

На правах рукописи

Матюнина Мария Викторовна

***AB INITIO* ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Fe-Ga**

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск — 2021

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель: **Бучельников Василий Дмитриевич**,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заведующий кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

Официальные оппоненты: **Горностырев Юрий Николаевич**,
доктор физ.-мат. наук,
заведующий лабораторией цветных сплавов ФГБУН ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург)

Ховайло Владимир Васильевич,
доктор физ.-мат. наук, доцент,
профессор кафедры ФНСиВТМ ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук (г. Екатеринбург)

Защита состоится 17 декабря 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 (Д212.296.03) при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.431.01 (Д212.296.03),
доктор физ.-мат. наук, профессор

Беленков Е.А.

Общая характеристика работы

Сплавы на основе системы Fe-Ga являются альтернативными материалами высокострикционным редкоземельным магнетикам благодаря гигантской величине магнитоэлектрики в низких магнитных полях, хорошей пластичности, слабой зависимости магнитомеханических свойств в широком диапазоне температур и высокой температуре Кюри [1]. Обнаруженные свойства способствовали применению магнитоэлектрических сплавов Fe-Ga в качестве датчиков в электронных приборах, приводах в микроэлектромеханических системах и сенсорных устройствах. В течение последних 20 лет экспериментальные и теоретические группы исследователей фокусируют своё внимание на изучении структурных и магнитных свойств, особенностей фазового состава и фазовых превращений, наблюдаемых при различных режимах изготовления образцов, а также их влияние на магнитоэлектрику, упругие и магнитоупругие свойства. Наиболее востребованной и широко изучаемой областью в сплавах Fe-Ga является область концентрации Ga до 30 ат.%, характеризующаяся необычным поведением постоянной тетрагональной магнитоэлектрики.

На основании экспериментальных исследований сделан вывод о том, что увеличение магнитоэлектрики вплоть до первого пика в области содержания Ga вблизи 18 ат.% ($3/2\lambda \approx 320 \times 10^{-6}$ для медленно охлаждённых образцов) связан с наличием однофазной области A2, тогда как последующее уменьшение обусловлено образованием структуры D0₃ и одновременным сосуществованием фаз A2 и D0₃. Второй пик магнитоэлектрики связан с наличием однофазной области D0₃ и существенным уменьшением величины модуля тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в композициях с содержанием Ga порядка 27 ат.% ($3/2\lambda \approx 380 \times 10^{-6}$ для медленно охлаждённых образцов). Также показано, что образование фаз и величина магнитоэлектрики насыщения зависят от термической предыстории образца и для закалённых образцов соответствующие значения достигают 390×10^{-6} и 440×10^{-6} соответственно вблизи 20 ат.% и 27 ат.% [2].

Обзор теоретических работ, с одной стороны, показал хорошую предсказательную силу теории функционала плотности при описании электронных, упругих и магнитных свойств сплавов Fe-Ga. С другой стороны, исследования ограничены рассмотрением отдельных композиций с содержанием галлия до 25 ат.% в отдельных структурах кубической симметрии A2, B2 и D0₃. Зависимость рассчитанных данных магнитоэлектрики, модулей упругости, структурной зависимости от параметра решётки, типа упорядочения, локального расположения атомов даёт возможность продолжить исследование свойств сплавов Fe_{100-x}Ga_x как в уже исследованном диапазоне, так и в области большей концентрации

Ga ($25 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Таким образом, **актуальность** диссертационного исследования обоснована необходимостью установления связи между структурными и магнитными свойствами в магнитоотрицательных сплавах Fe-Ga в широкой области концентраций Ga посредством сочетания разных методов теории функционала плотности и метода Монте-Карло.

Целью данной работы является *ab initio* исследование структурных и магнитных свойств, а также построение фазовых диаграмм сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) при помощи теории функционала плотности и метода Монте-Карло.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести исследования структурных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) в рамках теории функционала плотности. Исследовать концентрационные зависимости постоянных тензора упругости для различных кристаллических структур сплавов Fe-Ga.
2. Построить фазовую диаграмму на основе полученных *ab initio* расчётов. Исследовать влияние добавочных элементов на устойчивость исходных кристаллических структур и упругие свойства.
3. Исследовать магнитные и магнитоотрицательные свойства кристаллических структур кубической симметрии A2, B2, D0₃ и L1₂ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Определить параметры магнитного обменного взаимодействия и исследовать концентрационное поведение температур Кюри. Построить концентрационные зависимости констант тетрагональной, ромбоэдрической и объёмной магнитоотрицательности в кристаллических структурах кубической симметрии сплавов Fe-Ga.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Рассчитанная из первых принципов фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga в координатах энергия/концентрация определяет области наиболее энергетически выгодных структур и предсказывает последовательности фазовых переходов. Концентрационные зависимости модулей упругости фазы L1₂ указывают на стабильность данной структуры в композициях с высоким содержанием галлия ($x \geq 25$ ат.%) и объясняют экспериментально наблюдаемое увеличение $C'(x)$ в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ с содержанием Ga $x \geq 28$ ат.%.
2. *Ab initio* расчёты параметров обменного взаимодействия совместно с моделированием Монте-Карло позволили определить температурные зависимости намагниченности и концентрационные зависимости температур Кюри. Убывающее поведение концентрационной зависимости температуры Кюри в сплавах Fe-Ga обусловлено уменьшением параметров обменного взаимодействия

между ближайшими соседями при увеличении содержания Ga в кристаллических структурах. Большие значения температур Кюри в структуре L1₂ обусловлены дополнительными вкладами в энергию обменного взаимодействия атомов на второй и четвёртой координационных сферах.

3. Зависимость констант обменного взаимодействия как функции параметра решётки позволила из первых принципов рассчитать объёмную магнитострикцию сплавов Fe-Ga. Нелинейное поведение интегралов обменного взаимодействия приводит к росту объёмной магнитострикции в фазе D0₃ и её уменьшению в фазе A2.
4. Рассчитанная величина тетрагональной магнитострикции кубической структуры B2 позволила объяснить наличие второго пика магнитострикции в сплавах Fe-Ga.

Научная новизна:

1. Впервые построена фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga в координатах энергия/концентрация из *ab initio* расчётов и определены области концентрации Ga, в которых фазы A2, D0₃ и L1₂ наиболее энергетически выгодны. Получена последовательность структурных фазовых переходов, соответствующая экспериментально наблюдаемым. Полученные значения постоянных тензора упругости в композициях с содержанием Ga более 25 ат.% позволяют сделать вывод, что экспериментально наблюдаемое увеличение модуля тетрагонального сдвига C' обусловлено наличием структуры L1₂ в сплавах с содержанием Ga более 28 ат.%.
2. Впервые из *ab initio* расчётов параметров магнитного обменного взаимодействия совместно с моделированием Монте-Карло получены концентрационные зависимости температур Кюри в сплавах Fe-Ga.
3. Впервые из первых принципов рассчитана объёмная магнитострикция в сплавах Fe-Ga.
4. Рассчитанная величина тетрагональной магнитострикции при помощи метода магнитного вращающего момента показала, что наличие второго пика магнитострикции в сплавах Fe-Ga обусловлено наличием фазы кубической симметрии B2.

Практическая значимость обусловлена применимостью полученных результатов при создании функциональных магнитострикционных материалов, которые могут быть использованы в электронных приборах в качестве датчиков, приводов в микроэлектромеханических системах и сенсорных устройствах. Полученные результаты в дальнейшем могут быть применены при синтезировании новых магнитных материалов или

составить основу новых теоретических исследований, а также могут быть использованы в учебном процессе.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко распространённых и хорошо апробированных методов Корринги-Кона-Ростокера и проекционных присоединённых волн, а также моделирования в рамках метода Монте-Карло. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной модели Гейзенберга с микроскопическими параметрами, полученными из первопринципных расчётов, является апробированным и хорошо зарекомендовавшим себя подходом. Научные результаты отражены в совместных работах теоретической и экспериментальной групп, возглавляемых Бучельниковым Василием Дмитриевичем и Головиным Игорем Станиславовичем (НИТУ «МИСиС»).

Апробация работы.

Основные результаты научной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов лично автором в рамках следующих международных и российских научных конференций:

- XVII и XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17, СПФКС-21) (Екатеринбург, Россия, 2016, 2021),
- International Baltic Conference on Magnetism (IBCМ-2017, 2019) (Svetlogorsk, Russia, 2017, 2019),
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) (Moscow, Russia, 2017),
- III Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, Россия, 2018),
- Joint European Magnetic Symposia (JEMS-2018) (Mainz, Germany, 2018),
- Дни калорики в Дагестане. Мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Дагестан, Россия, 2020),
- Advances in Magnetism (IEEE-AIM2020, virtual meeting) (Moena, Italy, 2021).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научных проектов №17-72-20022 и №18-12-00283 и при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №19-32-90138, в которых автор являлся исполнителем.

Личный вклад. Автор лично принимал участие в постановке задач диссертационного исследования, выборе методов и проведении расчётов, а также в анализе и обсуждении полученных результатов и формулировании основных выводов. Основная часть *ab initio* вычислений

и моделирование методом Монте-Карло были выполнены лично автором. Опубликованные работы написаны автором совместно с научным руководителем Бучельниковым В.Д. и с соавторами Загребиным М.А. и Соколовским В.В. Основная часть результатов диссертации получена совместно с Бучельниковым В.Д., Загребиным М.А. и Соколовским В.В. Бучельниковым В.Д. и Загребиным М.А. оказывалась консультационная помощь в части работы с программными пакетами VASP и SPR-KKR. Соколовским В.В. были написаны программные коды для проведения моделирования магнитных и термодинамических свойств сплавов Fe-Ga при помощи метода Монте-Карло.

Публикации. Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 15 печатных изданиях, 6 из которых относятся к журналам, рекомендованным ВАК, 8 — к журналам, индексируемым Web of Science и Scopus.

Содержание работы

Во введении представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований упругих, магнитных и магнитострикционных свойств сплавов Fe-Ga. Обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, формулируется цель и задачи исследования. Представлена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основные положения теории функционала плотности, при помощи которых проведено диссертационное исследование. Представлено описание метода проекционных присоединенных волн (projector augmented wave, PAW), реализованного в программном пакете VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [3], и метода Корринги-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker, KKR), реализованного в программном пакете SPR-KKR (Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code) [4].

Вторая глава посвящена исследованиям структурных и упругих свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%), выполненных при помощи методов KKR и PAW. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщённого градиента в формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [5]. На первом этапе исследований была выполнена релаксация электронной структуры кристаллических структур A2 (*Im3m*, №229), B2 (*Pm3m*, №221), D0₃ (*Fm3m*, №225), L1₂ (*Pm3m*, №221) и D0₁₉ (*P6₃/mmc*, №194) в рамках двух применяемых методов в зависимости от концентрации Ga в сплавах. При выполнении расчётов PAW-методом концентрационные конфигурации сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ задавались путём замещения атомов Fe атомами Ga при помощи подхода суперъячеек, размер которых составил 32 атома

для композиций в диапазоне $0 \leq x \leq 31,125$ с шагом по концентрации 3,125 ат.%. (1 шаг соответствовал замене одного атома Fe или Ga) и 64 атома для композиции $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ (кристаллические структуры D0_3 и L1_2). В рамках выполнения расчётов программным пакетом SPR-KKR исследуемые структуры задавались элементарными ячейками, а формирование нестехиометрических композиций проводилось в приближении когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA). Оценка оптимизированных параметров структур проводилась при помощи уравнения состояния Бирча-Мурнагана из кривых зависимости полной энергии системы от объёма ячейки. Результаты расчётов равновесных параметров решёток кубической симметрии представлены на Рисунке 1. Полученные концентрационные зависимости $a_0(x)$ являются возраста-

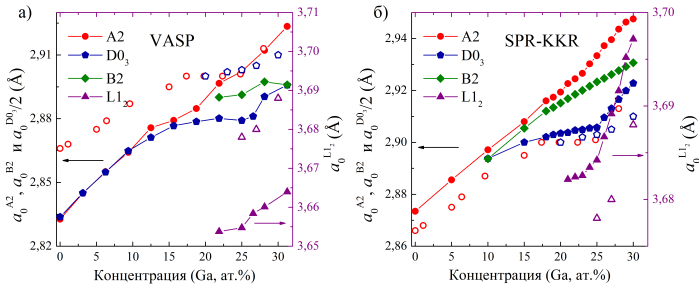


Рис. 1 — Концентрационная зависимость равновесных параметров решёток кристаллических структур A2, B2, D0_3 ($a_0/2$) и L1_2 сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%), полученные при помощи программных пакетов а) VASP (PAW-метод) и б) SPR-KKR (метод KKR). Экспериментальные данные для A2 (незакрашенные красные круги), D0_3 (незакрашенные синие пятиугольники) и L1_2 (незакрашенные фиолетовые треугольники) приведены из [6]

ющими функциями для всех исследуемых структур, что обусловлено большим радиусом атомов Ga в сравнении с атомами Fe. В области концентрации Ga $x \leq 12$ ат.%. (см. Рисунок 1 (а)) равновесный параметр $a_0/2$ фазы D0_3 близок по значению параметру решётки A2, что указывает на когерентное существование фаз A2 и D0_3 [6]. Дальнейшее увеличение концентрации Ga приводит к более быстрому росту a_0 в фазе A2 и разделению постоянных решёток A2 и D0_3 . В композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ a_0 фазы D0_3 демонстрирует небольшое уменьшение. Данное поведение известно для металлов как эффект упорядочения, так как в упорядоченном состоянии решётка несколько сжата. Для сравнения: на Рисунок 1 нанесены экспериментальные значения параметров решёток для A2, D0_3 и L1_2 структур из работы [6]. Полученные зависимости $a_0^{\text{D0}_3}(x)$, $a_0^{\text{L1}_2}(x)$ и $a_0^{\text{A2}}(x)$ повторяют профили экспериментальных кривых, а различие теоретических и экспериментальных значений составляет не более 1%.

Результаты расчётов параметров решётки a и c для гексагональной упорядоченной структуры $D0_{19}$ в сравнении с экспериментальными данными приведены в Таблице 1. Теоретические расчёты, полученные при

Таблица 1 — Равновесные параметры решётки a (Å) и c (Å) гексагональной структуры $D0_{19}$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ в зависимости от концентрации Ga (x , ат.%). Экспериментальные данные приведены из [7]

VASP			SPR-KKR			Эксперимент		
x	a	c	x	a , Å	c	x	a	c
21,875	5,177	4,193	22	5,212	4,222	25	5,218	4,237
25	5,174	4,191	25	5,212	4,222	30	5,234	4,214
26,56	5,166	4,184	26	5,216	4,225	33,3	5,24	4,21
28,125	5,181	4,197	27	5,220	4,229			
31,25	5,193	4,207						

помощи двух применяемых в исследовании методов, дают значения чуть ниже экспериментальных данных.

Расчёт упругих постоянных был проведён в рамках стандартного метода, основанного на вычислении изменения энергии кристаллических структур как функции от величины заданного напряжения с сохранением постоянного объёма. Вычисление компонент упругого тензора проводилось с использованием изотропного, орторомбического и моноклинного тензоров деформаций в диапазоне искажений $-3\% \leq \delta \leq 3\%$ с шагом 1%. На Рисунке 2 приведены построенные концентрационные зависимости тетрагонального C' и ромбоэдрического C_{44} модулей сдвига. Тетраго-

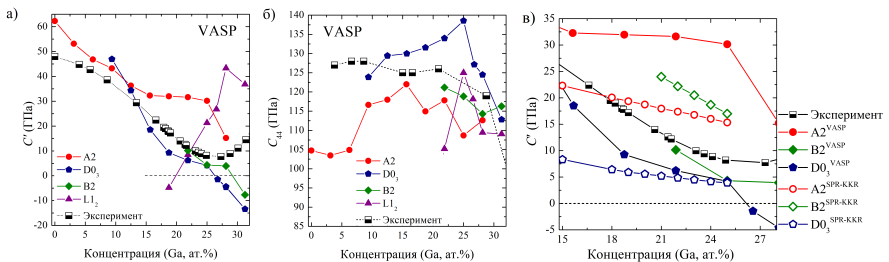


Рис. 2 — Концентрационная зависимость а) тетрагонального C' и б) ромбоэдрического C_{44} модулей сдвига кристаллических структур A2, B2, $D0_3$ и $L1_2$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). в) Концентрационная зависимость тетрагонального модуля сдвига C' сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ в кристаллических структурах A2, B2 и $D0_3$, полученная при помощи пакета SPR-KKR (незаполненные символы). Для сравнения: на график нанесены результаты, полученные при помощи пакета VASP (заполненные символы). Экспериментальные данные приведены из [8]

нальный модуль упругости в кристаллических структурах A2, B2 и D0₃ практически линейно уменьшается с увеличением Ga в композициях, что соответствует экспериментальным данным в области концентрации Ga менее 25 ат. % [1; 8]. Такая тенденция характерна для большинства металлов и сплавов из-за увеличения межатомных расстояний и уменьшения упругой энергии, вызванной увеличением параметра решётки. В композициях $x = 18,75$ ат. % в случае структуры L1₂, $x = 31,25$ ат. % структуре B2 и при $x \geq 25$ ат. % в структуре D0₃ C' принимает отрицательные значения, что указывает на неустойчивость данных фаз в кубической симметрии. В фазе L1₂ значение C' увеличивается с ростом концентрации Ga, что позволяет говорить о положительном влиянии данной структуры на увеличение значений C' , которое наблюдается экспериментально [8] в сплавах с содержанием Ga выше 28 ат. %. В целом, полученные значения C' находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Полученные зависимости $C_{44}(x)$ (см. Рисунок 2(б)) являются возрастающими функциями вплоть до $x \approx 15$ ат. % для фазы A2 и $x \approx 25$ ат. % для D0₃ и L1₂. Теоретические значения C_{44} в фазе D0₃ выше экспериментальных [8], тогда как в фазе A2, наоборот, ниже. На Рисунке 2 (в) приведены результаты C' для структур A2, B2 и D0₃, выполненные при помощи метода KKR, в сравнении с экспериментальными данными и данными расчётов PAW-метода. Можно отметить, что расчётные данные для фазы A2, полученные при помощи пакета SPR-KKR, ближе к экспериментальным. Различие теоретических значений для структуры A2 может быть связано с особенностями моделирования структур в программных пакетах SPR-KKR и VASP. При моделировании 32-х атомной суперъячейки A2 сложно задавать беспорядок, так как замена одного атома железа атомом галлия в такой структуре соответствует 3,125 ат. % и по мере увеличения количества атомов Ga увеличивается количество пар соседей Ga-Ga. Необходимо выбирать расчётные ячейки большего размера, в то время как в рамках пакета SPR-KKR данная проблема решается при помощи применения приближения когерентного потенциала. В случае упорядоченной структуры D0₃ полученные результаты находятся в хорошем согласии как в рамках *ab initio* расчётов, так и с экспериментальными данными. В целом, результаты расчётов C' и C_{44} в сплавах Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат. %) соответствуют экспериментальным данным как в части поведения концентрационных зависимостей, так и в количественном выражении.

Оценка влияния добавки атомов ванадия и бора на свойства сплавов с содержанием Ga около 27 ат. % проводилась для структур L1₂ и D0₃ в рамках PAW-метода. Влияние бора оценивалось при помощи моделирования 128-атомной суперъячейки кристаллической структуры D0₃ в сплавах с содержанием Ga 27–29 ат. % с размещением избыточных атомов бора в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях. Показано,

что параметры постоянной решётки увеличиваются по сравнению с бинарным сплавом и составляют 5,838 (5,884) Å с 1,5 ат.% и 5,864 (5,909) Å с 2,3 ат.% содержания бора на октаэдрических (тетраэдрических) позициях. Для бинарных сплавов эти значения составили $a_0 = 5,778$ Å для $\text{Fe}_{71}\text{Ga}_{29}$ и $a_0 = 5,766$ Å для $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$. Анализ полученных значений энергии показал, что размещение атомов на тетраэдрических позициях менее выгодно в сравнении с размещением на октаэдрических позициях.

Исследование упругих свойств соединений $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ и $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ показало, что замена атомов Ga атомами V приводит к уменьшению параметра решётки на 0,3% для фазы D0_3 и на 0,5% для фазы L1_2 относительно бинарных соединений. Добавка атомов V стабилизирует структуру D0_3 и приводит к смене знака упругой постоянной C' с отрицательного знака на положительный, при этом структура D0_3 энергетически более выгодна в сплаве $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$.

На основании *ab initio* расчётов построена фазовая диаграмма сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) в координатах энергия/концентрация, представленная на Рисунке 3. Расчёты при по-

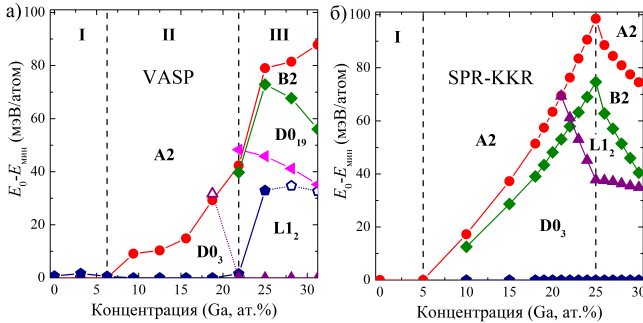


Рис. 3 — Разность равновесных значений энергий кристаллических структур A2, D0_3 , B2, L1_2 и D0_{19} относительно структур с минимальным значением энергии в зависимости от концентрации Ga в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 31,25$ ат.%), полученная при помощи программных пакетов а) VASP и б) SPR-KKR. Здесь E_0 и E_{\min} — энергия основного состояния и энергия фазы с минимальным значением. На Рисунке а) в области I E_{\min} соответствует фазе A2, в области II — фазе D0_3 , а в области III энергия минимальна в фазе L1_2 . Незакрашенными символами обозначены композиции, в которых L1_2 и D0_3 метастабильны ($C' < 0$)

мощи программного пакета VASP показали три структуры, являющиеся наиболее энергетически выгодными в исследуемом диапазоне, согласно которым фазовую диаграмму можно разделить на три области: область I, $0 \leq x \leq 6,25$ ат.% (область фазы A2); область II, $6,25 < x \leq 21,875$ ат.%

(фаза $D0_3$) и область III, $21,875 < x \leq 31,25$ ат.%. (фаза $L1_2$). В грубом приближении температуры полученных фазовых переходов можно оценить при помощи выражения $\Delta E \approx k_B T_0$. В сплавах с содержанием Ga $6,25 < x \leq 18,75$ ат.% может наблюдаться только переход $D0_3 \rightarrow A2$. В диапазоне концентраций $18,75 < x \leq 21,875$ ат.% переход порядок-беспорядок может быть реализован через последовательность переходов $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow A2$. Стоит отметить, что в композиции 18,75 ат.% Ga структура $L1_2$ неустойчива в кубической симметрии ($C' < 0$). Согласно равновесной диаграмме Кубашевски [9], сплавы с содержанием Ga более 11 т.% представляют собой двухфазный материал ($A2+L1_2$), однако формирование фазы $L1_2$ при температурах ниже 873 К происходит медленно, и наблюдаемый фазовый состав соответствует метастабильной фазовой диаграмме [10]. Обратимый фазовый переход второго рода между фазами A2 и $D0_3$ возможен при температуре около 773 К во время нагрева и охлаждения в печи. При содержании в сплаве Ga более 21,875 ат.% построенная фазовая диаграмма предсказывает следующую последовательность переходов между полностью упорядоченной структурой $L1_2$ и неупорядоченной A2: $L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \rightarrow A2$. В области III построенной фазовой диаграммы разность энергии для фазы $D0_3$ нанесена незакрашенными символами. Как показано на Рисунке 2 (а), при концентрации Ga более 25 ат.% в $D0_3$ значения тетрагонального модуля сдвига отрицательны, что указывает на нестабильность данной структуры.

Фазовая диаграмма, построенная при помощи программного пакета SPR-KKR (см. Рисунок 3 (б)), включает в себя результаты для структур кубической симметрии A2, B2, $D0_3$ и $L1_2$. В отличие от диаграммы на Рисунке 3 (а), на которой области определены относительно наиболее энергетически выгодных фаз, выделенные области на графике 3 (б) указывают изменения в поведении кривых $E_0 - E_{\min}(x)$. Как показывают расчёты, фаза $D0_3$ является энергетически выгодной во всём исследуемом диапазоне, но при малом содержании Ga разность энергий между структурами A2 и $D0_3$ незначительна. Главное отличие построенных диаграмм заключается в фазе $L1_2$. Экспериментальное исследование сплавов $Fe_{75}Ga_{25}$ и $Fe_{73}Ga_{27}$ [11] при помощи нейтронной дифракции показывает, что исходное состояние образцов соответствует упорядочению $D0_3$. Дальнейший нагрев со скоростью 2,5 К/мин в температурном диапазоне 273-1173 К приводит к следующей последовательности переходов: 1) $D0_3 \rightarrow L1_2$ (ограниченное количество) $\rightarrow A2(B2)$ в сплаве $Fe_{75,2}Ga_{24,8}$ и 2) $D0_3 \rightarrow L1_2(100\%) \rightarrow D0_{19}(100\%) \rightarrow B2 \rightarrow A2$ в сплаве $Fe_{72,6}Ga_{27,4}$. Как отмечено в работе [12], наличие структуры B2 в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}$ зависит от скорости нагрева и представленная последовательность получена при скорости 2 К/мин. При скорости 1 К/мин фаза B2 не успевает сформироваться. Таким образом, диаграмма, полученная при помощи программного пакета SPR-KKR, ближе по последовательности

фазовых переходов в области высокой концентрации Ga (более 25 ат.‰). В целом, можно отметить, что реальные последовательности фазовых переходов в сплавах Fe-Ga сильно зависят от процессов термообработки и закалки, скоростей охлаждения и нагрева, температурного диапазона исследований. Более того, эти условия могут приводить к появлению метастабильных фаз или смешанных упорядоченных/неупорядоченных фаз [12]. Тем не менее можно видеть качественное согласие теоретической последовательности фазовых переходов с равновесной фазовой диаграммой [7; 9].

Третья глава посвящена исследованию магнитных и магнито-стрикционных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.‰). Концентрационные зависимости полного магнитного момента, нормированные на атом расчётной ячейки и среднего магнитного момента атомов Fe для кристаллических структур A2, B2, D0₃, D0₁₉ и L1₂ представлены на Рисунке 4 (а)–(б). Концентрационные зависимости $\mu_{\text{полн.}}(x)$ сплавов Fe-Ga

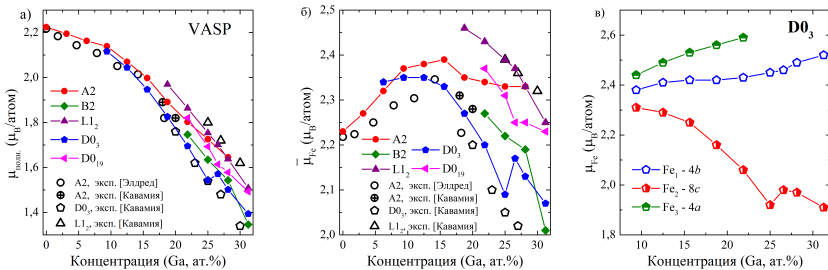


Рис. 4 — Концентрационные зависимости а) полного магнитного момента $\mu_{\text{полн.}}$ нормированного на атом и б) среднего магнитного момента приходящегося на атом железа $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ для кристаллических структур A2, D0₃, B2, L1₂ и D0₁₉ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 31,25$ ат.‰), полученные при помощи программного пакета VASP. в) Локальные магнитные моменты атомов железа, расположенные на разных подрешётках структуры D0₃. Экспериментальные данные представлены из работ [6; 13]

являются убывающими функциями для всех исследуемых структур, что обусловлено увеличением содержания немагнитных атомов Ga. Средние магнитные моменты атомов Fe $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ в фазах A2 и D0₃ являются возрастающими функциями в диапазоне концентраций Ga до 15 ат.‰. Необычное поведение $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ в фазе D0₃ может быть объяснено вкладом локальных магнитных моментов атомов Fe₁, Fe₂ и Fe₃, расположенных соответственно на позициях Уайкова 4b (1/2; 1/2; 1/2), 8c (1/4; 1/4; 1/4) и 4a (0; 0; 0) (см. Рисунке 4 (в)). В области содержания Ga до 12,5 ат.‰ $\bar{\mu}_{\text{Fe}} \approx 2,35$ (μ_B). Данное значение сохраняется благодаря компенсации уменьшающегося вклада μ_{Fe_2} суммой вкладов μ_{Fe_1} и μ_{Fe_3} . По мере увеличения атомов Ga

количество пар ближайших соседей $\text{Fe}_2\text{-Ga}$ ($r = \sqrt{3}a_0/4$) увеличивается, что приводит к значительному уменьшению μ_{Fe_2} , в то время как увеличение магнитных моментов более отдаленных от Ga атомов железа Fe_2 ($r = \sqrt{3}a_0/2$) и Fe_3 ($r = a_0$) происходит с меньшей скоростью. В целом, полученные теоретические значения $\mu_{\text{полн.}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [6; 13].

Оценка зависимости интегралов обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j в кристаллических структурах кубической симметрии A2, D0₃ и L1₂ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 31,25$ ат.%) проведена при помощи программного пакета SPR-KKR. Поведение $J_{ij}(d/a)$ носит осциллирующий характер и быстро убывает с увеличением d/a . Наибольшие ферромагнитные (ФМ, $J_{ij} > 0$) взаимодействия в фазе A2 наблюдаются в первой и второй координационных сферах ($d/a = \sqrt{3}/2$ и 1). Увеличение концентрации Ga от 0 до 28,125 ат.% в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ усиливает ФМ взаимодействие первых ближайших соседей Fe-Fe на 24%, в то время как взаимодействие между вторыми соседями ослабевает почти в 2 раза. В структуре D0₃ максимальное ФМ взаимодействие ≈ 22 мэВ достигается в композиции $\text{Fe}_{87,5}\text{Ga}_{12,5}$ между ближайшими атомами железа $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2$ ($d/a = \sqrt{3}/4$), ослабевающее с увеличением концентрации Ga в решётке на величину порядка 10%. В случае фазы L1₂ основной вклад в обменную энергию вносят пары атомов $\text{Fe}_1\text{-Fe}_1$, локализованные на позициях Уайкова 3c (0; 1/2; 1/2), и составляют порядка 20 мэВ. Как и в случае фазы D0₃, добавка атомов Ga приводит к ослаблению данного взаимодействия на величину порядка 8%. В отличие от структуры D0₃, в L1₂, дополнительные вклады вносят атомы железа второй ($d/a = 1$) и четвёртой ($d/a = \sqrt{2}$) координационных сфер. Во второй координационной сфере структуры L1₂ наблюдается разделение вкладов на два ФМ (в дальнейшем для данного взаимодействия введём обозначение ФМ-ФМ). Каждый атом Fe_1 окружён шестью соседними атомами, обеспечивая ФМ-ФМ вклад от взаимодействия с четырьмя атомами, расположенными в плоскости (x, y) (меньший вклад), и двумя атомами, расположенными в плоскости (x, z) (большой вклад). В четвёртой координационной сфере Fe_1 находится в окружении двенадцати соседей, при этом с восемью атомами, расположенными в плоскостях (x, y) и (x, z) , взаимодействие носит антиферромагнитный характер (АФМ, $J_{ij} < 0$), тогда как с атомами, лежащими в плоскости (y, z) , взаимодействие ферромагнитное. С увеличением концентрации Ga в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($21,875 \leq x \leq 31,25$ ат.%) ФМ-АФМ характер взаимодействия в фазе L1₂ усиливается: ФМ вклад изменяется от 1,63 мэВ до 1,75 мэВ и АФМ вклад увеличивается по абсолютному значению от $-0,91$ мэВ до $-1,98$ мэВ. ФМ-ФМ взаимодействие при этом ослабевает. Таким образом, несмотря на то, что вклад в обменную энергию в первой координационной сфере атомов $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2$ в решётке D0₃ выше, чем в L1₂, дополнительный

вклад в обменную энергию $L1_2$ фазы вносят ФМ–ФМ и ФМ–АФМ взаимодействия атомов железа во второй и четвёртой координационной сферах, что в целом определяет величину температуры Кюри.

Для тройных сплавов $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$ также был проведён расчёт параметров магнитного обменного взаимодействия в фазах $D0_3$ и $L1_2$, результаты которого представлены на Рисунке 5. В кристалличе-

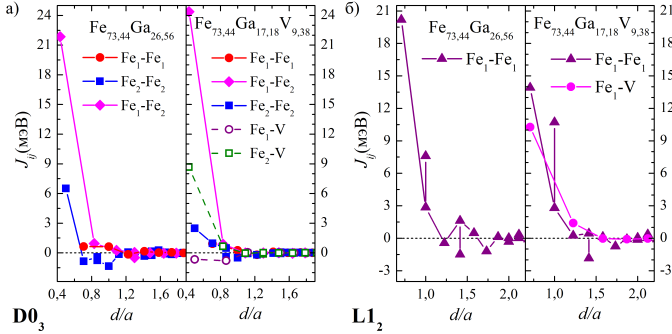


Рис. 5 — Зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j для кристаллических структур а) $L1_2$ и б) $D0_3$ сплавов $Fe_{73,44}Ga_{26,56}$ и $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$

ской структуре $D0_3$ добавка атомов V приводит к уменьшению интегралов обменного взаимодействия в первой координационной сфере между атомами Fe_2-Fe_2 почти в два раза и смене АФМ взаимодействия на ФМ в четвёртой координационной сфере. Величина J_{ij} между атомами Fe_1-Fe_2 возрастает до значения ≈ 25 мЭВ. Существенный ФМ вклад в энергию обменного взаимодействия вносят ближайшие соседи Fe_2-V . В фазе $L1_2$ (см. Рисунок 5 (б)) замена части атомов Ga атомами V приводит к уменьшению J_{ij} между ближайшими соседями Fe_1-Fe_1 в первой координационной сфере на величину порядка 5 мЭВ, при этом константа ФМ–ФМ взаимодействия между атомами железа во второй координационной сфере существенно возрастает. Как и в случае фазы $D0_3$, в обменную энергию структуры $L1_2$ существенный вклад вносит ФМ взаимодействие ближайших атомов Fe_1-V . На основании полученных данных J_{ij} для композиции $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$ можно предположить, что температура Кюри в фазах $D0_3$ и $L1_2$ возрастёт.

Используя полученные *ab initio* постоянные обменного взаимодействия и значения магнитных моментов атомов железа в качестве входных параметров, было проведено моделирование методом Монте-Карло трёхмерной модели Гейзенберга температурной зависимости намагниченности

$M(T)$ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). При проведении моделирования количество рассматриваемых координационных сфер было ограничено до расстояния $d/a = 2$. Оценка температуры Кюри проводилась по кривым $M(T)$ при помощи построения функции $M^{1/\beta}(T)$, линейно убывающей с ростом температуры, и определялась на пересечении кривой $M^{1/\beta}$ с осью T , где $\beta = 0,3646$ – критический индекс трёхмерной модели Гейзенберга. В Таблице 2 приведены полученные значения температуры Кюри $T_C^{\text{Теор.}}$ в сравнении с экспериментальными данными. В структуре A2 зависимость $T_C^{\text{Теор.}}(x)$ ведёт себя аналогично

Таблица 2 – Рассчитанные значения температуры Кюри $T_C^{\text{Теор.}}$ (К) для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Экспериментальные данные $T_C^{\text{Эксп.}}$ (К) приведены из [7]. В верхнем индексе экспериментальных значений в квадратных скобках обозначена концентрация Ga в сплаве

x , ат.%	A2		D0 ₃		L1 ₂	
	$T_C^{\text{Теор.}}$	$T_C^{\text{Эксп.}}$	$T_C^{\text{Теор.}}$	$T_C^{\text{Эксп.}}$	$T_C^{\text{Теор.}}$	$T_C^{\text{Эксп.}}$
0	916	1053	922	-	-	-
3,125	1019	-	1011	-	-	-
6,25	1166	-	1176	-	-	-
9,375	1264	-	1397	-	-	-
12,5	1281	-	1286	-	-	-
15,625	1277	-	1216	-	-	-
18,75	1230	1060 ^[17,5] ; 940 ^[18]	1074	-	1251	-
21,875	1184	920 ^[20]	1024	875 ^[20] ; 790 ^[23]	1213	-
25	1132	986	923	730	1060	1040
26,56	1086	-	902	675 ^[27]	983	1015 ^[27]
28,125	1073	937 ^[29]	849	595 ^[30]	934	-
31,25	984	-	769	620 ^[31]	791	-

зависимости $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ (см. Рисунок 4 (б)) при концентрации Ga в композиции менее 15 ат.%, и является возрастающей функцией. Данное поведение согласуется с поведением параметров обменного взаимодействия в данной области. Аналогичная зависимость наблюдается и для структуры D0₃. Температура Кюри в фазе L1₂ является убывающей функцией концентрации Ga в решётке. Наибольшие значения $T_C^{\text{Теор.}}$ получены для композиций с содержанием Ga $x < 25$ ат.% и обусловлены дополнительными ФМ вкладами в обменную энергию вклада атомов железа ($J_{ij} = 9$ мэВ), расположенного на одной подрешётке с галлием. Полученные значения $T_C^{\text{Теор.}}$ в структуре L1₂ выше, чем для D0₃. Как уже отмечалось выше, вклад в обменную энергию в первой координационной сфере атомов Fe₁-Fe₂

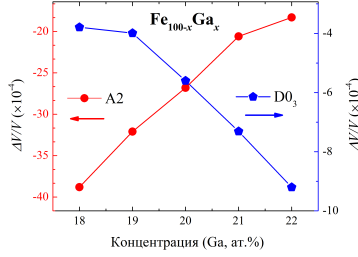


Рис. 6 — Концентрационная зависимость объёмной магнитоупругости $\Delta V/V$ кристаллических структур A2 (левая ось) и D0₃ (правая ось)

в решётке D0₃ выше, чем в L1₂, однако дополнительный вклад в обменную энергию L1₂ фазы вносят ФМ–ФМ и ФМ–АФМ взаимодействия атомов железа во второй и четвёртой координационной сферах. Таким образом, ФМ–ФМ и ФМ–АФМ вклады второй и четвёртой координационной сфер оказывают существенное влияние на величину температуры Кюри. В целом, теоретические результаты оценки температур Кюри качественно согласуются с экспериментальными данными [7].

Расчёт объёмной магнитоупругости $\Delta V/V$ проведён для сплавов Fe_{100-x}Ga_x в диапазоне концентраций $x = 18 - 22$ ат.% в кристаллических структурах кубической симметрии A2 и D0₃ при помощи программного пакета SPR-KKR. Для каждой композиции вычислены постоянные магнитного обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга в зависимости от параметра решётки. Объёмная магнитоупругость определялась по следующей формуле [14; 15]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{r_0 n z}{3B} \frac{\partial J_{ij}}{\partial r} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \frac{B_0}{B}, \quad (1)$$

где n — количество атомов, приходящихся на объём элементарной ячейки, J_{ij} — обменный интеграл между атомами i и j , расположенными на наименьшем расстоянии r , z — число ближайших соседей, r_0 — расстояние между атомами i и j для немагнитного состояния системы, $S_{i(j)}$ — спин единичной длины ($|S_i| = 1$), B_0 — объёмная магнитоупругая постоянная, B — модуль всестороннего сжатия. График зависимости $\Delta V/V(x)$ представлен на Рисунке 6. Объёмная магнитоупругость увеличивается по абсолютной величине в кристаллической структуре D0₃ и уменьшается в A2. Данное поведение обусловлено изменениями как объёмной магнитоупругой постоянной B_0 , так и объёмным модулем упругости B . В структуре A2 объёмный модуль упругости уменьшается с увеличением концентрации Ga, в то время как значения B в фазе D0₃ практически не изменяются. Величина B_0 отрицательна и по абсолютной величине уменьшается в два раза в композиции Fe₇₈Ga₂₂ по сравнению с Fe₈₂Ga₁₈ в фазе A2. Для D0₃ наблюдается обратная зависимость в исследуемом

диапазоне. Порядок значений $\Delta V/V$ составляет 10^{-3} , что на два порядка больше экспериментальных данных, представленных в работах [16; 17]. Такие существенные различия между экспериментальными данными и теоретическими расчётами могут быть объяснены тем, что измерения магнитострикции проводились при комнатной температуре, а расчёты выполнены при $T = 0$ К. Значения объёмной магнитострикции для сплавов Fe-Ga согласуются с результатами для других соединений. В работе [15] значение $\Delta V/V$ для Ni при температурах, близких к 0 К, составляет порядка -12×10^{-4} ; при увеличении температуры постоянная объёмной магнитострикции уменьшается. Согласно данным, полученным в работе [18], объёмная магнитострикция для сплавов Ni-Mn-Ga при комнатной температуре составляет -198×10^{-4} .

Магнитострикционные свойства сплавов Fe-Ga были рассмотрены для структур кубической симметрии A2, B2, D0₃ и L1₂. Непосредственно постоянные тетрагональной λ_{001} и ромбоэдрической λ_{111} магнитострикции определялись из соотношений [19; 20]:

$$\lambda_{001} = \frac{2dE_{MKA}/d\varepsilon}{3d^2E_{\text{полн.}}/d\varepsilon^2} = -\frac{b_1}{3C'} , \quad -b_1 = \frac{2}{3V} \frac{dE_{MKA}}{d\varepsilon} , \quad (2)$$

$$\lambda_{111} = \frac{2dE_{MKA}/d\varepsilon}{3d^2E_{\text{полн.}}/d\varepsilon^2} = -\frac{b_2}{3C_{44}} , \quad -b_2 = \frac{2}{3V} \frac{dE_{MKA}}{d\varepsilon} , \quad (3)$$

где $-b_1$ и $-b_2$ – магнитоупругие постоянные в случае тетрагонального и ромбоэдрического искажения, E_{MKA} – энергия магнитокристаллической анизотропии (MKA). При проведении расчётов при помощи PAW-метода E_{MKA} от степени малых деформаций ε при постоянном объёме определялась как разность энергии с ориентацией спинов вдоль направлений $[xyz]$ и $E_{\text{мин.}}$ – энергией системы с наиболее стабильной ориентацией спинов $E_{MKA} = E_{[xyz]} - E_{\text{мин.}}$. Для случая тетрагональной магнитострикции ориентация спинов задавалась в направлениях $[001]$ и $[111]$, для ромбоэдрической – в направлениях $[111]$ и $[11\bar{2}]$. λ_{001} и λ_{111} определены для структур A2, D0₃ и L1₂ для композиций, в которых фазы наиболее энергетически выгодны согласно полученной фазовой диаграмме (см. Рисунок 3 (а)) и представлены на Рисунке 7 (а),(б). Величина λ_{001} в фазе A2 составляет порядка 20×10^{-6} Fe_{93,75}Ga_{6,25}. Наибольшее значение тетрагональной магнитострикции в структуре D0₃ получено в композиции с содержанием Ga 18,75 ат.% и составило 140×10^{-6} . Поведение $\lambda_{001}(x)$ для структуры L1₂ линейное с отрицательным углом наклона, при этом в сплаве Fe_{78,125}Ga_{21,875} $\lambda_{001} = 265 \times 10^{-6}$, а в точке 28,125 ат.% значения отрицательное и составляет порядка -25×10^{-6} . Профиль $\lambda_{001}(x)$, полученный в рамках первопринципных расчётов, повторяет экспериментальную зависимость для медленно охлаждённых образцов, полученную при температуре 77 К [8] и представленную на Рисунке 7 (а). Максимальные значения $\lambda_{001}^{\text{эксп.}} = 232 \times 10^{-6}$ и $\lambda_{001}^{\text{эксп.}} = 312 \times 10^{-6}$ наблюдаются

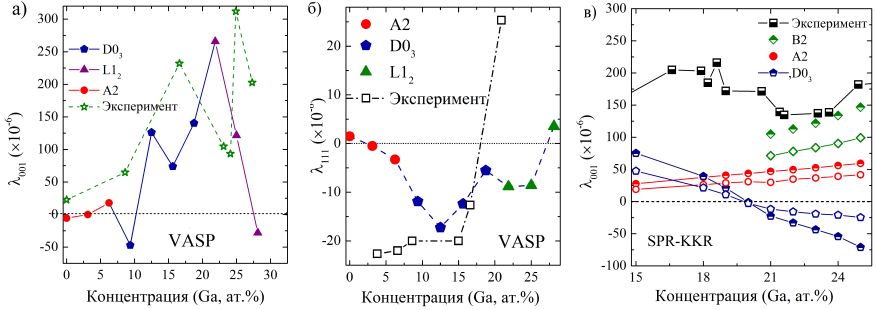


Рис. 7 — Концентрационная зависимость постоянной а) тетрагональной λ_{001} и б) ромбоэдрической λ_{111} магнитострикции, полученные при помощи программного пакета VASP. в) Концентрационная зависимость постоянной тетрагональной λ_{001} , полученная при помощи программного пакета SPR-KKR. На панели в) открытые символы – расчёты λ_{001} из энергии МКА, рассчитанной как $E_{\text{МКА}} = E_{[111]} - E_{[001]}$, полужакрашенные символы – расчёты λ_{001} из $E_{\text{МКА}}$, полученной методом магнитного вращающего момента. Экспериментальные данные [8], приведенные на графике а), получены при температуре 77К, на графике б) при комнатной температуре для медленно охлаждённых сплавов

вблизи концентраций ≈ 16 и 25 ат.%. Таким образом, сдвиг теоретической кривой составляет порядка 4 ат.% в сторону меньшего содержания Ga.

Постоянная λ_{111} уменьшается в диапазоне $0 \leq x \leq 12,5$ ат.% для структур A2 и $D0_3$, достигая минимального значения $\approx -18 \times 10^{-6}$ при $x = 12,5$ ат.%. При содержании Ga более 12,5 ат.% в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ наблюдается увеличение ромбоэдрической магнитострикции в кристаллической структуре $D0_3$. Магнитострикция λ_{111} в фазе $L1_2$ также увеличивается и принимает положительное значение в композиции $\text{Fe}_{71,875}\text{Ga}_{28,125}$. Полученные результаты для фазы $D0_3$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

Поскольку энергия магнитокристаллической анизотропии связана со спин-орбитальным взаимодействием, при расчете энергии МКА как разности энергий магнетика может возникнуть достаточно большая погрешность, связанная с точностью *ab initio* вычислений. Расчёт $E_{\text{МКА}}$ в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 18 - 27$ ат.%) был выполнен при помощи метода вращающего момента, реализованного в программном пакете SPR-KKR, преимущество которого заключается в расчёте $E_{\text{МКА}}$ при одной конкретной магнитной ориентации и выполнении интегрирования в k -пространстве при этой ориентации. Результаты расчёта представлены на Рисунке 7 (в). Показано, что значения λ_{001} для структуры B2, полученные при помощи метода вращающего момента, хорошо согласуются с

экспериментальными данными и демонстрируют тенденцию к дальнейшему увеличению с ростом концентрации Ga. Этот результат подтверждает предположение Ву (Wu) [21] о том, что структура B2 вносит основной вклад в величину тетрагональной магнитострикции.

В заключении представлены основные результаты диссертационного исследования, которые состоят в следующем:

1. При помощи теории функционала плотности и метода Монте-Карло исследованы структурные и магнитные свойства кристаллических структур различной симметрии сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в широком диапазоне концентраций. Построенная из первых принципов фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga в координатах энергия/концентрация показала энергетическую стабильность трёх структур кубической симметрии: A2 в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 6,25$ ат.%, D0_3 в диапазоне концентраций $6,25 \leq x < 21,875$ ат.% и фазы L1_2 в диапазоне концентраций $21,875 \leq x < 31,25$ ат.%. Полученные последовательности фазовых переходов соответствует экспериментально наблюдаемым. Построенные зависимости модулей тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ показывают стабильность кристаллической структуры L1_2 в диапазоне концентраций $x = 21,875 - 31,25$ ат.% и объясняют экспериментально наблюдаемое увеличение $C'(x)$ в сплавах Fe-Ga с высоким содержанием Ga ($x \geq 28$ ат.%) присутствием данной структуры.
2. На основании равновесных параметров решёток для кристаллических структур A2, D0_3 и L1_2 определены параметры магнитного обменного взаимодействия J_{ij} . Наибольшее обменное взаимодействие наблюдается в фазе A2, при этом увеличение концентрации Ga приводит к росту J_{ij} . Исследование при помощи моделирования Монте-Карло концентрационного поведения температур Кюри T_C кристаллических структур A2, D0_3 и L1_2 показало убывающую зависимость $T_C(x)$, обусловленную уменьшением параметров обменного взаимодействия между ближайшими соседями атомов Fe при увеличении содержания Ga в структурах. Дополнительные вклады в энергию обменного взаимодействия атомов Fe во второй и четвёртой координационных сферах обуславливают большие значения температур Кюри в фазе L1_2 в сравнении с фазой D0_3 .
3. Из зависимости констант обменного взаимодействия как функции параметра решётки определена величина объёмной магнитострикции $\Delta V/V$ в кристаллических структурах кубической симметрии A2 и D0_3 сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 18 - 22$ ат.%). Нелинейное поведение интегралов обменного взаимодействия

приводит к росту объёмной магнитострикции в фазе $D0_3$ и её уменьшению в фазе $A2$.

4. Расчёты тетрагональной магнитострикции λ_{001} , выполненные при помощи метода магнитного вращающего момента, показали, что наличие второго пика магнитострикции в сплавах Fe-Ga обусловлено наличием фазы кубической симметрии $B2$. Полученные концентрационные зависимости λ_{001} и λ_{111} в широком интервале содержания Ga в сплавах для разных кубических структур согласуются с экспериментальными данными.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

- A1. Исследование свойств сплавов Fe-Ga из *ab initio* вычислений / М. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Челябинский физико-математический журнал. — 2017. — Т. 2, № 2. — С. 231–240.
- A2. Моделирование ромбоэдрической магнитострикции в сплавах Fe-Ga / М. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математическое моделирование и программирование». — 2019. — Т. 12, № 2. — С. 158–165.
- A3. Объёмная магнитострикция сплавов Fe-Ga: расчет из первых принципов / М. Матюнина, В. Бучельников, М. Загребин [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2020. — Т. 12, № 2. — С. 57–62.
- A4. Вычисление магнитокристаллической анизотропии сплавов Fe-Ga методом магнитного вращающего момента / М. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Челябинский физико-математический журнал. — 2020. — Т. 5, № 2. — С. 174–185.
- A5. Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Fe-Ga / М. Матюнина, В. Соколовский, М. Загребин [и др.] // Челябинский физико-математический журнал. — 2020. — Т. 5, № 5. — С. 470–478.
- A6. Магнитострикция в сплавах $Fe_{75}Ga_{25-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, Si$): расчет методом магнитного вращающего момента / М. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, № 11. — С. 1745–1750.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science

- A7. Ab initio study of magnetic and structural properties of Fe-Ga alloys / М. Matyunina, M. Zagrebina, V. Sokolovskiy, [et al.] // EPJ Web of Conferences. — 2018. — Vol. 185. — P. 04013.

- A8. The Structural Phase Diagrams of Fe-Y (Y=Ga, Ge, Al) Alloys / M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // Materials Research Proceedings. — 2018. — Vol. 9. — P. 92–97.
- A9. Properties of Fe-Ga and Fe-Ga-V Alloys: Ab Initio Study / M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // Materials Research Proceedings. — 2018. — Vol. 9. — P. 162–166.
- A10. Magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys from first principles calculations / M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Vol. 476. — P. 120–123.
- A11. Magnetic properties of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$: Ab initio and Monte Carlo study / M. V. Matyunina, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Vol. 470. — P. 118–122.
- A12. Phase diagram of magnetostrictive Fe-Ga alloys: insights from theory and experiment / M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // Phase Transitions. — 2019. — Vol. 92, no. 2. — P. 101–116.
- A13. Boron interaction with D0_3 phase in Fe-(27-29)Ga alloys / C. Bormionunes, F. Cardoso, A. Balagurov, [et al.] // Intermetallics. — 2020. — Vol. 126. — P. 106938.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus

- A14. *Ab initio* study of magnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys / M. Matyunina, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, [et al.] // IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2017), Dublin. — 2017. — P. 8007894.

В прочих изданиях

- A15. Первопринципные расчеты структур и магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ / М. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Челябинский физико-математический журнал. — 2016. — Т. 1, № 4. — С. 112–121.

Список литературы

1. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys / A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 93, no. 10. — P. 8621–8623.
2. Structural investigations of Fe-Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior / Q. Xing, Y. Du, R. McQueeney, [et al.] // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56, no. 16. — P. 4536–4546.

3. *Kresse, G.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B*. — 1999. — Jan. — Vol. 59, issue 3. — P. 1758–1775.
4. *Ebert, H.* Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications / H. Ebert, D. Koedderitzsch, J. Minar // *Reports on Progress in Physics*. — 2011. — Vol. 74, no. 9. — P. 096501.
5. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, issue 18. — P. 3865–3868.
6. *Kawamiya, N.* Magnetic properties and mössbauer investigations of Fe-Ga alloys / N. Kawamiya, K. Adachi, Y. Nakamura // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1972. — Vol. 33, no. 5. — P. 1318–1327.
7. *Okamoto, H.* The Fe-Ga (iron-gallium) system / H. Okamoto // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1990. — Vol. 11, no. 6. — P. 576–581.
8. Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe-Al, Fe-Ga, Fe-Ge, Fe-Si, Fe-Ga-Al, and Fe-Ga-Ge alloys / J. Restorff, M. Wun-Fogle, K. Hathaway, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, no. 2. — P. 023905.
9. *Kubaschewski, O.* Iron—Binary phase diagrams / O. Kubaschewski. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982.
10. Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system / O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — Vol. 347, no. 1/2. — P. 198–205.
11. Phase transition induced anelasticity in Fe–Ga alloys with 25 and 27% Ga / I. Golovin, A. Balagurov, I. Bobrikov [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Т. 675. — С. 393–398.
12. Структура и свойства Fe–Ga-сплавов–перспективных материалов для электроники / И. Головин, В. Палачева, А. Мохамед [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. — 2020. — Т. 121, № 9. — С. 937–980.
13. *Aldred, A.* Magnetization of Iron-Gallium and Iron-Arsenic Alloys / A. Aldred // *Journal of Applied Physics*. — 1966. — Т. 37, № 3. — С. 1344–1346.
14. *Chikazumi, S.* Physics of Ferromagnetism / S. Chikazumi. — OUP Oxford, 2009. — (International Series of Monographs on Physics).
15. *Fundamentals, M. E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker / M.* Fundamentals. — 2005.

16. Volume magnetostriction of $\text{Fe}_{81}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{19}$ alloys / F. Gao, C. Jiang, J. Liu [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2006. — Т. 100, № 12. — С. 123916.
17. Volume magnetostriction and structure of copper mold-cast polycrystalline Fe–Ga alloys / C. Bormio-Nunes, M. Tirelli, R. Sato Turtelli [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2005. — Т. 97, № 3. — С. 033901.
18. Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess / V. Khovaylo, V. Buchelnikov, R. Kainuma [и др.] // Physical Review B. — 2005. — Т. 72, № 22. — С. 224408.
19. Understanding strong magnetostriction in $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys / H. Wang, Y. Zhang, R. Wu, [et al.] // Scientific Reports. — 2013. — Vol. 3. — P. 3521.
20. *Zhang, Y.* First-principles determination of the rhombohedral magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ and $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys / Y. Zhang, H. Wang, R. Wu // Physical Review B. — 2012. — Т. 86, № 22. — С. 224410.
21. *Wu, R.* Origin of large magnetostriction in FeGa alloys / R. Wu // Journal of Applied Physics. — 2002. — Т. 91, № 10. — С. 7358–7360.

Матюнина Мария Викторовна

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ Fe-Ga

Автореф. дис . . . кан. физ.-мат. наук

Подписано в печать ____ . ____ . ____ .

Усл. печ. л. 1,1. Тираж 100 экз. Заказ № _____.

Отпечатано в издательстве Челябинского государственного университета
454021 г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 576