	H_0	δ_0	Конфигурация	m_k	H_k	δ_k			
Fe ₁₅ Si	0.2838	[0 2 0 0]	2.22	-27.4	0.036	[1 0 0 3]	2.04	-27.8	0.080			
		[0 0 4 0]	2.23	-26.7	0.016							
		[0 0 0 0]	2.37	-29.2	0.050							
Fe ₁₄ Si ₂	0.2838	[0 2 4 0]	2.34	-24.8	0.026	[2 0 0 6]	1.75	-25.5	0.143			
Fe ₂₅ Si ₃ Ge ₄	0.2880	[0 5 0 0]	2.56	-29.4	0.126	[3 0 0 10]	1.74	-25.3	0.260			
		[0 4 0 0]	2.55	-29.5	0.115	[4 0 0 11]				1.39	-20.3	0.320
		[0 6 0 0]	2.52	-29.6	0.141							
		[0 6 0 0]	2.58	-28.9	0.141							
		[0 0 12 0]	2.55	-23.7	0.056							

Таблица 3. СТМП (в Т) и средний магнитный момент \bar{m}_{Fe} (в μ_B) на атоме железа для упорядоченных и неупорядоченных сплавов

	a_{lat}, nm	H_0	H_4	m_{Fe}^{ord}	a_{lat}, nm	H_0	H_4	\bar{m}_{Fe}^{ord}	\bar{m}_{Fe}^{disord}
Fe ₃ Si(KKR)	0.2815	-26.7	-19.0	1.71	0.2838	-27.3	-19.6	1.74	2.08
Fe ₃ Si(WIEN)	0.2815	-26.9	-19.6	1.65	0.2838	-27.5	-20.1	1.68	-
Fe ₃ Ge(KKR)	0.2880	-28.5	-20.3	1.80	0.2896	-29.9	-20.0	1.91	2.27
Fe ₃ Ge(WIEN)	0.2880	-29.1	-20.7	1.74	0.2896	-29.7	-21.0	1.77	-

обеспечивает необходимую для систем, исследуемых в настоящей работе, точность вычислений.

Результаты расчетов представлены в табл. 1–3. В таблицах и далее по тексту мы обозначаем различные конфигурации атомов окружения символом $[nmk\dots]$, где n — число атомов sp -элементов в первой координационной сфере, m — во второй, и т.д. Для всех систем, кроме Fe₃Si и Fe₃Ge, где структура симметрична, моделировалась релаксация атомов внутри ячейки при условии равенства нулю сил, действующих на атомы. Для системы Fe₂₄Si₄Ge₄ расчеты проводились в расширенной ячейке, чтобы сформировать

неэквивалентные конфигурации ближайшего окружения с четырьмя атомами Ge, с четырьмя атомами Si и конфигурацию с двумя атомами Ge и двумя атомами Si. Аналогично для интерпретации линий, связанных с нестехиометрией состава, в расширенной ячейке были рассчитаны системы Fe₂₅Si₃Ge₄, Fe₂₅Si₇, Fe₂₅Ge₇, в которых присутствуют конфигурации кластера с тремя атомами sp -элемента в ближайшем окружении. Для изучения влияния параметра решетки на формирование магнитных свойств был проведен расчет для систем Fe₃Si и Fe₃Ge с одинаковой постоянной решетки, равной 0.2880 nm (табл. 1).

Отметим, что расчетные значения СТМП отличаются от экспериментальных, но это отличие носит систематический характер. Подобные разногласия между теорией и экспериментом для СТМП являются обычными. Мы придерживаемся мнения, что эти отклонения от экспериментальных данных возникают вследствие несовершенства аппроксимаций обменно-корреляционного потенциала. Поэтому расчетные данные СТМП разумнее сравнивать с экспериментальными в относительных единицах (например, приводить их к одному из значений поля в данной серии образцов). Действительно, сравнение относительных результатов демонстрирует неплохое согласие с экспериментом (рис. 7).

Методом ККР были рассчитаны упорядоченные и разупорядоченные сплавы Fe_3Si и Fe_3Ge (табл. 3). В этой таблице приведены данные для упорядоченных систем с параметрами решетки, характерными для упорядоченных и разупорядоченных сплавов, и для неупорядоченных систем с соответствующими параметрами. Также для сравнения приведены расчеты методом FP LAPW (WIEN). В предложенной реализации метода ККР в приближении когерентного потенциала отсутствует возможность расчета СТМП в зависимости от ближайшего окружения; более того, расчет СТМП в неупорядоченном случае вообще представляется проблематичным в одноузельном приближении, каковым является ПКП [18,19]. Ранее при расчетах [20,21] мы неоднократно убеждались в том, что изменения СТМП в бинарных сплавах железа с *sp*-элементами в основном связаны с изменениями спиновой поляризации остовных электронов на ядре, которая в свою очередь с высокой степенью точности пропорциональна магнитному моменту атома. Расчеты упорядоченных квазибинарных сплавов также подтверждают эту пропорциональность и преимущество вклада поляризации остовных электронов в СТМП. Судя по эксперименту (рис. 8, *e*), эта тенденция сохраняется и для разупорядоченных квазибинарных сплавов. Поэтому мы можем оценивать среднее СТМП в разупорядоченных образцах по среднему магнитному моменту, рассчитанному в ПКП.

Изомерный сдвиг рассчитывался по формуле

$$\delta_k = A - B\rho_k(0), \quad (2)$$

где $\rho_k(0)$ — плотность электронов на ядре атома железа, в ближайшем окружении которого k атомов *sp*-элементов. Коэффициенты A и B ($A = 3240.3359$, $B = 0.21286470$) выбирались из условия равенства расчетных и экспериментальных изомерных сдвигов δ_0 и δ_4 в упорядоченном сплаве Fe_3Si . Отметим, что как в эксперименте, так и в теории следует с осторожностью относиться к полученным величинам изомерного сдвига. В эксперименте это связано с неустраняемыми возможными погрешностями абсолютного значения, в теории — с низкой относительной точностью вычисления величин $\rho_k(0)$. И если для СТМП при вычислении проводится интегрирование по некоторой достаточно

большой сфере, что снижает возможные ошибки, то для δ_k величины вычисляются в одной точке — очень близко к центру ядра, т.е. в области, наиболее трудной для приближений обменно-корреляционного потенциала. Рассчитанные по формуле (2) изомерные сдвиги для упорядоченных тройных сплавов показаны на рис. 7 и в табл. 1.

3. Обсуждение результатов

Прежде всего рассмотрим закономерности формирования СТМП в упорядоченных по DO_3 -типу системах. На основании сравнения экспериментальных и теоретических данных можно утверждать, что изменения СТМП (рис. 7 и 8) при увеличении концентрации германия связаны с ростом локальных магнитных моментов и соответственно с ростом вклада в СТМП поляризации остовных электронов (табл. 1). В свою очередь рост локального магнитного момента обусловлен увеличением параметра кристаллической решетки. В этой системе, как и в бинарных системах [20], рост локального момента при увеличении постоянной решетки реализуется за счет уменьшения перекрытий волновых функций *d*-электронов между различными узлами и происходящего вследствие этого сужения *d*-зоны. Для дополнительного обоснования этого утверждения мы провели расчет систем Fe_3Si и Fe_3Ge с одной и той же постоянной решетки (табл. 1). Видно, что магнитные моменты и СТМП в этом случае для обеих систем практически совпадают.

Сравнение интенсивностей компонент H_3 и H_4 с вероятностями образования конфигураций с тремя и четырьмя атомами (рис. 6) и *ab initio* расчеты (табл. 2) подтвердили гипотезу, объясняющую значение СТМП в области 2.7 Т. Это значение СТМП связано с нестехиометрией состава и возникновением конфигураций с тремя атомами *sp*-элементов в ближайшем окружении железа.

Более сложно оказалось объяснить природу сателлита H_{4s} , возникающего при промежуточных концентрациях: $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ (рис. 5). Первоначальное предположение о связи сателлита с локальными кристаллическими искажениями в несимметричных конфигурациях атомов различного сорта ближайшего окружения не подтверждается расчетами. В то же время мы обратили внимание на то, что сателлит появляется одновременно с компонентой нестехиометрического состава H_3 (рис. 5). При отклонении от стехиометрического состава в сторону больших концентраций железа помимо появления атомов железа с тремя *sp*-атомами в ближайшем окружении возникают неэквивалентные позиции атомов железа с четырьмя *sp*-атомами в ближайшем окружении, различающиеся числом атомов *sp*-элементов в четвертной координационной сфере [400 12] и [400 11] и т.д. Интенсивности наиболее вероятных конфигураций

[400 12] и [400 11] определяются выражениями

$$P_{40012}^{DO_3} = \frac{2}{3+4y} (1-y)^4 (1-y)^{12},$$

$$P_{40011}^{DO_3} = \frac{2}{3+4y} (1-y)^4 (1-y)^{11} 12y. \quad (3)$$

где y — отклонение от стехиометрии, как и в формуле (1). Вероятности конфигураций с десятью и менее атомами sp -элементов в четвертой координационной сфере, пропорциональные $o(y^2)$, при небольших отклонениях от стехиометрии малы, и мы их не рассматриваем.

Из рис. 6, где представлены эти вероятности, видно, что уже при малых отклонениях вероятность $P_{40011}^{DO_3}$ может достигать 10–15%. *Ab initio* расчеты показали (табл. 1), что СТМП конфигурации [400 11] на 0.5–0.7 Т меньше, чем для конфигурации [400 12]. Это неплохо согласуется с положением спутника относительно линии H_4 . Таким образом, мы можем утверждать, что расщепление линии H_4 происходит из-за возникновения двух конфигураций с различным числом атомов sp -элементов в четвертой координационной сфере. Интенсивность этих линий зависит от величины отклонения концентрации от стехиометрического состава и определяется выражениями (3). На рис. 6 проведено сравнение интенсивностей линий с вероятностями. Видно, что экспериментальные данные неплохо согласуются с расчетными значениями для конфигураций [400 11], [400 12] и $P_3^{DO_3}$.

Концентрационные изменения магнитного момента и СТМП в упорядоченных по DO_3 -структуре сплавах объясняются с помощью теоретических расчетов. Однако для разупорядоченных сплавов расчеты магнитного момента не согласуются с изменениями, наблюдаемыми в эксперименте. Расчеты дают примерно одинаковые относительные изменения магнитного момента для Fe_3Ge и Fe_3Si при переходе от беспорядка к упорядоченной фазе DO_3 (табл. 3). Большая величина магнитного момента в разупорядоченной фазе частично связана с большим параметром решетки, но главным образом обусловлена формированием конфигураций с одним, двумя и тремя атомами sp -элементов в ближайшем окружении и уменьшением числа конфигураций с четырьмя атомами. Исследования неупорядоченных бинарных сплавов [5] показали, что магнитный момент железа в конфигурациях с одним и двумя атомами sp -элементов в ближайшем окружении близок к магнитному моменту чистого железа. В разупорядоченном состоянии именно эти конфигурации наиболее вероятны при концентрации Fe 75 at.%, поэтому средний магнитный момент растет за счет уменьшения числа атомов железа с четырьмя атомами sp -элементов в ближайшем окружении и сравнительно малым магнитным моментом. В этом легко убедиться, вычислив среднее число атомов sp -элемента

в ближайшем окружении

$$\bar{k} = \sum_{k=0}^8 k P_k,$$

где k — число атомов sp -элемента в ближайшем окружении, P_k — вероятность образования конфигураций с k атомами sp -элементов. В случае полного беспорядка (при отсутствии корреляций в расположении атомов sp -элементов)

$$P_k = \frac{8!}{k!(8-k)!} (0.25-y)^k (0.75+y)^{8-k} \quad (4)$$

(y — отклонение концентрации железа от стехиометрического состава 75 at.%). При $y = 0$ $\bar{k} = 2$, в то время как для упорядоченного сплава в DO_3 -фазе $P_0 = 1/3$, $P_4 = 2/3$ и $\bar{k} \approx 2.7$.

Из экспериментальных данных (рис. 8, *b*) видно, что изменения магнитного момента при упорядочении значительно больше в сплаве $Fe_{75}Ge_{25}$, чем в $Fe_{75}Si_{25}$. Это обстоятельство указывает на то, что процессы упорядочения и разупорядочения протекают по-разному для данных сплавов. Обработка мессбауэровских спектров неупорядоченных сплавов $Fe_{75}Si_{25}$ в разложении по элементарным спектрам отдельных конфигураций и EXAFS-измерения показывают, что среднее число атомов Si в ближайшем окружении сильно отличается от числа 2, соответствующего полному беспорядку: $\bar{k}_{Mössb} \approx 2.7$ [1], $\bar{k}_{EXAFS} \approx 2.8$ [9]. Для неупорядоченного сплава $Fe_{75}Ge_{25}$ эта величина, напротив, близка к 2 ($\bar{k}_{Mössb} \approx 2.2$ [4]), что позволяет считать указанный сплав практически разупорядоченным. Очевидно, что

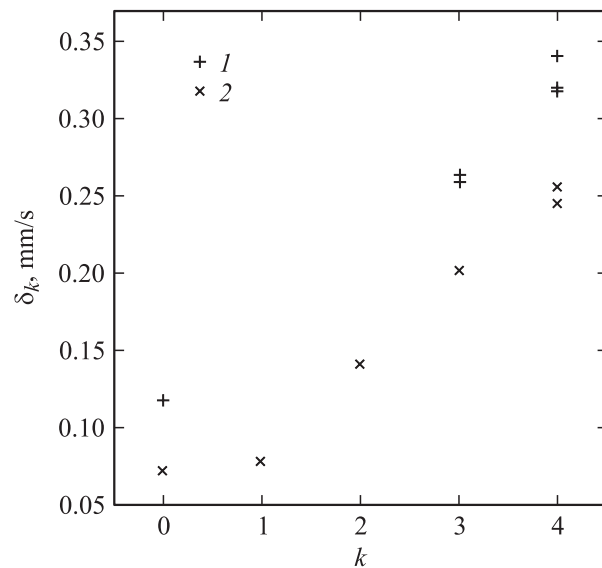


Рис. 9. Зависимость изомерного сдвига δ_k от числа атомов (Si, Ge) k в ближайшем окружении атома Fe. 1 — системы с параметром решетки, близким к параметру Fe_3Ge , 2 — с параметром решетки, близким к Fe_3Si .

сплавы с большой концентрацией Si не являются полностью разупорядоченными и в них существуют значительные корреляции в расположении атомов кремния на малых расстояниях, которые не фиксируются методом рентгеновской дифракции.

Закономерности изменения изомерного сдвига связаны с составом и упорядочением. Влияние состава при росте концентрации германия в основном определяется увеличением параметра решетки и соответствующим уменьшением плотности электронов на ядре. Изменения при упорядочении обусловлены исчезновением конфигурации с одним, двумя и тремя атомами *sp*-элементов в ближайшем окружении и появлением конфигураций с четырьмя атомами, в окружении которых ядра железа имеют более высокое значение изомерного сдвига. Подтверждение последнего предположения можно найти на рис. 9, где приведены расчетные значения изомерного сдвига в зависимости от числа атомов *sp*-элементов в ближайшем окружении.

Таким образом, можно утверждать, что основные различия свойств квазибинарных сплавов $\text{Fe}_{75}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{25}$ связаны с особенностями поведения параметра кристаллической решетки при замене Si на Ge в упорядоченных сплавах и с различным поведением корреляций расположения Si и Ge в разупорядоченных сплавах.

Список литературы

- [1] E.P. Elsukov, G.N. Konygin, V.A. Barinov, E.V. Voronina. J. Phys.: Cond. Mater. **4**, 7597 (1992).
- [2] Е.П. Елсуков, Е.В. Воронина, В.М. Фомин, Г.Н. Коныгин. ФММ **85**, 307 (1998).
- [3] A.F. Cabrera, F.H. Sanchez. Phys. Rev. B **65**, 9, 094 202 (2002).
- [4] Г.Н. Коныгин, Е.П. Елсуков, В.Е. Порсев. ФММ **96**, 3, 59 (2003).
- [5] Е.П. Елсуков. ФММ **76**, 5, 5 (1993).
- [6] E.P. Elsukov, G.N. Konygin, E.V. Voronina, A.V. Korolev, A.I. Ulyanov, S.K. Godovikov, A.V. Zagainov. J. Magn. Mater. **214**, 258 (2000).
- [7] Г.Н. Коныгин, Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, А.А. Опаленко. Изв. РАН. Сер. физ. **65**, 7, 1005 (2001).
- [8] S. Sarkar, C. Bansal. J. Alloys Comp. **366**, 107 (2004).
- [9] Е.В. Воронина, В.М. Фомин, Ю.А. Бабанов, Е.П. Елсуков. ФММ **89**, 1, 75 (2000).
- [10] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. Phys. Stat. Sol. (b) **160**, 625 (1990).
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B **45**, 23, 13 244 (1992).
- [12] S. Cottenier, B. De Vries, J. Meersschant, M. Rots. J. Phys.: Cond. Mater. **14**, 3275 (2002).
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Karlheinz Schwarz. Techn. Universität, Wien, Austria (2001).
- [15] H. Ebert. In: Electronic Structure and Physical properties of Solids / Ed. H. Dreysse. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin Vol. 535. P. 191.

- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. J. Can. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [17] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström. Phys. Rev. B **64**, 19, 195 134 (2001).
- [18] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, S.G. Novokshonov. J. Phys.: Cond. Mater. **3**, 9025 (1991).
- [19] А.К. Аржников, Л.В. Добышева, С.Г. Новокшонов. ФММ **76**, 5, 32 (1993).
- [20] А.К. Аржников, Л.В. Добышева, Ф. Брауэрс. ФТТ **42**, 1, 86 (2000).
- [21] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva. Phys. Rev. B **62**, 9, 5324 (2000).