

## Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплаве Fe–Ga

М. В. Петрик<sup>+\*1)</sup>, О. И. Горбатов\*, Ю. Н. Горностырев\*<sup>×</sup><sup>+</sup> Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620000 Екатеринбург, Россия

\* Институт квантового материаловедения, 620000 Екатеринбург, Россия

<sup>×</sup> Институт физики металлов УрО РАН, 620000 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 ноября 2013 г.

Исследование формирования ближнего порядка в сплаве объемно-центрированного кубического Fe–Ga проведено с помощью Монте-Карло моделирования с использованием эффективных потенциалов взаимодействия, рассчитанных методами теории функционала плотности в ферромагнитном и парамагнитном состояниях. Установлено, что при концентрациях Ga, близких к границе двухфазной области, при  $T < T_c$  формируется ярко выраженный ближний порядок типа D0<sub>3</sub>, а при  $T > T_c$  определенного ближнего порядка не наблюдается. Полученные результаты согласуются с экспериментальными наблюдениями методом рентгеноструктурного анализа. Обсуждается связь особенностей ближнего порядка в сплаве Fe–Ga с величиной магнитострикции.

DOI: 10.7868/S0370274X13240107

Магнитострикционные материалы на основе Fe находят широкое применение в различных приложениях. Одним из наиболее перспективных из них является сплав Fe–Ga, в котором обнаружена необычно высокая магнитострикция. При концентрациях Ga вблизи границы двухфазной области ( $C_{Ga} \sim 19\%$ ) величина линейной магнитострикции  $(3/2)\lambda_{100}$ , достигает значения 400 ppm [1–3]. Это на порядок больше, чем у чистого железа. В последние годы природа данного явления активно обсуждается (см., например, обзор [2]). Однако несмотря на большое количество исследований, механизм, ответственный за большую магнитострикцию в сплавах Fe–Ga, остается предметом дискуссий.

В работах [4, 5] линейная магнитострикция  $\lambda_{100}$  была рассчитана методами теории функционала плотности (FLAPW). Показано, что для разбавленных сплавов Fe–Ga с концентрацией Ga до 12.5% величина  $\lambda_{100}$  хорошо согласуется с экспериментом и определяется особенностями электронной структуры этого сплава. В то же время при повышенных концентрациях, особенно вблизи границы двухфазной области, существенную роль в магнитострикции играет структурное состояние сплава [3, 6]. Об этом свидетельствует зависимость величины  $\lambda_{100}$  от термической обработки при таких концентрациях ( $\lambda_{100}$  в закаленных образцах больше, чем в отожженных [3]). Согласно результатам расчетов [6] в сплаве Fe–Ga только атомное упорядочение типа B2 приво-

дит к значениям магнитострикции, сопоставимым с наблюдаемыми экспериментально.

В работе [7] утверждается, что пары вторых соседей Ga–Ga  $\langle 100 \rangle$  (которые представляют собой элемент B2-структуры) ответственны за локальную магнитную анизотропию и являются минимальным дефектом, вызывающим большую магнитострикцию сплава. Таким образом, существующие представления указывают на важность атомного упорядочения типа B2 для усиления магнитострикции. Однако при температурах  $T < T_c$  фаза B2 на фазовой диаграмме отсутствует.

Согласно результатам моделирования [8] в сплаве Fe–Ga при  $C_{Ga} = 19\%$  неупорядоченная фаза A2 может распадаться по схеме  $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3$  с образованием на промежуточном этапе нановыделений типа B2 размером от 3 до 10 нм. Однако исследование методом рентгеновской дифракции с высоким разрешением фазового состава сплава Fe–Ga при  $C_{Ga} = 19\%$  показывает, что в закаленных образцах не наблюдается определенного ближнего порядка (БП), а в постепенно охлажденных образцах разупорядоченная фаза A2 (67.5%) сосуществует с фазой D0<sub>3</sub> (32.5%) [9]. В то же время в работе [10] отмечалось, что в постепенно охлажденных образцах БП типа D0<sub>3</sub> может сосуществовать с БП типа B2. Таким образом, вопрос о характере БП в сплаве Fe–Ga остается открытым.

Формирование БП типа B2 играет важную роль в магнитных свойствах сплавов Fe–Si и Fe–Al [11–13]. В работе [12] было показано, что B2-тип БП может су-

<sup>1)</sup>e-mail: Mikhail.Petrik@iqms.ru

ществовать в парамагнитном (PM) состоянии сплава Fe–Si и наследоваться при закалке. Однако он не реализуется в ферромагнитном (FM) состоянии. Для понимания процессов формирования БП необходим расчет энергий эффективных межатомных взаимодействий с учетом их изменений при переходе из FM- в PM-состояние.

В настоящей работе моделирование БП в сплаве Fe–Ga проведено методом Монте-Карло с использованием эффективных потенциалов взаимодействия, рассчитанных для FM- и PM-состояний ОЦК Fe. Как и в нашей предыдущей работе [14], где исследовалось поведение  $3p(\text{Al}, \text{Si})$  и  $4p(\text{Ga}, \text{Ge})$  элементов в ОЦК Fe, PM-состояние моделировалось в приближении разупорядоченных магнитных моментов (DLM) для суперячейки [15]. Магнитное состояние системы можно описать спин-спиновой корреляционной функцией

$$\xi_p = \langle \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \rangle_p = \frac{1}{N} \sum_{i,j \in p} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad (1)$$

где  $N$  – количество атомов в системе,  $p$  – номер координационной сферы (КС),  $\mathbf{e}_i$  – спин атома, находящегося в узле  $i$ ,  $Z_p$  – количество атомов на  $p$ -й КС. Идеальное парамагнитное состояние будет реализовано при  $\xi_p = 0$ . Ферромагнитному состоянию соответствует  $\xi_p = 1$ . В нашем случае вследствие конечности используемой системы  $\xi_1 = 0.037$  и  $\xi_2 = 0.08$ , что отвечает слабому ближнему магнитному упорядочению.

Расчеты электронной структуры и полной энергии для FM- и PM-состояний ОЦК Fe, легированного Ga, проводились методами теории функционала электронной плотности (DFT) [16, 17], реализованными в пакете SIESTA [18]. Остовные электроны учитывались с помощью сохраняющего норму псевдопотенциала, построенного по схеме Труллера–Мартинса [19]. Как и в работах [20, 21], для описания валентных электронов Fe мы использовали базис DZ (*double- $\zeta$* ) для  $4s$ -состояний и SZ (*single- $\zeta$* ) для  $4p$ - и  $3d$ -состояний. Радиус обрезания орбиталей был выбран равным  $2.95 \text{ \AA}$ . Для примесного атома Ga использовался стандартный базис DZP (*double- $\zeta$ -polarized*). Обменно-корреляционная энергия была учтена в приближении GGA [22]. Интегрирование по зоне Бриллюэна заменялось суммированием по сетке  $6 \times 6 \times 6$   $k$ -точек, выбранным по схеме Монхорста–Пака [23]. Расчеты проводились с использованием 54 атомных суперячеек ОЦК Fe, каждая из которых содержала один или два атома примеси Ga.

Исследование формирования БП в сплаве Fe–Ga проводилось методом Метрополис Монте-Карло

(MMC) моделирования [24] с рассчитанными в SIESTA параметрами эффективных парных взаимодействий. Конфигурационная энергия сплава вычислялась по формуле

$$E = \sum_{i < j} V_{ij} c_i c_j, \quad (2)$$

где  $c_i$  – числа заполнения, равные 1, если Ga находится в узле  $i$ , и 0 в противоположном случае,  $V_{ij}$  – энергия эффективного парного взаимодействия. Моделирование MMC проводилось для кристаллита размером  $(20 \times 20 \times 20) \times 2$  атомов с периодическими граничными условиями. Для каждой температуры равновесное состояние системы было получено в результате 3000 MMC-шагов на атом. После этого корреляционные функции, описывающие ближний порядок в сплаве, были рассчитаны усреднением по конфигурациям, реализованным в течение дополнительных 6000 MMC-шагов на атом.

С целью определения эффективных парных энергий взаимодействия атомов Ga в FM- и PM-состояниях мы рассчитали энергию кристаллита, содержащего два атома Ga в узлах  $i$  и  $j$ , в зависимости от расстояния между ними,  $R(n) = |R(i) - R(j)|$ , где  $n$  – номер координационной сферы. Энергия взаимодействия атомов Ga для  $n$ -й КС определялась как

$$V(n) = [E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-2}\text{Ga}_2) - 2E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-1}\text{Ga}_1) + E_{\text{tot}}(\text{Fe}_N)], \quad (3)$$

где  $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-k}\text{Ga}_k)$  – полная энергия суперячейки, состоящей из  $N - k$  атомов Fe и  $k$  атомов Ga. В парамагнитном случае  $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-k}\text{Ga}_k)$  зависит от локального магнитного окружения атомов Ga. Поэтому для получения статистического описания мы рассматривали набор конфигураций, где атомы Ga находились в различном магнитном окружении (по 16 конфигураций для каждой пары Ga–Ga). Ранее распределение энергий  $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-1}\text{Ga}_1)$ , обусловленное локальным магнитным окружением примесного атома, было получено в работе [14] и использовались для расчета энергии растворения в парамагнитном состоянии сплава Fe–Ga.

На рис. 1 приведены зависимости  $V(n)$  эффективных парных энергий взаимодействия для FM- и PM-состояний ОЦК Fe. В случае PM-состояния учтены магнитные конфигурации с минимальным суммарным магнитным моментом атомов Fe (меньше  $0.2 \mu_B$ ) в первой КС каждого из атомов Ga. Выбор этих конфигураций обусловлен тем, что для узлов  $i$ , в которые помещался атом

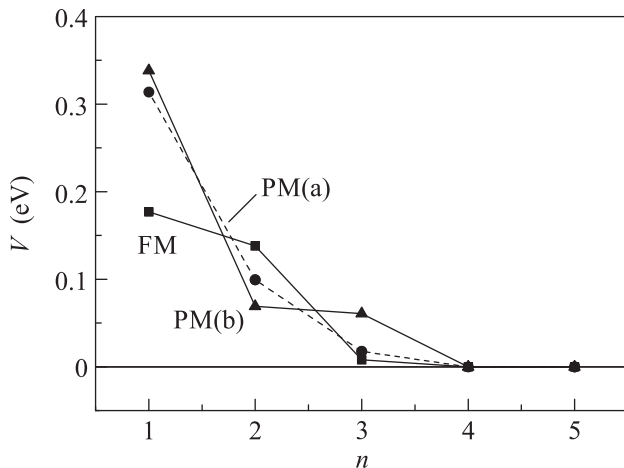


Рис. 1. Эффективные парные потенциалы взаимодействия Ga–Ga  $V(n)$  для FM- и PM-состояний ОЦК Fe. Кривая PM (a) получена арифметическим усреднением  $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_{N-k}\text{Ga}_k)$ , а кривая PM (b) – усреднением с использованием статистики Гиббса при  $T = 1300$  K

Ga, локально выполнялось условие  $\xi_1 = 0$  [25], соответствующее случаю идеального парамагнитного состояния.

Энергии взаимодействия  $V_A^{\text{PM}}(n)$  были получены арифметическим усреднением по конфигурациям с минимальным суммарным магнитным моментом на первой КС, а энергии  $V_B^{\text{PM}}(n)$  – с учетом распределения Гиббса по энергиям:

$$E = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/kT}, \quad (4)$$

где  $Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$ , а  $E_i$  – энергия  $i$ -й конфигурации. Заметим, что в пределе высоких температур  $V_B^{\text{PM}} = V_A^{\text{PM}}(n)$ .

Из рис. 1 видно, что энергии взаимодействия существенно зависят от магнитного состояния. При переходе из FM- в PM-состояние  $V(1)$  увеличивается, в то время как  $V(2)$  уменьшается. Ранее подобная особенность отмечалась для Fe–Si в работе [12]. Учет распределения Гиббса приводит к дополнительному уменьшению  $V_B^{\text{PM}}(2)$  по сравнению с  $V_A^{\text{PM}}(2)$ , в то время как  $V_B^{\text{PM}}(3)$  возрастает. Изменение потенциалов взаимодействия при переходе из FM- в PM-состояние будет приводить к формированию различного БП при температурах выше и ниже температуры Кюри.

На рис. 2 представлены параметры  $\alpha$  БП Уоррена–Каули [26], полученные в результате Монте-Карло моделирования с использованием рассчитанных значений потенциалов взаимодействия  $V(n)$ .

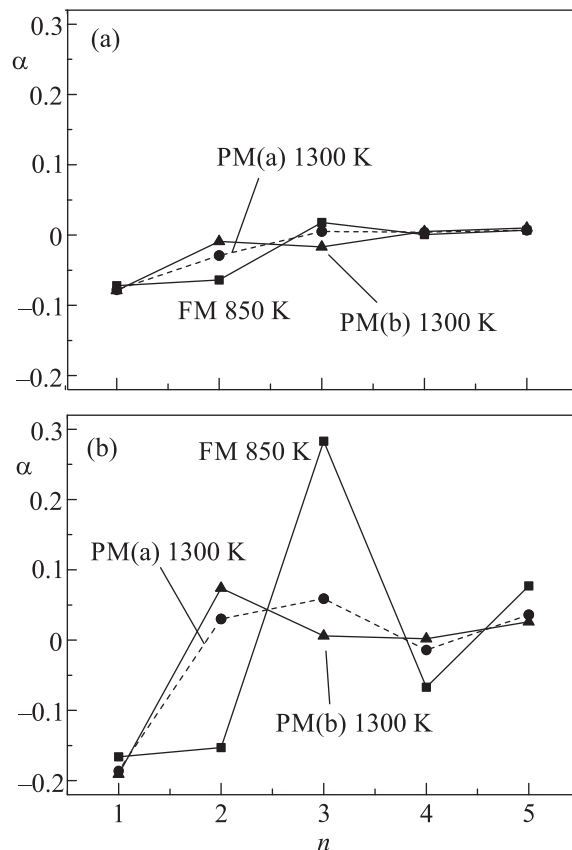


Рис. 2. Параметры ближнего порядка Уоррена–Каули для системы Fe–Ga с концентрацией Ga 8% (a) и 18% (b), полученные методом Монте-Карло моделирования на основе рассчитанных в FM- и PM-состояниях потенциалов взаимодействия  $V(n)$

Параметры БП существенно зависят от концентрации Ga. В отличие от Fe–Si [12], в сплаве Fe–Ga при  $C_{\text{Ga}} = 8\%$  (рис. 2a) БП как в FM-, так и в PM-состоянии отсутствует. С ростом концентрации Ga в FM-состоянии значение параметра  $\alpha$  возрастает только на третьей КС, в то время как в PM-состоянии параметр  $\alpha$  увеличивается как на третьей, так и на второй КС. В сплаве Fe–Ga с  $C_{\text{Ga}} = 18\%$  при  $T < T_c$  хорошо выражен БП типа D0<sub>3</sub> с преобладанием пар третьих соседей (рис. 2b). В случае  $T > T_c$  реализуется БП типа B2. При этом для потенциалов взаимодействия  $V_A^{\text{PM}}(n)$  преобладают пары третьих соседей, а для потенциалов взаимодействия  $V_B^{\text{PM}}(n)$  – пары вторых соседей (рис. 2b). Последнее является следствием того, что  $V_B^{\text{PM}}(2) \approx V_B^{\text{PM}}(3)$ , а координационное число атомов на второй КС меньше, чем на третьей. При учете распределения Гиббса по энергиям различных магнитных конфигураций наши результаты предсказывают изменение потенциалов взаимодействия  $V_B^{\text{PM}}(n)$ , которое приводит к

увеличению количества пар вторых соседей в РМ-состоянии. Изменение типа БП с D0<sub>3</sub> на B2 при возрастании  $T$  выше  $T_c$  ранее обсуждалось для сплава Fe–Si [12]. Хотя в сплаве Fe–Ga, как и в Fe–Si, при переходе из FM- в РМ-состояние происходит уменьшение  $V(2)$ , выраженного БП типа B2 в нем не наблюдается.

Таким образом, исследование структуры сплава Fe–Ga методом Монте-Карло моделирования с использованием первопринципных потенциалов межатомного взаимодействия показало, что тип БП зависит от магнитного состояния. Из полученных результатов следует, что формирование БП в сплаве Fe–Ga происходит при повышении концентрации Ga до значений, близких к границе двухфазной области на фазовой диаграмме. При этих концентрациях Ga FM-состояние характеризуется выраженным ближним порядком типа D0<sub>3</sub>, а РМ-состояние слабым БП типа B2. Данные выводы согласуются с имеющимися экспериментальными результатами [9], где в постепенно охлажденных образцах наблюдается D0<sub>3</sub>-фаза, в то время как в закаленных выраженное упорядочение отсутствует. Логично предположить, что ответственным за увеличение значения магнитострикции в закаленных образцах является именно отсутствие D0<sub>3</sub>, для которой согласно результатам расчетов [6]  $\lambda_{100} < 0$ . Можно ожидать, что при закалке от температур, не слишком превышающих температуру Кюри, структурное состояние будет характеризоваться преобладанием пар вторых соседей. Присутствие пар Ga–Ga в положении вторых соседей в неупорядоченной фазе A2 в сплаве Fe–Ga с  $C_{Ga} = 19\%$  экспериментально наблюдалось в работе [27] методами EXAFS и XANES.

Следует отметить, что точность полученных результатов ограничена количеством использованных при описании парамагнитного состояния магнитных конфигураций. Кроме того, моделирование БП проводилось с использованием парных взаимодействий, что не вполне корректно для концентрированных сплавов. Тем не менее мы считаем, что полученные результаты качественно верно описывают особенности формирования ближнего порядка в Fe–Ga.

Авторы благодарны проф. А.В. Рубану за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН (проект # 12-П-23-2005) и РФФИ (проект # 13-03-00641). Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов МВК НИЦ “Курчатовский институт” (<http://computing.kiae.ru/>).

1. A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle et al., *Appl. Phys.* **93**, 8621 (2003).
2. J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, K. B. Hathaway et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 023905 (2012).
3. E. M. Summers, T. A. Lograsso, and M. Wun-Fogle, *J. Mat. Sci.* **42**, 9582 (2007).
4. Y. N. Zhang, J. X. Cao, and R. Q. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062508 (2010).
5. D. Wu, Q. Xing, R. W. McCallum et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 07B307 (2009).
6. R. Wu, *J. Appl. Phys.* **91**, 7358 (2002).
7. J. Cullen, P. Zhao, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **101**, 123922 (2007).
8. J. Boisse, H. Zapolsky, and A. G. Khachaturyan, *Acta Materialia* **59**, 2656 (2011).
9. T. A. Lograsso and E. M. Summers, *Mat. Sci. Eng.* **416**, 240 (2006).
10. M. Huang and T. A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 171907 (2009).
11. А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов и др., *ФТТ* **49**, 2184 (2007).
12. О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев и др., *ЖЭТФ* **139**, 969 (2011).
13. O. I. Gorbатов, Y. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov et al., *Solid State Phenom.* **172–174**, 618 (2011).
14. М. В. Петрик, О. И. Горбатов, Ю. Н. Горностырев, *Физика металлов и металловедение* **114**, 963 (2013).
15. B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **82**, 184430 (2010).
16. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, B864 (1964).
17. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, A1133 (1965).
18. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., *Phys.: Cond. Mat.* **14**, 2745 (2002).
19. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
20. М. В. Петрик, Ю. Н. Горностырев, *Физика металлов и металловедение* **114**, 469 (2013).
21. R. Soulaïrol, C. C. Fu, and C. Barreateau, *J. Phys.: Cond. Mat.* **22**, 295502 (2010).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
23. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
24. K. Binder, *Applications of the Monte-Carlo Method in Statistical Physics*, Springer, Berlin (1984).
25. A. V. Ruban and V. I. Razumovskiy, *Phys. Rev. B* **85**, 174407 (2012).
26. J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **77**, 669 (1950).
27. S. Pascarelli, M. P. Ruffoni, R. Sato Turtelli et al., *Phys. Rev. B* **77**, 184406 (2008).