

01,05

Магнитоупругость в сплавах $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$): расчет методом магнитного вращающего момента

© М.В. Матюнина, М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: matunins.fam@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Представлено *ab initio* исследование влияния небольшой добавки третьего элемента III и IV групп на упругие и магнитоупругие свойства сплава $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$. При помощи теории функционала плотности и метода магнитного вращающего момента получены зависимости тетрагонального модуля упругости C' , магнитоупругой постоянной $-b_1$ и постоянной тетрагональной магнитоупругости λ_{001} от концентрации Z -элемента в кристаллических структурах кубической симметрии A2 и D0₃ сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6 \text{ at.}\%$). Показано, что добавка атомов Al и Si приводит к увеличению тетрагонального модуля упругости по сравнению с бинарным сплавом $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$. Установлена корреляция в поведении зависимости равновесного параметра решетки $a_0(x)$ и $\lambda_{001}(x)$ в исследуемых тройных сплавах для структуры A2.

Ключевые слова: постоянная тетрагональной магнитоупругости, магнитоупругая постоянная, тетрагональный модуль упругости, метод магнитного вращающего момента.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51571.15s

1. Введение

Магнитоупорядоченные сплавы на основе железа являются объектом исследования вот уже более двух десятков лет. Небольшая добавка немагнитных полуметаллических и постпереходных элементов III и IV групп, таких как Ga, Ge, Al и Si в структуру α -Fe позволяет получать перспективные магнитомягкие материалы с высокими значениями магнитоупругости в слабых магнитных полях. Сплавы Fe-(Ga, Ge, Al, Si) в диапазоне содержания добавочного элемента до 30 at.% имеют схожую фазовую диаграмму в области комнатных температур, и характеризуются наличием полностью неупорядоченной структуры A2 с последующим образованием полностью и/или частично упорядоченных структур D0₃ и/или B2 [1–4]. Для всех четырех сплавов первый пик тетрагональной магнитоупругости λ_{001} связан с наличием фазы A2 и приходится на границу области A2/(D0₃/B2). Данный пик также связывают с пределом растворимости добавочного элемента в структуре α -Fe. Для сплавов с элементами IV группы Fe-Ge и Fe-Si предел растворимости соответствует $\approx 10 \text{ at.}\%$ и $\approx 5 \text{ at.}\%$ содержания Ge и Si соответственно, при этом дальнейшее увеличение концентрации данных элементов в сплавах приводит к смене знака магнитоупругости с положительного на отрицательный. Для сплавов с элементами III группы Ga и Al поведение кривых $\lambda_{001}(x)$ аналогичны друг другу и первый пик магнитоупругости, связанный с неупорядоченной фазой A2, наблюдается при содержании добавочных атомов около 19 at.% и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к

смене знака λ_{001} [5]. В сплавах Fe-Al и Fe-Si магнитоупругость достигает только одного пика в отличие от систем Fe-Ga и Fe-Ge, где второй пик магнитоупругости связан с однофазным составом сплавов с полностью упорядоченной структурой D0₃ в композициях с концентрацией $x^{\text{Ga}} \approx 27\text{--}28 \text{ at.}\%$ и $x^{\text{Ge}} \approx 19 \text{ at.}\%$ [5–7]. Только в сплавах Fe-Ga в области между двумя пиками, при одновременном существовании структур A2 и D0₃ различное соотношение данных фаз приводит к минимуму при $x \approx 25 \text{ at.}\%$, а затем к увеличению λ_{001} до второго пика, где как уже было отмечено выше, наблюдается только фаза D0₃. Экспериментально показано, что добавка атомов Al, Si, Ga и Ge уменьшает тетрагональный модуль сдвига с увеличением концентрации, однако в сплавах Fe-Ga и Fe-Ge наблюдается существенное „размягчение“ C' [5,6].

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Ga в сплаве $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ небольшим количеством атомов III и IV групп для установления возможных корреляций изменения равновесного параметра решетки с изменениями величины магнитоупругости. В работе рассмотрены свойства кристаллических структур кубической симметрии A2 и D0₃ сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6 \text{ at.}\%$).

2. Детали вычислений

Для проведения исследования был выбран первопринципный программный пакет SPR-KKR (A spin polarized relativistic Korringa–Kohn–Rostoker) [8], основанный на

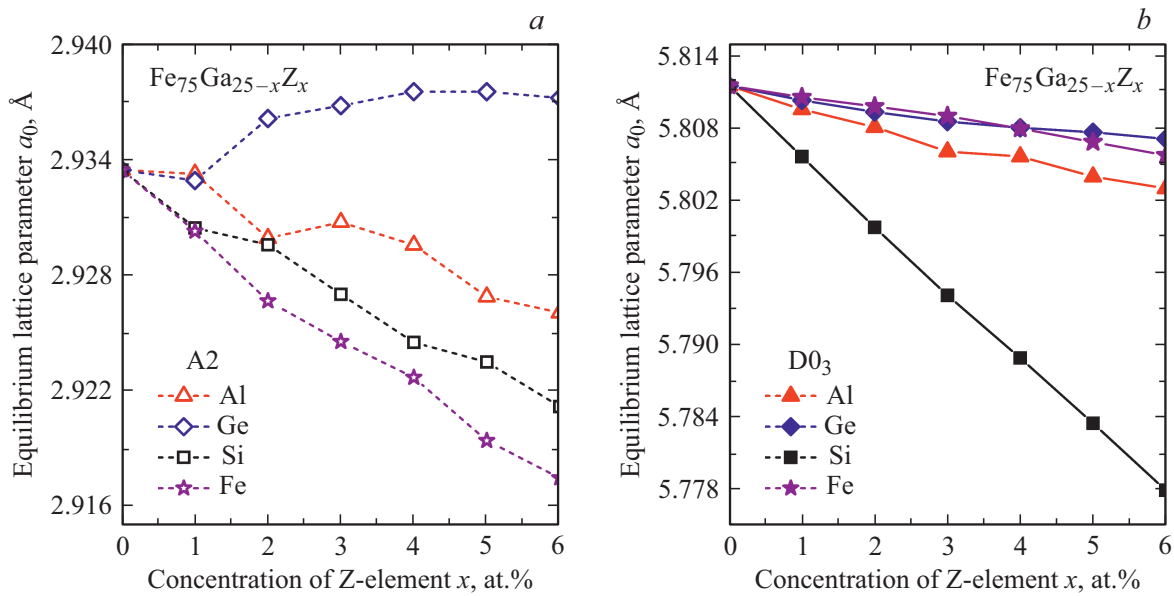


Рис. 1. Зависимость равновесных параметров решетки от концентрации Z-элемента в сплавах $Fe_{75}Ga_{25-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, Si$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%) для структур (a) A2 и (b) D03. Значения для сплавов Fe-Ga приведены из работы [13]. (открытые и заполненные символы звезда).

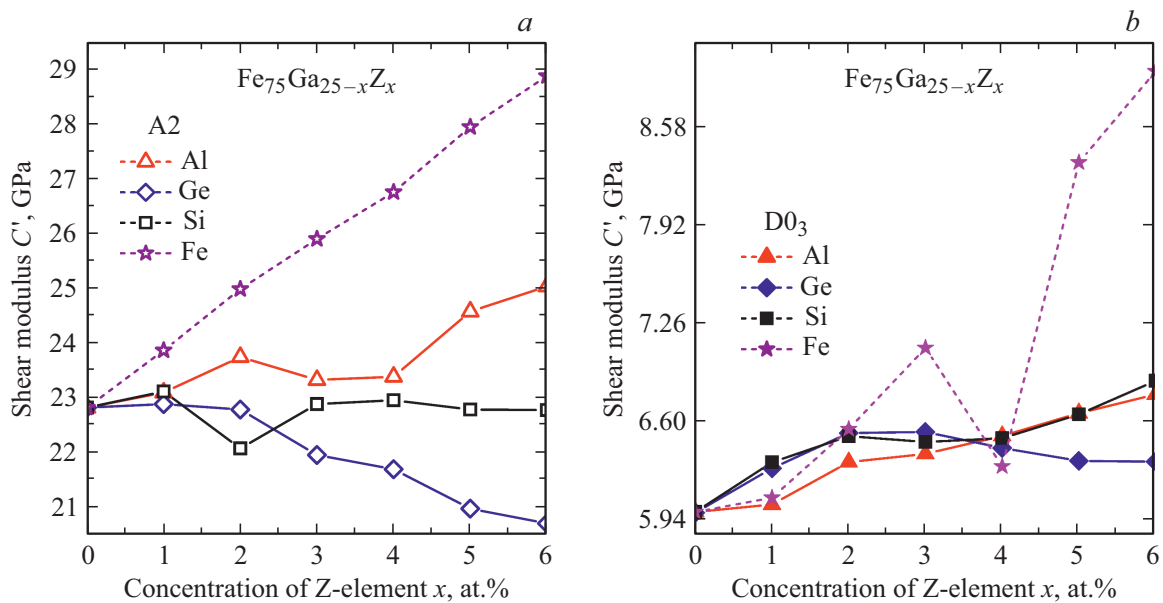


Рис. 2. Зависимость тетрагональных модулей упругости от концентрации Z-элемента в сплавах $Fe_{75}Ga_{25-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, Si$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%) для структур A2 и D03. Значения для сплавов Fe-Ga приведены из работы [13] (открытые и заполненные символы звезда).

методе Корринги–Кона–Ростокера (ККР) и позволяющий эффективно решать задачи, связанные с примесями в кристалле без использования дополнительной геометрии, связанной с формированием конечного кластера или суперячейки. Для создания нестехиометрических композиций было использовано приближение когерентного потенциала (Coherent potential approximation — CPA). Максимальное количество шагов CPA состав-

ляло 30, порог сходимости самосогласованных функций — 10^{-5} Ry. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation — GGA) в формулировке Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof — PBE) [9]. Для самосогласованных циклов оператор рассеивания вычислялся с помощью интегрирования зоны Бриллюэна на k -сетке $45 \times 45 \times 45$ с

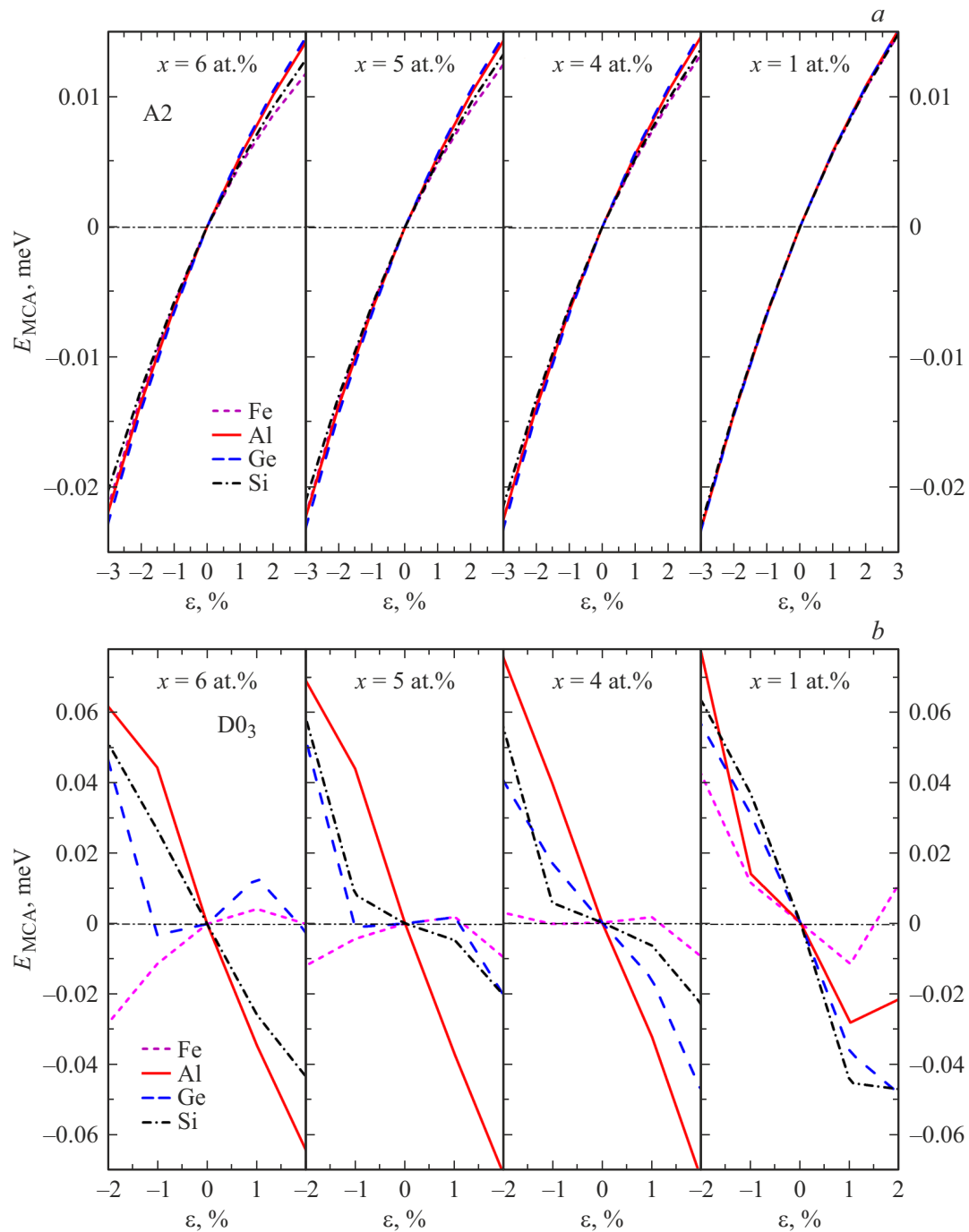


Рис. 3. Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии E_{MCA} от степени малых деформаций ε в сплавах $Fe_{75}Ga_{25-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, Si$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%) для структур (a) A2 и (b) D0₃. Значения для сплавов Fe-Ga приведены из работы [13] (короткие штрихи).

2300 k -точками. Для проведения геометрической оптимизации кубических структур были выбраны следующие решетки:

A2 — группа симметрии $Im\bar{3}m$ (№ 229), позиции Уайкова — $2a$ (0; 0; 0) — Fe, Ga, Z ($Z = Al, Ge, Si$);

D0₃ — группа симметрии $Fm\bar{3}m$ (№ 225), позиции Уайкова — $4a$ (0; 0; 0) — Ga, Z ($Z = Al, Ge, Si$);

$4b$ (0.5; 0.5; 0.5) и $8c$ (0.25; 0.25; 0.25) — атомы Fe. Равновесные параметры структур a_0 определялись из кривых зависимости энергии от параметра решетки с помощью уравнения состояния Бирча — Мурнагана. На основе полученных a_0 для исходных кубических структур были созданы системы с небольшой степенью тетрагонального искажения $\varepsilon \pm 3\%$ при сохранении

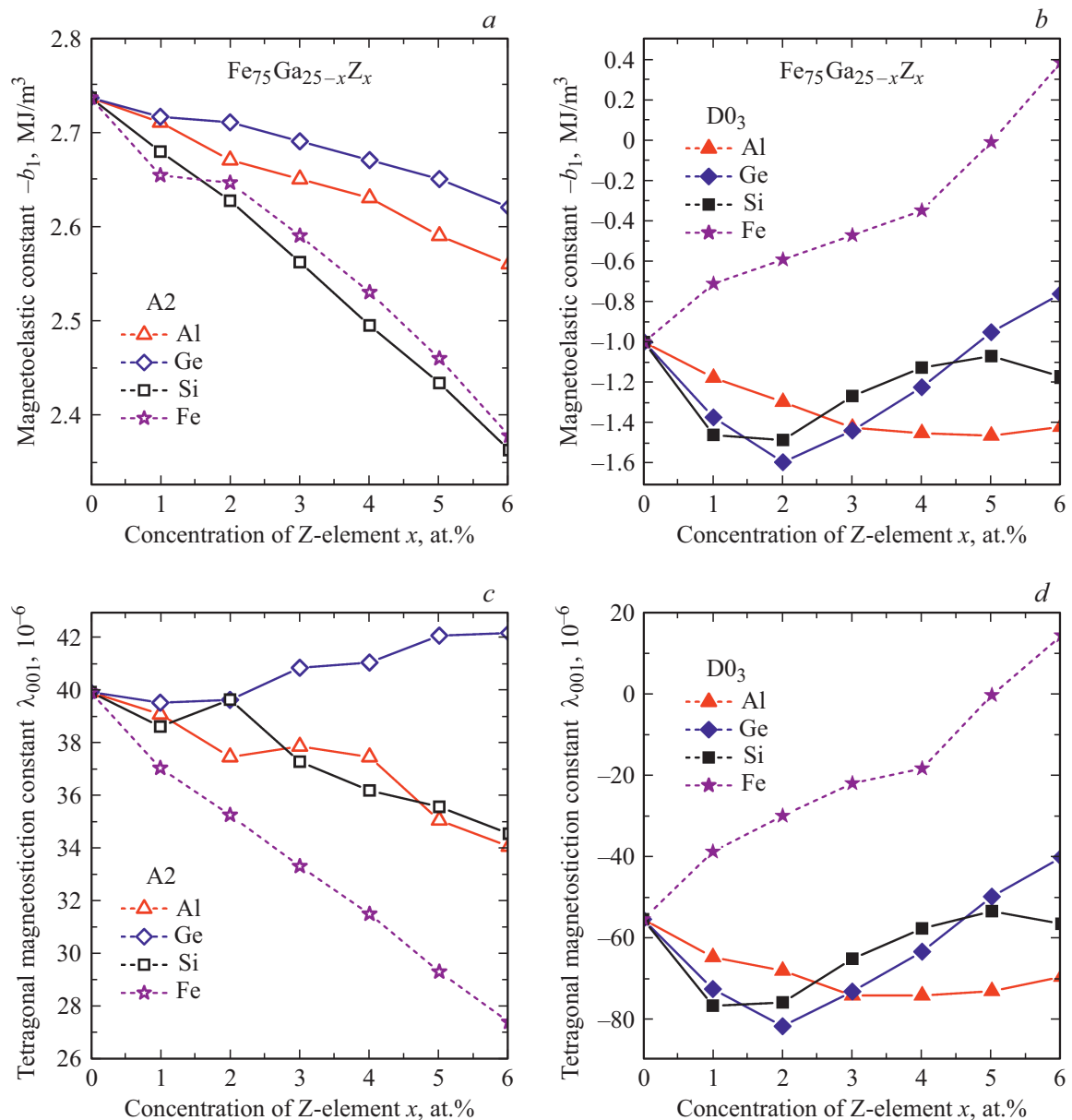


Рис. 4. Зависимость (a,b) магнитоупругой постоянной $-b_1$ и (c,d) константы тетрагональной магнитострикции λ_{001} от концентрации Z-элемента в сплавах $Fe_{75}Ga_{25-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, Si$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%) для структур A2 и D0₃. Значения для сплавов Fe-Ga приведены из работы [13] (открытые и заполненные символы звезда).

объема ($\epsilon_x = \epsilon_y = -1/2\epsilon_z$). При этом были подобраны решетки следующих групп симметрии:

A2 — группа симметрии *Immm* (№ 71), позиции Уайкова — $2a$ (0; 0; 0) — Fe, Ga, Z ($Z = Al, Ge, Si$);

D0₃ — группа симметрии *Fmmm* (№ 69), позиции Уайкова — $4a$ (0; 0; 0) — Ga, Z ($Z = Al, Ge, Si$); $4b$ (0; 0; 0.5) и $8f$ (0.25; 0.25; 0.25) — атомы Fe. Тетрагональный модуль упругости определялся из соотношения $C' = (d^2E_{полн.}/d\epsilon^2)/3V$ [10] на основании полученных зависимостей значений полной энергии $E_{полн.}$ от степени малых искажений.

Второй этап расчетов включал в себя определение магнитоупругих постоянных $-b_1$ и постоян-

ных тетрагональной магнитострикции λ_{001} . Магнитоупругие постоянные связаны с энергией магнитокристаллической анизотропии $E_{МКА}$ соотношением $-b_1 = 2(dE_{МКА}/d\epsilon)/3V$ [10]. Для расчета $E_{МКА}$ был выбран реализованный в программном пакете SPR-KKR метод магнитного вращающего момента, основное преимущество которого заключается в том, что $E_{МКА}$ нужно рассчитать при одной конкретной магнитной ориентации и выполнить интегрирование в k -пространстве при этой ориентации [11,12]. Непосредственно для расчетов энергии магнитокристаллической анизотропии были использованы потенциалы, полученные при выполнении самосогласованных расчетов полной энергии систем от

степени малых тетрагональных искажений и заданием оси намагниченности вдоль направления [001].

3. Результаты и обсуждение

Результаты расчетов равновесных параметров решеток для структур A2 и D0₃ представлены на рис. 1. Для сравнения на графики нанесены значения равновесных параметров решеток, полученных для бинарных сплавов Fe-Ga в работе [13], при этом, например, в терминах тройных систем Fe₇₅Ga_{25-x}Z_x концентрация добавочного элемента в объеме 6 at.% соответствует замещению атомов Ga атомами Fe и композиции Fe₈₁Ga₁₉(Fe₇₅(Ga₁₉Fe₆)). В целом можно отметить, что в случае фазы D0₃ a_0 уменьшается незначительно с увеличением количества атомов Ge и Al в отличие от добавки атомов Si. Данное поведение объясняется наименьшим атомным радиусом кремния среди всех атомов, входящих в сплавы. В случае структуры A2, зависимость $a_0(x)$ в сплавах Fe-Ga-Ge демонстрирует тенденцию к увеличению, тогда как для бинарных сплавов и сплавов с добавкой Al и Si меньшее содержание Ga в системе соответствует меньшему значению параметра решетки.

Зависимость тетрагонального модуля сдвига от содержания третьего элемента показана на рис. 2. Как можно видеть на рис. 2, *a* в фазе A2 поведение зависимости $C'(x)$ обратно поведению $a_0(x)$. Для фазы D0₃ модуль упругости увеличивается на 10% в композициях Fe₇₅Ga₁₉(Al, Si)₆ по сравнению со сплавом Fe₇₅Ga₂₅. В композициях Fe₇₉Ga₂₁ и Fe₇₅Ga₂₁Ge₄ содержание галлия в объеме 21 at.% приводит к точке перегиба на кривой зависимости $C'(x)$.

На заключительном этапе исследований при помощи метода магнитного вращающего момента были определены магнитоупругие постоянные и постоянные тетрагональной магнитострикции, которые связаны между собой соотношением $\lambda_{001} = -b_1/3C'$ [10]. На рис. 3 представлена зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии от степени малых деформаций для содержания добавочного атома в объеме 1, 4, 5 и 6 at.%. В фазе A2 наклон кривой $E_{MKA}(\varepsilon)$ остается положительным и по мере увеличения атомов Al, Ge и Si изменения угла наклона можно видеть в диапазоне деформаций 1–3%. В фазе D0₃ $E_{MKA}(\varepsilon)$ демонстрирует сложное нелинейное поведение (см. рис. 3, *b*). Для рассмотренных сплавов характерно сильное изменение угла наклона кривых $E_{MKA}(\varepsilon)$ с увеличением концентрации добавочных элементов. Наибольшее сходство в изменении энергии магнитострикции наблюдается в области деформаций $\pm 1\%$ в композициях, близких к сплаву Fe₇₅Ga₂₅ ($x = 1$ at.%). В бинарных системах с содержанием Ga ≥ 21 at.% наблюдается смена легкой и трудной оси, в случае тройных сплавов легкая ось соответствует направлению [111].

На рис. 4 представлены зависимости $-b_1(x)$ и $\lambda_{001}(x)$ от концентрации атомов Al, Ge и Si в структурах

A2 и D0₃ сплавов Fe₇₅Ga_{25-x}Z_x ($Z = \text{Al, Ge, Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%). В случае фазы A2 большее содержание галлия соответствует большему значению $-b_1$ и изменения практически линейны. Также стоит отметить, что кривые $-b_1(x)$ сплавов Fe-Ga и Fe-Ga-Si лежат близко друг к другу, как и зависимости $E_{MKA}(\varepsilon)$. Данное сходство можно объяснить небольшой разностью в размерах атомов Fe и Si. Полученные для фазы A2 зависимости $\lambda_{001}(x)$ повторяют поведение $a_0(x)$ (см. рис. 1, *a, 4, c*). Схожая закономерность была получена при исследовании структуры сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($15 \leq x \leq 30$ at.%) при помощи дифракции нейтронов в работе [14]. Авторы установили, что поведение концентрационной зависимости равновесных параметров решетки фаз A2 и D0₃ повторяет поведение постоянной магнитострикции. Для структуры D0₃ профили зависимости $\lambda_{001}(x)$ повторяют профили кривых $-b_1(x)$, а полученные значения тетрагональной магнитострикции для всех тройных сплавов отрицательны. По абсолютной величине наименьшее значение λ_{001} в тройных сплавах получено в композиции Fe₇₅Ga₂₃Ge₂ (-82×10^{-6}), наименьшее в Fe₇₅Ga₁₉Ge₆ (-40×10^{-6}).

4. Заключение

В настоящей работе представлено комплексное исследование влияния небольшой добавки атомов Ge, Al и Si на структурные, упругие и магнитострикционные свойства сплава Fe₇₅Ga₂₅. Все расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности и метода магнитного вращающего момента, реализованные в первопринципном программном пакете SPR-KKR. Увеличение параметра решетки было получено только для структуры A2 в сплавах Fe₇₅Ga_{25-x}Ge_x во всем исследуемом диапазоне. Добавка атомов Al и Si приводит к монотонному увеличению тетрагонального модуля упругости на величину порядка 10% по сравнению с композицией Fe₇₅Ga₂₅. Показано, что характер изменения зависимости константы тетрагональной магнитострикции в фазе A2 соответствует профилю кривых изменения равновесных параметров в данной фазе для всех исследуемых составов. Найдено, что кристаллическая структура D0₃ вносит отрицательный вклад в величину тетрагональной магнитострикции.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90138. МЗ благодарит за поддержку фонд перспективных научных исследований ЧелГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей в качестве объектов исследований.

Список литературы

- [1] O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. *Intermetallics* **9**, 755 (2001).
- [2] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **347**, 198 (2002).
- [3] G. Petculescu, J.B. LeBlanc, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, W.M. Yuhasz, T.A. Lograsso, A.E. Clark. *J. Appl. Phys.* **105**, 07A932 (2009).
- [4] R. Grössinger, R. Sato Turtelli, N. Mehmood. *IEEE Trans. Magn.* **44**, 11, 3001 (2008).
- [5] J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, K.B. Hathaway, A.E. Clark, Th.A. Lograsso, G. Petculescu. *J. Appl. Phys.* **111**, 2, 023905 (2012).
- [6] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. *J. Appl. Phys.* **93**, 8621 (2003).
- [7] Q. Xing, Y. Du, R.J. McQueeney, T.A. Lograsso. *Acta Mater.* **56**, 16, 4536 (2008).
- [8] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] H. Wang, Y.N. Zhang, R.Q. Wu, L.Z. Sun, D.S. Xu, Z.D. Zhang. *Sci. Rep.* **3**, 03521 (2013).
- [11] X. Wang, R. Wu, D. Wang, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **54**, 61 (2001).
- [12] J.B. Staunton, L. Szunyogh, A. Buruzs, B.L. Gyorffy, S. Ostapin, L. Udvardi. *Phys. Rev. B* **74**, 144411 (2006).
- [13] М.В. Матюнина, М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников. *Челябинский физ.-мат. журн.* **5**, 2, 174 (2020).
- [14] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.K. Mohamed. *Intermetallics* **114**, 106610 (2019).

Редактор К.В. Емцев