

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Матюнина Мария Викторовна

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

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Бучельников Василий Дмитриевич

Челябинск — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Первопринципные методы в моделировании свойств твёрдых тел	27
1.1 Теория функционала плотности	27
1.1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона. Уравнение Кона-Шэма	27
1.1.2 Приближения для расчёта обменно-корреляционных функционалов	31
1.1.3 Метод псевдопотенциалов. Метод проекционных присоединённых волн	35
1.2 Метод Корринги-Кона-Ростокера	38
1.2.1 Определение и общие свойства функции Грина	39
1.2.2 Однократное рассеяние	41
1.2.3 Многократное рассеяние	43
1.2.4 Представление функции Грина в рамках метода КKR	47
1.2.5 Приближение когерентного потенциала	49
1.3 Магнитная анизотропия и магнитострикция твёрдых тел	50
1.3.1 Энергия магнитной анизотропии	51
1.3.2 Магнитоупругая энергия	52
1.3.3 Постоянные линейной магнитострикции	53
1.4 Теоретические методы определения упругих постоянных	54
Глава 2. Структурные и упругие свойства сплавов Fe-Ga	57
2.1 Сплавы Fe-Ga. Постановка задачи	57
2.2 Детали расчётов	59
2.3 Геометрическая оптимизация кристаллических структур сплавов Fe-Ga	66
2.4 Упругие свойства сплавов Fe-Ga	69
2.5 Фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga	77
2.6 Влияние добавки третьего элемента на структурные и упругие свойства сплавов Fe-Ga	81

	Стр.
2.6.1 Системы Fe-Ga-B	82
2.6.2 Системы Fe-Ga-V	84
2.6.3 Системы Fe-Ga-Z (Al, Ge, Si)	87
2.7 Выводы по главе	90
Глава 3. Магнитные свойства сплавов Fe-Ga	93
3.1 Магнитострикция сплавов Fe-Ga. Постановка задачи	93
3.2 Детали расчётов	94
3.3 Магнитные моменты сплавов Fe-Ga	102
3.4 Постоянные обменного взаимодействия и расчёт температур Кюри	107
3.5 Магнитокарические свойства сплавов Fe-Ga	113
3.6 Объёмная магнитострикция	117
3.7 Постоянные линейной магнитострикции	120
3.7.1 Энергия магнитокристаллической анизотропии	122
3.7.2 Постоянная тетрагональной магнитострикции	125
3.7.3 Постоянная ромбоэдрической магнитострикции	127
3.7.4 Тетрагональная магнитострикция систем Fe-Ga-Z (Al, Ge, Si)	128
3.8 Выводы по главе	131
Заключение	134
Благодарности	136
Список литературы	137
Публикации автора по теме диссертации	148

Введение

Магнитострикционные материалы стали неотъемлемой частью современных производственных технологий. Благодаря особой взаимозависимости между деформацией и намагничиванием, приводящей к связанной реакции с внешними магнитными полями и полями напряжений, данные материалы востребованы в областях радиотехники и электросвязи в качестве механизмов микроперемещений и нажимных устройств, линий задержки звуковых и электрических сигналов, устройств контроля вибрации, стабилизаторов частоты.

Впервые линейная деформация ферромагнитного материала в ответ на приложенное внешнее магнитное поле была обнаружена в 1842 г. Дж. П. Джоулем [1] при исследовании образцов железа и обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Различают изотропную (обменную) и анизотропную (магнитодипольную и одноионную) магнитострикции [2]. Обменная магнитострикция проявляется в изменении объёма кристалла во внешнем магнитном поле вблизи точки Кюри и возникает в результате изменения обменного взаимодействия между магнитными моментами атомов в кристаллической решётке. Анизотропная магнитострикция проявляется в изменении формы образца при ничтожно малом изменении объёма. Доминирующим для анизотропной магнитострикции является одноионный механизм, связанный с наличием у магнитного атома или иона орбитального момента, создаваемого электронами. Поворачиваясь в направлении внешнего магнитного поля, электронное облако магнитного атома приобретает несферическую (эллипсоидную) конфигурацию, возмущая при этом электростатическое поле окружающих его атомов. В результате кристаллическая решётка испытывает анизотропные деформации в соответствии с симметрией кристалла. В кристаллах кубической симметрии анизотропная магнитострикция характеризуется двумя основными константами (тетрагональной λ_{100} и ромбоэдрической λ_{111}), связанными с относительным удлинением образца в направлениях [100] и [111] при намагничивании.

Длительное время относительное изменение длины от величины приложенного внешнего магнитного/ механического воздействия изучалось в поликристаллических сплавах железа, никеля и кобальта, но при комнатных температурах значение магнитострикции в данных материалах не превышало $(25 - 35) \times 10^{-6}$ [3]. В 1961 году в редкоземельных элементах тербии (Tb) и

диспрозии (Dy) обнаружили магнитострикцию насыщения ($\lambda_{\text{насыщения}}$) порядка 10^{-2} при низких температурах, однако отсутствие таковых значений при комнатной температуре и низкие значения температур Кюри (T_C) Tb и Dy привели к идее создания сплавов редкоземельных элементов с переходными металлами, такими как железо. В интерметаллических соединениях TbFe₂ и DyFe₂ при комнатных температурах величина магнитострикции составляет 1753×10^{-6} и 433×10^{-6} соответственно [3], однако из-за большой магнитной анизотропии для получения необходимого значения магнитострикции в данных сплавах требуются сильные магнитные поля. Попытка уменьшить магнитную анизотропию привела к разработке сплава Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe₂ известного под торговым названием *Терфенол-Д* (Terfenol-D). Обладая величиной $\lambda_{\text{насыщения}} \approx 2000 \times 10^{-6}$ при комнатной температуре терфенол имеет значительно более низкую анизотропию, чем TbFe₂ и DyFe₂, однако широкому применению в технике как сплавов Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe₂, так и сплавов с содержанием редкоземельных элементов препятствуют их низкие механические характеристики, высокая стоимость и высокая магнитная анизотропия.

Альтернативой высокострикционным редкоземельным магнетикам стали сплавы на основе бинарной системы Fe-Ga - галфенолы (Galfenol [4; 5]), разработанные в 1999 году в отделении Кардерок Морского центра наземных боевых действий (Naval Surface Warfare Center, Carderock Division). При величине магнитострикции $\approx 350 \times 10^{-6}$ в магнитных полях насыщения порядка $H < 250$ Э галфенолы демонстрируют высокий предел прочности, узкий магнитный гистерезис, хорошую пластичность и ударопрочность, слабую зависимость магнитомеханических свойств в диапазоне температур от -20°C до 80°C и высокую температуру Кюри [6–9]. Обнаруженные свойства способствовали расширению применимости магнитострикционных материалов, и в частности сплавов Fe-Ga, в электронных приборах в качестве датчиков, магнитострикционных приводов в микроэлектромеханических системах и сенсорных устройствах [1], однако однозначного ответа на причины возникновения столь большой магнитострикции в сплавах нет. 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 магнитострикцию, 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 магнитострикции. На Рисунке 1 представлены концентрационные зависимости тетрагональной [10] и ромбоэдрической [11] магнитострикции медленно охлаждённых и закалённых образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в проекции на равновесную фазовую диаграмму Кубашевского (Kubaschewski) [12] и метастабильную фазовую диаграмму Икеда (Ikeda) [13]. Как видно из Рисунка 1, концентрационная зависимость тетрагональной магнитострикции достигает двух пиков, при этом для медленно охлаждённых образцов значения максимумов составляют 320×10^{-6} вблизи 19 ат.% Ga и 380×10^{-6} около 27 ат.% Ga, для закалённых образцов соответствующие значения для той же области концентраций с небольшим смещением вправо достигают 390×10^{-6} и 440×10^{-6} . Зависимости $3/2\lambda_{100}(x)$, представленные на верхней панели, получены в работе [10] для монокристаллических образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, которые в процессе технологического производства сначала были подвергнуты отжигу при температуре 1000°C в течение 168 часов, а затем часть из них была охлаждена со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. (медленно охлаждённые образцы), вторая часть дополнительно была подвергнута отжигу при 1000°C в течение 3 часов, а затем закалена в ледяной воде (закалённые образцы). Для сравнения: максимальные значения $3/2\lambda_{100}$, опубликованные в работе [11], составляют 265×10^{-6} и 235×10^{-6} вблизи 19 ат.% и 27 ат.% Ga для медленно охлаждённых образцов, в то время как для закалённых образцов эти значения равны 395×10^{-6} и 350×10^{-6} . Образцы, исследуемые в работе [11], подвергались термообработке от 72 до 168 часов при температуре 1000°C . Медленное охлаждение образцов, как и в работе [10], проводилось со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$., закалённые образцы нагревались до 800 или 1000°C в течение часа и затем опускались в воду при комнатной температуре. Такая разница в значениях магнитострикции обусловлена фазовым составом, формируемым в процессе изготовления в сплавах Fe-Ga.

На нижней панели Рисунка 1 приведены значения ромбоэдрической магнитострикции, полученные для медленно охлаждённых образцов в работе [11]. В отличие от $3/2\lambda_{100}$ постоянная $3/2\lambda_{111}$ принимает отрицательные значения при концентрации менее 17,6 ат.%, и смена знака соответствует первому пику тетрагональной магнитострикции. В связи со значительно меньшими величинами изучение поведения зависимости $3/2\lambda_{111}(x)$ мало исследовано, в частности,

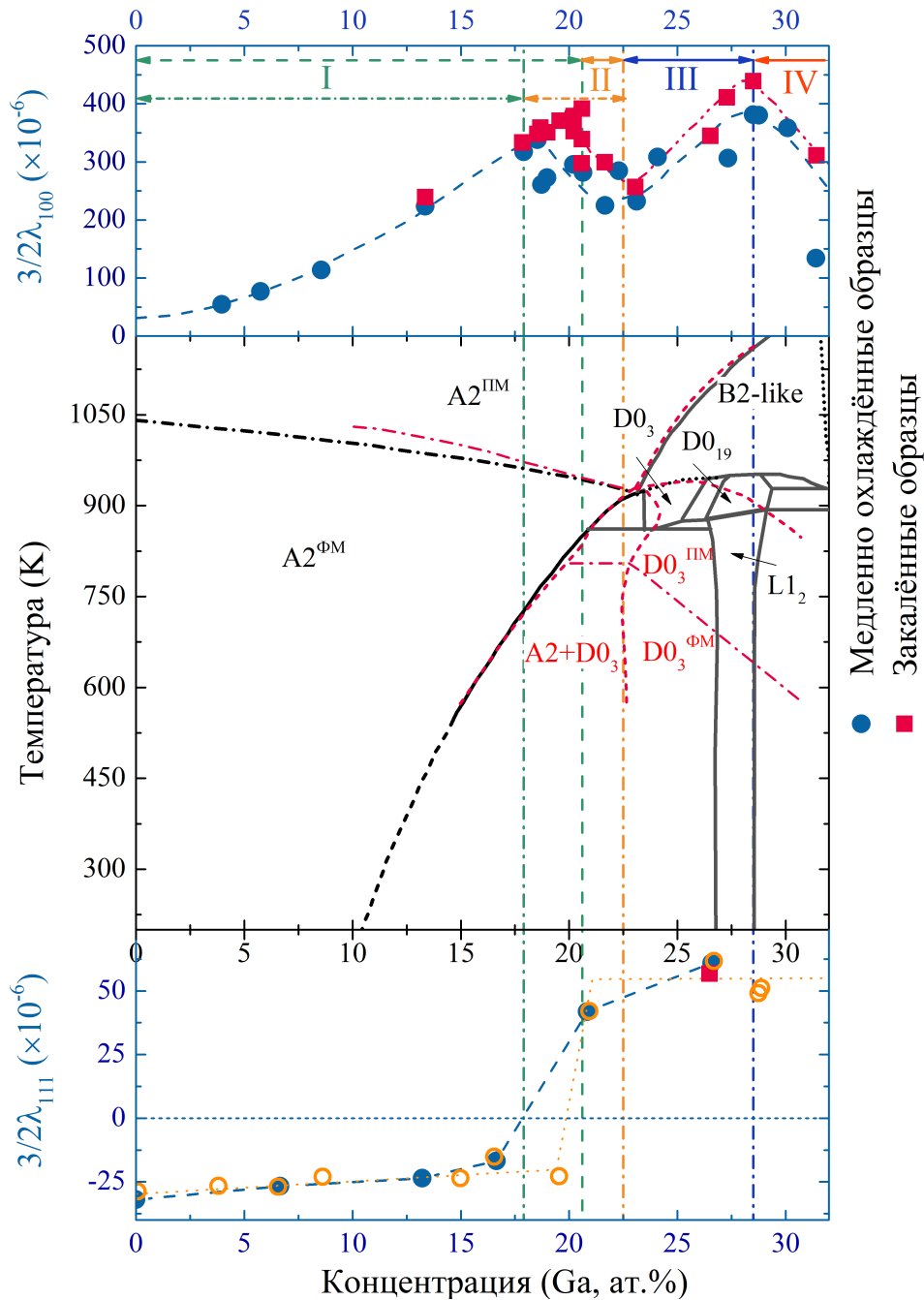


Рисунок 1 — Экспериментальные концентрационные зависимости тетрагональной $3/2\lambda_{100}$ [10] (верхняя панель) и ромбоэдрической $3/2\lambda_{111}$ [11; 14] (нижняя панель) магнитострикции в медленно охлажденных (●), незакалённых (○) и закалённых образцах (■) сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ при комнатной температуре в проекции на равновесную фазовую диаграмму Кубашевского [12] (чёрные линии) и метастабильную фазовую диаграмму Икеда [13] (красные пунктирные линии). Вертикальные линии соответствуют областям I, II, III и IV изменения в поведении величины тетрагональной магнитострикции

практически отсутствует информация о значениях ромбоэдрической магнитострикции в закалённых образцах.

Рассмотрим более детально фазовый состав сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в наиболее интересном магнитострикционном диапазоне менее 35 ат.‰ концентрации Ga. Ксинг (Xing) с соавторами в своей работе [10] показали, что существенное влияние на величину магнитострикции оказывают кристаллические фазы и их распределение в сплаве, обусловленные в свою очередь процессом технологического производства.

На Рисунке 1 приведена равновесная фазовая диаграмма Кубашевского [12], согласно которой в железосодержащей области в сплавах Fe-Ga наблюдаются следующие фазы:

- A2 – $I\bar{m}\bar{3}m$ пространственной группы симметрии со структурой типа $\alpha\text{-Fe}$, атомы Fe и Ga случайным образом распределены в узлах и в центре решётки;
- B2 – $P\bar{m}\bar{3}m$ пространственной группы симметрии со структурой типа CsCl, с частично упорядоченным расположением атомов Fe и Ga. Идеальная структура B2 возможна в стехиометрическом составе $\text{Fe}_{50}\text{Ga}_{50}$ (FeGa), где атомы Ga полностью распределены в середине кубической ячейки. В композициях с содержанием Ga менее 50 ат.‰ атомы Fe и Ga случайным образом локализованы в центре кубической решётки;
- D0₃ – $F\bar{m}\bar{3}m$ пространственной группы симметрии со структурой типа BiF_3 , идеальная структура соответствует композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ (Fe_3Ga). В стехиометрии наименьшая элементарная ячейка D0₃ соответствует упаковке $2 \times 2 \times 2$ из 4 элементарных ячеек A2 и 4 элементарных ячеек B2;
- D0₁₉ – $P6_3/mmc$ пространственной группы симметрии со структурой типа MgCd_3 с частично или полностью упорядоченными атомами Fe и Ga;
- L1₂ – $P\bar{m}\bar{3}m$ пространственной группы симметрии со структурой типа Cu_3Au с частично или полностью упорядоченными атомами Fe и Ga.

При комнатной температуре диапазон концентрации до 10 ат.‰ Ga соответствует однофазной области A2, в пределах от 10 ат.‰ до 26,7 ат.‰ Ga наблюдается смешанный состав (A2+L1₂) и L1₂ область приходится на содержание Ga в композициях между 26,7 ат.‰ и 27,4 ат.‰.

На практике для получения равновесных фазовых структур требуется длительный отжиг и условия кристаллизации сплавов Fe-Ga в большей степени соответствуют метастабильному фазовому состоянию. При температурах ниже 923 К в широком интервале концентрации наряду с равновесной $L1_2$ фазой наблюдается метастабильное равновесие между метастабильной $D0_3$ и $A2$ фазами. Икеда [13] с соавторами на основании проведенных исследований сплавов $Fe_{85-65}Ga_{15-35}$ построили метастабильную фазовую диаграмму, в соответствии с которой определены границы областей $A2/(A2+D0_3)$ и $(A2+D0_3)/D0_3$. Граница однофазной области $A2$ распространяется до 17,6 ат.% Ga в медленно охлажденных образцах и до 20,6 ат.% Ga в закалённых образцах в зависимости от времени и температуры последующего изотермического отжига. Начало границы фазы $D0_3$ варьируется от 22,1 ат.% до 23,4 ат.%, что, в свою очередь, влияет на ширину области $(A2+D0_3)$. Аналогичные исследования, проведенные методами рентгеновской дифракции [15; 16] близких композиций $Fe_{80,5}Ga_{19,5}$ и $Fe_{80}Ga_{20}$, обнаружили в медленно охлаждённых образцах (67% $A2$ + 33% $D0_3$) и (30% $A2$ + 70% $D0_3$) соответственно, в то время как в закалённых образцах наблюдалась только структура $A2$. Таким образом, закалка образцов подавляет образование упорядоченной $D0_3$ структуры. Существенное влияние на фазовый состав также оказывает и скорость охлаждения образцов. При скоростях охлаждения порядка 0,1-0,4 К/мин. в сплаве $Fe_{81}Ga_{19}$ обнаружены малые выделения $L1_2$ фазы [17]. Исследования при помощи нейтронографии литых сплавов Fe-Ga в концентрационном диапазоне от 9 ат.% до 33 ат.% [18] показали, что формирование $D0_3$ упорядочения в сплавах с содержанием Ga более 18,5 ат.% наблюдается при медленном охлаждении и низкотемпературном отжиге, в то время как сплавы с содержанием Ga более 20 ат.% имеют дальний порядок $D0_3$ фазы уже в литом состоянии. В образцах с концентрацией Ga порядка 27 – 28 ат.% в зависимости от температуры образуются неупорядоченные структуры $A1$ (гранцентрированная кубическая решётка, $Fm\bar{3}m$ пространственной группы симметрии), $A2$ и $A3$ (гексагональная плотноупакованная, $P6_3/mmc$ пространственной группы симметрии), на основе которых соответственно могут формироваться $L1_2$, $B2$ ($D0_3$) и $D0_{19}$ фазы. Также авторами было выдвинуто предположение, что с увеличением Ga более 29 ат.% происходит смена основного типа упорядочения с $D0_3$ на $B2$. Детальное исследование образования фазы $L1_2$ при изотермической выдержке в зависимости от температуры показало следующие результаты [19]:

- при температуре 723 К в композициях $\text{Fe}_{82,5}\text{Ga}_{17,5}$, $\text{Fe}_{81,5}\text{Ga}_{18,5}$ и $\text{Fe}_{80,5}\text{Ga}_{19,5}$ содержание L1_2 фазы составило 4, 3 и 12%. В сплаве $\text{Fe}_{74,5}\text{Ga}_{25,5}$ при данной температуре выдержки наблюдается однофазное состояние L1_2 ;
- при $T = 848$ К в сплавах $\text{Fe}_{81,5}\text{Ga}_{18,5}$ и $\text{Fe}_{80,5}\text{Ga}_{19,5}$ содержание L1_2 составило от 2 до 6%.

Полученные результаты уточняют равновесную фазовую диаграмму [12] и сдвигают границу между областями $(\text{A2}+\text{L1}_2)/\text{L1}_2$ в сторону меньшего содержания Ga – 24,5 – 25,5 ат.% [20].

Исследования взаимосвязи кристаллических структур и величины магнитострикции показали согласие с метастабильной фазовой диаграммой, полученной Икеда [13] для содержания Ga менее 28,5 ат.%. В работе Ксинга (Xing) и др. [10] концентрационная зависимость $3/2\lambda_{100}$ была разделена на четыре области: область I – область монотонного увеличения $3/2\lambda_{100}$ с достижением первого пика в 17,9 и 20,6 ат.% Ga в зависимости от термической обработки и связана с существованием объёмно-центрированной кубической структуры A2, в которой атомы Ga случайным образом заменяют атомы Fe; область II характеризуется уменьшением магнитострикции, достигающим минимума 250×10^{-6} при 22,5 ат.% Ga, и наличием смешанного состава $(\text{A2}+\text{D0}_3)$ в диапазоне концентраций от (17,9–20,6) до 22,5 ат.% Ga. Резкое снижение значения $3/2\lambda_{100}$ связано с изменением объёмного соотношения фаз $\text{D0}_3/\text{A2}$ при увеличении концентрации Ga; область III между 22,5 и 28,5 ат.% Ga – область монотонного увеличения магнитострикции и достижения второго максимума, соответствующего концентрации 28,5 ат.%. Медленно охлаждённые сплавы являются однофазными со структурой D0_3 , в то время как в закалённых материалах наблюдается смешанный фазовый состав A2, B2 и D0_3 , что в свою очередь усиливает магнитострикцию по сравнению с однофазным D0_3 составом; область IV – область монотонного уменьшения магнитострикции с содержанием концентрации Ga в сплавах более 28,5 ат.% Ga ассоциируется с образованием структуры L1_2 , обладающей отрицательной магнитострикцией. Таким образом, монотонное увеличение магнитострикции в I и III областях связывают с наличием однофазных областей A2 и D0_3 соответственно.

Исследования структуры сплавов Fe-Ga при различных режимах охлаждения, выполненные при помощи нейтронных измерений на дифрактометре Фурье [18], позволили установить схожее поведение концентрационной зависи-

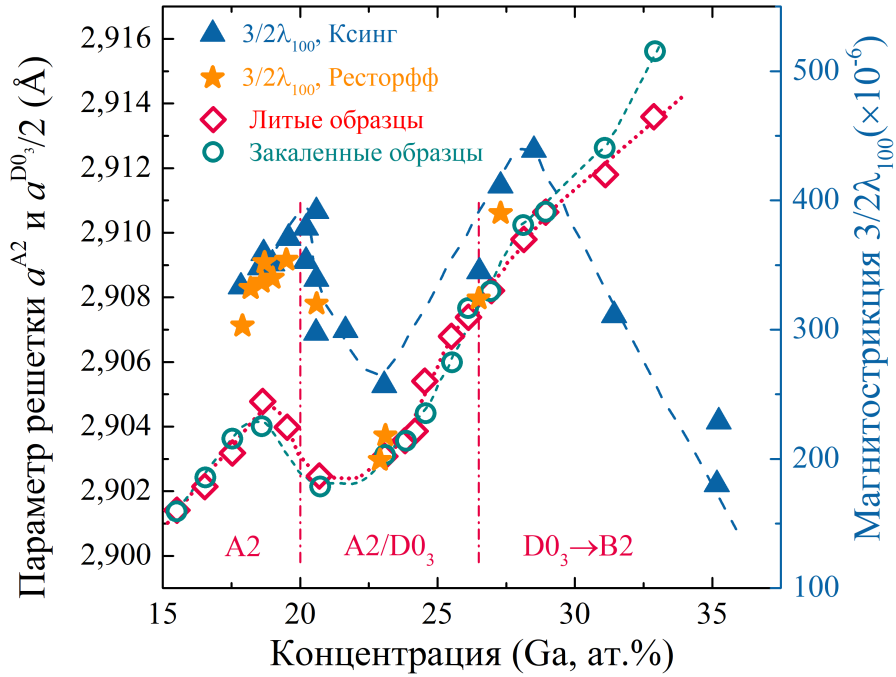


Рисунок 2 — Экспериментальные концентрационные зависимости параметров решётки фаз A2 или D0₃ ($a = a^{D0_3}/2$) образцов в литом состоянии (◇) и охлаждённых на воздухе (○) сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($15,5 \leq x \leq 32,9$ ат.% Ga) [18]. На графике правая панель соответствует значениям величины магнитострикции для закалённых образцов с последующим отжигом в течение 3-х часов (▲) [10] и закалённых образцов без отжига (★) [21]. Вертикальные пунктирные линии визуализируют области фазовых переходов

мости равновесных параметров решётки фаз A2 и D0₃ с поведением постоянной магнитострикции. На Рисунке 2 приведены зависимости $a(x)$ исследуемых образцов в литом состоянии и после охлаждения на воздухе [18]. Вертикальными штрих-пунктирными линиями обозначены области изменения фазового состава исследуемых сплавов. Однофазная A2-область сохраняется при концентрации Ga менее 20 ат.%, и параметр решётки должен линейно увеличиваться, однако на Рисунке 2 наблюдается перегиб в точке 18,5 ат.% и, по мнению авторов указывает на «чувствительность» неупорядоченной матрицы A2 к появлению упорядоченных D0₃-кластеров. Для металлических сплавов в упорядоченном состоянии решётка несколько сжата, и изменение в поведении параметров решётки в сторону уменьшения указывает на эффект упорядочения. Детальный анализ нейтроннограмм высокого разрешения позволил определить появление небольших кластеров B2 и D0₃ в диапазоне концентраций от 19,5 ат.% до 27 ат.% в A2-матрице. Как видно из поведения зависимости $3/2\lambda_{100}(x)$ (см. Рисунок 2),

это изменение в структуре соответствует областям II и III на Рисунке 1 между двумя пиками магнитострикции. При содержании Ga более 24 ат.% в образцах остаются кластеры D0₃ фазы и достигают максимума около 26 ат.%, что находит своё отражение в увеличении магнитострикции и достижении второго пика. Последующее уменьшение $3/2\lambda_{100}$ авторы связывают с постепенным переходом порядка D0₃ в порядок B2 [18]. Для образцов, охлаждённых на воздухе, результаты исследований практически идентичны результатам для литых образцов. Для образцов, охлаждаемых в печи, зависимость $a(x)$ не повторяет профиль $3/2\lambda_{100}(x)$, и можно выделить следующие фазовые области [18]:

- содержание Ga менее 19 ат.% наблюдается структура A2;
- в диапазоне концентраций $19 < x < 22$ ат.% – матрица A2 с кластерами D0₃;
- $22 < x < 25$ ат.% наблюдается структура D0₃ с включениями неупорядоченной A1 фазы и упорядоченной L1₂;
- область концентраций от 25 ат.% до 30 ат.% соответствует структуре L1₂ с присутствием A3 или D0₁₉ фаз;
- содержание Ga более 30 ат.% – многофазная область со структурой D0₃ с примесями A1 или L1₂, а также появление фаз сложной симметрии типа Fe₆Ga₅.

На Рисунок 2, адаптированный из [18], дополнительно нанесены результаты измерений магнитострикции для сплавов, закалённых в воде, но не отожжённых [21]. Как можно видеть, данная кривая $3/2\lambda_{100}(x)$ повторяет профиль кривой $a(x)$ литых и охлаждённых на воздухе образцов, при этом первый пик магнитострикции приходится на композицию с наибольшим значением равновесного параметра в однофазной области A2.

Не менее важным является вопрос изменения упругих и магнитоупругих свойств сплавов Fe-Ga и корреляция этих изменений с величиной магнитострикции. На Рисунке 3 представлены концентрационные зависимости модулей упругости и магнитоупругих постоянных для медленно охлаждённых и закалённых образцов, адаптированных из работ [11; 21]. Вертикальные линии на рисунке соответствуют областям изменения величины тетрагональной магнитострикции, описанным выше. Как можно видеть из Рисунка 3, магнитоупругие постоянные и постоянные тензора упругости C' и C_{44} менее чувствительны к процессу технологического производства, в отличие от магнитострикции. Существенными оказались различия в поведении C' и C_{44} в зависимости от

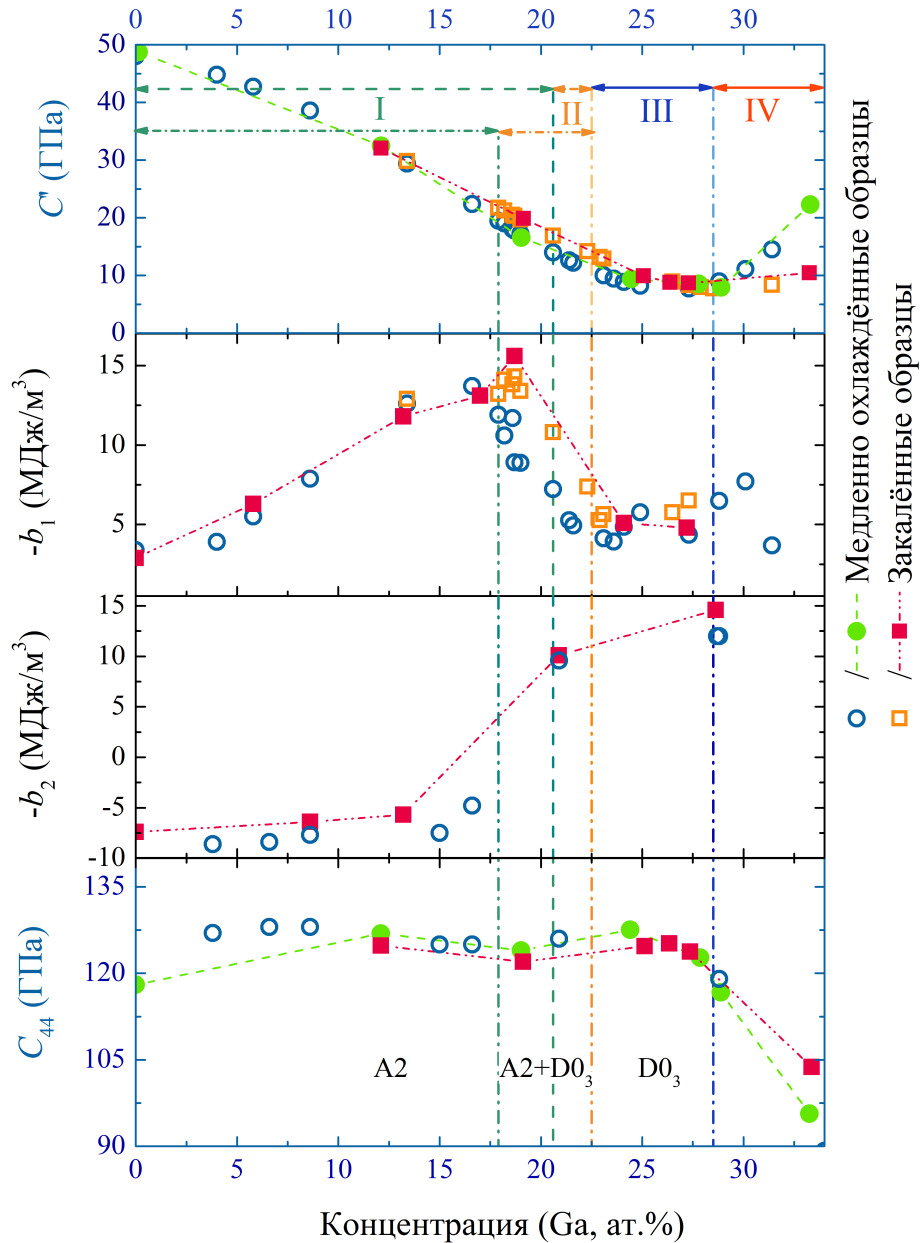


Рисунок 3 — Верхняя и нижняя панели: экспериментальные концентрационные зависимости тетрагонального $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и ромбоэдрического C_{44} модулей упругости медленно охлаждённых и закалённых образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ при комнатной температуре. Центральные панели: экспериментальные концентрационные зависимости магнитоупругих постоянных в случае тетрагонального $-b_1$ и ромбоэдрического $-b_2$ искажений медленно охлаждённых и закалённых образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ при комнатной температуре. Экспериментальные данные представлены из следующих работ: закрашенные символы [11], незакрашенные символы [21]. Вертикальные линии соответствуют областям I, II, III и IV Рисунок 1

содержания галлия в композиции. В диапазоне концентрации от 0 до 28,5 ат.‰ компонента C_{44} изменяется слабо, не более чем на 6%, однако в области IV, характеризующейся смешанным фазовым составом, изменение составило 24% относительно композиции $\text{Fe}_{71,5}\text{Ga}_{28,5}$. Тетрагональный модуль упругости к началу границы области IV уменьшается в шесть раз относительно чистого железа. В однофазной области I (A2) и области II, в которой одновременно сосуществуют A2 и $D0_3$ фазы, значения C' линейно уменьшаются. В однокомпонентной зоне $D0_3$ (область III на Рисунке 3) наблюдается уменьшение до 25 ат.‰ и некоторая стабилизация до 28,5 ат.‰ содержания Ga. В области IV наблюдается значительный рост C' с увеличением концентрации Ga, при этом для медленно охлаждённых образцов угол наклона кривой $C'(x)$ больше. Исследование, проведенное в работе [11], показало слабую зависимость тетрагональной магнитострикции и модулей упругости от изменения температуры в диапазоне от 0 до 300 К с тенденцией к уменьшению по мере увеличения температуры. Однако в образцах $\text{Fe}_{75,9}\text{Ga}_{24,1}$ наблюдалось увеличение значений $3/2\lambda_{100}$ от $\approx 122 \times 10^{-6}$ при 4 К до $\approx 275 \times 10^{-6}$ при 300 К. Для модулей упругости в области минимума магнитострикции максимальное уменьшение значений $\Delta C'$ ($\Delta C' = C'_{T=4\text{K}} - C'_{T=300\text{K}}/C'_{T=4\text{K}}$) составило 34% для медленно охлаждённых образцов и 31,5% для закалённых образцов [1]. Уменьшение ромбоэдрического модуля в указанной концентрации составило $\Delta C' = 9,5\%$ и $\Delta C' = 9,1\%$ в зависимости от термообработки и также является максимальным. Степень упругой анизотропии $A = C_{44}/C'$ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ возрастает с содержанием Ga, достигая максимального значения $A = 14,7$ в композиции $\text{Fe}_{71,2}\text{Ga}_{28,8}$ в медленно охлаждённых образцах при комнатной температуре [22]. В целом можно отметить, что величина $A > 10$ наблюдается в концентрационном диапазоне $24,4 \leq x \leq 28,8$ ат.‰ при комнатной температуре и зависит от термической обработки кристаллов.

На Рисунке 3 приведены значения магнитоупругих постоянных $-b_1$ и $-b_2$, адаптированных из работ [11; 21]. Данные постоянные характеризуют собой изменение энергии магнитокристаллической анизотропии кубической решётки, подвергающейся деформации в направлениях [100] и [111] и взаимосвязь между модулями упругости, магнитоупругими постоянными и магнитострикцией определяется следующими выражениями [23]:

$$3/2\lambda_{100} = -\frac{b_1}{2C'}, \quad 3/2\lambda_{111} = -\frac{b_2}{2C_{44}}. \quad (1)$$

Как видно из Рисунка 3, при комнатной температуре концентрационная зависимость магнитоупругой постоянной $-b_2$ повторяет поведение кривой $3/2\lambda_{111}(x)$. Смена знака с отрицательного на положительный приходится на границу перехода $A2 \rightarrow D0_3$. На границе этой же области на кривой зависимости $-b_1(x)$ наблюдается единственный пик с небольшим смещением вправо для закалённых образцов, соответствующий первому пику $3/2\lambda_{100}(x)$ с последующим резким уменьшением значений $-b_1$. Интересно отметить, что форма зависимости $-b_1(x)$ повторяет профиль $3/2\lambda_{100}(x)$ при $T = 20, 100, 200$ К [1]. Максимально высокие пики соответствуют минимальной температуре, с ростом температуры второй пик сглаживается и при $T = 300$ К исчезает (см. Рисунок 3).

В целом, наличие первого пика $3/2\lambda_{100}$ связывают с магнитоупругим взаимодействием, в то время как наличие второго пика объясняется существенным «размягчением» модуля упругости C' [11], а также присутствием в системе структуры $D0_3$. Данная структура отсутствует на равновесной фазовой диаграмме при комнатных температурах, однако, как показали исследования Икеда [13] и Ксинга [10], хотя $D0_3$ и не является термодинамически стабильной, она существует в метастабильной состоянии в достаточно широком диапазоне концентраций Ga при комнатной температуре.

Для более полного и количественного понимания механизма происхождения магнитострикции в сплавах Fe-Ga, а также для ускорения разработки и оптимизации данных сплавов необходимы дополнительные теоретические исследования, основным инструментом которых является теория функционала плотности. Одной из первой была опубликована работа Ву (Wu) [24], в которой при помощи метода полного потенциала линеаризованных плоских волн (full-potential linearized augmented plane wave method, FLAPW) и метода суперъячеек была исследована фазовая стабильность и магнитострикция трёх кристаллических структур B2, $D0_3$ и $L1_2$ сплава $Fe_{75}Ga_{25}$ (Fe_3Ga). Теоретические расчеты Ву показали сильную зависимость магнитострикции от локальной атомной структуры при высокой концентрации Ga. Энергетически выгодной для данного состава является фаза $L1_2$, B2-подобная структура оказалась как энергетически нестабильной, так и неустойчивой к тетрагональным искажениям. Наклон кривой энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{МКА}$ от степени небольших тетрагональных искажений для упорядоченных структур $D0_3$ и $L1_2$ отрицательный, в то время как для B2-подобной структуры положи-

тельный. Величина тетрагональной магнитострикции составила -107×10^{-6} , -298×10^{-6} и $+380 \times 10^{-6}$ соответственно для $L1_2$, $D0_3$ и $B2$ решёток. Различия обусловлены расположением вторых соседей в структурах $D0_3$ и $B2$, и, как следствие, изменениями в зонной структуре. Анализ плотности электронных состояний $B2$ -подобной структуры выявил расщепление пика в состоянии «спин вниз» вблизи уровня Ферми на два пика для атомов железа, расположенных в подрешётке с атомами Ga. Появление невырожденных состояний на уровне Ферми в фазе $B2$ приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия и, как результат, увеличению энергии магнитокристаллической анизотропии. Данное расщепление отсутствует в структуре $D0_3$. Автором было высказано предположение, что наличие $B2$ -подобной структуры играет ключевую роль в положительной магнитострикции сплава $Fe_{75}Ga_{25}$. Неустойчивость структуры $B2$ при расчётах была объяснена малыми размерами расчётной ячейки и необходимостью для моделирования рассматривать элементарные ячейки больших размеров. Поскольку в работе Ву был рассмотрен только сплав, в котором структуры $L1_2$ и $D0_3$ имеют идеальное упорядочение, и не учитывалось влияние химического беспорядка на электронную структуру, Хмелевская (Khmelevska) с соавторами [25] исследовали электронную структуру кубических решёток разного упорядочения $A2$, $B2$ и $D0_3$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($0 < x \leq 25$ ат.%) в зависимости от концентрации Ga. Учёт химического беспорядка был проведен в рамках приближения когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) аналогичного приближению среднего поля. Расчёт плотности электронных состояний d -электронов атомов Fe структур $B2$ и $D0_3$ показал только один пик в зоне проводимости в состоянии «спин вниз» вблизи уровня Ферми в композициях с малым содержанием Ga. Для композиции Fe_3Ga расщепления данного пика, как в работе Ву, не наблюдалось, что привело авторов к выводу, что, скорее всего, наблюдаемое расщепление является эффектом локального окружения и результатом понижения локальной симметрии вокруг атомов Fe. Также неясно, как механизм понижения симметрии должен быть полностью вызван существованием парного упорядочения Ga-Ga в направлении $[100]$. Можно предположить, что подобное расщепление в плотности состояний d -электронов атомов Fe может быть вызвано и другими конфигурациями окружающих атомов Ga, а соответственно, механизм происхождения гигантской магнитострикции в сплавах Fe-Ga более сложный. Кроме анализа электронных состояний в данной работе было показано, что тип упорядоче-

ния $D0_3$ имеет более низкую энергию, чем в структурах типа А2 и В2. Для всех трёх типов упорядочения средний магнитный момент атомов Fe достигает максимального значения при концентрациях Ga 10 ат.%, 12 ат.% и 15–17 ат.% для упорядочения $D0_3$, В2 и А2 соответственно. Для А2 данный максимум соответствует первому пику магнитострикции в медленно охлаждённых монокристаллах $Fe_{82,4}Ga_{17,6}$.

Дальнейшие исследования магнитострикции и упругих свойств сплавов Fe-Ga были продолжены Ву в соавторстве с Жангом (Zhang), Вангом (Wang) и др. [26–31]. Оценка свойств структуры А2 была выполнена при помощи подхода 16- и 54-атомных суперъячеек для композиций с содержанием Ga менее 19 ат.% ($x = 1,85; 6,25; 12,5; 18,75$ ат.%) [26; 28]. Расчёт энергии магнитокристаллической анизотропии был проведен при помощи метода магнитного вращающего момента [32]. Коэффициенты тетрагональной магнитострикции λ_{001} и тетрагональный модуль сдвига C' определялись из зависимостей энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{МКА}$ и полной энергии $E_{полн.}$ системы от малых тетрагональных деформаций вдоль оси z из соотношений:

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

$$-b_1 = \frac{2dE_{МКА}}{3V_0d\varepsilon_z}, \quad (3)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{1}{3V_0} \frac{d^2E_{полн.}}{d\varepsilon_z^2}, \quad (4)$$

где V_0 - объем расчётной ячейки. Полученные в работе результаты представлены на Рисунке 4. В целом для обеих величин получено хорошее согласие с экспериментальными данными для области I, обозначенной на Рисунках 1, 2. Для структуры $D0_3$ в композиции $Fe_{75}Ga_{25}$ были дополнительно проведены расчёты C' в зависимости от изменения параметра решётки, представленные на Рисунке 4 (б). При данной концентрации фаза $D0_3$ представляет собой идеальную упорядоченную структуру, в которой слои чистого железа поочередно разделены слоями, содержащими атомы Fe и Ga вдоль направления $[001]$. Такое послойное распределение приводит к меньшему количеству образуемых пар Fe-Ga, что, соответственно, ослабляет между ними энергию ковалентной связи по сравнению с направлениями $[110]$ и $[111]$. Это приводит к податливости $D0_3$ деформационным нагрузкам вдоль направления $[001]$, и, как результат, к резкому уменьшению C' . В направлении $[111]$ данного ослабления связей не

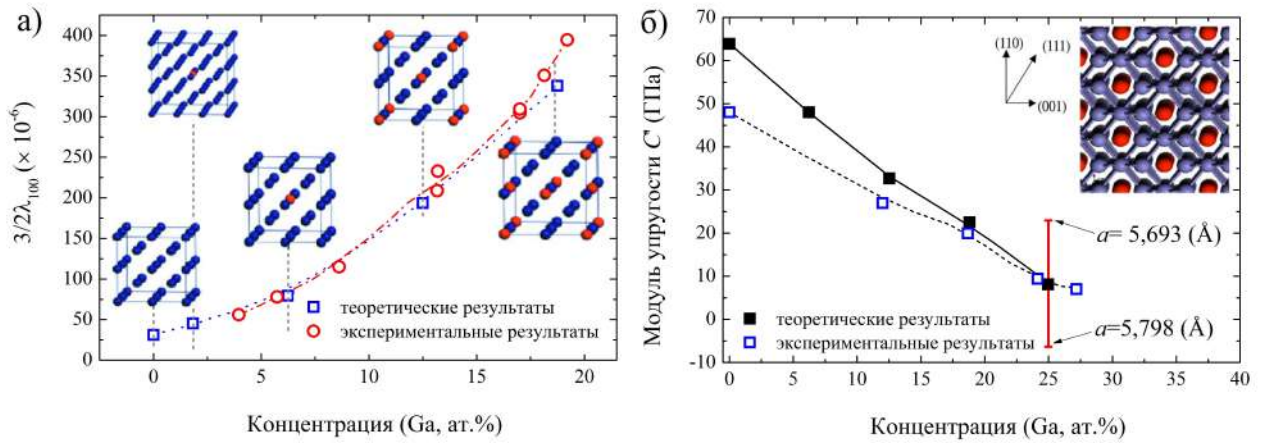


Рисунок 4 — Рассчитанные концентрационные значения зависимости (а) постоянной тетрагональной магнитострикции $3/2\lambda_{001}$ и б) тетрагонального модуля упругости C' полученные в работах [26; 28]. На Рисунке а) приведены модели расчётных суперъячеек кристаллической структуры A2

происходит, поэтому ромбоэдрический модуль сдвига C_{44} не сильно изменяется с увеличением концентрации Ga в сплаве. Такое резкое различие в поведении и приводит к увеличению степени упругой анизотропии A , что в перспективе позволяет рассматривать сплавы Fe-Ga в качестве новых ауксетических материалов, которые имеют отрицательные коэффициенты Пуассона при растяжении вдоль направления $[110]$. Также расчеты Жанга показали, что добавка атомов Ga в структуру α -Fe сильно изменяет профиль плотности электронных состояний d -орбиталей вокруг уровня Ферми, следствием чего является усиление спин-орбитального взаимодействия между занятыми и незанятыми состояниями электронов, увеличивающее энергию магнитной кристаллической анизотропии кристалла под действием небольшого тетрагонального искажения.

Моделирование 128-атомной суперъячейки A2 с небольшим содержанием кластеров B2- и D0₃-типа (порядка 11,7 и 10,9 ат.% соответственно) в рамках метода проекционных присоединённых волн (projector augmented wave, PAW) проведено в работах [27; 30]. Вопреки ожиданиям авторов, наличие B2-подобных кластеров в структуре привело к отрицательным значениям магнитострикции $\lambda_{001} = -33 \times 10^{-6}$, в то время как наличие D0₃-фракций оказывает положительный вклад и магнитострикция составила $+45 \times 10^{-6}$. Так как экспериментальное значение магнитострикции для сплавов с содержанием Ga ≈ 11 ат.% составляет 120×10^{-6} , можно сделать вывод, что небольшое количество неоднородных структур в A2-матрице не может привести в существенному увеличению магнитострикции. Интересные результаты в

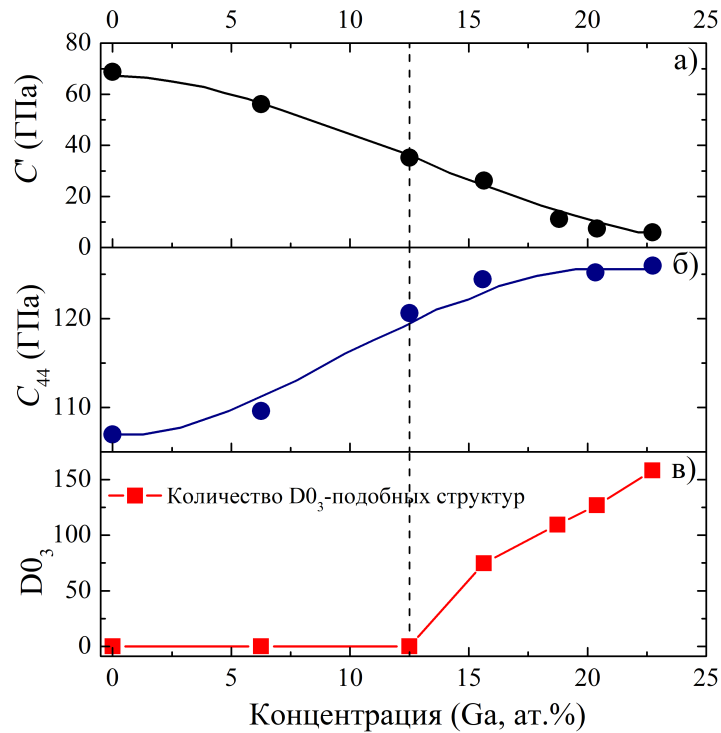


Рисунок 5 — Рассчитанные концентрационные значения зависимости а) тетрагонального модуля сдвига C' , б) орторомбического модуля сдвига C_{44} и в) количество $D0_3$ -подобных структур, обнаруженных в модельных решётках сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$. Вертикальной линией обозначена граница между низкой и высокой концентрацией Ga. Рисунок приведен из работы [30]

исследовании систем Fe-Ga были получены Вангом в сочетании PAW-метода и метода молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD), при помощи которого были построены различные 128-атомные модели решёток в диапазоне концентрации Ga $12,5 < x \leq 22,7$ ат.%. Моделирование структур включало нагрев до 2000 К и охлаждение до 500 К с неравномерной скоростью. Контроль моделирования расплава и кристаллизации, а также количественная оценка фазы $D0_3$ в кубической сверхъячейке оценивались при помощи радиальной функции распределения. Полученные структуры были полностью отрелаксированы при $T = 0$ К, и для дальнейшего исследования были выбраны наиболее энергетически выгодные конфигурации. На Рисунке 5 представлены результаты расчётов тетрагонального и ромбоэдрического модулей сдвига в зависимости от доли фазы $D0_3$ в моделированных структурах [30]. На нижней панели (см. Рисунок 5 (в)) приведено количество $D0_3$ -подобных структур, обнаруженных в модельных решётках сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$. Хорошо видно, что именно образование фазы $D0_3$ оказывает влияние на «смягчение» тетрагональ-

ного модуля упругости. Также в работе показано, что пластичность сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ увеличивается с увеличением концентрации Ga, что также имеет большое значение в увеличении магнитострикции при высоком содержании галлия в сплавах. Расчёт тетрагональной магнитострикции для моделированных при помощи молекулярной динамики структур был выполнен для композиции $\text{Fe}_{81,25}\text{Ga}_{18,75}$ [31]. Для наиболее энергетически выгодной конфигурации расчётная величина составила $+390 \times 10^{-6}$, что соответствует величине магнитострикции в закалённых образцах [11]. Исследование влияния химического (структурного) упорядочения на величины модулей упругости, а также на профиль плотностей электронных состояний были проведены в работах [33; 34]. Как и в предыдущих исследованиях, авторы выявили, что атомы Ga сильно влияют на профиль плотности электронных состояний и «размягчение» тетрагонального модуля сдвига связано с образованием фазы D0_3 . Исследования Нарсу (Narsu) с соавторами [34] привели к выводу, что в области высокого содержания Ga дополнительным фактором, влияющим на «смягчение» C' , является смена магнитного упорядочения в структуре D0_3 с ферромагнитного на парамагнитное. Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии структуры L1_2 в сплаве $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ была рассмотрена в рамках теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента (general gradient approximation, GGA), дополнительно учитывающего кулоновское отталкивание U между d -электронами [35]. Показано, что в структуре с искажением $c/a = 0,98$ учёт большего числа электронов (увеличение параметра U) приводит к смене знака $E_{\text{МКА}}$ с положительного на отрицательный.

Расчёт постоянной ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 < x \leq 18,75$ ат.%) был также проведён коллективом авторов: Жангом, Вангом и Ву [29]. Как и в случае расчётов λ_{001} , ромбоэдрический модуль сдвига и постоянная ромбоэдрической магнитострикции были определены для структуры A2 при помощи метода FLAPW в рамках подхода суперъячеек. Размер суперъячеек в зависимости от композиции составил 16, 24 или 54 атома. Общий вид формул для расчета λ_{111} и C_{44} соответствует формулам (2)–(4), с учетом вычисления полной энергии системы $E_{\text{полн.}}$ от степени малых ромбоэдрических деформаций вдоль направления $[111]$ и расчетом энергии магнитокристаллической анизотропии как разности энергий системы вдоль направлений $[111]$ и $[11\bar{2}]$. Теоретически смена знака λ_{111} с отрицательного на положительный получена в диапазоне концентрации $8,3 < x < 12,5$ ат.%,

в то время как экспериментально данная смена знака наблюдается вблизи первого пика λ_{001} . Данное несоответствие связано с небольшим завышением равновесного параметра решётки, полученного при расчётах по сравнению с экспериментальными данными, и указывает на «чувствительность» λ_{111} к размеру решётки. Смена знака λ_{111} обусловлена изменениями количества валентных электронов вблизи уровня Ферми в состоянии «спин вниз» с увеличением концентрации Ga и вследствие этого усилением спин-орбитального взаимодействия.

Моделирование температурной зависимости магнитоупругой постоянной $-b_1$ от концентрации Ga в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 25$ ат.%) для кристаллических структур A2, B2 и D0₃ представлено в работах [36; 37]. При помощи метода разупорядоченного магнитного момента (disordered local moment, DLM) в рамках приближения когерентного потенциала исследования были выполнены в ферромагнитном диапазоне данных сплавов. Для структуры A2 с увеличением содержания Ga в композициях наблюдается ослабление магнитоупругой постоянной и нелинейная убывающая зависимость при уменьшении магнитного порядка m (аналог температурной зависимости). В области малого содержания Ga $-b_1$ в фазе A2 «чувствительна» к изменению параметра решётки при нулевой температуре и на кривой зависимости $-b_1(m)$ наблюдается пик при магнитном упорядочении $m \approx 0,85$ (800 К). В отличие от предыдущих теоретических исследований, в которых было найдено, что образование структуры типа D0₃ ограничивает увеличение магнитоупругой постоянной, авторы получили результаты, позволяющие утверждать обратное. Расчётные значения $-b_1$ в диапазоне концентраций от 15 ат.% до 25 ат.% положительные как для структуры B2, так и для структуры D0₃. Показано, что на величину магнитоупругих постоянных сильное влияние оказывает изменение объёма решётки, а также расположение атомов Ga в структуре.

Таким образом, обзор теоретических исследований, с одной стороны, показывает хорошую предсказательную силу теории функционала плотности при описании электронных, упругих и магнитных свойств сплавов Fe-Ga. С другой стороны, очевидно, что проведенные исследования в большей степени выполнены группой Ву, Ванга и Жанга, ограничены рассмотрением отдельных композиций с содержанием Ga ≤ 25 ат.%. Области II, III и IV (см. Рисунок 1) менее изучены, отсутствует расчёт постоянных магнитострикции кроме сплава $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$. Полученные отрицательные значения величины магнитострикции в структуре D0₃ при концентрации Ga 25 ат.% находятся в противоречии с

экспериментом, согласно которому именно эта фаза вносит положительный вклад в магнитострикцию. Зависимость рассчитанных данных магнитострикции, модулей упругости, структурной зависимости от параметра решётки, типа упорядочения, локального расположения атомов даёт возможность продолжить исследование свойств данных сплавов как в уже исследованном диапазоне, так и в области большей концентрации Ga ($x \leq 31$) ат.%. Наиболее важной задачей в области высоких концентраций Ga является установление тесной корреляции между структурами и магнитными свойствами данных сплавов посредством различных подходов к моделированию кристаллических структур, реализованных в различных первопринципных программных пакетах.

Целью данной работы является *ab initio* исследование структурных и магнитных свойств, а также построение фазовых диаграмм сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,125$ ат.%) при помощи теории функционала плотности и метода Монте-Карло.

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

1. Провести исследования структурных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,125$ 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 магнитострикционные свойства кристаллических структур кубической симметрии A2, B2, D0₃ и L1₂ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,125$ ат.%). Определить параметры магнитного обменного взаимодействия и исследовать концентрационное поведение температур Кюри. Построить концентрационные зависимости констант тетрагональной, ромбоэдрической и объёмной магнитострикции 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 Fe_{100-x}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 (IBCM-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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 150 страниц, включая 37 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 119 наименований.

Основное 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 основных подходов при помощи которых проведены исследования структурных и магнитных свойств сплавов Fe-Ga.

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 теории функционала плотности.

Третья глава посвящена исследованию магнитных и магнитострикционных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%)

В заключении представлены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Глава 1. Первопринципные методы в моделировании свойств твёрдых тел

Теория функционала плотности (ТФП) на сегодняшний день является наиболее широко применяемым *ab initio* методом, используемым для описания структурных и магнитных свойств многочастичных систем в физике и химии твёрдого тела. *Ab initio* расчёты основаны на решении уравнений квантовой механики и опираются только на фундаментальные физические постоянные и атомные номера входящих в систему атомов, что делает данный метод применимым ко многим системам. Развитие ТФП, а также обменно-корреляционных функционалов, позволяющих учитывать большее количество взаимодействий, повышает эффективность и предсказательную силу первопринципных расчётов.

В настоящей главе представлены основы теории функционала плотности и описаны два подхода к проведению практических расчётов. Первый подход основан на разложении многоатомной волновой функции по набору плоских волн, второй подход основан на применении теории многократного рассеяния, называемого формализмом Корринги-Кона-Ростокера. В главе также представлены методы расчётов упругих свойств твёрдых тел и энергии магнитокристаллической анизотропии.

1.1 Теория функционала плотности

1.1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона. Уравнение Кона-Шэма

В основе *ab initio* расчётов лежит уравнение Шредингера, решение которого возможно представить в аналитическом виде для простых систем типа He и H₂ и которое невозможно решить для многоэлектронных систем. Решение данного уравнения для систем с количеством электронов N , каждый из которых обладает тремя степенями свободы ($3N$), возможно, если многоэлектронную волновую функцию представить в виде функционала электронной плотности

$n(\mathbf{r})$, что позволит привести уравнение Шредингера к алгебраическому виду и решить его при помощи численных методов. Основная идея теории функционала плотности заключается в описании электронной подсистемы тремя координатами электронной плотности $n(\mathbf{r})$ вместо $3N$ координат.

Теория Томаса-Ферми

Впервые использовать электронную плотность в качестве фундаментальной переменной при описании энергии системы электронов было предложено Л. Томасом (Thomas) и Э. Ферми (Fermi) в 1927 году [38; 39]. В модели Томаса-Ферми взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале $v_{\text{внеш}}(\mathbf{r})$, и соотношение между $v_{\text{внеш}}(\mathbf{r})$ и $n(\mathbf{r})$ имеет следующий вид:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [\mu - v_{\text{эфф}}(\mathbf{r})]^{3/2}, \quad (1.1)$$

$$v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) \equiv v_{\text{внеш}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.2)$$

где μ — химический потенциал, зависящий от \mathbf{r} , подынтегральный член в уравнении (1.2) — электростатический потенциал, создаваемый распределением электронной плотности $n(\mathbf{r}')$. Уравнение (1.2) не содержит градиента эффективного потенциала $v_{\text{эфф}}(\mathbf{r})$, а значит, пригодно для систем с медленно меняющейся плотностью.

Теоремы Хоэнберга-Кона

Долгое время между теорией Томаса-Ферми, сформулированной в терминах электронной плотности, и уравнением Шредингера, сформулированным в терминах волновых функций отсутствовало строгое соотношение. В 1964 года Пьером Хоэнбергом (Pierre Hohenberg) и Вальтером Коном (Walter Kohn) были сформулированы и доказаны теоремы, однозначно устанавливающие соответствие между электронной плотностью, волновой функцией и внешним потенциалом [40].

Теорема 1. *Внешний потенциал $v_{\text{внеш}}(\mathbf{r})$ с точностью до произвольной постоянной определяется электронной плотностью основного состояния электронов $n_0(\mathbf{r})$.*

Из первой теоремы следует, что $n(\mathbf{r})$ определяет полный гамильтониан H и оператор числа частиц N , а соответственно, в неявном виде определяет все

свойства системы, получаемые из H путем решения уравнения Шредингера. Энергия основного состояния E_0 также является функционалом плотности и выражается следующим образом:

$$E_0 = E_0[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U}_{ээ} + \hat{V}_{\text{внеш}} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.3)$$

$$\hat{V}_{\text{внеш}}[n_0] = \int v_{\text{внеш}}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

где $\hat{T}[n_0]$ и $\hat{U}_{ээ}[n_0]$ – операторы кинетической энергии и энергии электрон-электронного взаимодействия являются *универсальными* функционалами, $\hat{V}_{\text{внеш}}$ не универсален и зависит от системы.

Теорема 2. *Для любого внешнего потенциала $v_{\text{внеш}}(\mathbf{r})$ можно определить универсальный функционал электронной плотности $F[n]$ для энергии системы $E[n]$. Точная энергия основного состояния является глобальным минимальным значением этого функционала, а плотность $n(\mathbf{r})$, минимизирующая функционал, соответствует плотности основного состояния $n_0(\mathbf{r})$ при любом внешнем потенциале.*

Функционал $E[n]$ задается минимальными обцими волновыми функциями, соответствующими плотности $n(\mathbf{r})$

$$E[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ээ} + \hat{V}_{\text{внеш}} | \Psi \rangle. \quad (1.5)$$

Вводя функционал $F[n]$, выражение (1.5) можно переписать следующим образом:

$$E[n] = F[n] + \int v_{\text{внеш}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

где

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ээ} + \hat{V}_{\text{внеш}} | \Psi \rangle \geq E_0. \quad (1.7)$$

$F[n]$ является *универсальным* функционалом, который не зависит от внешнего потенциала, а зависит только от электронной плотности. Используя вариационный принцип, находим энергию основного состояния:

$$E_0 = \min_n (F[n] + \int v_{\text{внеш}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

В выражении (1.8) поиск ведётся по всем плотностям, которые могут быть построены из антисимметричных волновых функций для N электронов. Явный

вид $F[n]$ неизвестен, поэтому для получения более точной плотности основного состояния, а соответственно и энергии основного состояния требуются аппроксимации для $F[n]$.

Уравнения Кона-Шэма

В 1965 году на основе теории Хоэнберга-Кона Коном и Шэмом (Sham) были получены самосогласованные уравнения для неоднородных систем взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле ядер, учитывающие обменные и корреляционные эффекты [41; 42]. Вариационная задача для минимизации функционала энергии была решена при помощи метода неопределенных множителей Лагранжа. Функционал полной энергии $E[n]$ может быть представлен в следующем виде:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{внеш}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{о-к}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.9)$$

где $E_{\text{о-к}}$ — обменно-корреляционная энергия, учитывающая взаимодействие электронов, $T[n]$ — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов с распределением плотности $n(\mathbf{r})$, третье слагаемое — энергия электрон-электронного взаимодействия. Соответствующее уравнение Эйлера-Лагранжа для полного числа электронов примет вид:

$$\delta E[n(\mathbf{r})] = \int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} T[n(\mathbf{r})] - \varepsilon \right\} d(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.10)$$

Эффективный внешний потенциал $v_{\text{эфф}}$ и обменно-корреляционная энергия $v_{\text{о-к}}(\mathbf{r})$, приходящаяся на электрон однородного электронного газа плотности n (локальная плотность) в (1.10), определяются следующими соотношениями:

$$v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = v_{\text{внеш}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{\text{о-к}}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

$$v_{\text{о-к}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{о-к}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.12)$$

Уравнение (1.10) для взаимодействующих частиц идентично по виду уравнению для невзаимодействующих частиц, двигающихся в некотором эффективном внешнем потенциале $v_{\text{эфф}}$, а минимизирующая плотность определяется путём решения одночастичного уравнения Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

с учётом выражения для средней плотности

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (1.14)$$

Соотношения (1.11), (1.13) и (1.14) являются самосогласованными уравнениями Кона-Шэма (КШ), составляющими основу ТФП. Одночастичные волновые функции $\varphi_j(\mathbf{r})$ являются решениями уравнений Кона-Шэма, которые принято называть орбиталями Кона-Шэма. Данные орбитали не имеют реальной физической интерпретации и строятся непосредственно из электронной плотности, однако точно вычисляют кинетическую энергию и генерируют структуру электронных оболочек атомов в рамках теории функционала плотности. Собственные значения энергии ε_j также не имеют физического смысла, сумма энергий учитывается в выражении для определения энергии основного состояния

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{\text{о-к}}[n(\mathbf{r})] - \int v_{\text{о-к}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (1.15)$$

Решение уравнение Кона-Шэма является самосогласованным процессом: расчёт производится до тех пор, пока найденный набор орбиталей КШ не даст гамильтониан, решениями которого будут исходные орбитали Кона-Шэма.

1.1.2 Приближения для расчёта обменно-корреляционных функционалов

Теория функционала плотности является широко используемым эффективным инструментом для исследования свойств материалов в физике твёрдого тела, химии и материаловедении. Формализм Кона-Шэма сводит проблему решения уравнения (1.11) для многочастичных систем к одночастичному уравнению Шредингера. Основной задачей теории функционала плотности является поиск приближения для обменно-корреляционного функционала $E_{\text{о-к}}[n(\mathbf{r})]$, точный вид которого неизвестен. В данном параграфе будут представлены наиболее часто используемые приближения для учёта $E_{\text{о-к}}[n(\mathbf{r})]$: приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) и приближение обобщённого градиента.

Приближение локальной плотности

Приближение локальной плотности является наиболее распространённым приближением для расчёта энергии обменно-корреляционного взаимодействия. Суть приближения заключается в предположении о слабо изменяющемся распределении электронной плотности $n(\mathbf{r})$ в рассматриваемой системе, т.е. рассматривается однородный электронный газ. $E_{\text{o-к}}$ данной системы представляет собой функционал плотности, приходящийся на одну частицу однородного электронного газа с плотностью $n(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{o-к}}^{\text{LDA}} = \int e_{\text{o-к}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Локальный потенциал может быть разделён на две составляющие – обменную и корреляционную:

$$e_{\text{o-к}} = e_{\text{o}}[n(\mathbf{r})] + e_{\text{к}}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.17)$$

Слагаемое $e_{\text{o}}[n(\mathbf{r})]$ определяет обменную энергию электрона в однородном электронном газе и впервые было сформулировано Блохом [43]:

$$e_{\text{o}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (1.18)$$

Корреляционная часть $e_{\text{к}}[n(\mathbf{r})]$ может быть рассчитана при помощи квантового метода Монте-Карло [44]. Приближение локальной плотности широко применяется в физике конденсированного состояния для твёрдых тел и твёрдых поверхностей, в том числе для систем с быстро изменяющейся электронной плотностью. Данное приближение не работает в сильно коррелированных системах.

Приближение обобщённого градиента

Электронная плотность реальных систем неоднородна, и одним из способов получить более точное описание обменно-корреляционного взаимодействия является учёт неоднородности в изменении электронной плотности в рамках градиентного разложения. Помимо $e_{\text{o-к}}$ приближение включает градиенты электронной плотности $\nabla n(\mathbf{r})$ [45; 46]. Энергия обменно-корреляционного взаимодействия записывается как

$$E_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})e_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r}),\nabla n(\mathbf{r})]dr. \quad (1.19)$$

По сравнению с приближением локальной плотности приближение обобщённого градиента не имеет какой-либо простой функциональной формы, поэтому общая форма $E_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})]$ часто выражается через приближение $e_{\text{o-к}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ с дополнительным фактором усиления $F^{\text{GGA}}(s)$, который меняет энергию $E_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})]$ следующим образом:

$$E_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) e_{\text{o-к}}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) dr \approx \int n(\mathbf{r}) e_{\text{o-к}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) F_{\text{o}}^{\text{GGA}}(s(\mathbf{r})) dr, \quad (1.20)$$

где s — приведенный градиент плотности следующего вида:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{\nabla n(\mathbf{r})}{2k_F n(\mathbf{r})}. \quad (1.21)$$

Радиус поверхности Ферми k_F в (1.21) определяется из соотношения $n(\mathbf{r}) = k_F^3/3\pi^2$. На сегодняшний день наиболее широко используемым обменно-корреляционным функционалом является GGA-функционал в формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [47; 48]. Дополнительный фактор усиления $F_{\text{o}}^{\text{PBE}}(s)$ в формулировке PBE содержит постоянные $k = 0,804$ и $\mu = 0,235$ и имеет следующую форму:

$$F_{\text{o}}^{\text{PBE}}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}. \quad (1.22)$$

Константы k и μ подобраны таким образом, что в области $s = 0$ разложение градиента дает правильную линейную характеристику однородного электронного газа, а значение функционала обменной энергии удовлетворяет критерию Либа-Оксфорда [49], определяющему теоретическую оценку максимума значения обменно-корреляционной энергии $E_{\text{o-к}}$.

Теория функционала плотности для магнитных материалов

В 1972 г. Барт (Barth) и Хедин (Hedin) [50] обобщили ТФП на спин-поляризованный случай для расчётов электронной структуры магнитоупорядоченных систем. Спиновая поляризация в магнитных системах приводит к плотности намагничивания $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, поскольку намагниченность является функционалом $\mathbf{m}[n(\mathbf{r})]$ плотности заряда основного состояния $n(\mathbf{r})$. Авторами были сформулированы функционалы в терминах матрицы плотности $\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, которая определяется следующим соотношением:

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{\alpha\beta}, \quad (1.23)$$

где $\sigma \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – вектор-матрица Паули. Для того чтобы ввести плотность намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ в теорию функционала плотности, необходимо обобщить орбитали КШ, прибегнув к двухкомпонентному спинору:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (1.24)$$

где $\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ и $\varphi_{i\beta}(\mathbf{r})$ соответствуют проекциям двух спинов ($\alpha, \beta = \uparrow\downarrow$). Матрица плотности с учётом (1.24) запишется в следующем виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j^N \begin{bmatrix} \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} [\varphi_{j\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{j\beta}(\mathbf{r})]^* = \sum_j^N \begin{bmatrix} \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{j\alpha}^*(\mathbf{r}) & \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}) \\ \varphi_{j\beta}(\mathbf{r})\varphi_{j\alpha}^*(\mathbf{r}) & \varphi_{j\beta}(\mathbf{r})\varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

Для коллинеарных магнитных структур недиагональная часть матрицы плотности обращается в ноль. Плотность намагниченности и электронная плотность могут быть выражены следующим образом:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mu_B \sum_j^N \psi_j^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (1.26)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^N \psi_j^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{I} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

где μ_B – магнетон Бора и \mathbf{I} – единичная матрица. Матрица плотности является основной физической величиной, однозначно определяющей все свойства основного состояния магнитной электронной системы [50]. Выражение для функционала полной энергии системы $E[n(\mathbf{r})]$ (1.9) с учетом матрицы плотности можно переписать следующим образом:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{\alpha\beta} \int v_{\alpha\beta}^{\text{внеш}}(\mathbf{r}) \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{о-к}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.28)$$

Одночастичные уравнения Кона-Шэма (1.13) запишутся в виде

$$\sum_{\beta} (-\delta_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\alpha\beta}^{\text{эфф}}(\mathbf{r})) \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta} \varepsilon_j \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$

Эффективный внешний потенциал и обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон, примут вид

$$v_{\alpha\beta}^{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = v_{\alpha\beta}^{\text{внеш}}(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\alpha\beta}^{\text{о-к}}(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

$$v_{\alpha\beta}^{\text{о-к}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{о-к}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}. \quad (1.31)$$

1.1.3 Метод псевдопотенциалов. Метод проекционных присоединённых волн

Теория функционала плотности, основанная на формализме Кона-Шэма, является распространённой и признанной теорией для исследования свойств материалов в физике твёрдых тел. Однако наличие большого количества электронов, содержащихся в многоатомном кристалле, приводит к необходимости определения большого количества орбиталей Кона-Шэма. Частично упростить решение данной задачи можно, воспользовавшись симметрией кристалла. Атомы в идеальном кристалле образуют регулярную периодическую структуру, и, согласно теореме Блоха [43], потенциал, действующий на электрон в кристалле имеет размерность кристалла, что позволяет свести задачу к решению уравнений Кона-Шэма для электронов в рамках элементарной ячейки, находящихся в бесконечном периодическом твёрдом теле [51]. Для вычисления электронной структуры необходимо внимательно подходить к заданию базисных функций, поскольку орбитали Кона-Шэма должны быть ортогональны друг другу, для правильного описания волновой функции необходимо учитывать волновые функции как валентных, так и остовных электронов, что увеличивает размер базисного набора. Основная сложность в расчётах связана с очень быстрыми осцилляциями волновых функций валентных электронов в области атомного ядра. Для решения уравнения Кона-Шэма с периодическим потенциалом выделяют два основных подхода: разложение многоатомной волновой функции по набору плоских волн (метод псевдопотенциалов, метод проекционных присоединённых волн, метод ортогонализированных плоских волн) и подход, основанный на применении теории многократного рассеяния, называемого формализмом Корринги-Кона-Ростокера.

Метод псевдопотенциалов

Первоначально теория псевдопотенциалов возникла как обобщение метода ортогонализированных плоских волн (orthogonalized plane wave, OPW), предложенная Херрингом (Herring). Метод OPW предполагает, что в отличие от волновых функций остовных электронов, локализованных вблизи узлов решётки, валентные электроны с большей вероятностью могут быть обнаружены в области между узлами, где волновые функции могут быть хорошо аппроксими-

мированы линейной комбинацией малого числа плоских волн, направленных ортогонально волновым функциям электронов ионного остова. Правильный выбор коэффициентов разложения приводит к ортогональности волновой функции основным состояниям, что обеспечивает требуемые быстрые осцилляции вблизи ионного центра с одной стороны. С другой стороны, за счет сильной локализации уровней остова вблизи узлов решётки ортогонализированная волновая функция очень близка к плоской волне в области между узлами решётки.

Метод псевдопотенциалов позволяет уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома [52] за счёт замены сильного потенциала остовных электронов на более слабый псевдопотенциал, который действует на набор псевдоволновых функций, а не на волновые функции истинной валентности. Поскольку решающее влияние на электронные свойства твёрдых тел оказывают валентные электроны, в методе псевдопотенциалов учитываются только валентные электроны.

На Рисунке 1.1 представлено схематичное изображение псевдоволновых функций и соответствующих им псевдопотенциалов в сравнении с истинной функцией и электрон-ионным потенциалом. Псевдопотенциал выбирается таким образом, чтобы вне некоторого радиуса обрезания r_c истинный электрон-ионный и псевдопотенциалы совпадали. Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала и некоторого вспомогательного потенциала. Слабый псевдопотенциал позволяет заменить осциллирующую волновую функцию валентных электронов вблизи ядра гладкой функцией внутри сферы радиуса r_c , и, как и в случае с истинным потенциалом, псевдоволновая функция совпадает с исходной волновой функцией за пределами радиуса обрезания. Таким образом, уравнение Шредингера внутри сферы радиуса r_c решить гораздо легче, так как искомая волновая функция раскладывается по значительно меньшему количеству базисных функций, однако данный метод приводит к потере информации о зарядовой плотности и волновых функциях вблизи ядра.

Метод проекционных присоединённых волн

В современных расчётных пакетах, основанных на теории функционала плотности, например VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [53; 54], используется *метод проекционных присоединённых волн*. Данный метод расчёта электронной структуры первоначально был предложен в 1994 году Питером

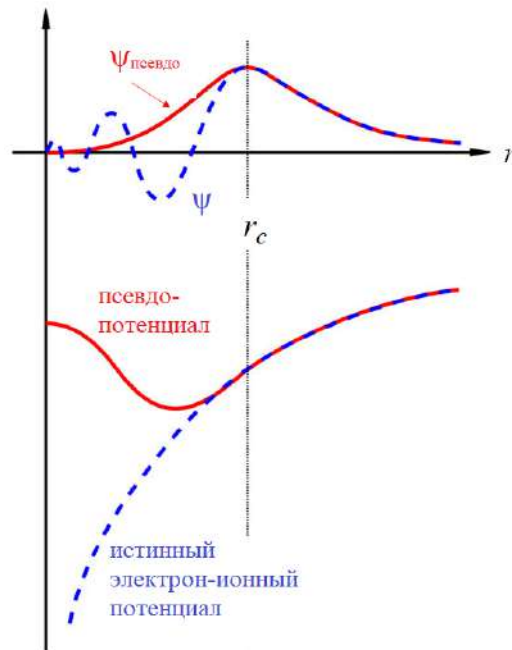


Рисунок 1.1 — Схематичное представление псевдоволновой функции и псевдопотенциала. Сплошная линия соответствует псевдоволновой функции и псевдопотенциалу

Блэхлем (Peter Blöchl) [55] и позднее был адаптирован Крессе (Kresse) и Жубертом (Joubert) для расчёта плоских волн. На сегодняшний день PAW-метод, являющийся одним из наиболее мощных приближений для расчёта электронной структуры и сочетает в себе эффективность плоских волн и метода псевдопотенциалов. PAW-метод также учитывает вклад всех электронов, но использует разложение волновой функции всех электронов в виде гладкой псевдоволновой функции и быстро меняющегося вклада, локализованного вблизи ядра.

Основу метода составляет линейное преобразование полноэлектронной волновой функции $\Psi^{\text{полноэл.}}$ в псевдоволновую функцию $\Psi^{\text{псевдо.}}$ при помощи линейного преобразования $\Psi^{\text{полноэл.}} = T\Psi^{\text{псевдо.}}$. Для каждого атома R вводится оператор суммы локальных атомных вкладов вида $T = 1 + \sum_R T_R$, при этом T_R действует только внутри области, окружающей атом, и определён с помощью функций парциальных волн $|\varphi_j\rangle$. Данный набор является базисом, и валентные электроны вблизи ядра (внутри области присоединения) могут быть представлены в виде суперпозиций парциальных волн $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{j \in R} c_j \varphi_j(\mathbf{r})$ с учётом коэффициентов разложения c_j . Каждой парциальной волне вводится вспомогательная волна $|\varphi_j^{\text{псевдо.}}\rangle$, ортогональная состояниям остова внутри области присоединения $|\varphi_j\rangle = (1 + T_R)|\varphi_j^{\text{псевдо.}}\rangle$ и совпадающая с реальны-

ми парциальными волнами вне этой области $|\varphi_j\rangle = |\varphi_j^{\text{псевдо}}\rangle$. Внутри области присоединения псевдоволновую функцию также можно разложить в ряд по вспомогательным парциальным волнам с теми же значениями коэффициента разложения c_j . Полноеlectronную волновую функцию можно представить в следующем виде:

$$|\Psi^{\text{полноэл.}}\rangle = |\Psi^{\text{псевдо}}\rangle - \sum_{j \in R} c_j |\varphi_j^{\text{псевдо}}\rangle + \sum_{j \in R} c_j |\varphi_j\rangle. \quad (1.32)$$

Ввиду линейности преобразования коэффициенты разложения являются линейными функционалами псевдоволновой функции, а следовательно, скалярными произведениями вида $c_j = \langle f_j | \Psi^{\text{псевдо}} \rangle$. f_j – проекционные фиксированные функции, полностью локализованные в области присоединения и удовлетворяющие условию ортогональности $\langle f_j | \varphi_j^{\text{псевдо}} \rangle = \delta_{ij}$. Окончательно выражение для полноеlectronной функции через псевдоволновую функцию примет вид:

$$|\Psi^{\text{полноэл.}}\rangle = |\Psi^{\text{псевдо}}\rangle + \sum_j (|\varphi_j^{\text{полноэл.}}\rangle - |\varphi_j^{\text{псевдо}}\rangle) \langle f_j | \Psi^{\text{псевдо}} \rangle. \quad (1.33)$$

Как и в случае метода псевдопотенциалов, в PAW-методе разделяются остовные и валентные состояния. Для остовных состояний используется приближение «замороженной» сердцевины, ограничивающее вариационные степени свободы до простых унитарных преобразований между остовными и занятыми валентными состояниями. Аналогичные разбиения могут быть получены для потенциала и энергии. Оценка псевдослучайных величин производится на декартовой сетке с использованием плоских волн. Для локализованных величин применяется радиальная сетка, при этом члены, которым требовались бы обе сетки, отсутствуют.

1.2 Метод Корринги-Кона-Ростокера

Как уже отмечалось выше, существует два подхода к решению уравнения Кона-Шэма: разложение многоатомной волновой функции по набору плоских волн и подход, основанный на применении теории многократного рассеяния и называемый методом Корринги-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker, KKR) [56–58], реализованный в программном пакете SPR-KKR (Spin-Polarized

Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code) [59]. В основе метода лежит решение волнового уравнения с использованием функций Грина G (ФГ), преимущество которого заключается в чётком разделении задачи на однократное и многократное рассеяние. Волновые функции, описывающие свойства каждого рассеивающего атома определяются t -матрицей рассеяния на первом этапе проведения расчётов. На втором этапе задается матрица, определяющая многократное рассеяние на всех атомах решётки таким образом, чтобы в каждом центре падающая волна являлась суперпозицией исходящих волн от всех других атомов. Для описания всех возможных событий рассеяния для отдельного электрона на его пути между двумя отдельными центрами рассеяния с помощью уравнение Дайсона вводят оператор пути рассеяния t_l , являющийся основной характеристикой для построения функции Грина всей системы. Атомные t -матрицы и структурные константы G зависят только от кристаллической структуры.

1.2.1 Определение и общие свойства функции Грина

Основная идея метода ККР заключается в определении функции Грина системы с фиксированной энергией, позволяющей избежать расчётов собственных значений энергии и собственных состояний гамильтониана системы. Рассмотрим гамильтониан системы в атомных единицах в общем случае

$$H = -\nabla^2 + v(\mathbf{r}). \quad (1.34)$$

При описании изменений электронной системы во времени с учётом волновых функций уравнение Шредингера запишется в виде:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = H\psi(t). \quad (1.35)$$

Хорошо известно, что гамильтониан системы связан с оператором эволюции $\exp(-iHt)$, являющимся частью решения. С учётом этого опережающая и запаздывающая функции Грина $G^\pm(t)$ являются решениями эквивалентного дифференциального уравнения

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - H)G^\pm(t) = \delta(t). \quad (1.36)$$

В дальнейшем рассмотрении будет учитываться запаздывающая функция, формальные решения которой принимают значения:

$$G^-(t) = \begin{cases} 0, & t > 0 \\ -i \exp(-iHt) \geq 0 & \end{cases} \quad (1.37)$$

При помощи преобразования Фурье $\Phi\Gamma$ можно представить в координатах энергии:

$$G(E) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(i(E + i\gamma)t) dt, \quad (1.38)$$

с решением:

$$G(E) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} (E + i\gamma - H)^{-1}. \quad (1.39)$$

Параметр γ гарантирует сходимость Фурье-преобразования при $\gamma \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$. Особенности $G(E) = (E - H)^{-1}$ определяются собственным гамильтонианом системы H . Для мнимой части $\text{Im}E \neq 0$ уравнение решается аналитически в плоскости комплексного переменного.

В рамках теории функционала плотности электронная плотность может быть выражена через функции Грина путём задания её в спектральном представлении с учётом полного набора собственных волновых функций $|\psi_j\rangle$ и соответствующих им собственных значений энергии ε_j :

$$G(E) = \sum_j \frac{|\psi_j\rangle\langle\psi_j|}{E - \varepsilon_j + i\gamma}. \quad (1.40)$$

В пространственной системе координат выражение (1.40) запишется следующим образом:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_j \frac{\psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')}{E - \varepsilon_j + i\gamma}, \quad (1.41)$$

что может быть рассмотрено как отражённая волна от источника \mathbf{r} , первоначально излучаемая от \mathbf{r}' .

Основываясь на уравнении (1.41), электронная плотность с $\Phi\Gamma$ связаны следующим соотношением:

$$n(\mathbf{r}; E) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \varepsilon_j) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E). \quad (1.42)$$

При помощи пространственного интегрирования мнимой части функции Грина по \mathbf{r} и по E можно определить локальную плотность состояний $n(E)$ и зарядовую плотность $n(\mathbf{r})$.

1.2.2 Однократное рассеяние

Рассмотрим один рассеивающий центр сферической формы, находящийся в постоянном потенциале. Для постоянного потенциала известен аналитический вид функции Грина:

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\sqrt{E}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.43)$$

В сферически-симметричной среде наиболее удобным является разложение по угловому моменту и падающая плоская волна с $k = \sqrt{E}$ может быть разложена на сферические гармонические функции $Y_{l,m}$ (в дальнейшем для удобства индексы орбитального и магнитного моментов l, m будут обозначены индексом L)

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\text{пад.}} = \exp(i\mathbf{r}\mathbf{k}) = \sum_L 4\pi i^l j_l(\sqrt{E}r) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{k}), \quad (1.44)$$

где j_l – сферическая функция Бесселя. В свободном пространстве в разложении по угловому моменту функцию Грина можно записать следующим образом:

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_L Y_L(\mathbf{r}) g_l^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) Y_L(\mathbf{r}'), \quad (1.45)$$

$$g_l^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -i\sqrt{E} j_l(\sqrt{E}r_{<}) h_l(\sqrt{E}r_{>}).$$

В выражении (1.46) $h_l = j_l + in_l$ – сферическая функция Ханкеля, n_l – сферическая функция Неймана символами $r_{<}$ и $r_{>}$ обозначаются меньший и больший из радиусов \mathbf{r} или \mathbf{r}' . Функция Бесселя $j_l(r)$ имеет конечное значение при $\lim_{r \rightarrow 0}$, в то время как n_l и впоследствии h_l расходятся при $r = 0$.

Далее рассмотрим рассеяние на потенциале конечного размера, который задается следующим образом:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}) & \text{при } \mathbf{r} < S, \\ 0 & \text{при прочих условиях.} \end{cases} \quad (1.46)$$

Тогда радиальные волновые функции $\chi_l(r; E)$ удовлетворяют радиальному уравнению Шредингера:

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \chi_l(r; E) = 0. \quad (1.47)$$

Решение $\chi_l(r; E)$ может быть определено уравнением Липпмана-Швингера, которое, в свою очередь, решается итеративно в борновском приближении:

$$\chi_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) + \int_0^S g_l^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)V(r')\chi_l(r'; E)r'^2 dr'. \quad (1.48)$$

Выражение (1.48) может быть переписано для случая $\mathbf{r} > S$ с учетом $g_l^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$, определенного в (1.45)

$$\chi_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) - ih_l(\sqrt{E}r)\sqrt{E} \int_0^S j_l(\sqrt{E}r')V(r')\chi_l(r'; E)r'^2 dr'. \quad (1.49)$$

Интеграл в выражении (1.49) эквивалентен элементу t -матрицы, который можно интерпретировать как оператор, связывающий падающую волну $j_l(\sqrt{E}r)$ с волнами, рассеиваемыми на потенциале $V(r)$, или оператор рассеяния

$$t_l(E) = \int_0^{R^{MT}} j_l(\sqrt{E}r)V(r)\chi_l(r; E)r^2 dr. \quad (1.50)$$

Используя это определение, уравнение Липпмана-Швингера для $\mathbf{r} > S$ в краткой форме можно записать следующим образом:

$$\chi_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E}t_l(E)h_l(\sqrt{E}r). \quad (1.51)$$

Для случая $\lim_{r \rightarrow 0}$ уравнение (1.48) будет читаться следующим образом:

$$\chi_l(r; E) \cong j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E}j_l(\sqrt{E}r) \int_0^S h_l(\sqrt{E}r')V(r')\chi_l(r'; E)dr. \quad (1.52)$$

Следовательно, при малых значениях радиуса регулярное решение $\chi_l(r; E)$ определяется функцией Бесселя $\lim_{r \rightarrow 0} j_l(\sqrt{E}r) \cong r^l$. Это позволяет записать уравнение (1.52) в более компактной форме

$$\chi_l(r; E) \cong j_l(\sqrt{E}r)\alpha_l(E), \quad (1.53)$$

в котором α -матрица определяется равенством:

$$\alpha_l(E) = 1 - i\sqrt{E} \int_0^S h_l(\sqrt{E}r')\chi_l(r'; E)V(r')\chi_l(r'; E)r'^2 dr. \quad (1.54)$$

С физической точки зрения α -матрицы можно интерпретировать как модуляции свободно падающих волн, рассеиваемых потенциалом при малых значениях r . По аналогии с $\chi_l(r; E)$ для уравнения Шредингера существует нерегулярное

решение, которое не описывает физическую картину рассеяния, но важно для описания функции Грина и определяется формулой:

$$H_l(r; E) = \tilde{H}_l(r; E) + \int_0^S g_l^0(r, r'; E) V(r') H_l(r'; E) r'^2 dr. \quad (1.55)$$

Для рассеянной невозмущенной сферической волны должно выполняться граничное условие, что приводит к

$$H_l(r; E) = h_l(\sqrt{E}r) (r \geq S). \quad (1.56)$$

Учитывая данное требование, $\tilde{H}_l(r; E)$ может быть непосредственно определен как

$$\tilde{H}_l(r; E) = h_l(r; E) \left[1 - \sqrt{E} \int_0^S j_l(\sqrt{E}r') V(r') H_l(r'; E) r'^2 dr \right]. \quad (1.57)$$

При малых значениях r нерегулярное решение $H_l(r; E)$ расходится и в компактной форме записи принимает вид:

$$H_l(r; E) \cong h_l(\sqrt{E}r) \frac{1}{\alpha_l(E)}, \quad (1.58)$$

где для $\lim_{r \rightarrow 0}$ радиальная зависимость равна $h_l(\sqrt{E}r) \propto r^{-l-1}$. Основываясь на регулярном и нерегулярном решениях, можно определить функцию Грина, описывающую однократное рассеяние на сферическом потенциале по аналогии с выражением (1.45)

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -i\sqrt{E} \sum_L \chi_l(r_{<}; E) H_l(r_{>}; E) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}'). \quad (1.59)$$

1.2.3 Многократное рассеяние

В предыдущем параграфе была определена функция Грина, описывающая однократное рассеяние на одном сферическом потенциале. Необходимо получить выражение, которое возможно будет обобщить на систему потенциалов рассеяния. Выведем основное уравнение в методологии ККР, необходимое для оценки зонной структуры периодических кристаллов, – уравнение, связывающее амплитуды падающих и рассеянных волн. В формализме ККР расчёт

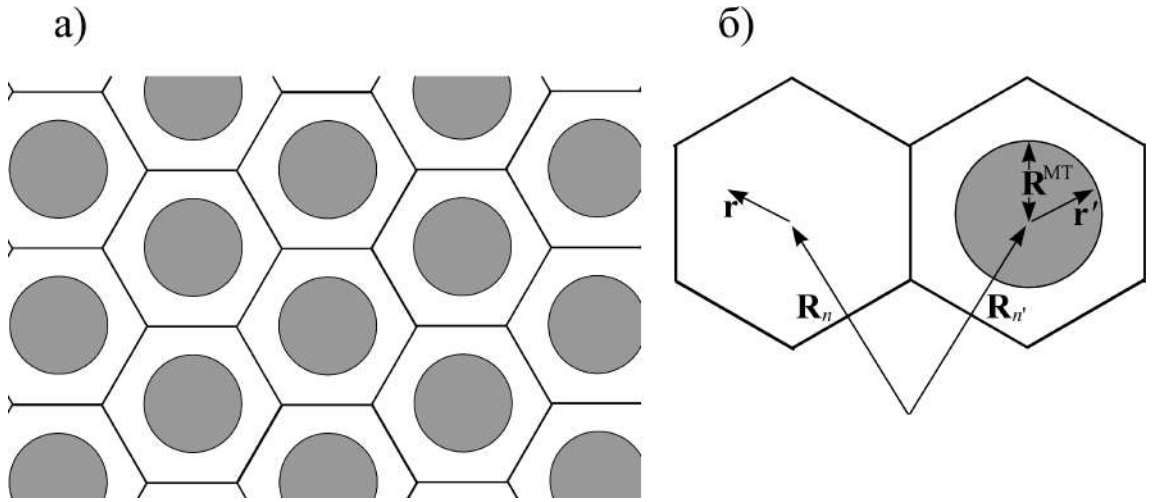


Рисунок 1.2 — а) Схематичное представление МТ-потенциала [60]: заштрихованная область соответствует изолированному иону в области ионной сердцевины и постоянному потенциалу в области вокруг иона; б) представление векторов в n и n' ячейках: \mathbf{R}^{MT} — радиус-вектор МТ-сферы, \mathbf{R}_n , $\mathbf{R}_{n'}$ — вектора трансляции и \mathbf{r} , \mathbf{r}' — вектор, определяемый внутри ячейки

электронной структуры производится в «маффин-тин» (МТ) приближении (muffin-tin potential), схематичное изображение которого представлено на Рисунке 1.2. В данном приближении МТ-потенциал совпадает с потенциалом изолированного иона внутри сфер с определённым радиусом \mathbf{R}^{MT} , вписанным в ячейку Вигнера-Зейтца, проведенных вокруг каждого атома решётки. При этом \mathbf{R}^{MT} подбирают таким образом, чтобы сферы не перекрывались. Область между сферами считается постоянной. Данный потенциал приводит к условиям согласованности на поверхности сферы в отличие от потенциала метода ячеек, представляющем собой сложный многогранник, в котором потенциал испытывает разрыв производной на границе двух ячеек [60]. Для всех векторов трансляции \mathbf{R}_n МТ-потенциал можно определить следующим образом:

$$V^{\text{MT}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| < \mathbf{R}^{\text{MT}} \\ & \text{(область ионного остова)} \\ 0 & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| > \mathbf{R}^{\text{MT}} \\ & \text{(область между узлами)}. \end{cases} \quad (1.60)$$

Учитывая периодичность структуры МТ-потенциалов, центры которых размещены в узлах решётки \mathbf{R}_n , каждую исходящую волну от узла \mathbf{R}_n можно разложить по базису падающих волн на узел $\mathbf{R}_{n'}$, используя теорему сложения

функций Ханкеля [61]:

$$h_L(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n; E) = \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}^{0,nn'}(E) j_{L'}(\mathbf{r}; E), \quad (1.61)$$

и сокращения

$$\begin{aligned} j_L(\mathbf{r}; E) &= j_l(\sqrt{E}r) Y_L(\mathbf{r}) \\ h_L(\mathbf{r}; E) &= h_l(\sqrt{E}r) Y_L(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.62)$$

Коэффициенты расширения и структурные константы определяются из соотношения для структурных коэффициентов функций Грина, решаемых аналитически

$$g_{LL'}^{0,nn'}(E) = -(1 - \delta_{nn'}) 4\pi i \sqrt{E} \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{L''}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}; E), \quad (1.63)$$

с коэффициентами Гаунта

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}) Y_{L''}(\mathbf{r}). \quad (1.64)$$

$C_{LL'L''}$ обращается в ноль при $l'' > l' + l$, что ограничивает суммирование в выражении (1.63) конечным рядом. В приведенных выше обозначениях функция Грина для свободного электрона (1.43) может быть выражена следующим образом:

$$\begin{aligned} G^0(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'}, E) &= -i\sqrt{E} \delta_{nn'} \sum_L j_L(\mathbf{r}_{<}, E) h_L(\mathbf{r}_{>}, E) \\ &+ \sum_{LL'} j_L(\mathbf{r}, E) g_{LL'}^{0,nn'}(E) j_{L'}(\mathbf{r}'; E). \end{aligned} \quad (1.65)$$

Рассмотрим рассеянную от центра R_n волну $\psi^{\text{пас.}}$ в междоузельном пространстве:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\text{пас.},n}(\mathbf{r}) = \sum_L b_{\mathbf{k},L}^{\text{пас.},n} h_L(\mathbf{r}; E). \quad (1.66)$$

Эту же волну можно представить как падающую $\psi^{\text{пад.}}$ в точку $R_{n'}$, определяемую соотношением:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\text{пад.},n'}(\mathbf{r}') = \sum_L b_{\mathbf{k},L}^{\text{пад.},n'} j_L(\mathbf{r}'; E). \quad (1.67)$$

С учетом эквивалентности (1.66) и (1.67) связь между амплитудами падающей $b_{\mathbf{k},L}^{\text{пад.},n'}$ и рассеянной $b_{\mathbf{k},L}^{\text{пас.},n}$ волн выражается следующим соотношением:

$$\sum_L b_{\mathbf{k},L}^{\text{пад.},n'} j_L(\mathbf{r}'; E) = \sum_L b_{\mathbf{k},L}^{\text{пас.},n} h_L(\mathbf{r}' + R_{n'} - R_n; E), \quad (1.68)$$

которое с учетом h_L , определенном в (1.62) записывается:

$$b_{\mathbf{k},L}^{\text{пад.},n'} = \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}^{0,nn'} b_{\mathbf{k},L'}^{\text{рас.},n}. \quad (1.69)$$

Ввиду периодичности решётки применим теорему Блоха, связывающую амплитуды рассеянных волн от центров R_n и $R_{n'}$ фазовым множителем $\exp(i\mathbf{k}(R_n - R_{n'}))$. Вместо амплитуд волн, рассеянных в отдельных узлах, рассмотрим полную волну, исходящую от всех идентичных рассеивателей. Коэффициенты c , описывающие полную падающую и рассеянные волны, подчиняются:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k},L}^{\text{пад.},n'} &= \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} \sum_{n \neq n'} g_{LL'}^{0,nn'}(E) \exp(i\mathbf{k}(R_n - R_{n'})) c_{\mathbf{k},L'}^{\text{рас.},n'} = \\ &= \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E) c_{\mathbf{k},L'}^{\text{рас.},n'}, \end{aligned} \quad (1.70)$$

где структурные константы, зависящие от k , задаются преобразованием Фурье в действительном пространстве:

$$g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E) = \sum_{n \neq n'} g_{LL'}^{0,nn'}(E) \exp(i\mathbf{k}(R_n - R_{n'})). \quad (1.71)$$

Важно отметить, что $g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E)$ зависит от положения рассеивающих центров, а не от рассеивающего потенциала.

Связь между полной падающей и рассеянной волнами может быть выражена через элементы $t_l(E)$ t -матрицы. Предполагая отсутствие дополнительных внешних волн и вкладов от них в полную падающую волну, соотношение (1.70) с учетом $t_l(E)$ запишется в виде:

$$c_{\mathbf{k},L}^{\text{рас.},n'} = -i\sqrt{E} t_l(E) c_{\mathbf{k},L'}^{\text{пад.},n'} \quad (1.72)$$

Из соотношений (1.70) и (1.72) получаем систему уравнений

$$\sum_{L'} (\delta_{LL'} - g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E) t_{l'}(E)) c_{\mathbf{k},L'}^{n'} = 0, \quad (1.73)$$

для нахождения собственных значений которых необходимыми и достаточными условиями являются:

$$\text{Det} [\delta_{LL'} - g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E) t_{l'}(E)] = 0. \quad (1.74)$$

Соотношение (1.74) является основным уравнением метода ККР.

1.2.4 Представление функции Грина в рамках метода ККР

В данном параграфе будет определен оператор пути рассеяния, являющийся центральной характеристикой для построения функций Грина полной системы. Как было отмечено ранее и согласно выражению (1.42), ФГ содержит полную информацию о пространственном распределении и энергетической зависимости электронных состояний системы. Как уже было отмечено в параграфе 1.2.3, в методе ККР используется МТ-приближение, в рамках которого пространство делится на не перекрывающиеся периодически повторяющиеся потенциалы сферической формы с центрами R_n (см. Рисунок 1.2). В каждой ячейке электроны рассеиваются на потенциалах $V(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}) = V^n(r)$. Функция Грина для всей системы может быть определена из следующего соотношения:

$$(-\nabla^2 + V^n(r) - E)G(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{n'} + \mathbf{r}'; E) = -\delta_{nn'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.75)$$

Решение ФГ может быть представлено как сумма однородных (для $n \neq n'$) и неоднородных (для $n = n'$) решений которые записываются в смешанном представлении по угловым моментам каждого узла:

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'}, E) = -i\sqrt{E}\delta_{nn'} \sum_L \chi_L^n(\mathbf{r}_<, E) H_L^n(\mathbf{r}_>, E) + \sum_{LL'} \chi_L^n(\mathbf{r}; E) G_{LL'}^{nn'}(E) \chi_{L'}^{n'}(\mathbf{r}'; E). \quad (1.76)$$

В выражении (1.76) сокращения $\chi_L^n(\mathbf{r}; E)$ и $H_L^n(\mathbf{r}, E)$ являются подходящими регулярным и нерегулярным решениями соответствующей одночастичной задачи для узла $n(r)$:

$$\begin{aligned} \chi_L^n(\mathbf{r}; E) &= \chi_L^n(r; E) Y_L(\mathbf{r}), \\ H_L^n(\mathbf{r}; E) &= H_L^n(r; E) Y_L(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.77)$$

$G_{LL'}^{nn'}(E)$ являются структурными коэффициентами функций Грина, которые необходимо определить. Важно отметить, что данные коэффициенты содержат всю информацию о многократном рассеянии в системе, в то время как остальные функции хорошо определяются в рамках решения задачи однократного рассеяния. Данное разделение вкладов на однократное и многократное рассеяние является одним из основных преимуществ метода Коринги-Кона-Ростокера.

Впервые связь между коэффициентами функций Грина для возмущенной $G_{LL'}^{nn'}(E)$ и невозмущенной $g_{LL'}^{0,nn'}(E)$ систем была введена Дюпри [62] при помощи уравнения Дайсона:

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{0,nn'}(E) + \sum_{n'',L''} g_{LL''}^{0,nn''}(E) t_{l''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E), \quad (1.78)$$

где $t_{l''}^{n''}$ компонента t -матрицы, определяемая по формуле (1.52). $t_{l''}^{n''}$ является оператором пути рассеяния, который определяет процесс перехода падающей электронной волны в узел n' исходящую волну из узла n с учетом всех возможных событий рассеяния, которые могут иметь место внутри самосогласованных вычислений. Первое слагаемое в выражении (1.78) учитывает прямое распространение волн от узла n в n' , в то время как второе слагаемое учитывает распространение от n до n' через один или более рассеивающих центра n'' .

По аналогии с формулой (1.73) можно рассмотреть только k -зависимые структурные функции Грина. На практике это означает решение уравнения Дайсона в k -пространстве с последующим преобразованием Фурье для получения $G_{LL'}^{nn'}(E)$. t -матрица перестает зависеть от n и соотношение (1.78) примет вид

$$G_{LL'}(\mathbf{k}; E) = g_{LL'}^0(\mathbf{k}; E) + \sum_{L''} g_{LL''}^0(\mathbf{k}; E) t_{l''}(E) G_{L''L'}(\mathbf{k}; E). \quad (1.79)$$

На втором этапе проведем обобщение от произвольного числа атомов до количества атомов N , приходящихся на элементарную ячейку. Для этого введем индекс η , учитывающий периодичность элементарной ячейки, и индекс $n = 1 \dots N$, соответствующий количеству атомных позиций в ячейке. Обобщение преобразования Фурье (1.71) запишется в виде

$$g_{LL'}^{0,nn'}(\mathbf{k}; E) = \sum_{\eta \neq \eta'} g_{LL'}^{0,\eta\eta'n'}(E) \exp(i\mathbf{k}(R_\eta - R_{\eta'})). \quad (1.80)$$

Соответственно, уравнение Дайсона можно записать в следующем виде:

$$G_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}; E) = g_{LL'}^{0,nn'}(\mathbf{k}; E) + \sum_{n'',L''} g_{LL''}^{0,nn''}(\mathbf{k}; E) t_{l''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(\mathbf{k}; E), \quad (1.81)$$

где t -матрицы зависят от позиции n представленной элементарной ячейки. Количество матричных элементов $g_{LL'}^{0,nn'}(\mathbf{k}; E)$ увеличивается в N^2 раз с числом атомов N в элементарной ячейке, а соответственно, затраты компьютерного времени вычисления прямого расчёта (1.80) возрастают до $O(N^3)$.

1.2.5 Приближение когерентного потенциала

Метод ККР является эффективным в вычислительном плане и позволяет решать задачи, связанные с примесями в кристалле или на его поверхности без использования дополнительной геометрии, связанной с формированием конечного кластера или суперъячейки. Предположим, что атом примеси внедрен в идеальную структуру основного кристалла в начало координат. Также предположим, что присутствие данного атома не влияет на потенциалы атомов основного кристалла, расположенные в соседних узлах. Для решения данной задачи необходимо определить функцию Грина в начале координат, определённую соотношением (1.65). Задача решается, если известен член обратного рассеяния уравнения (1.65) для идеального основного кристалла $\tilde{G}_{LL'}^{00}$ (т.е. $n = n' = 0$):

$$G_{LL'}^{00} = \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^{00} \left[1 - (t_{\text{примес.}} - t_{\text{осн.}}) \tilde{G}_{L''L'}^{00} \right]^{-1}, \quad (1.82)$$

где

$$\tilde{G}_{LL''}^{00} = \int_{\Omega} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega} \tilde{G}_{LL''}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega} \sum_{L'''} g_{LL''}(\mathbf{k}) [1 - t_{\text{осн.}} g(\mathbf{k})]_{L''L'''}^{-1}. \quad (1.83)$$

В выражениях (1.82) и (1.83) $t_{\text{примес.}}$ и $t_{\text{осн.}}$ описывают рассеяния для примесного атома и атомов основной структуры соответственно. $\tilde{G}_{LL''}^{00}$ для основного кристалла может быть рассчитана один раз.

Для расчёта свойств неупорядоченных систем приближение когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA), предложенное Совеном (Soven) [63], является одним из наиболее эффективных. Совен предложил использовать некоторую эффективную среду, в которой один из компонентов внедрен таким образом, чтобы воспроизвести усредненную концентрацию всех компонентов CPA среды. Потенциал такой среды задается когерентной t -матрицей $\tilde{t}(E)$, определение которой позволяет вычислить свойства основного состояния в рамках приближения одного узла. Рассмотрим неупорядоченную систему $A_{1-x}B_x$, при этом вероятность того, что определенный узел решётки будет занят элементом A , составит $x_A = 1 - x$, а элементом B — $x_B = x$. Когерентный потенциал V^{CPA} будет построен путем замещения какого-либо узла в эффективной среде индивидуальных потенциалов V^A и V^B , соответствующих двум элементам материала таким образом, что рассеяние от реального атома,

внедренного в СРА среду, должно погаситься при усреднении. Функцию Грина в одном узле можно определить выражением

$$G_{LL'}^A \text{ (или } B) = \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^{00} \left[1 - (t_A \text{ (или } B) - \tilde{t}) \tilde{G}_{L''L'}^{00} \right]^{-1}, \quad (1.84)$$

при этом

$$\tilde{G}_{LL''}^{00} = \int_{\Omega} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega} \tilde{G}_{LL''}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega} \sum_{L''} g_{LL''}(\mathbf{k}) [1 - \tilde{t}g(\mathbf{k})]_{L''L'}^{-1}. \quad (1.85)$$

Таким образом, в случае рассматриваемого сплава $A_{1-x}B_x$ усредненная функция Грина имеет вид:

$$(1-x)G_{LL'}^A + xG_{LL'}^B = \tilde{G}_{LL''}^{00}. \quad (1.86)$$

1.3 Магнитная анизотропия и магнитострикция твёрдых тел

В ферромагнитных твёрдых телах локализованные в узлах решётки элементарные магнитные моменты располагаются упорядоченно за счёт обменного взаимодействия между электронами. Внутри таких кристаллов характерно наличие областей, в которых магнитные моменты атомов выстраиваются параллельно друг другу, при этом в результате обменного взаимодействия происходит выстраивание спиновых моментов электронов параллельно друг другу, возникает спонтанная намагниченность в отсутствие магнитного поля. Ориентация магнитных моментов атомов вдоль определенного кристаллографического направления приводит как к созданию суммарного магнитного момента, так и к анизотропной форме распределения электронного заряда (электронно-орбитального облака) и обычно наблюдается в ферромагнитных материалах с не полностью заполненными d - и/или f - оболочками. Кристаллографическую ось, вдоль которой направлена намагниченность кристалла, называют *осью легкого намагничивания*; направления, вдоль которых трудно намагнитить кристалл, называются *осями трудного намагничивания*. На Рисунке 1.3 схематично представлено взаимодействие $4f$ - электронного орбитального облака с ближайшими соседями редкоземельного элемента Tb. Смена ориентации магнитного момента под действием внешних факторов (магнитное поле, изменение

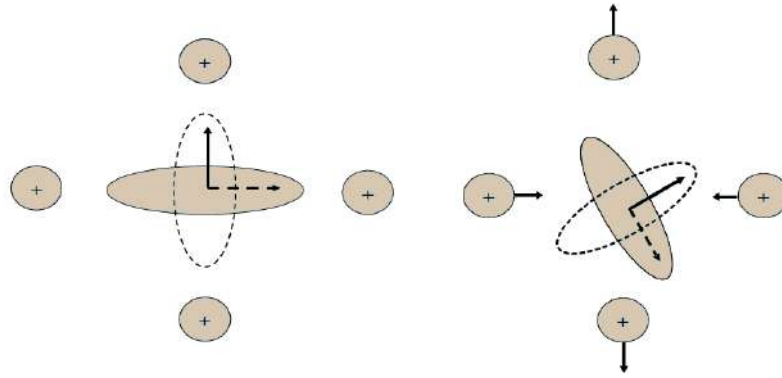


Рисунок 1.3 — Схематичное представление взаимодействия $4f$ - электронного орбитального облака несферической формы с ближайшими соседями при изменении ориентации магнитного момента [64]

температуры, механическое воздействие) изменяет силы притяжения или отталкивания между связанным с ним облаком электронного заряда и соседними ионами, что приводит к смещению соседних ионов и проявлению магнито-стрикции. Данное поведение определяет магнитоупругую связь кристаллов и количественно определяется изменением упругой энергии, связанной с определённым вращением магнитного момента или, наоборот, изменением энергии магнитной анизотропии из-за определённой деформации.

1.3.1 Энергия магнитной анизотропии

Энергия магнитной анизотропии $E_{\text{аниз.}}$ является функцией намагниченности и зависит от направления \mathbf{M} . При феноменологическом описании $E_{\text{аниз.}}$ представляют разложением в ряд по степеням компонент \mathbf{M} и сохраняют в нём только несколько первых членов, при этом в разложение входят комбинации произведения компонент \mathbf{M} инвариантные относительно симметрии кристалла. В силу высокой степени симметрии в кубических кристаллах присутствует большое количество эквивалентных направлений, вдоль которых энергия магнитной анизотропии одинакова. $E_{\text{аниз.}}$ можно представить как функцию направляющих косинусов $\alpha_1 = \sin \theta \cos \varphi$, $\alpha_2 = \sin \theta \sin \varphi$, $\alpha_3 = \cos \theta$ вектора спонтанной намагниченности относительно кристаллографических осей x, y, z куба (θ, φ углы между вектором спонтанной намагниченности осями x, y, z и плоскостью

xy куба, соответственно). Разложение в ряд должно содержать только чётные степени намагниченности α_i , так как вектор намагниченности является аксиальным вектором. Сумма членов ряда α_i^2 является константой в силу соотношения $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$, а сумму членов ряда α_i^4 можно заменить на $\sum_{i>j} \alpha_i^2 \alpha_j^2$ [65]. В результате энергию $E_{\text{аниз.}}$ можно представить в виде:

$$E_{\text{аниз.}} = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)^2 + \dots \quad (1.87)$$

Величины K_1, K_2, K_3 называются константами кубической анизотропии.

Из условий минимизации $E_{\text{аниз.}}$ и $K_2 = 0$ следует, что для кристаллов кубической симметрии возможны только три направления лёгкого намагничивания: 1) вдоль ребра куба $\{100\}$, 2) вдоль диагонали грани $\{110\}$ и 3) вдоль главной диагонали куба $\{111\}$ [66]. Направлениями лёгкого намагничивания при учёте первой константы кубической анизотропии являются ребро и главная диагональ куба [66].

1.3.2 Магнитоупругая энергия

Энергия упругой и магнитной анизотропии являются двумя независимыми членами полной энергии ферромагнетика. Для кристаллов кубической симметрии, испытывающих деформацию, количественно определяемую тензором упругих деформаций ε_{ij} и тензором упругих постоянных C_{ij} , выражение для энергии упругости $E_{\text{упр.}}$ может быть записано в виде [67]:

$$E_{\text{упр.}} = \frac{1}{2} C_{11}(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44}(\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) + C_{12}(\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx}). \quad (1.88)$$

При упругих деформациях ε кристалла изменяется длина и направление оси каждой спиновой пары, что, в свою очередь, изменяет энергию каждой спиновой пары. Если просуммировать приращение энергии по всем содержащимся в единичном объёме парам, образованным ближайшими спинами, получим выражение для энергии, которая зависит как от деформации кристалла, так и от взаимодействия спинов. Эта энергия получила название магнитоупругой и для

кристаллов кубической симметрии записывается в следующем виде [65; 66]:

$$E_{\text{маг.-упр.}} = b_1 \left(\varepsilon_{xx}(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}) + \varepsilon_{yy}(\alpha_2^2 - \frac{1}{3}) + \varepsilon_{zz}(\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) \right) + \quad (1.89)$$

$$+ b_2(\alpha_1\alpha_2\varepsilon_{xy} + \alpha_2\alpha_3\varepsilon_{yz} + \alpha_3\alpha_1\varepsilon_{zx}).$$

Коэффициенты b называются магнитоупругими постоянными. Магнитоупругая энергия – это та часть энергии кристалла, которая обусловлена взаимодействием между намагниченностью и упругой деформацией кристаллической решётки.

1.3.3 Постоянные линейной магнитострикции

Магнитоупругая энергия $E_{\text{маг.-упр.}}$ зависит от первых степеней компонент тензора деформаций и уравнивается энергией упругости. В момент установления равновесия деформация прекращается, достигнув определённой величины. Условие равновесия определяется минимумом суммы энергий (1.88) и (1.89) [65]:

$$E = E_{\text{маг.-упр.}} + E_{\text{упр.}} \quad (1.90)$$

При этом требуется выполнение следующих условий:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{xx}} &= b_1(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}) + C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{yy}} &= b_1(\alpha_2^2 - \frac{1}{3}) + C_{11}\varepsilon_{yy} + C_{12}(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}) = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{zz}} &= b_1(\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) + C_{11}\varepsilon_{zz} + C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{xy}} &= b_2\alpha_1\alpha_2 + C_{44}\varepsilon_{xy} = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{yz}} &= b_2\alpha_2\alpha_3 + C_{44}\varepsilon_{yz} = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{zx}} &= b_2\alpha_3\alpha_1 + C_{44}\varepsilon_{zx} = 0. \end{aligned} \quad (1.91)$$

Решения системы (1.91) определяют спонтанные деформации и записываются в виде:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= \frac{b_1}{C_{12} - C_{11}} \left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right), \\
\varepsilon_{yy} &= \frac{b_1}{C_{12} - C_{11}} \left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3} \right), \\
\varepsilon_{zz} &= \frac{b_1}{C_{12} - C_{11}} \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right), \\
\varepsilon_{xy} &= -\frac{b_2}{C_{44}} \alpha_1 \alpha_2, \\
\varepsilon_{yz} &= -\frac{b_2}{C_{44}} \alpha_2 \alpha_3, \\
\varepsilon_{zx} &= -\frac{b_2}{C_{44}} \alpha_3 \alpha_1.
\end{aligned} \tag{1.92}$$

Если вычислить относительное растяжение в направлении, задаваемом косинусами напряжения $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$, и подставить решения из (1.92), получим следующее выражение:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta l}{l} &= \frac{b_1}{C_{12} - C_{11}} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) - \\
&\quad - \frac{b_2}{C_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1)
\end{aligned} \tag{1.93}$$

Обозначив через λ_{100} и λ_{111} относительное удлинение кристалла при ориентации вектора спонтанной намагниченности вдоль осей [100] и [111] и подставив в выражение (1.93) соответствующие значения направляющих косинусов намагниченности и напряжения, получим следующие выражения:

$$\begin{aligned}
\lambda_{100} &= \frac{2}{3} \frac{b_1}{C_{12} - C_{11}}, \alpha_1 = \beta_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_3 = \beta_2 = \beta_3 = 0; \\
\lambda_{111} &= -\frac{1}{3} \frac{b_2}{C_{44}}, \alpha_i = \beta_i = 1/\sqrt{3} \quad (i = 1, 2, 3).
\end{aligned} \tag{1.94}$$

1.4 Теоретические методы определения упругих постоянных

В рамках первопринципных вычислений упругие постоянные могут быть вычислены из зависимости полной энергии от степени малых деформаций в

области действия закона Гука. При проведении вычислений важно использовать деформации, сохраняющие объём (за исключением модуля объёмной упругости), что позволит не учитывать вклад в изменение энергии, вызванный изменением объёма. Матрица напряжений может быть записана в следующей форме:

$$D(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (1.95)$$

Энергия деформированной системы может быть выражена разложением в ряд Тейлора:

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \mathcal{O}(\varepsilon^3), \quad (1.96)$$

где $E(V_0, 0)$ – энергия и объём V_0 недеформированной системы, $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ и σ_i тензоры деформации и напряжения. Изменение энергии системы под действием деформаций имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta E(V, \varepsilon)}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (1.97)$$

Первое слагаемое в (1.96) будет равно нулю, т.к. первая производная в точке минимума равна нулю. Расчёт различных компонент тензора упругих постоянных производится путем выбора соответствующего тензора деформаций. В Таблице 1 представлены деформации и соответствующие решения уравнения (1.97) используемые в настоящей диссертации при расчёте упругих постоянных структур кубической симметрии. Исходя из уравнения (1.97), усло-

Таблица 1 — Решение уравнения (1.97) в зависимости от тензора деформации для кристаллов кубической симметрии [68]

$\Delta E(\delta)/V_0$	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6
$\frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2$	δ	δ	δ	0	0	0
$(C_{11} - C_{12})\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4)$	δ	$-\delta$	$\delta^2/(1 - \delta^2)$	0	0	0
$2C_{44}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4)$	0	0	$\delta^2/(1 - \delta^2)$	0	0	δ

виями термодинамической стабильности кубических кристаллов под действием приложенной деформации является увеличение энергии системы, энергия недеформированной системы минимальна. В терминах коэффициентов тензора

упругих постоянных это выражается в соблюдении условий $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$ и $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$.

Глава 2. Структурные и упругие свойства сплавов Fe-Ga

В настоящей главе представлены исследования структурных и упругих свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31$ ат.%) в кристаллических структурах A2, B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉. Исследовано влияние добавки третьего элемента на свойства кристаллических структур кубической симметрии. Построены концентрационные зависимости постоянного тензора упругости, а также из первых принципов определены значения температур Дебая, коэффициента Пуассона и степени упругой анизотропии. Построена фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga как функция энергии. Последовательность полученных фазовых переходов согласуется с экспериментально наблюдаемыми результатами.

2.1 Сплавы Fe-Ga. Постановка задачи

Магнестрикционные сплавы Fe-Ga на сегодняшний день являются успешными альтернативными материалами высокострикционным редкоземельным магнетикам благодаря гигантским значениям линейной магнестрикции в низких магнитных полях насыщения, хорошей пластичности, высокой температуре Кюри и относительно низкой стоимости [5–8; 11]. Свойства данных сплавов существенно зависят от фазового состава, который, в свою очередь весьма чувствителен к процедуре изготовления. Согласно наиболее используемой равновесной фазовой диаграмме Кубашевски [12], в диапазоне концентраций до 30 ат.% Ga наблюдаются четыре фазы кубической симметрии A2, B2, D0₃, L1₂ и одна гексагональная фаза D0₁₉. Головин [20] в своём обзоре показал, что есть определённые различия между диаграммой Кубашевски [12] и диаграммами Окамото [69] и Браса [70], касающиеся области однофазного существования гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры L1₂ (в области комнатных температур), температуры перехода L1₂ → D0₁₉, а также границы между областями (A2+L1₂) и L1₂. В целом, говоря о равновесии системы, понимают, что данное состояние соответствует минимальному значению свободной энергии при определённых условиях (температура, концентрация). На практике фазовое равновесие может быть достигнуто только при определённых усло-

виях, таких как длительный отжиг и очень малые скорости охлаждения в течение длительного времени. Чаще всего системы находятся в метастабильном (неустойчивом) состоянии, и под воздействием внешних факторов может быть осуществлен переход в более устойчивые состояния. В случае сплавов Fe-Ga, Ксингом [10] было показано, что, согласно метастабильной фазовой диаграмме Икеда [13], увеличение магнитострикции до достижения первого и второго пиков связано с однофазными областями объёмно-центрированных кубических (ОЦК) кристаллических структур A2 и D0₃. В то же время, в работе Ксинга показано, что в закалённых образцах с содержанием Ga 25 ат.% и 29 ат.% наблюдается смесь фаз A2, B2 и D0₃, однако это усиливает магнитострикцию относительно однофазной области D0₃ медленно охлаждённых образцов. Уменьшение магнитострикции после первого пика обусловлено двухфазной областью (A2+D0₃), в то время как фазовый состав сплавов с содержанием Ga выше ≈ 27 ат.% более сложен [10; 20].

Обзор теоретических исследований, с одной стороны, показывает хорошую предсказательную силу теории функционала плотности при описании электронных, упругих и магнитных свойств сплавов Fe-Ga; с другой стороны охватывает лишь отдельные композиции с содержанием галлия до 25 ат.%, и в основном в фазах A2, D0₃ и B2 [24–26; 28–31; 33; 34; 36; 37; 71]. Структура L1₂ была рассмотрена в работах [24; 34; 35] для композиции Fe₇₅Ga₂₅, в то время как свойства гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры D0₁₉ не рассматривались в рамках первопринципных вычислений. Таким образом, задача исследования структурных и упругих свойств сплавов Fe_{100-x}Ga_x в диапазоне концентраций от 0 до ≈ 30 ат.% по-прежнему остаётся актуальной.

В связи с этим в данной работе проведено исследование структурных и упругих свойств экспериментально наблюдаемых фаз A2, B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉ в широком концентрационном диапазоне и определены наиболее энергетически выгодные структуры. Построена фазовая диаграмма сплавов Fe_{100-x}Ga_x как функция энергии и получены последовательности фазовых переходов. Для получения более полной картины в настоящей работе сплавы Fe-Ga исследованы при помощи метода проекционных присоединённых волн в сочетании с подходом суперъячеек (программный пакет VASP) [53; 54] и при помощи метода Корринги-Кона-Ростокера в сочетании с приближением когерентного потенциала (программный пакет SPR-KKR) [59].

2.2 Детали расчётов

Все расчёты были выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программных пакетах VASP и SPR-KKR при температуре $T = 0$ К. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщённого градиента в формулировке PBE [47]. В рамках диссертационного исследования рассмотрены четыре фазы кубической и одна фаза гексагональной сингоний. На Рисунке 2.1 приведены элементарные ячейки исследуемых структур (левая панель) и расчётные решётки 32-х атомных суперъячеек (правая панель), под которыми следует понимать повторяющуюся элементарную решётку кристалла, содержащую несколько элементарных ячеек. В Таблице 2, помимо основной информации о группе симметрии, указаны позиции Уайкова (Wyckoff), на которых размещались атомы Fe и Ga, и размеры наборов элементарных ячеек, формирующих 32-х атомные суперъячейки, используемые в рамках расчётов программным пакетом VASP.

При выполнении расчётов при помощи пакета VASP [53; 54] концентрационные конфигурации сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в каждой фазе задавались путём замещения атомов Fe атомами Ga на позициях, указанных в Таблице 2. Замена одного атома в 32-х атомной суперъячейке соответствует концентрационному шагу 3,125 ат.%. Для упорядоченных структур $D0_3$, $L1_2$ и $D0_{19}$ стехиометрическому составу соответствует композиция $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$, что в терминах выбранных суперъячеек можно записать как $\text{Fe}_{24}\text{Ga}_8$. При задании композиций с концентрацией Ga более 25 ат.% избыточные атомы замещали атомы железа на позициях $4b$, $3c$ и $6h$ соответственно. Для полностью неупорядоченной структуры A2 добавочные атомы Ga располагались случайным образом по всему объёму суперъячейки и для частично упорядоченной структуры B2 атомы Ga случайно размещались на $1b$ позициях. Электрон-ионные взаимодействия описывались при помощи метода проекционных присоединенных волн PAW [54]. В рамках PAW псевдопотенциалов использовались следующие электронные конфигурации: Fe ($3p^6 3d^7 4s^1$) и Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$). Энергия обрезания плоских волн составила 400 эВ, величина обрезания кинетической энергии зарядов составила 800 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на k -сетке размером $8 \times 8 \times 8$ точек, построенной по схеме Монхорст–Пака (Monkhorst, Pack) [72]. Критерий сходимости самосогласованных расчётов составил 10^{-8} эВ.

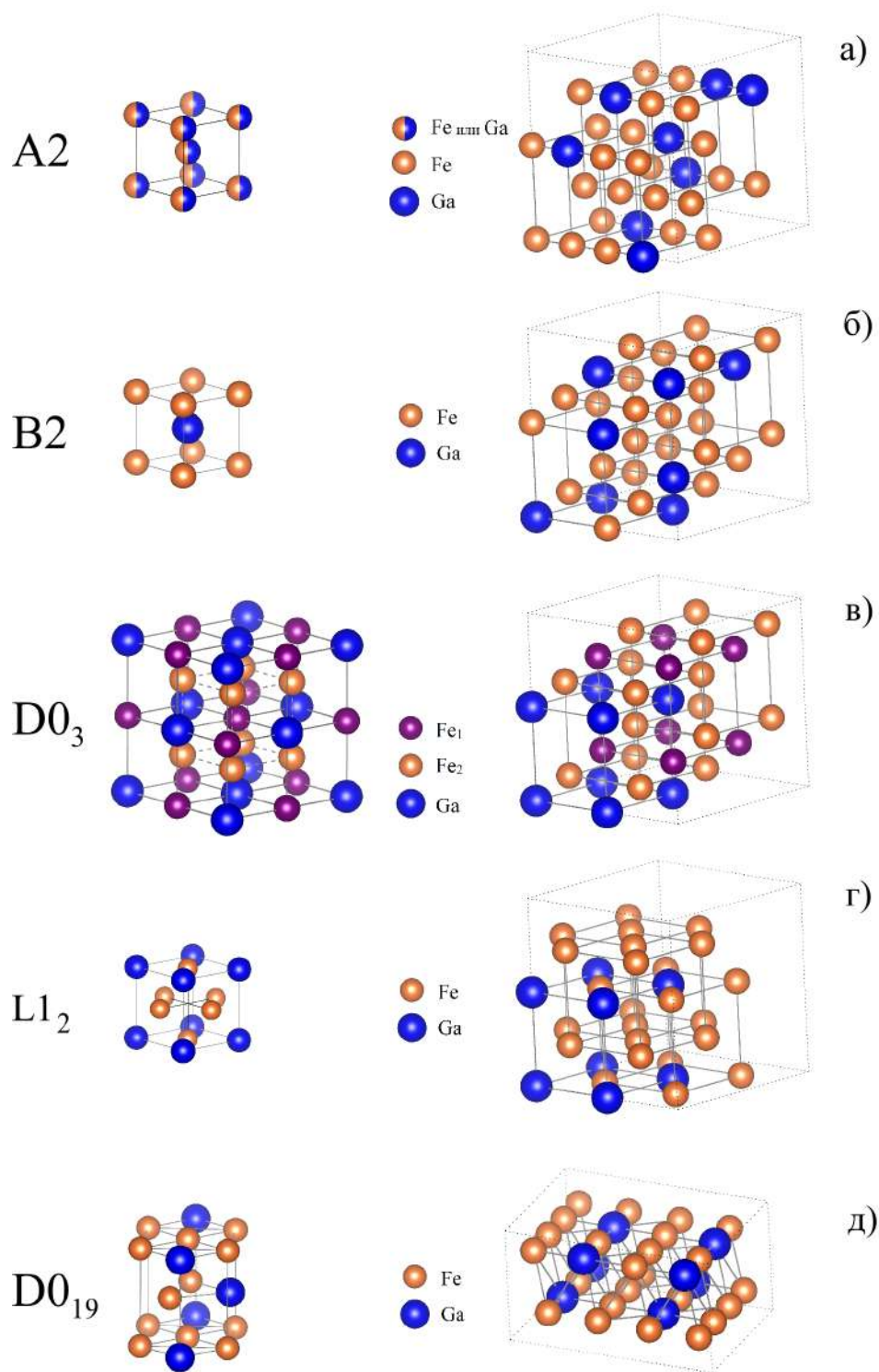


Рисунок 2.1 — Модели расчётных решёток кристаллических структур а) A2, б) B2, в) D0₃, г) L1₂ и д) D0₁₉. Левый ряд представляет набор элементарных ячеек при помощи которых проводились расчёты в рамках программного пакета SPR-KKR. Правый ряд – модели 32-х атомных суперъячеек, заданные при помощи наборов элементарных ячеек для расчётов в рамках программного пакета VASP

Таблица 2 — Общие характеристики исследуемых кристаллических структур сплавов Fe-Ga

Тип решётки	Группа симметрии	Прототип/ Кол-во атомов в элемент. ячейке, N	Позиции Уайкова	Атомы	Набор элемент. ячеек, составляющих 32-х атомную суперъячейку
A2	$Im\bar{3}m$, № 229	α -Fe, $N = 2$	$2a (0; 0; 0)$	Fe, Ga	$4 \times 2 \times 2$
B2	$Pm\bar{3}m$, № 221	CsCl, $N = 2$	$1a (0; 0; 0)$ $1b (1/2; 1/2; 1/2)$	Fe Fe, Ga	$4 \times 2 \times 2$
D0 ₃	$Fm\bar{3}m$, № 225	BiF ₃ , $N = 16$	$4a (0; 0; 0)$ $4b (1/2; 1/2; 1/2)$ $8c (1/4; 1/4; 1/4)$	Fe, Ga Fe Fe	$2 \times 2 \times 2$
L1 ₂	$Pm\bar{3}m$, № 221	Cu ₃ Au, $N = 4$	$1a (0; 0; 0)$ $3c (0; 1/2; 1/2)$	Fe, Ga Fe	$2 \times 2 \times 2$
D0 ₁₉	$P6_3/mmc$, № 194	MgCd ₃ , $N = 8$	$2c (1/3; 2/3; 1/4)$ $6h (5/6; 5/3; 1/4)$	Fe, Ga Fe	$2 \times 2 \times 1$

В рамках выполнения расчётов программным пакетом SPR-KKR [59] исследуемые структуры ограничивались заданием элементарных ячеек (см. Таблица 2, левая панель Рисунка 2.1), а формирование нестехиометрических композиций проводилось в приближении когерентного потенциала CPA, описанного в параграфе 1.2.4. Максимальное количество шагов CPA составляло 30, порог сходимости самосогласованных функций – 10^{-5} Ридберг. При выполнении самосогласованных расчётов интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на k -сетке размером $45 \times 45 \times 45$ с 2300 k -точками для структур A2 и D0₃ и 6348 k -точками для фазы B2. Для ГЦК и ГПУ решёток размер k -сеток составил $31 \times 31 \times 31$ и $36 \times 36 \times 36$, а количество k -точек – 2176 и 2413 соответственно. Вычисления электронной структуры выполнены в спин-поляризованном релятивистском (spin-polarized scalar-relativistic mode, SP-SREL) режиме.

Расчёт постоянных тензора упругости кристаллов кубической симметрии

Расчёт постоянных тензора упругости вычислялся из зависимости полной энергии системы от степени малых упругих деформаций $-3\% \leq \delta \leq 3\%$ с шагом 1%. Для определения упругих постоянных кристаллических структур кубической симметрии в диссертационном исследовании использовались изотропный $D_1(\varepsilon)$, ромбический $D_2(\varepsilon)$ и моноклинный $D_3(\varepsilon)$ тензоры напряжений, представленные ниже:

$$D_1(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

$$D_2(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

$$D_3(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Для тензоров $D_2(\varepsilon)$ и $D_3(\varepsilon)$ учтено сохранение объёма расчётной решётки при приложении деформации. Модуль всестороннего сжатия B , модули сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} определены из коэффициентов при членах второго порядка (δ^2) при разложении изменения энергии по степеням малых деформаций:

$$\Delta E = \frac{3V_0}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4), \quad (2.4)$$

$$\Delta E = V_0 (C_{11} - C_{12}) \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4), \quad (2.5)$$

$$\Delta E = 2V_0 C_{44} \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4). \quad (2.6)$$

Упругие свойства кристаллов можно полностью описать при помощи B и модуля сдвига G . Поскольку реальные кристаллы неоднородны и представляют собой смесь фаз с различной взаимной ориентацией, при проведении теоретической оценки упругих параметров применялось усреднение Хилла [73], в котором используется среднее арифметическое результатов оценок Фойхта (Voigt) [74] и Реусса (Reuss) [75]:

$$B_X = \frac{B_\Phi + B_R}{2} \text{ и } G_X = \frac{G_\Phi + G_R}{2}. \quad (2.7)$$

Для кристаллов кубической симметрии модуль всестороннего сжатия по Реуссу и Фойхту равны и B определялся как

$$B = B_{\Phi} = B_{\text{P}} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (2.8)$$

Модуль сдвига рассчитывался согласно выражению (2.7), при этом G_{Φ} и G_{P} вычислялись из соотношений:

$$G_{\Phi} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad G_{\text{P}} = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (2.9)$$

Модуль Юнга Y , коэффициент Пуассона ν и температура Дебая Θ_D определялись из следующих зависимостей:

$$Y = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (2.10)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}, \quad (2.11)$$

$$\Theta_D = \hbar \left(6\pi^2 V_0^{1/2} n \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B}{k_B^2 M}} N_A, \quad (2.12)$$

где k_B - постоянная Больцмана, V_0 - объем недеформированной ячейки, n - количество атомов в элементарной ячейке, N_A - постоянная Авогадро, M - молярная масса соединения. Масштабирующая функция $f(n)$, которая зависит от коэффициента Пуассона, определялась в соответствии с выражением [76]:

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2 + 2\nu}{3 - 6\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1 + \nu}{3 - 3\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (2.13)$$

Стоит отметить, что в рамках программного пакета SPR-KKR расчёты тетрагонального модуля упругости C' проводились только для ОЦК структур A2, B2 и D0₃. Для равновесных состояний, полученных при релаксации решёток, создавались системы с геометрией, оптимизированной вдоль оси z с сохранением постоянного объёма ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = -1/2\varepsilon_z$). Параметр искажения изменялся в диапазоне $-3 \leq \varepsilon \leq 3$ % с шагом 1 %. В Таблице 3 представлены группы симметрии и позиции Уайкова, на основании которых моделировались структуры с тетрагональной деформацией соответствующие исходным фазам. Значения модулей упругости C' вычислялись из следующего соотношения [31]:

$$C' = \frac{1}{3V} \frac{d^2 E_{\text{полн.}}}{d\varepsilon^2}, \quad (2.14)$$

Таблица 3 — Группы симметрии и позиции Уайкова структур с тетрагональной деформацией, соответствующие исходным кристаллическим структурам кубической симметрии A2, B2 и D0₃

Кубическая структура		Структура с тетрагональной деформацией		
Тип решётки	Группа симметрии	Группа симметрии	Атомы	Позиции Уайкова
A2	$Im\bar{3}m$, № 229	$Immm$, № 71	Fe, Ga	2a: 0; 0; 0
B2	$Pm\bar{3}m$, № 221	$Pmmm$, № 47	Fe, Ga Fe	1h: 1/2; 1/2; 1/2 1a: 0; 0; 0
D0 ₃	$Fm\bar{3}m$, № 225	$Fmmm$, № 69	Fe, Ga Fe Fe	4a: 0; 0; 0 1b: 0; 0; 1/2 8f: 1/4; 1/4; 1/4

где $E_{\text{полн.}}$ — значения полной энергии системы от степени малых деформаций.

Расчёт постоянных тензора упругости кристаллов гексагональной симметрии

Исследование упругих свойств гексагональной структуры D0₁₉ проводилось при помощи программного пакета VASP, и для определения основных постоянных тензора упругости C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{55} структура деформировалась в пяти различных направлениях [77]. Растяжение в плоскости (x, y) сохраняет гексагональную симметрию, при этом тензор напряжения и изменение энергии после разложения в ряд Тейлора имеют следующий вид:

$$D_4(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Delta E = V_0 (C_{11} + C_{12}) \delta^2. \quad (2.15)$$

Сжатие вдоль оси y и растяжение вдоль оси x с сохранением объема приводит к смене симметрии кристалла с гексагональной к моноклинной, тензор напряжений и уравнение (1.97) запишутся в виде:

$$D_5(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Delta E = V_0 (C_{11} - C_{12}) \delta^2. \quad (2.16)$$

Константа C_{33} вычислялась при растяжении ГПУ структуры вдоль оси z с сохранением симметрии:

$$D_6(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}, \Delta E = \frac{V_0}{2} (C_{33}) \delta^2. \quad (2.17)$$

Приведение ГПУ решётки к триклинной симметрии позволило определить постоянную C_{55} :

$$D_6(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Delta E = 2V_0 (C_{55}) \delta^2. \quad (2.18)$$

Изотропный тензор напряжения $D_1(\varepsilon)$, представленный в (2.1), в случае ГЦК структуры приводит к следующему виду уравнение (1.97) и позволяет вычислить C_{13} :

$$\Delta E = \frac{V_0}{2} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \delta^2. \quad (2.19)$$

Как и в случае кристаллов кубической симметрии, расчёт модуля всестороннего сжатия B и модуля сдвига G проводился в усреднении по Хиллу, а постоянные B_{Φ} , B_{P} , G_{Φ} и G_{P} определялись из следующих выражений:

$$B_{\Phi} = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right), \quad (2.20)$$

$$B_{\text{P}} = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} - 2C_{33} - 4C_{13}},$$

$$G_{\Phi} = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}),$$

$$G_{\text{P}} = \frac{5}{2} \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2)^2 C_{55}C_{66}}{3B_{\Phi}C_{55}C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2)^2 (C_{55} + C_{66})}, \quad (2.21)$$

где $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$.

Для кристаллов гексагональной симметрии определяют два независимых коэффициента Пуассона для случая приложения деформации вдоль осей x , y и вдоль оси z через компоненты тензора упругой податливости S_{ij} [77]:

$$\nu_{12} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}, \nu_{13} = -\frac{s_{13}}{s_{11}},$$

$$s_{11} = \frac{C_{33}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} + \frac{1}{C_{11} - C_{12}}, \quad (2.22)$$

$$s_{12} = -\frac{1}{C_{11} - C_{12}}, s_{13} = -\frac{C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}.$$

Модуль Юнга при одноосном нагружении определяется как отношение напряжения вдоль выбранной оси к относительной деформации [77]:

$$Y_1 = Y_2 = \frac{1}{s_{11}}, Y_3 = \frac{1}{s_{33}},$$

$$s_{33} = -\frac{C_{11} + C_{12}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}. \quad (2.23)$$

2.3 Геометрическая оптимизация кристаллических структур сплавов Fe-Ga

В данном параграфе представлены результаты релаксации электронной структуры исследуемых кристаллических фаз A2, B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉. Оценка оптимизированных параметров структур проводилась при помощи уравнения состояния Бирча-Мурнагана [78; 79] из кривых зависимости полной энергии системы от объёма ячейки. Равновесные параметры D0₃ и L1₂ структур для композиции Fe_{73,44}Ga_{26,56} были получены при помощи моделирования 64-х атомной суперъячейки, все остальные композиции, представленные в данном параграфе в рамках расчётов VASP, задавались 32-х атомными суперъячейками. Результаты расчётов a_0 для фаз A2, B2, D0₃, L1₂ представлены на Рисунке 2.2.

Полученные концентрационные зависимости $a_0(x)$ сплавов Fe_{100-x}Ga_x являются возрастающими функциями для всех исследуемых структур кубической симметрии. Данная тенденция связана с большим радиусом атомов Ga по сравнению с атомами Fe. В фазах A2, B2 и L1₂ зависимость практически линейная. Кривые $a_0(x)$ в фазах D0₃ и L1₂ условно можно разделить на две области: область с содержанием Ga менее 25 ат.% и более 25 ат.%. В ГЦК структуре до стехиометрического состава Fe₇₅Ga₂₅ изменение параметра a_0 от 21,875/22 ат.% до 25 ат.% составило 0,027/0,049% в рамках методов PAW/KKR соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации от 25 ат.% до 31,125/30 ат.% приводит к разнице значений 0,252/0,35% для PAW/KKR соответственно. В случае фазы D0₃ равновесный параметр $a_0/2$ близок по значению параметру решётки A2 при содержании Ga $x \leq 12$ ат.% (см. Рисунок 2.2 (а)), что указывает на когерентное существование фаз A2 и D0₃ [80]. Дальнейшее увеличение концентрации Ga приводит к более быстрому росту a_0 в фазе A2 и разделению постоянных решёток A2 и D0₃. В области концентрации $\approx 19 \leq x < 25$ ат.%

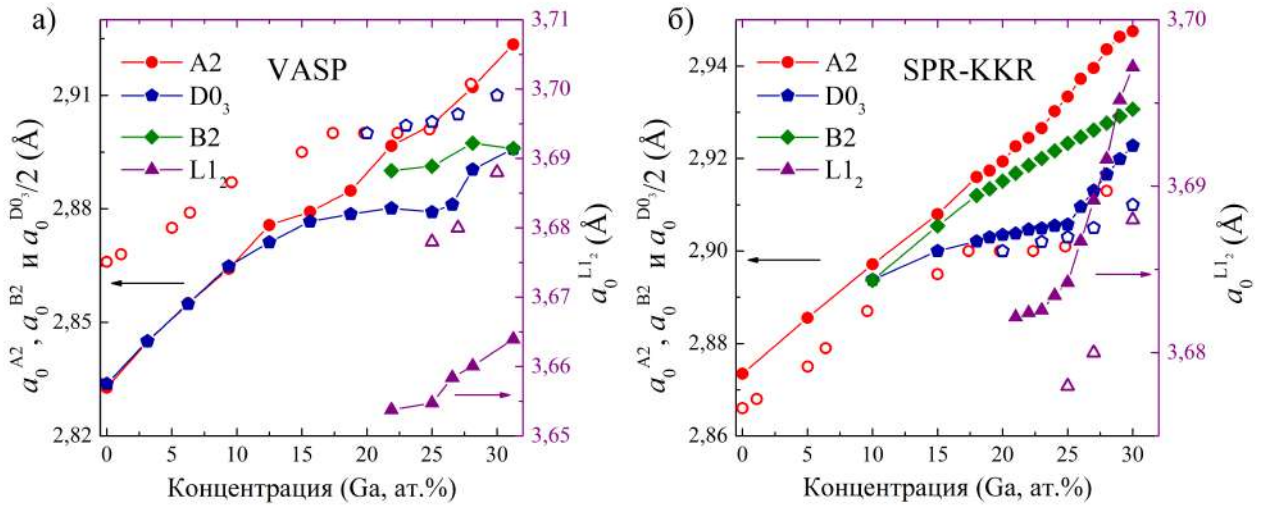


Рисунок 2.2 — Концентрационная зависимость равновесных параметров решёток кристаллических структур A2, B2, D0₃ ($a_0/2$) и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%), полученные при помощи программных пакетов а) VASP и б) SPR-KKR. Экспериментальные данные для A2 (незакрашенные красные круги), D0₃ (незакрашенные синие пятиугольники) и L1₂ (незакрашенные фиолетовые треугольники) приведены из [80]

$a_0^{D0_3}$ слабо увеличивается и демонстрирует небольшое уменьшение в композиции Fe₇₅Ga₂₅, после чего наблюдается практически линейный рост с увеличением концентрации Ga. Теоретическая кривая зависимости $a_0^{D0_3}(x)$ повторяет экспериментальную кривую [80] для фазы D0₃, нанесённую на Рисунок 2.2. Также на Рисунок 2.2 нанесены экспериментальные значения параметров решёток для A2 и L1₂ структур из работы [80]. Видно, что результаты, полученные при помощи PAW-метода (см. Рисунок 2.2 (а)), лежат ниже экспериментальных значений, тогда как расчётные значения, полученные при помощи метода KKR, выше экспериментальных (см. Рисунок 2.2 (б)). В целом, можно отметить, что расчётные значения находятся в хорошем согласии с экспериментом и разница составляет не более 1%.

Анализ поведения параметров решётки сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($15 \leq x \leq 33$ ат.%), проведённый в работе [18], показал перегиб в поведении кривой зависимости $a_0(x)$ в сплавах с содержанием галлия выше 18,5 ат.% в однофазной области A2 ($15 \leq x \leq 20,7$ ат.%). Данное поведение известно для металлов как эффект упорядочения, так как в упорядоченном состоянии решётка несколько сжата. Авторы сделали вывод, что равновесный параметр решётки более «чувствителен» к началу процесса упорядочения и отклонение в поведении $a_0(x)$ от

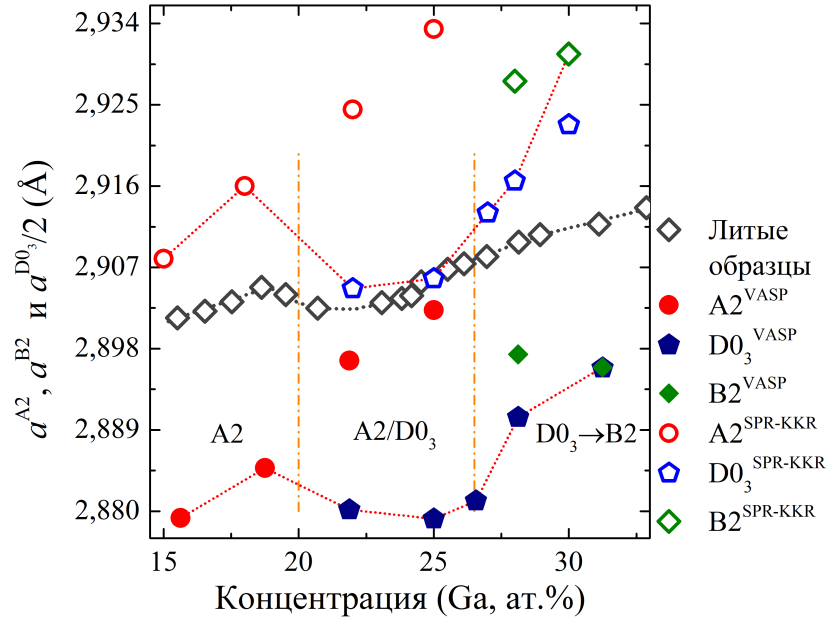


Рисунок 2.3 — Концентрационная зависимость равновесных параметров решёток кристаллических структур A2, B2, D0₃ ($a_0/2$) сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($15 \leq x \leq 31,25$ ат.%), полученные при помощи программных пакетов VASP (закрашенные символы) и SPR-KKR (незакрашенные символы). Экспериментальные данные a приведены для литых образцов из [18]. Вертикальными пунктирными линиями показаны области существования фаз различного упорядочения

линейного означает, что матрица «подстраивается» к появлению кластеров, при этом сохраняется высокая степень когерентности между решётками матрицы и кластерами [18]. На Рисунке 2.3 представлены экспериментальные значения параметров решётки для литых образцов сплавов Fe-Ga из работы [18] и расчётные значения для кристаллических структур A2, B2 и D0₃, полученные в рамках проведения диссертационного исследования. Для удобства анализа данных равновесные параметры, полученные при помощи программного пакета SPR-KKR, взяты для композиций, близких к заданным в рамках пакета VASP ($x = 15,625; 18,75; 21,875; 25; 26,56; 28,125; 31,125$ ат.%). Теоретические данные a_0 фаз A2, B2 и D0₃ для различных композиций нанесены согласно областям, указанным в работе [18]. Пунктирными линиями соединены значения a_0^{A2} , $a_0^{D0_3}$ и a_0^{B2} согласно областям их однофазного существования [10; 18; 20]. Хорошо видно, что полученные кривые повторяют поведение экспериментальной кривой и наблюдается перегиб при переходе от неупорядоченной структуры

к упорядоченной, однако в рамках расчётов a_0 для структуры A2 перегиба в поведении $a_0^{A2}(x)$ не наблюдается при содержании Ga более 18 ат.%.

Результаты расчётов a и c для гексагональной упорядоченной структуры D0₁₉ в сравнении с экспериментальными данными [81] приведены в Таблице 4. Как и в случае кристаллических структур кубической симметрии, равновесные параметры a и c увеличиваются с увеличением концентрации Ga в композиции. Расчётные значения несколько ниже экспериментальных данных, однако отличие составляет не более 1%.

Таблица 4 — Равновесные параметры решётки a и c гексагональной структуры D0₁₉ сплавов Fe_{100-x}Ga_x. Экспериментальные данные приведены из [81]

x , ат.%			x , ат.%			x , ат.%		
VASP	a , Å	c , Å	SPR-KKR	a , Å	c , Å	Эксперимент	a , Å	c , Å
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						

2.4 Упругие свойства сплавов Fe-Ga

Начнём данный параграф с представления результатов расчётов постоянных модулей упругости, выполненных при помощи программного пакета VASP. С учётом полученных результатов равновесных параметров структур были рассчитаны постоянные тензора упругости C_{11} , C_{12} , C_{44} для структур кубической симметрии и C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{55} для структуры гексагональной симметрии. Основные детали расчётов представлены в параграфе 2.2. Как уже отмечалось в работе [28], результаты расчётов C' в случае структуры D0₃ сильно зависят от входного параметра решётки, и изменение a от 5,72 Å до 5,75 Å в сплавах Fe₇₅Ga₂₅ приводит к значениям от 7,5 до -3,1 ГПа. В связи с этим для каждой исследуемой структуры дополнительно была проведена релаксация ионной структуры с фиксированными формой ячеек и степенями свободы ионов. Композиция Fe_{73,44}Ga_{26,56} в фазах D0₃ и L1₂ задавалась при помощи 64-х

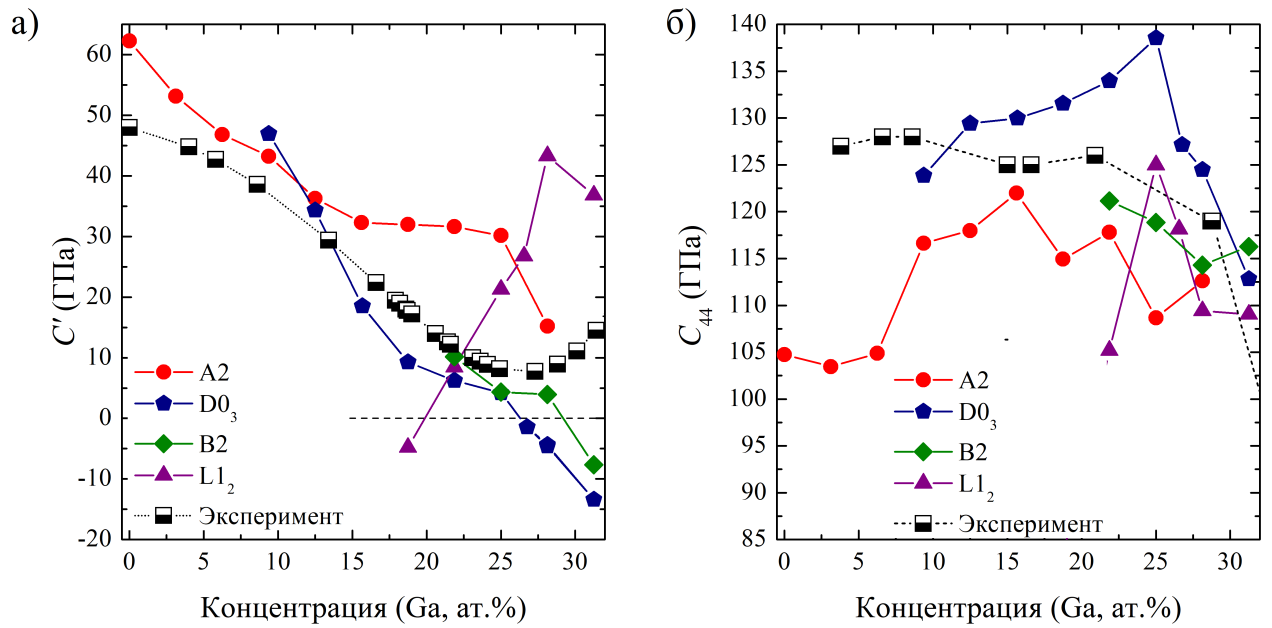


Рисунок 2.4 — Концентрационная зависимость а) тетрагонального C' и б) ромбоэдрического C_{44} модулей упругости кристаллических структур A2, B2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Экспериментальные данные приведены из [21]

атомной суперъячейки. На Рисунке 2.4 приведены концентрационные зависимости тетрагонального и ромбоэдрического модулей упругости. Тетрагональный модуль упругости в кристаллических структурах A2, B2 и D0₃ практически линейно уменьшается с ростом концентрации Ga, что соответствует экспериментальным данным в области концентрации Ga менее 25 ат.% [11]. Такая тенденция характерна для большинства металлов и сплавов из-за увеличения межатомных расстояний и уменьшения упругой энергии, вызванной увеличением параметра решётки. Для композиции Fe₇₅Ga₂₅ значения тетрагонального модуля упругости практически одинаковы в фазах B2 и D0₃ и составляют 3,949 и 4,195 ГПа соответственно. 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 [21] в сплавах с содержанием Ga выше 28 ат.%. В целом, полученные значения C' находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Концентрационные поведение модуля упругости C_{44} и его корреляция с экспериментальными данными приведены на Рисунке 2.4 (б)). Модуль C_{44} в фазе A2 слабо изменяется в области малого содержания Ga, а затем практически линейно увеличивается вплоть до $x \approx 15$ ат.%, после чего наблюдается уменьшение. В фазах D0₃ и L1₂ увеличение C_{44} происходит при концентрации Ga в сплавах менее 25 ат.% и максимальное значение достигается при $x = 25$ ат.%. Для медленно охлажденных сплавов в области концентрации от 17,9 ат.% до 22,5 ат.% [13] одновременно существуют фазы A2 и D0₃, и согласно работе [16], соотношение данных фаз для композиции Fe₈₀Ga₂₀ составляет 67%A2+33%D0₃. Если рассчитать C' и C_{44} в композиции Fe_{78,125}Ga_{21,875} с учётом приведенного соотношения фаз, получим 23 ГПа и 123 ГПа соответственно, что согласуется с экспериментом. Для композиций с содержанием Ga более 27 ат.% экспериментальное значение C_{44} резко уменьшается. Расчётное значение C_{44} в фазах B2 и L1₂ в данном концентрационном диапазоне изменяется слабо, и в структуре B2 наблюдается незначительное увеличение, в то время как для D0₃ сохраняется тенденция к уменьшению.

Результаты расчётов упругих постоянных C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{55} кристаллической структуры гексагональной симметрии D0₁₉ приведены в Таблице 5.

Таблица 5 — Упругие постоянные C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{55} кристаллической структуры гексагональной симметрии D0₁₉ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($21,875 \leq x \leq 31,25$ ат.%)

x , ат.%	C_{11} (ГПа)	C_{12} (ГПа)	C_{13} (ГПа)	C_{33} (ГПа)	C_{55} (ГПа)
21,875	252	132	62	304	31
25	294	119	91	315	46
26,56	310	126	91	307	58
28,125	293	117	91	313	51
31,25	274	107	89	297	51

Поскольку при расчётах методом проекционных присоединенных волн, реализованном в программном пакете VASP, композиции задаются в рамках суперъячейки, это существенно ограничивает шаг по концентрации. Так, например, в рамках моделирования 32-х и 64-х атомных суперъячеек шаг по концентрации составляет 3,125 ат.% и 1,5625 ат.% и приводит к увеличению компьютерных затрат на вычисление. С этой точки зрения приближение когерентного потенциала, реализованного в программном пакете SPR-KKR,

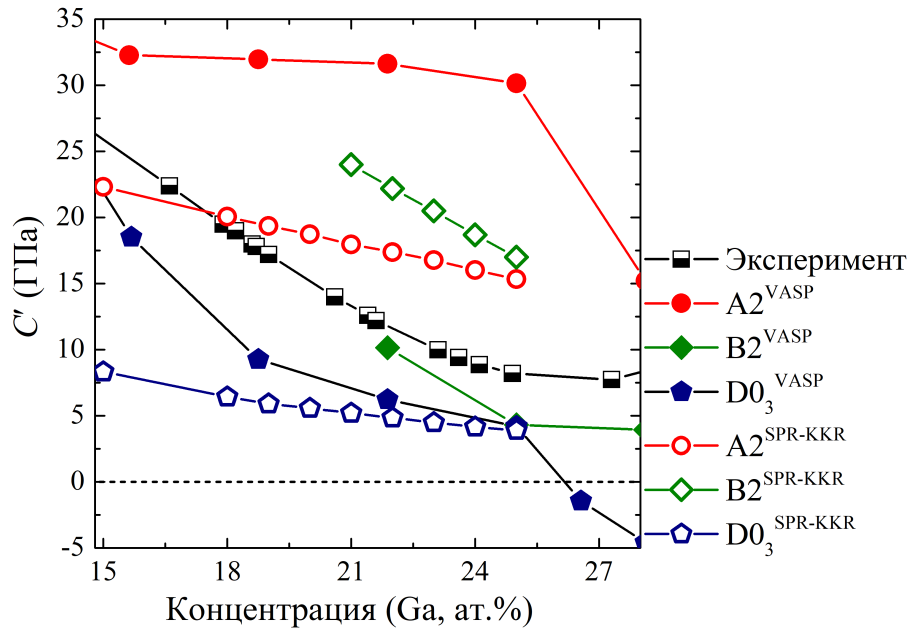


Рисунок 2.5 — Концентрационная зависимость тетрагональных модулей упругости C' сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в кристаллических структурах A2, B2 и D0₃, полученная при помощи пакета SPR-KKR (незаполненные символы). Для сравнения, на график нанесены результаты, полученные при помощи пакета VASP (заполненные символы). Экспериментальные данные приведены из [21]

позволяет избежать данных сложностей. В рамках метода KKR нами были рассчитаны значения тетрагонального модуля упругости C' для кристаллических структур кубической симметрии A2, B2 и D0₃ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%), представленные на Рисунке 2.5. В области содержания Ga от 18 ат.% до 25 ат.% концентрационный шаг составил 1%. Оценка модулей проводилась из зависимости полной энергии системы от степени малых деформаций ($-3 \leq \varepsilon \leq +3\%$) вдоль направления [001] с сохранением объёма расчётной ячейки (соотношение (2.14)). Для сравнения, на Рисунок 2.5 нанесены результаты расчётов C' структур A2, B2 и D0₃, полученные нами при помощи PAW-метода. Можно отметить, что расчётные данные для A2 структур, полученные при помощи пакета SPR-KKR, ближе к экспериментальным данным, и в композициях $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ и $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ C'_{A2} принимает значения 20,06 ГПа и 19,35 ГПа соответственно. Отличие от результатов, полученных при помощи программного пакета VASP, может быть связано с особенностями моделирования неупорядоченных структур в используемых пакетах. 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 $D0_3$ полученные результаты находятся в хорошем согласии как в рамках *ab initio*-расчётов, так и с экспериментальными данными. В целом, полученные 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.

Для сравнения, в Таблице 6 приведены расчётные данные упругих модулей C' и C_{44} кристаллических структур A2, B2 и $D0_3$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$, выполненные в рамках теории функционала плотности при помощи метода полного потенциала линеаризованных плоских волн (FLAPW), метода точных МТ-орбиталей (exact muffin-tin orbitals formalism, EMTO) и проекционных присоединенных волн, представленные в работах [27–31; 34]. Из представленных в Таблице 6 данных видно, что модуль упругости C_{44} слабо изменяется как с изменением концентрации Ga в сплавах, так и с изменением степени упорядоченности. Как показано в работе [34], изменение C_{44} от чистого железа до содержания в сплаве 30 ат.% Ga составило 8,5% и 10,6% в фазах A2 и B2 соответственно. Как и в случае расчётов, представленных в настоящем диссертационном исследовании, в структуре A2 ромбоэдрический модуль упругости увеличивается с увеличением количества атомов Ga в решётки вплоть до 15 ат.%, а затем уменьшается. Одновременно с этим можно отметить, что значения, полученные в диссертационном исследовании при помощи метода KKR для структур A2 и B2, находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными в сравнении с результатами, полученными методом EMTO [34]. Во всех представленных работах отмечается решающий вклад фазы $D0_3$ в уменьшение C' .

При помощи программного пакета VASP согласно соотношениям (2.8)–(2.12) для кристаллических структур кубической симметрии A2, B2, $D0_3$ и $L1_2$ определены модули всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга Y , коэффициенты Пуассона ν и температура Дебая Θ_D . Значения B и G вычислялись в усреднении Хилла [73] (см. выражение (2.7)). Результаты расчётов представлены в Таблице 7. Соответствующие упругие характеристики для решётки $D0_{19}$ приведены в Таблице 8 и рассчитывались согласно соотно-

Таблица 6 — Упругие модули C' и C_{44} (ГПа) кристаллических структур кубической симметрии A2, B2 и D0₃ сплавов Fe_{100-x}Ga_x, вычисленные при помощи различных методов: полного потенциала линейризованных плоских волн (FLAPW) [28; 29], метода точных МТ-орбиталей (EMTO) [34] и проекционных присоединенных волн (PAW) [27; 30; 31]. Отрицательные значения C' выделены жирным

x , ат.%	Тип решётки	FLAPW		EMTO		PAW	
		C'	C_{44}	C'	C_{44}	C'	C_{44}
0	A2	64 [28]	115 [29]	78	118	-	-
	B2	-	-	78	118	-	-
1,85	A2	-	120 [29]	-	-	-	-
5	A2/B2	-	-	65/65	120/120	-	-
6,25	B2	58 [28]	118 [29]	-	-	-	-
12	A2	-	-	58	133	-	-
12,5	D0 ₃	-	-	-	-	36*	121*
15	A2/B2	-	-	55/45	135/135	-	-
15,625	D0 ₃	-	-	-	-	26*	125*
18,75	D0 ₃	21 [28]	130 [29]	-	-	6,66 [31]; 11,65*	-
19	A2	-	-	51	134	-	-
20	B2	-	-	33	135	-	-
25	A2/B2	-	-	43/23	129/133	-	-
25	D0 ₃	-	-	16,4	148	9 ¹ , -3.1 ² [27]	-
27	A2	-	-	41	128	-	-
29	A2	-	-	39	125	-	-
30	B2	-	-	15	132	-	-

*D0₃-подобная структура в модельной 128 атомной суперъячейке

¹Значение полученное для $a_0 = 5.72 \text{ \AA}$.

²Значение полученное для $a_0 = 5.75 \text{ \AA}$.

пениям (2.20)–(2.23). Коэффициенты Пуассона и модули Юнга приведены для случаев деформации вдоль осей x , y (ν_{12} , $Y_{1,2}$) и z (ν_{13} , Y_3). Для ОЦК структур A2, B2 и D0₃ зависимости B , G , Y и Θ_D являются убывающими функциями концентрации Ga. Увеличение количества Ga в данных структурах уменьшает сопротивление растяжению при упругой деформации. Наименьшие значения Y наблюдаются в фазах L1₂, B2 и D0₃ в композициях с отрицатель-

Таблица 7 — Модуль всестороннего сжатия B (ГПа), модуль сдвига G (ГПа), модуль Юнга Y (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К), коэффициент пластичности B/G и коэффициент упругой анизотропии A для структур A2, B2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x. Отрицательные значения выделены жирным шрифтом

	x , ат.%	B	G	Y	ν	Θ_D	B/G	A
A2	0	195	85	223	0,31	478	2,29	1,68
	3,125	174	79	206	0,30	460	2,19	1,95
	6,25	165	76	197	0,30	449	2,18	2,24
	9,375	169	78	204	0,30	455	2,15	2,70
	12,5	163	74	192	0,30	441	2,21	3,25
	15,675	166	72	189	0,31	435	2,31	3,78
	18,75	160	69	181	0,31	425	2,31	3,60
	21,875	163	70	183	0,31	426	2,33	3,73
	25	154	65	171	0,31	411	2,35	3,60
	28,125	146	53	141	0,34	370	2,77	7,40
B2	21,875	155	50	135	0,36	361	3,11	11,92
	25	150	42	114	0,37	330	3,60	27,53
	28,125	145	40	109	0,37	322	3,64	28,94
	31,25	142	23	65	0,42	244	6,24	-15,20
D0 ₃	9,375	177	84	218	0,44	471	2,11	2,64
	12,5	173	76	200	0,31	448	2,26	3,77
	15,675	169	62	165	0,34	404	2,73	7,02
	18,75	167	52	141	0,36	370	3,23	14,20
	21,875	169	49	133	0,37	358	3,46	21,50
	25	173	47	130	0,37	352	3,64	33,02
	26,56	162	38	106	0,39	316	4,26	-113,88
	28,125	160	34	95	0,40	297	4,74	-36,67
31,25	147	13	39	0,46	187	11,03	-8,42	
L1 ₂	18,75	150	17	50	0,44	218	8,57	-17,38
	21,875	168	43	118	0,38	337	3,94	12,44
	25	179	63	169	0,34	405	2,84	5,87
	26,56	179	66	177	0,34	414	2,71	4,66
	28,125	161	75	196	0,30	446	2,13	2,53
	31,25	173	71	186	0,32	425	2,45	2,96

ным значением тетрагонального модуля упругости. В Таблице 7 для составов Fe_{81,25}Ga_{18,75} (L1₂), Fe_{68,75}Ga_{31,25} (B2), Fe_{73,44}Ga_{26,56} и Fe_{71,875}Ga_{28,125} (D0₃) степень упругой анизотропии, определяемая соотношением $A = C_{44}/C'$, меньше

Таблица 8 — Модуль всестороннего сжатия B (ГПа), модуль сдвига G (ГПа), модуль Юнга Y (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К), коэффициент пластичности B/G структуры D0₁₉ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($21,875 \leq x \leq 31,25$ ат.%)

x , ат.%	B	G	$Y_{1,2}$	Y_3	ν_{12}	ν_{13}	Θ_D	B/G
21,875	128	56	90	284	0,75	0,05	383	2,28
25	159	76	118	275	0,67	0,09	442	2,10
26,56	161	86	124	268	0,67	0,10	469	1,86
28,125	158	79	118	272	0,67	0,10	450	1,99
31,25	152	77	111	255	0,66	0,10	443	1,96

нуля и выделена жирным. Коэффициент Пуассона позволяет оценить степень пластичности материала: материал считается пластичным, если $\nu > 0,26$, в противном случае он является хрупким [82]. В фазах A2, B2 и D0₃ коэффициент Пуассона лежит в области значений 0,3 – 0,4 и увеличивается в диапазоне концентраций от 0 до 31,25 ат.%. Такое поведение позволяет сделать вывод о том, что сохранение пластичности сплавов Fe-Ga в области концентраций Ga менее 30 ат.% обусловлено наличием ОЦК структур [13]. Это также подтверждается концентрационной зависимостью критерия пластичности/хрупкости, определяемое соотношением модуля всестороннего сжатия к модулю сдвига, представленного в Таблицах 7 и 8. Критическое значение для оценки пластичности составляет 1,75, и при значениях меньших критического материал характеризуется как хрупкий ($B/G < 1,75$). Для всех исследуемых кристаллических структур кубической симметрии данный параметр больше двух во всем диапазоне концентраций. Максимальные значения достигаются в структурах L1₂, B2 и D0₃ в композициях с отрицательным модулем C' , т.е. когда данные структуры неустойчивы в кубической симметрии. Степень упругой анизотропии A в данных структурах также высокая, особенно для стехиометрической композиции Fe₇₅Ga₂₅ в фазе D0₃.

В случае структуры L1₂ поведение концентрационных зависимостей B , G , Y , ν , Θ_D , B/G и A противоположно соответствующим зависимостям в фазах A2, B2 и D0₃. Самые высокие значения коэффициента пластичности и степени анизотропии в фазе L1₂ наблюдаются при концентрации Ga 21,875 и затем уменьшаются, достигая минимального значения при $x = 28,125$ ат.%. В структуре D0₁₉ увеличение количества атомов галлия также приводит к уменьшению

критерия пластичности и достигает наименьшего значения $B/G = 1,86$ в сплаве $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ среди всех рассмотренных типов решёток. Уменьшающийся с концентрацией Ga параметр ν_{12} указывает на податливость данной структуры к деформациям в плоскости x , y . Таким образом, на основании полученных расчётных данных можно заключить, что хрупкость сплавов Fe-Ga с высоким содержанием Ga обусловлена присутствием в данных сплавах упорядоченных структур $L1_2$ и $D0_{19}$.

2.5 Фазовая диаграмма сплавов Fe-Ga

Фазовые диаграммы, или диаграммы фазового равновесия в удобной графической форме показывают фазовый состав сплава в зависимости от температуры и концентрации. Данные диаграммы строят для условий равновесия, т.е. состояний, которые на практике могут быть достигнуты только при очень малых скоростях охлаждения или длительном нагреве. Равновесное состояние системы соответствует минимальному значению свободной энергии рассматриваемой системы. В данном параграфе представлены фазовые диаграммы сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 31,25$ ат.%, построенные из первых принципов при помощи программных пакетов VASP и SPR-KKR.

В ходе проведения релаксации электронной структуры исследуемых кристаллических фаз A2, B2, $D0_3$, $L1_2$ и $D0_{19}$ для каждой из структур были определены равновесные энергии E_0 , соответствующие равновесному параметру решётки a_0 . Построение диаграмм проводилось путем сравнения разности энергий E_0 по отношению к энергии фазы, обладающей минимальной энергией $E_{\text{мин}}$ в рассматриваемой композиции. Фазовая диаграмма в координатах $E_0 - E_{\text{мин}}(x)$, представленная на Рисунке 2.6, получена на основе расчётов при помощи программного пакета VASP. Расчёты показали три структуры, являющиеся наиболее энергетически выгодными в исследуемом диапазоне и согласно которым фазовая диаграмма была разделена 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 $\Delta E \approx k_B T_0$.

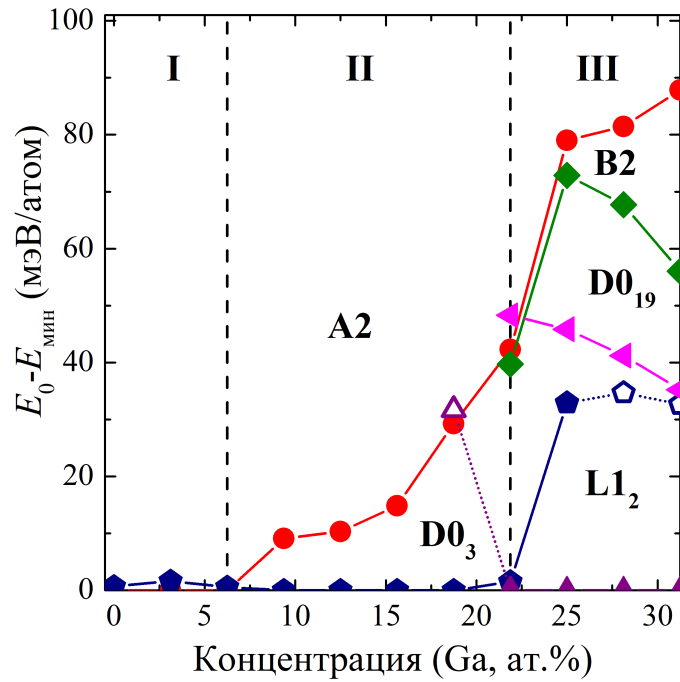


Рисунок 2.6 — Разность равновесных значений энергий кристаллических структур A2, D0₃, B2, L1₂ и D0₁₉ относительно структур с минимальным значением энергии в зависимости от концентрации Ga в сплавах Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31,25$ ат.%). Здесь E_0 и $E_{\text{мин}}$ — энергия основного состояния и энергия фазы с минимальным значением. В области I $E_{\text{мин}}$ соответствует фазе A2, в области II — фазе D0₃, а в области III энергия минимальна в фазе L1₂. Незакрашенными символами обозначены композиции, в которых L1₂ и D0₃ метастабильны ($C' < 0$)

В сплавах с содержанием Ga $6,25 < x \leq 18,75$ ат.% может наблюдаться только переход D0₃ → A2. На равновесной фазовой диаграмме Кубашевски [12; 81] при содержании Ga менее 18 ат.% упорядоченных фаз не наблюдается, однако измерения методами рентгеновской дифракции сплавов Fe_{100-x}Ga_x в диапазоне концентраций от 0 до 20,3 ат.% [83] показали, что в данном диапазоне установлены кластеры ближнего порядка типа D0₃, размер которых увеличивается с увеличением концентрации Ga как для медленно охлаждаемых, так и для закалённых образцов. В диапазоне концентраций $18,75 < x \leq 21,875$ ат.% переход порядок-беспорядок может быть реализован через последовательность переходов D0₃ → L1₂ → A2. Стоит отметить, что в композиции 18,75 ат.% Ga структура L1₂ неустойчива в кубической симметрии ($C' < 0$). Согласно равновесной диаграмме Кубашевски [12], сплавы с содержанием Ga более 11 ат.% представляют собой двухфазный материал (A2+L1₂). Однако формирование

фазы $L1_2$ при температурах ниже 873 К происходит медленно, и наблюдаемый фазовый состав соответствует метастабильной фазовой диаграмме [13]. Экспериментальные исследования сплавов с содержанием Ga 19 ат.‰ в зависимости от скорости их охлаждения при комнатной температуре кристаллизуются в структуру A2 или $D0_3$ [20; 84]. В режиме отжига в охлаждённых в воде сплавах с содержанием 21 ат.‰ Ga анализ содержания вакансий и дефектов в структурах позволил сделать вывод о двухступенчатом переходе $A2 \rightarrow D0_3$ при температуре от 423 К до 573 К и $D0_3 \rightarrow L1_2$ при температурах от 573 К до 723 К.

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 2.4 (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, представлена на Рисунке 2.7 и включает в себя результаты для структур кубической симметрии A2, B2, $D0_3$ и $L1_2$. Стоит отметить, что области, выделенные на графике, указывают изменения в поведении кривых $E_0 - E_{\min}(x)$ в отличие от диаграммы 2.6, на которой области выделены согласно наиболее энергетически выгодной фазе. Как показывают расчёты, фаза $D0_3$ является энергетически выгодной во всем исследуемом диапазоне, но при малом содержании Ga разность энергий между структурами A2 и $D0_3$ незначительна. В целом, можно отметить хорошее согласие в полученных значения разности энергий структур A2 и B2 относительно наиболее энергетически выгодной. Так, например, в композиции $Fe_{75}Ga_{25}$ $(E_0^{A2} - E_0^{L1_2})^{VASP} = 79$ мэВ / $(E_0^{B2} - E_0^{L1_2})^{VASP} = 73$ мэВ и $(E_0^{A2} - E_0^{D0_3})^{SPR-KKR} = 98$ мэВ / $(E_0^{B2} - E_0^{D0_3})^{SPR-KKR} = 75$ мэВ. Главное отличие двух диаграмм, полученных при помощи программных пакетов VASP и SPR-KKR, заключается в фазе $L1_2$. С одной стороны, полученная разность энергий $|E_0^{D0_3} - E_0^{L1_2}|$ близка по значениям в композициях с содержанием Ga более 25 ат.‰ и не превышает ≈ 38 мэВ. С другой стороны, в рамках задания композиций с химическим беспорядком при помощи приближения когерентного потенциала структура $D0_3$ всегда является энергетически выгодной.

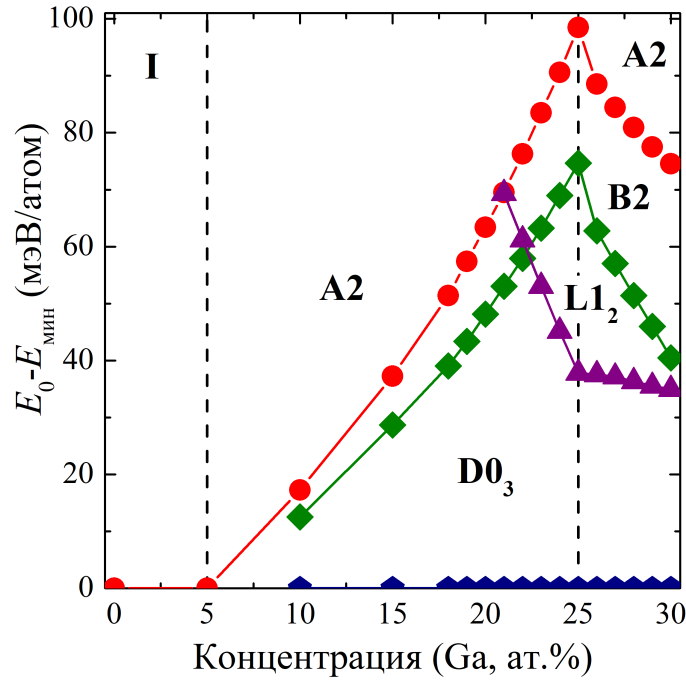


Рисунок 2.7 — Разность равновесных значений энергий кристаллических структур A2, D0₃, B2 и L1₂ относительно структур с минимальным значением энергии в зависимости от концентрации Ga в сплавах Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0-30$ ат.%). Здесь E_0 и $E_{\text{мин}}$ - энергия основного состояния и энергия фазы с минимальным значением. В области I $E_{\text{мин}}$ соответствует фазе A2, в областях II и III энергия минимальна в фазе D0₃

Экспериментальное исследование образцов Fe₇₅Ga₂₅ и Fe₇₃Ga₂₇ [85] при помощи нейтронной спектроскопии показывает, что исходное состояние образцов соответствует упорядочению D0₃. Дальнейший нагрев со скоростью 2,5 К/мин в температурном диапазоне 273-1173 К приводит к следующей последовательности переходов:

- D0₃ → L1₂ (ограниченное количество) → A2(B2) в сплаве Fe_{75,2}Ga_{24,8};
- D0₃ → L1₂(100%) → D0₁₉(100%) → B2 → A2 в сплаве Fe_{72,6}Ga_{27,4}.

Как отмечено в работе [20], наличие структуры B2 в сплавах Fe₇₃Ga₂₇ 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.%). Однако фазовую диаграмму на Рисунке 2.6 нельзя назвать некорректной, так как результаты расчётов предсказывают неустойчивость данной структуры в указанном диапазоне ($C' < 0$).

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 [86—88]. Тем не менее можно видеть качественное согласие теоретической последовательности фазовых переходов с равновесной фазовой диаграммой [12; 81].

2.6 Влияние добавки третьего элемента на структурные и упругие свойства сплавов Fe-Ga

Интерес исследователей к сплавам Fe-Ga не ограничивается изучением бинарных систем. Для понимания механизмов возникновения гигантской магнитострикции, а также улучшения механических и магнитных свойств данные сплавы легируют третьими элементами по принципу замещения или внедрения. Исследование сплава $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$, проведенное в работе [89], показало, что замещение атомов Ga атомами Sn, Si, Ge в объеме 2,5% приводит к уменьшению магнитострикции. Замена небольшого количества атомов Fe атомами Ni или Co существенно снижают величину магнитострикции [89—91]. В сплавах $\text{Fe}_{82}(\text{Ga}+\text{Al})_{18}$ замещение галлия алюминием при сохранении количественного соотношения Fe/(Ga+Al) приводит к увеличению доли фазы D0_3 и снижает магнитострикцию приблизительно пропорционально добавке алюминия в сплав [91; 92].

Применение в качестве легирующего элемента редкоземельных металлов (РЗМ) приводит к увеличению магнитострикции сплавов Fe-Ga. Важное значение при выборе РЗМ оказывает величина квадрупольного момента [93] и количественное содержание. Так, например, в работах [93; 94] авторами сделан вывод, что наиболее эффективными добавками являются Ce и Pr в количестве не более 0,2% и 0,6% соответственно. Механизм увеличения магнитострикции до -800×10^{-6} в системах $\text{Fe}_{83}(\text{Ga}+\text{Pr}(\text{Ce}))_{17}$ связан с уменьшением тетрагонального модуля упругости. Наиболее детально исследовано влияние тербия на магнитострикционные свойства сплавов Fe-Ga [95—100]. Tb эффективно увеличивает магнитострикцию и меняет намагниченность Fe-Ga-сплавов за счёт

наличия локальной деформации вокруг Ga–Ga-пар или атома Tb, что, в свою очередь, приводит к расширению решётки в направлении [001] и в равной степени сжатию вдоль [100] направления. Магнитострикция сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ с содержанием Tb до 1% на 29% выше [95], что объясняется более высокой плотностью тетрагональных нано-включений D0_3 -фазы, вызванной дополнительным легированием Tb. В случае сплавов с высоким содержанием Ga (более 27 ат.%) добавка 0,1 ат.% тербия стабилизирует метастабильную фазу D0_3 и задерживает фазовый переход $\text{D0}_3 \rightarrow \text{L1}_2$, так как при нагревании [97–100] происходит выделение фазы, обогащенной Tb и Ga по границам D0_3 зёрен и на периферии, где происходит зарождение L1_2 -фазы.

В рамках теории функционала плотности Жанг с соавторами [26] показали, что величиной магнитострикции можно управлять при помощи изменения количества валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку. Так, на примере 16-атомной суперъячейки, соответствующей композиции $\text{Fe}_{87,5}\text{Ga}_{12,5}$ ($\text{Fe}_{14}\text{Ga}_2$), показано, что замена одного атома Ga атомом Zn уменьшает количество валентных электронов на 1 и приводит к смещению уровня Ферми, практически не изменяя зонную структуру, что, в свою очередь, приводит к увеличению магнитострикции на 43% по сравнению с исходным сплавом. Еще одним способом управления магнитострикцией является частичное замещение атомов Fe атомами тяжелых элементов, обладающими сильным спин-орбитальным взаимодействием, такими как Pt или Ir [28]. В сплавах $\text{Fe}_{87,5}\text{Pt}_{6,125}\text{Ga}_{6,125}$ энергия магнитокристаллической анизотропии при искажении 2% почти в 7 раз выше, чем в сплавах $\text{Fe}_{87,5}\text{Ga}_{6,125}$ и $\text{Fe}_{87,5}\text{Ga}_{12,5}$, а расчётное значение тетрагональной магнитострикции составило $+943 \times 10^{-6}$. Таким образом, исследование сплавов Fe–Ga легированными третьим дополнительным элементом является также актуальной задачей.

2.6.1 Системы Fe-Ga-B

При помощи программного пакета VASP была проведена оценка влияния добавки атомов бора и ванадия на структурные и упругие свойства сплавов Fe–Ga вблизи второго пика магнитострикции. Влияние атомов бора на параметр решётки D0_3 сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ и $\text{Fe}_{71}\text{Ga}_{29}$ выполнено с использованием

Таблица 9 — Результаты *ab initio* расчётов равновесной энергии E_0 и параметров решётки $a_0^{\text{Теор.}}$ в фазе $D0_3$ для систем Fe-Ga и Fe-Ga-B. Экспериментальные данные приведены из [A7]

Композиция	Расположение атомов бора	E_0 (эВ/атом)	$a_0^{\text{Теор.}}$ (Å)	$a_0^{\text{Эксп.}}$ (Å)
Fe _{71,1} Ga _{28,9}	-	-6,791	5,778	5,821
Fe ₇₀ Ga _{28,5} B _{1,5}	Октаэдрическая позиция	-6,657	5,838	5,826
Fe ₇₀ Ga _{28,5} B _{1,5}	Тетраэдрическая позиция	-6,500	5,884	-
Fe _{73,4} Ga _{26,6}	-	-6,924	5,766	5,816
Fe ₇₁ Ga _{26,7} B _{2,3}	Октаэдрическая позиция	-6,681	5,864	5,824
Fe ₇₁ Ga _{26,7} B _{2,3}	Тетраэдрическая позиция	-6,480	5,909	-

подхода 128-атомной суперъячейки, при этом атомы Ga полностью занимали позиции $4a$ и частично размещались на $4b$ позициях (см. Таблицу 2). Обменно-корреляционная энергия учитывалась в приближении обобщенного градиента, интегрирование зоны Бриллюэна выполнено на сетке $4 \times 4 \times 4$ k -точек, сгенерированной по схеме Монхорст-Пака [72]. Композиции бинарных сплавов Fe_{71,1}Ga_{28,9} и Fe_{73,4}Ga_{26,6} задавались суперъячейками Fe₉₁Ga₃₇ и Fe₉₄Ga₃₄ соответственно. Так как радиус атома бора много меньше радиуса атомов железа и галлия, то при добавлении в сплавы Fe-Ga атомы бора преимущественно внедряются в междоузельные пространства решётки. Экспериментально найдено [A7], что бор растворяется в решётке $D0_3$, предпочтительно занимая октаэдрические междоузлия. В рамках выполнения *ab initio* расчётов избыточные атомы бора размещались в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях, при этом композиции Fe₇₀Ga_{28,5}B_{1,5} и Fe₇₁Ga_{26,7}B_{2,3} моделировались суперъячейками большего размера Fe₉₁Ga₃₇B₂ (130 атомов) и Fe₉₃Ga₃₅B₃ (131 атом) соответственно. Геометрическая оптимизация проведена релаксацией ионной структуры с фиксированной формой ячеек и степенями свободы ионов. В Таблице 9 представлены результаты расчётов $a_0^{\text{Теор.}}$ в сравнении с экспериментальными данными, а также приведены значения равновесной энергии систем. Результаты расчётов показывают, что легирование сплавов Fe₇₃Ga₂₇ и

$\text{Fe}_{71}\text{Ga}_{29}$ атомами бора увеличивает значение равновесного параметра решётки и в случае размещения атомов в тетраэдрические междуузлия структура $D0_3$ подвергается большей деформации. Расчётные значения энергии указывают на предпочтительную локализацию бора в октаэдрических междуузлиях решётки $D0_3$, что подтверждается экспериментальными данными [A7]. Экспериментально показано, что магнитострикция сплавов Fe-Ga-B выше: присутствие атомов бора в междуузлиях решётки $D0_3$ увеличивает растворимость Ga в этой структуре за счёт увеличения параметра решётки, что, в свою очередь, даёт возможность «сдвинуть» второй пик магнитострикции в сторону большей концентрации Ga. Кроме этого, магнитострикционные свойства исследуемых сплавов улучшаются за счет образования локальных деформаций структуры $D0_3$.

2.6.2 Системы Fe-Ga-V

Как было показано в параграфе 2.4 на Рисунке 2.4 (а), при содержании Ga более 25 ат.% структура $D0_3$ является метастабильной и наблюдается существенное «размягчение» решётки ($C' < 0$). Согласно построенной фазовой диаграмме (Рисунок 2.6), в диапазоне концентраций $21,875 \leq x \leq 31,25$ ат.% наиболее энергетически выгодной является фаза $L1_2$. Однако, как показали экспериментальные исследования, данная структура вносит отрицательный вклад в магнитострикцию. В стехиометрическом составе $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ обе фазы являются идеально упорядоченными, при этом $D0_3$ представляет собой слоистую структуру, в которой слои чистого железа поочередно разделены слоями содержащими атомы Fe и Ga вдоль направления $[001]$. Такое послойное распределение приводит к меньшему количеству образуемых пар Fe-Ga, что ослабляет между ними энергию ковалентной связи по сравнению с направлениями $[110]$ и $[111]$. Это приводит к податливости структуры $D0_3$ деформационным нагрузкам вдоль направления $[001]$ и, как результат, к резкому уменьшению C' . В качестве легирующего элемента был выбран ванадий, являющийся парамагнетиком и обладающий большей валентностью относительно атомов Ga. Ванадий обладает такими физическими характеристиками, как пластичность, твердость и ковкость, благодаря которым широко используется в металлургии в качестве ле-

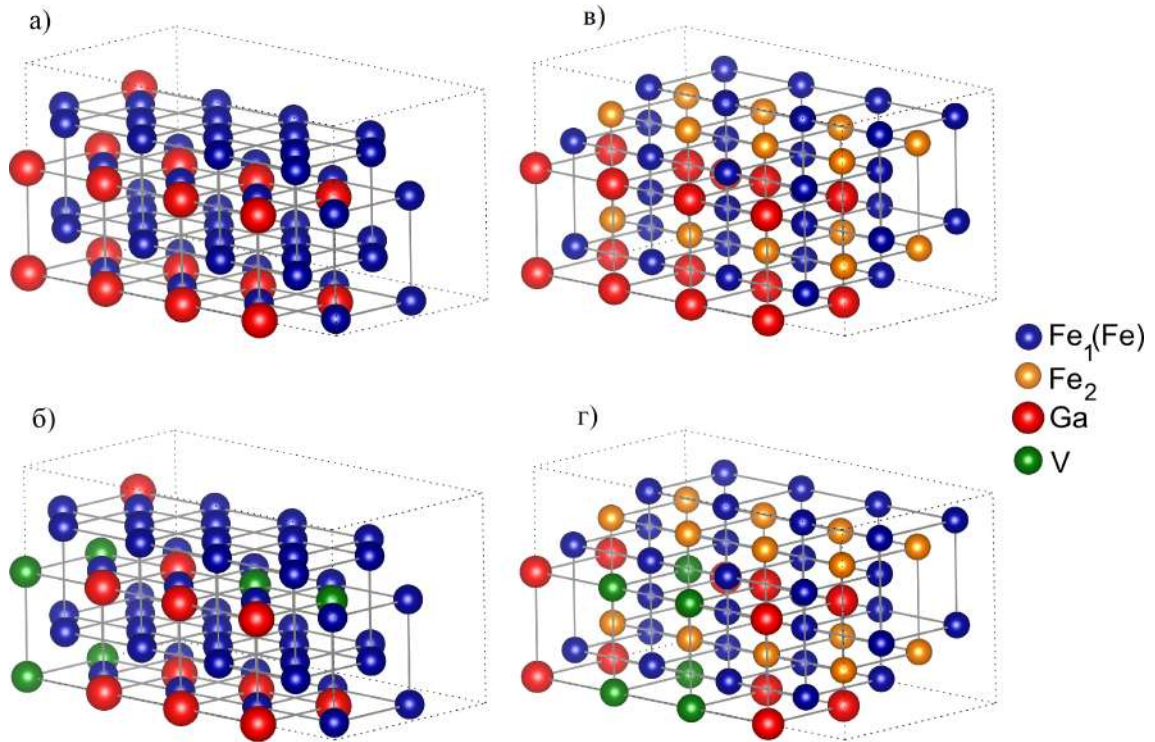


Рисунок 2.8 — 64-х атомные суперъячейки а), б) фазы $L1_2$ и в), г) фазы $D0_3$ сплавов $Fe_{73,44}Ga_{26,56}$ и $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$ соответственно. В структуре $L1_2$ один тип железа обозначен Fe и занимает $3c$ позицию Уайкова. В структуре $D0_3$ два сорта железа, располагающиеся на позициях $8c$ (Fe_1) и $4b$ (Fe_2).

гирующего элемента в высококачественных конструкционных сталях с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. Учитывая, что валентность ванадия выше галлия, можно предположить, что наличие данного химического элемента сократит негативное влияние атомов Ga на ослабление ковалентной связи в слоях с содержанием Ga.

Моделирование тройных систем $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$ проведено на 64-х атомных суперъячейках в фазах $D0_3$ и $L1_2$, представленных на Рисунке 2.8, при этом один атом соответствует значению концентрации 1,5625 ат.%. В моделях 64-х атомных суперъячеек бинарных сплавов $Fe_{47}Ga_{17}$ ($Fe_{73,44}Ga_{26,56}$) шесть атомов Ga были заменены на атомы V в подрешётке Ga, т.е. на позициях Уайкова $1a$ и $4a$ в фазах $L1_2$ и $D0_3$ соответственно (см. Таблицу 2). Избыточный атом Ga замещал атом Fe на позициях $3c$ и $8c$ в решётках $L1_2$ и $D0_3$. Для атомов ванадия в рамках PAW псевдопотенциалов использовалась $V(3d^{10}4s^2p^1)$ электронная конфигурация. Помимо геометрической оптимизации были выполнены расчёты упругих

постоянных согласно методике, описанной в параграфе 2.2. В таблице 10 представлены полученные для сплавов $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ значения равновесной энергии и параметра решётки, модули упругости C' и C_{44} , модуль Юнга, а также коэффициент Пуассона и температура Дебая. Для оценки влияния добавки атомов ванадия на структуры L1_2 и D0_3 в таблице также приведены соответствующие характеристики бинарных сплавов $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ и $\text{Fe}_{81,25}\text{Ga}_{18,75}$. Сопоставление результатов для композиций $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ и $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ по-

Таблица 10 — Равновесные параметры решётки a_0 (Å), энергия основного состояния E_0 (эВ/атом), модули сдвига C' (ГПа) и C_{44} (ГПа), модуль Юнга Y (ГПа), коэффициент Пуассона и температура Дебая Θ_D (К) структур кубической симметрии D0_3 и L1_2 сплавов $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ и $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ и $\text{Fe}_{81,25}\text{Ga}_{18,75}$

Композиция	Фаза	E_0	a_0	C'	C_{44}	Y	ν	Θ_D
$\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$	D0_3	-6,919	5,762	-1,16	132	106	0,39	316
	L1_2	-6,958	3,648	25,97	121	186	0,34	414
$\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$	D0_3	-7,518	5,758	22,07	131	174	0,33	417
	L1_2	-7,506	3,641	7,91	91	105	0,39	256
$\text{Fe}_{81,25}\text{Ga}_{18,75}$	D0_3	-7,325	5,757	9,27	132	141	0,36	370
	L1_2	-7,294	3,641	-4,79	83	50	0,44	218

казывает, что энергия основного состояния систем Fe-Ga-V увеличивается по абсолютной величине в обеих структурах, но фаза D0_3 становится энергетически более выгодной. Равновесный параметр решётки уменьшается на 0,3% для фазы D0_3 и на 0,5% для фазы L1_2 , что связано с меньшим размером радиуса атома V по отношению к радиусам атомов как Fe, так и Ga. Замена атомов Ga атомами V приводит к существенному изменению модулей упругости: смене знака с отрицательного на положительный и увеличению в 2,5 раза тетрагонального модуля упругости в структуре D0_3 , и уменьшению в 3 раза в структуре L1_2 . Степень упругой анизотропии знака с отрицательного на положительный в D0_3 равна 6,28, в то время как в L1_2 увеличилась более чем в два раза и равна 11,5.

При сравнении $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ и $\text{Fe}_{81,25}\text{Ga}_{18,75}$ тройную систему можно рассматривать как систему, в которой атомы V замещают атомы Fe в подрешётке Ga. Из данных Таблицы 9 видно, что энергетически выгодной остается структура D0_3 и наличие атомов ванадия стабилизирует фазу L1_2 и приводит к смене знака C' с отрицательного на положительный. В целом, для обеих фаз

модуль Юнга Y увеличился, что означает повышение сопротивления растягивающим деформациям.

Таким образом, можно сделать вывод, что замена атомов как железа, так и галлия атомами ванадия стабилизирует фазы $D0_3$ и $L1_2$, улучшая упругие характеристики рассматриваемых систем $Fe_{73,44}Ga_{26,56}$ и $Fe_{81,25}Ga_{18,75}$.

2.6.3 Системы Fe-Ga-Z (Al, Ge, Si)

Химические элементы Ga, Al, Ge и Si являются «соседями» в периодической системе Менделеева и относятся к элементам III и IV групп. Бинарные сплавы Fe-(Ga, Ge, Al, Si) в диапазоне концентрации добавочного элемента до 30 ат.‰ имеют схожую фазовую диаграмму в области комнатных температур и характеризуются наличием полностью неупорядоченной структуры A2 с последующим образованием полностью и/или частично упорядоченных структур $D0_3$ и/или B2 [13; 101–103]. Во всех сплавах первый пик магнитострикции λ_{001} связан с наличием фазы A2 и приходится на границу области A2/($D0_3$ /B2), который также ассоциируют с пределом растворимости добавочного элемента в структуре α -Fe. При этом можно наблюдать ряд схожих характеристик в зависимости от группы и периода элемента в периодической системе. Для сплавов с элементами из IV группы Fe-Ge и Fe-Si предел растворимости соответствует ≈ 10 ат.‰ и ≈ 5 ат.‰ содержания Ge и Si соответственно, при этом дальнейшее увеличение концентрации данных элементов в сплавах приводит к смене знака магнитострикции с положительного на отрицательный. Для сплавов с элементами из III группы Ga и Al поведение кривых $\lambda_{001}(x)$ аналогично друг другу, и первый пик магнитострикции, связанный с неупорядоченной фазой A2, наблюдается при содержании добавочных атомов около 19 ат.‰, и смены знака λ_{001} при дальнейшем увеличении концентрации не происходит [21]. В сплавах Fe-Al и Fe-Si магнитострикция достигает только одного пика, в отличие от систем Fe-Ga и Fe-Ge, где второй пик магнитострикции связан с однофазным составом сплавов с полностью упорядоченной структурой $D0_3$ в композициях с концентрацией $x^{Ga} \approx 27 - 28$ ат.‰ и $x^{Ge} \approx 19$ ат.‰ [10; 11; 21]. Определённое сходство наблюдается и в концентрационной зависимости тетрагонального модуля упругости в данных парах сплавов: добавка в структуру железа атомов

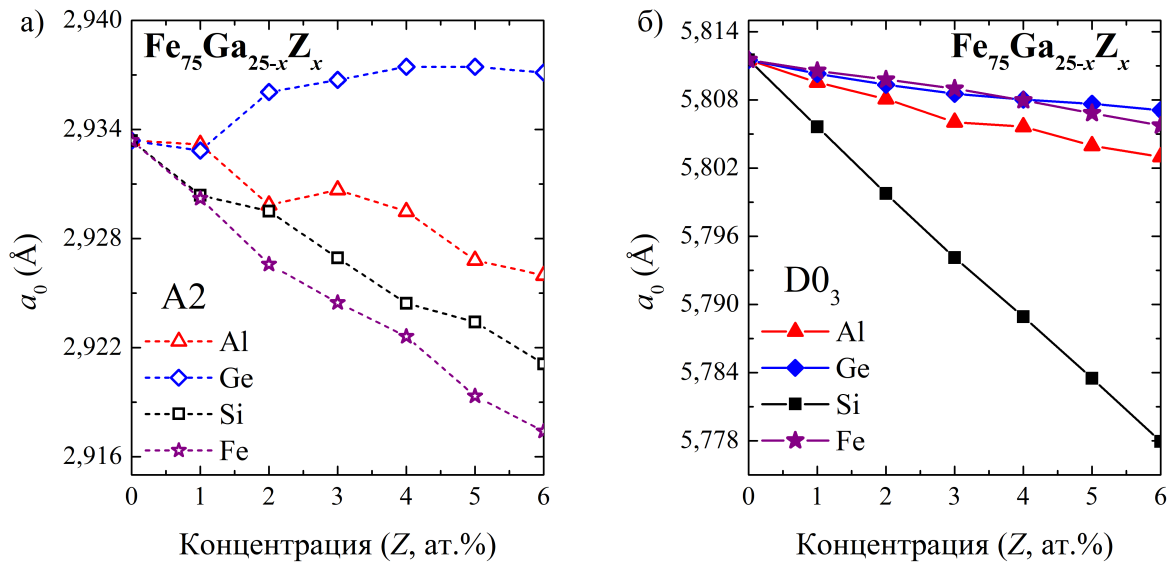


Рисунок 2.9 — Зависимость равновесных параметров решёток от концентрации Z-элемента в сплавах $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Al, Ge, Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ ат.%) для структур а) A2 и б) D0_3 . Символом «звезда» обозначены данные для сплавов Fe-Ga, в которых 0 ат.% Z-элемента соответствуют композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$, а 6 ат.% Z-элемента — $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$

4-ого периода Ga и Ge приводит к большему «смягчению» C' в сравнении со сплавами Fe-Al и Fe-Si [11; 21].

При помощи программного пакета SPR-KKR проведена оценка влияния замещения атомов Ga в сплаве $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ небольшим количеством атомов III и IV групп на структурные и упругие свойства фаз A2 и D0_3 сплавов. Нестехиометрические композиции задавались при помощи приближения когерентного потенциала, при этом изменение концентрации атомов Al, Ge, Si в сплаве $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ проводилось с шагом 1 ат.% в диапазоне 1–6 ат.%. На Рисунке 2.9 представлены результаты расчётов равновесных параметров решёток для структур A2 и D0_3 . Для сравнения, на графики нанесены значения равновесных параметров решёток, полученных для сплавов Fe-Ga при помощи программного пакета SPR-KKR (см. параграф 2.3). В терминах тройных систем $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ концентрации добавочного элемента в объёме 0 ат.% соответствует композиция $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$, а 6 ат.% — $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$. Оценка оптимизированных параметров решётки a_0 проводилась при помощи уравнения Бирча-Мурнагана [78; 79] из кривых зависимости энергии от параметра решётки. Можно отметить, что в случае фазы D0_3 равновесный параметр a_0 уменьшается незначительно с увеличением количества атомов Ge и Al в отличие от добавки атомов Si. Данное поведе-

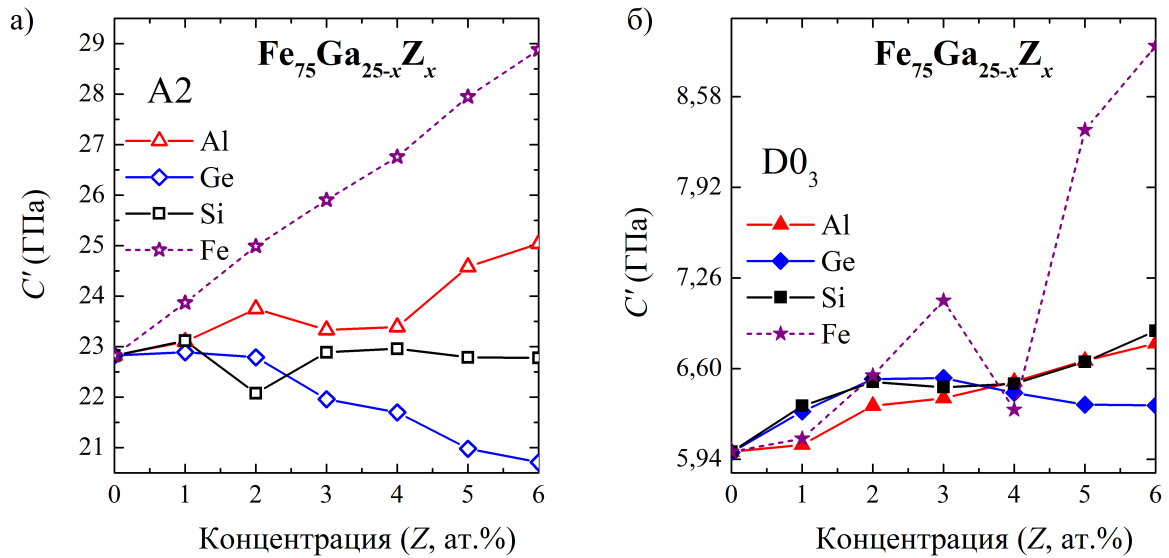


Рисунок 2.10 — Зависимость тетрагонального модуля упругости C' от концентрации Z-элемента в сплавах $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ ат.%) для структур а) A2 и б) D0₃. Символом «звезда» обозначены данные для сплавов Fe-Ga, в которых 0 ат.% Z-элемента соответствуют композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$, а 6 ат.% Z-элемента — $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$

ние объясняется наименьшим радиусом атома кремния среди рассматриваемых химических элементов. В случае структуры A2 зависимость $a_0(x)$ в сплавах Fe-Ga-Ge является возрастающей функцией, тогда как для сплавов Fe-Ga и Fe-Ga-Z ($Z=\text{Al}, \text{Si}$) меньшее содержание Ga в системе соответствует меньшему значению параметра решётки.

На основании полученных равновесных параметров решётки для всех исследуемых структур сплавов Fe-Ga-Z ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) были созданы системы с небольшой степенью тетрагонального искажения с сохранением объёма расчётной ячейки и рассчитаны зависимости полной энергии систем от степени малых искажений $\varepsilon = \pm 3\%$ вдоль направления [001]. Согласно соотношению (2.14) определены тетрагональные модули упругости кристаллических структур кубической симметрии A2 и D0₃ сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ ат.%), представленные на Рисунке 2.10. Поведение зависимости $C'(x)$ в фазе A2 обратно поведению $a_0(x)$ (см. Рисунок 2.9 (а)). Для фазы D0₃ модуль упругости увеличивается на 10% в композициях $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{19}(\text{Al}, \text{Si})_6$ по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$. В композициях $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{21}$ и $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{21}\text{Ge}_4$ содержание галлия в объёме 21 ат.% приводит к точке перегиба на кривой зависимости $C'(x)$.

2.7 Выводы по главе

В настоящей главе рассмотрены результаты исследования структурных и упругих свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) в фазах A2, B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉, выполненные при помощи программных пакетов VASP и SPR-KKR. Учёт обменно-корреляционного взаимодействия проводился в приближении обобщённого градиента.

Равновесный параметр решётки a_0 является возрастающей функцией концентрации Ga для всех рассматриваемых структур. В полностью неупорядоченной A2 и частично упорядоченной B2 структурах зависимость $a_0(x)$ практически линейная, в то время как для фаз D0₃ и L1₂ при концентрации Ga 25 ат.% наблюдается точка перегиба и при высоких концентрациях Ga ($x > 25$ ат.%) $a_0(x)$ характеризуется увеличением угла наклона с осью x . Построенные концентрационные зависимости равновесных параметров решёток находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, при этом разница теоретических и экспериментальных результатов составляет не более 1%.

Исследование влияния атомов Ga на упругие свойства сплавов Fe-Ga показали, что экспериментально наблюдаемое «смягчение» тетрагонального модуля упругости C' обусловлено наличием фазы D0₃. Отрицательные значения C' были получены в композициях $x = 18,75$ ат.% в структуре L1₂, $x = 31,25$ ат.% в структуре B2 и при $x \geq 25$ ат.% в структуре D0₃ C' , что указывает на неустойчивость данных фаз в кубической симметрии. Можно сделать вывод, что экспериментально наблюдаемое увеличение C' в композициях с концентрацией выше 28 ат.% в сплавах Fe-Ga обусловлено присутствием структуры L1₂.

Рассчитаны упругие постоянные, модули всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга Y , коэффициенты Пуассона ν , температуры Дебая Θ_D , коэффициент пластичности B/G и коэффициент упругой анизотропии $A = C_{44}/C'$ исследуемых структур. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что наличие структур A2, B2 и D0₃ в сплавах Fe-Ga способствует пластичности данных материалов, в то время как механическая хрупкость, которой подвержены данные материалы при концентрациях Ga более 28 ат.%, обусловлены наличием фаз L1₂ и D0₁₉.

Построены из первых принципов равновесные фазовые диаграммы путем сравнения разности энергии равновесного значения энергии фазы по отноше-

нию к энергии наиболее выгодной фазы в рассматриваемой концентрации. Расчёты методом проекционных присоединенных волн показывают энергетическую стабильность трёх структур кубической симметрии: A2 в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 6,25$ ат.%, D0₃ в диапазоне концентраций $6,25 \leq x < 21,875$ ат.% и фазы L1₂ в диапазоне концентраций $21,875 \leq x < 31,25$ ат.%. Расчёты методом Корринги-Кона-Ростокера во всем исследуемом диапазоне показывают наиболее энергетически выгодной структуру D0₃, при этом при малых концентрациях разность энергий с полностью неупорядоченной фазой A2 незначительна. С одной стороны, очевидны разногласия в фазовых диаграммах, полученных при помощи разных методов теории функционала плотности, однако экспериментально установлено, что литые образцы сплавов с высоким содержанием Ga имеют метастабильную структуру D0₃ при температурах ниже комнатной [85; 86; 88], что и получено при помощи программного пакета SPR-KKR. Так как расчёты тетрагонального модуля упругости для данной структуры выполнены только до стехиометрического состава, нельзя сказать, будут ли получены отрицательные значения C' . Однако расчёты при помощи программного пакета VASP позволяют установить области метастабильности структур. В целом, полученные последовательности переходов соответствуют экспериментально наблюдаемым.

Кроме этого, в данной главе представлены результаты исследования влияния добавки третьего элемента на упругие свойства сплавов Fe-Ga. Избыточные атомы бора в сплавах с высоким содержанием Ga ($x > 27$ ат.%) предпочтительно занимают октаэдрические междуузельные позиции структуры D0₃, при этом равновесный параметр решётки увеличивается. Добавка бора позволяет сместить второй пик магнитострикции в сторону большего содержания Ga за счет образования локальных деформаций. Замещение части атомов Ga атомами V в сплавах Fe_{73,44}Ga_{26,56} стабилизирует фазу D0₃, делая ее энергетически более выгодной. Степень упругой анизотропии A меняет знак с отрицательного на положительный и существенно уменьшается, что характеризует материал как более устойчивый к появлению микротрещин. В то же время в сравнении со сплавами Fe_{81,25}Ga_{18,75} замена атомов Fe атомами V стабилизирует фазу L1₂ и меняет знак C' на положительный. Сплавы Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38} энергетически более выгодны по сравнению с композициями Fe_{81,25}Ga_{18,75} и Fe_{73,44}Ga_{26,56}. Частичное замещение атомов Ga атомами Al или Si в композиции Fe₇₅Ga₂₅ также

способствует увеличению значений тетрагонального модуля упругости как в фазе A2, так и в D0₃.

Основные результаты представленные в главе 2 опубликованы в работах [A1 – A3; A7 – A10; A15].

Глава 3. Магнитные свойства сплавов Fe-Ga

В данной главе представлены результаты исследования магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ $0 \leq x \leq 31,25$ ат.‰ в структурах кубической симметрии A2, B2, D0₃ и L1₂. Исследовано поведение зависимости величины полного магнитного момента как функции концентрации Ga. Рассчитаны параметры магнитного обменного взаимодействия, которые позволили при помощи метода Монте-Карло получить температурные зависимости намагниченности, теплоёмкости и энтропии в исследуемых фазах. Проведена оценка температур Кюри. В соответствии с построенной фазовой диаграммой были определены постоянные тетрагональной λ_{001} и ромбоэдрической λ_{111} магнитострикции. Для полностью неупорядоченной A2 и упорядоченной D0₃ структур рассчитана величина объёмной магнитострикции $\Delta V/V$. Исследовано влияние добавки третьего элемента на величину магнитострикции в сплавах $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$.

3.1 Магнитострикция сплавов Fe-Ga. Постановка задачи

Как уже было отмечено ранее, магнитострикционные свойства сплавов Fe-Ga существенно зависят от фазового состава. Согласно проведенным исследованиям [10; 102], на практике состав образцов в области содержания Ga до 30 ат.‰ соответствует метастабильному. Данная область характеризуется наличием двух пиков тетрагональной магнитострикции $3/2\lambda_{001}$ при комнатной температуре. Увеличение магнитострикции вплоть до первого пика вблизи 17,9 и 20,6 ат.‰ Ga для медленно охлаждённых и закалённых образцов соответственно обусловлено однофазным состоянием сплавов со структурой A2. Последующее уменьшение связано с зарождением фазы D0₃ и одновременным сосуществованием фаз A2 и D0₃. Второй пик магнитострикции наблюдается в однофазном состоянии сплавов со структурой D0₃ и характеризуется существенным уменьшением величины модуля тетрагонального сдвига C' в композициях с содержанием Ga порядка 28 ат.‰. Как уже отмечалось во введении и в главе 2, теоретические исследования сплавов Fe-Ga ограничиваются композициями с содержанием Ga до 25 ат.‰ и оценка величины λ_{001} и λ_{111} из первых принципов

проведена для структур A2, D0₃ и B2 [24; 26–29; 31]. Таким образом, задача исследования магнестрикционных свойств сплавов Fe_{100-x}Ga_x в диапазоне концентраций от 0 до ≈ 30 ат.‰ по-прежнему остаётся актуальной.

Сплавы Fe-Ga являются магнитоупорядоченными материалами, в которых обменные взаимодействия магнитных моментов друг с другом приводят к ферромагнитному (ФМ) упорядочению. Несмотря на то, что магнитные и структурные свойства сплавов изучаются более 20 лет, исследование поведения параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} в зависимости от концентрации Ga в сплавах не проводилось, как и оценка температур Кюри.

В связи с вышеизложенным, в диссертационном исследовании представлены *ab initio* расчеты интегралов магнитного взаимодействия J_{ij} как функции межатомных расстояний d/a сплавов Fe-Ga в кристаллических структурах A2, D0₃ и L1₂ в широком диапазоне концентраций. Основываясь на полученных значениях J_{ij} , при помощи моделирования методом Монте-Карло исследованы температурные зависимости намагниченности и получены концентрационные зависимости температур Кюри для кристаллических структур кубической симметрии. С помощью метода Монте-Карло проведено исследование магнитокалорических свойств структур D0₃ и L1₂ в композициях с высоким содержанием Ga ($x \geq 25$ ат.‰). Впервые из первых принципов проведена оценка величины объёмной магнестрикции сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($18 \leq x \leq 22$ ат.‰) в кристаллических структурах D0₃ и A2.

3.2 Детали расчётов

Результаты, представленные в настоящей главе, выполнены при помощи теории функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло. Концентрационные зависимости полных и парциальных магнитных моментов получены при проведении геометрической оптимизации исследуемых кристаллических структур, детали выполнения которой изложены в параграфе 2.2.

Расчёт параметров обменного магнитного взаимодействия и моделирование при помощи метода Монте-Карло

Расчёт параметров обменного взаимодействия в кристаллических структурах A2, D0₃ и L1₂ выполнялся при помощи программного пакета SPR-KKR [59] в рамках метода Коринги-Кона-Ростокера и теории многократного рассеяния в формулировке, предложенной Лихтенштейном (Liechtenstein) [104; 105]. Данная методика основывается на изменении полной энергии системы, вызванном небольшим отклонением пары спинов, что, в свою очередь, приводит к возмущению спиновой плотности на уровне Ферми [51]. В гамильтониане Гейзенберга обменные интегралы учитываются в следующем виде:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.1)$$

где J_{ij} – параметры магнитного обменного взаимодействия между атомами i и j , \mathbf{S}_i – полный спин атома i . При этом магнитный момент атома i связан со спином S_i следующим соотношением:

$$M_i = g \mu_B S_i, \quad (3.2)$$

g – фактор Ланде и μ_B – магнетон Бора.

Интегралы обменного взаимодействия были исследованы для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) с шагом по концентрации 3,125 ат.%. Формирование композиций проводилось в приближении когерентного потенциала. Группы симметрии и позиции атомов исследуемых структур приведены в Таблице 2. Расчётные ячейки задавались с учётом оптимизированных параметров решёток, полученных при помощи программного пакета VASP и метода суперъячеек (см. параграф 2.3). При выполнении самосогласованных расчётов интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на k -сетке размером $45 \times 45 \times 45$ с 2300 k -точками для структур A2 и D0₃. Для решётки L1₂ размер k -сетки составил $31 \times 31 \times 31$, а количество k -точек – 2176. Порог сходимости самосогласованных функций составил 10^{-5} Ридберг. Полученный в результате самосогласованных расчётов потенциал был использован для дальнейшего определения J_{ij} в спин-поляризованном скалярно-релятивистском режиме (spin-polarized scalar-relativistic, SP-SREL) с орбитальным моментом обрезания $l_{\max} = 3$. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной плотности в формулировке Воско-Вилка-Нусэ (Vosko-Wilk-Nusair, VWN) [106].

Температурные зависимости намагниченности кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x получены при помощи моделирования

методом Монте-Карло (МК) трёхмерной модели Гейзенберга в отсутствие анизотропии [107]:

$$\mathcal{H}_{\text{mag.}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.3)$$

где величина \mathbf{S}_i – спин единичной длины ($|\mathbf{S}_i| = 1$), помещённый в узле решётки. Значения J_{ij} , полученные при помощи программного пакета SPR-KKR, были использованы в качестве входных параметров. Расчёты температурной зависимости намагниченности проведены в отсутствие внешнего магнитного поля ($\mu_0 H = 0$). Моделирование МК выполнено при помощи стандартного алгоритма Метрополиса [107] на трёхмерных решётках с периодическими граничными условиями размером $N = L^3$, где L – количество элементарных кубических ячеек структур A2 ($L = 12$), D0₃ ($L = 6$) и L1₂ ($L = 11$). Для стехиометрической композиции Fe₇₅Ga₂₅ модельная решётка состояла из 2826 атомов Fe и 1099 атомов Ga для структур A2 и D0₃ и 3300 атомов Fe и 1331 атомов Ga для структуры L1₂. Моделирование проводилось при повышении температуры в зависимости от количества шагов МК. Один шаг МК соответствовал N попыткам изменения спиновых переменных S_i , где N – количество магнитных атомов в решётке. Требуемая точность задавалась количеством шагов МК, приходящихся на одно значение температуры и в представленном исследовании составила 5×10^5 . Магнитный параметр порядка m и полная намагниченность M определялись следующим образом:

$$m^{\text{Fe}} = \frac{1}{N^{\text{Fe}}} \sum_i \sqrt{\left(S_i^{\text{Fe},x}\right)^2 + \left(S_i^{\text{Fe},y}\right)^2 + \left(S_i^{\text{Fe},z}\right)^2}, \quad M = 3\mu_{\text{Fe}} m^{\text{Fe}}, \quad (3.4)$$

где μ_{Fe} – магнитный момент Fe, взятый из первопринципных вычислений.

Температуры Кюри оценивались из пересечений оси T с кривыми намагниченностей, полученными в отсутствие внешнего магнитного поля и возведёнными в степень $\frac{1}{\beta}$, где $\beta = 0,3646$ – критический индекс для трёхмерной модели Гейзенберга $M^{\frac{1}{\beta}}(T)$.

Расчёт объёмной магнитострикции

Расчёт магнитоупругой постоянной B_0 и объёмной магнитострикции $\Delta V/V$ для сплавов Fe-Ga в кристаллических структурах A2 и D0₃ выполнен при помощи программного пакета SPR-KKR. Группы симметрии и расположение

атомов на позициях представлены в Таблице 2. Химический беспорядок моделировался с использованием приближения когерентного потенциала в диапазоне от 18 ат.‰ до 22 ат.‰ содержания Ga в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ с шагом 1 ат.‰ по концентрации Ga. Для каждой композиции были вычислены константы магнитного обменного взаимодействия J_{ij} в гамильтониане Гейзенберга в зависимости от параметра решётки. Шаг по параметру решётки составлял 0,02 Å и изменялся от 2,84 Å до 2,98 Å для фазы A2 и от 5,74 Å до 5,86 Å для фазы D0₃. При выполнении самосогласованных расчётов интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на k -сетке размером $45 \times 45 \times 45$ с 2300 k -точками. Порог сходимости самосогласованных функций составил 10^{-5} Ридберг. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении обобщённого градиента в формулировке PBE [47].

Объёмная магнитострикция определялась по следующей формуле [65; 108]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{r_0 n z}{3B} \frac{\partial J_{ij}}{\partial r} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \frac{B_0}{B} \quad (3.5)$$

где n — количество атомов, приходящихся на объём элементарной ячейки, J_{ij} — обменный интеграл между атомами i и j , расположенными на наименьшем расстоянии r друг от друга, 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. Модуль всестороннего сжатия B вычислялся из следующего соотношения:

$$B \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (3.6)$$

Расчёт постоянных магнитострикции

Явление магнитной анизотропии представляет собой преимущественную ориентацию спонтанной намагниченности магнетика вдоль характерных для него кристаллографических осей. Анизотропная магнитострикция определяется энергией спин-орбитального взаимодействия, и в отсутствие магнитострикционной деформации кристалла расстояние между спинами фиксировано и изменение внутренней энергии кристалла не происходит. При деформации образца изменяются длина и направление оси каждой спиновой пары в зависимости от направления вектора спонтанной намагниченности. Для кристаллов кубической симметрии магнитострикция может быть определена через относительное растяжение вдоль направлений [111] (λ_{111}) и [001] (λ_{001}) следующим

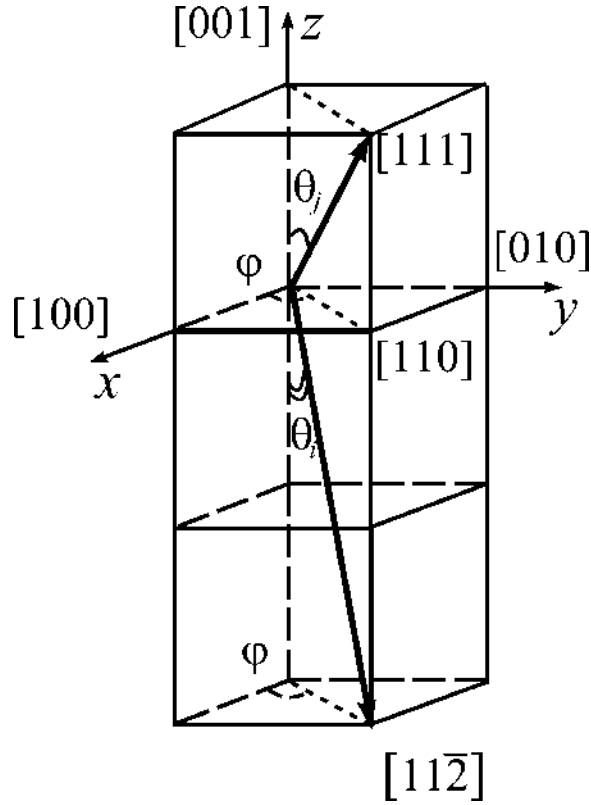


Рисунок 3.1 — Углы φ и θ , определяющие направления вектора намагниченности вдоль кристаллографических осей $[xyz]$

образом [65]:

$$\frac{\delta l}{l_0} = \frac{3}{2} \lambda_{001} \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i^2 \beta_i^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3), \quad (3.7)$$

$$\alpha_1 = \sin \theta_M \cos \varphi_M, \quad \alpha_2 = \sin \theta_M \sin \varphi_M, \quad \alpha_3 = \cos \theta_M,$$

$$\beta_1 = \sin \theta_S \cos \varphi_S, \quad \beta_2 = \sin \theta_S \sin \varphi_S, \quad \beta_3 = \cos \theta_S,$$

где α_i и β_i — направляющие косинусы намагниченности \mathbf{M} и напряжения \mathbf{S} относительно одной и той же кристаллографической оси. На Рисунке 3.1 показаны углы φ и θ , определяющие направления вектора намагниченности вдоль осей $[111]$ (φ и θ_j) и $[11\bar{2}]$ (φ и θ_j) с учётом направления приложения напряжения.

Оценить тетрагональную магнитострикцию λ_{001} можно путем определения $\delta l/l_0$ при повороте намагниченности от оси $[001]$ к оси $[111]$ при напряжении, приложенном в направлении оси z ($[001]$). В этом случае λ_{001} выражается следующим соотношением:

$$\lambda_{001} = \frac{\delta l}{l_0} \Big|_{001} - \frac{\delta l}{l_0} \Big|_{111}. \quad (3.8)$$

Согласно (3.6) относительное удлинение вдоль выбранных направлений составляет:

$$\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{001} = \lambda_{001} \quad (\beta_1 = \beta_2 = 0, \beta_3 = 1, \alpha_1 = \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 1), \quad (3.9)$$

$$\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{111} = 0 \quad \left(\beta_1 = \beta_2 = 0, \beta_3 = 1, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3} \right). \quad (3.10)$$

Ромбоэдрическая магнитострикция λ_{111} определяется изменением $\delta l/l_0$ при повороте намагниченности от оси $[111]$ к оси $[11\bar{2}]$ и приложении напряжения вдоль направления $[111]$. Выражение для λ_{111} запишется следующим образом:

$$\lambda_{111} = -\frac{2}{3} \left(\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{11\bar{2}} - \frac{\delta l}{l_0} \Big|_{111} \right). \quad (3.11)$$

Величины $\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{111}$ и $\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{11\bar{2}}$ определяются в соответствии с соотношением (3.7):

$$\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{111} = \lambda_{111} \quad \left(\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1/\sqrt{3}, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3} \right), \quad (3.12)$$

$$\frac{\delta l}{l_0} \Big|_{11\bar{2}} = -\frac{1}{2} \lambda_{111} \quad \left(\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1/\sqrt{3}, \alpha_1 = \alpha_2 = 1/\sqrt{6}, \alpha_3 = -2/\sqrt{6} \right). \quad (3.13)$$

Согласно соотношениям (2) – (4), тетрагональная магнитострикция определяется из зависимостей энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{\text{МКА}}$ и полной энергии $E_{\text{полн.}}$ системы от степени малых тетрагональных деформаций вдоль оси z . Аналогично (2) – (4), ромбоэдрическая магнитострикция с энергией магнитокристаллической анизотропии и полной энергией связана следующими соотношениями [29]:

$$\lambda_{111} = \frac{2dE_{\text{МКА}}/d\varepsilon}{3d^2E_{\text{полн.}}/d^2\varepsilon} = -\frac{b_2}{3C_{44}}, \quad (3.14)$$

$$-b_2 = \frac{2}{3V} \frac{dE_{\text{МКА}}}{d\varepsilon}, \quad (3.15)$$

$$C_{44} = \frac{1}{3V_0} \frac{d^2E_{\text{полн.}}}{d\varepsilon^2}. \quad (3.16)$$

При проведении расчётов при помощи теории функционала плотности постоянные магнитострикции определялись из зависимостей энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{\text{МКА}}$ от степени малых деформаций ε . В общем случае $E_{\text{МКА}}$ определяется как разность энергий с ориентацией спинов вдоль направлений $[xyz]$ и $E_{\text{мин.}}$ при постоянном объёме в соответствии с уравнением:

$$E_{\text{МКА}} = E_{[xyz]} - E_{\text{мин.}}, \quad (3.17)$$

где $E_{\text{мин.}}$ – энергия системы с наиболее стабильной ориентацией спинов. Для случая тетрагональной магнитострикции ориентация спинов задавалась в направлениях $[001]$ и $[111]$, для ромбоэдрической – в направлениях $[111]$ и $[11\bar{2}]$.

При помощи программного пакета VASP расчёт λ_{001} и λ_{111} выполнен для решёток кубической симметрии A2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31,25$ ат.%). Для каждой исследуемой фазы выбранный диапазон композиций соответствует областям наибольшей энергетической устойчивости, которые были определены при построении фазовой диаграммы (см. Рисунок 2.6). В случае фазы A2 это диапазон $0 \leq x \leq 6,25$ ат.%, фазы D0₃ – $6,25 < x \leq 21,875$ ат.% и фазы L1₂ – $21,875 < x \leq 31,25$ ат.%. Моделирование выполнялось при помощи 32-х атомных суперъячеек, общие характеристики которых представлены в Таблице 2. Для равновесных состояний, полученных при релаксации решёток, созданы системы с геометрией, оптимизированной вдоль оси z с сохранением постоянного объёма ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = -1/2\varepsilon_z$). Параметр искажения задавался в диапазоне $\varepsilon = \pm 3\%$ с шагом 1%. Для каждой из деформированных структур были вычислены значения полной энергии $E_{\text{полн.}}$, при этом вектор намагниченности задавался в направлении оси $[001]$ при определении тетрагональной магнитострикции и $[111]$ при определении ромбоэдрической магнитострикции. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия между электронами использовалось приближение обобщённого градиента с учётом спин-орбитального взаимодействия [53; 54]. Величина отсечения энергии плоских волн составляла 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка Монхорст-Пака [72] размером $8 \times 8 \times 8$ k -точек.

Метод магнитного вращающего момента

Магнитокристаллическая анизотропия магнетиков обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Стоит отметить, что в переходных $3d$ -металлах спин-орбитальное взаимодействие сравнительно слабое и при определении $E_{\text{МКА}}$ путём сравнения энергий магнетика при двух различных ориентациях намагниченности может возникнуть достаточно большая погрешность, связанная с точностью вычислений. В диссертационном исследовании был апробирован метод магнитного вращающего момента (Torque method), встроенного в программный пакет SPR-KKR [59] применительно к системам Fe-Ga. Основное преимущество данного метода заключается в том, что $E_{\text{МКА}}$ нужно рассчитать при одной конкретной магнитной ориентации и выполнить инте-

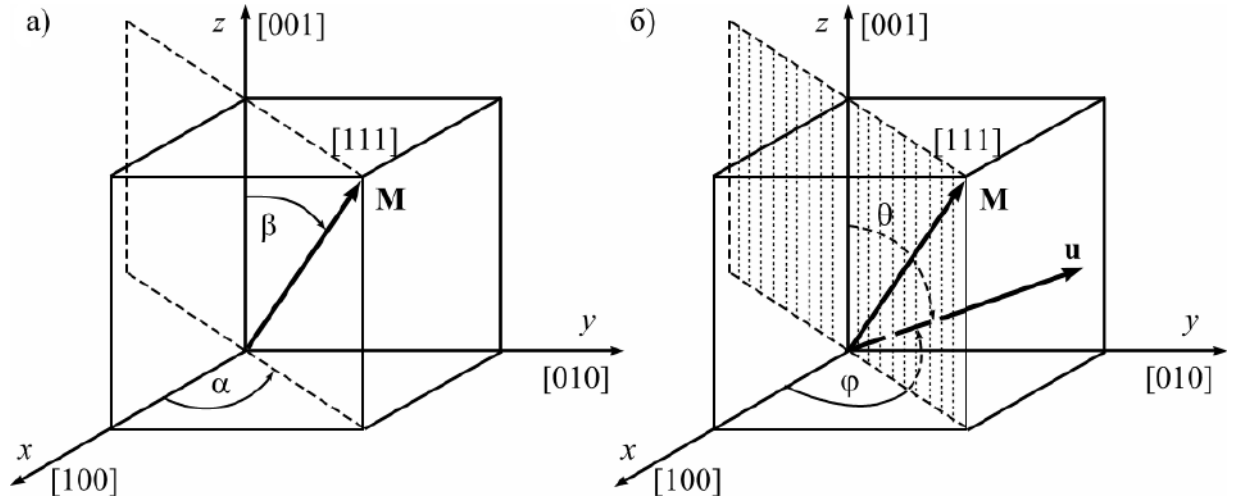


Рисунок 3.2 — Геометрия вычислений магнитного вращающего момента

гирование в k -пространстве при этой ориентации [109; 110]. Суть метода магнитного вращающего момента заключается в следующем: на магнитные моменты системы \mathbf{m}_i , расположенные в i -атомной позиции, с единичным вектором $\hat{n}_i = \mathbf{m}_i / |\mathbf{m}_i|$ в направлении намагниченности \mathbf{M} (см. Рисунок 3.2 (а)) действует магнитный вращающий момент $\mathbf{T}_i^{(\hat{n}_i)} = -dE(\hat{n}_k / d\hat{n}_i \times \hat{n}_i)$, здесь $E(\hat{n}_k)$ – полная энергия системы. Задав вектор \mathbf{u} перпендикулярно плоскости, в которой происходит изменение намагниченности системы, и определив углы между направлениям намагниченности θ , φ и вектором \hat{u} (см. Рисунок 3.2 (б)), магнитный вращающий момент можно представить как угловую производную от полной энергии системы:

$$\begin{aligned}
 T_{\hat{u}}(\theta, \varphi) &= -\frac{\partial E(\mathbf{M}(\theta, \varphi))}{\partial \theta}, \\
 T_{\theta}(\theta, \varphi) &= -\frac{\partial E(\mathbf{M}(\theta, \varphi))}{\partial \theta}, \\
 T_{\varphi}(\theta, \varphi) &= -\frac{\partial E(\mathbf{M}(\theta, \varphi))}{\partial \varphi},
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

где $T_{\theta}(\theta, \varphi)$ и $T_{\varphi}(\theta, \varphi)$ – компоненты $T_{\hat{u}}(\theta, \varphi)$.

При помощи метода магнитного вращающего момента были проведены расчёты энергии магнитокристаллической анизотропии для кристаллических структур кубической симметрии A2, B2 и D0₃ сплавов Fe_{100-x}Ga_x (15 ≤ x ≤ 25 ат.%). Нестехиометрические композиции сплавов Fe-Ga задавались в приближении когерентного потенциала. Для равновесных состояний, полученных при проведении релаксации электронных структур, были созданы системы с геометрией, оптимизированной вдоль оси z , с сохранением постоянного объёма ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = -1/2\varepsilon_z$). Группы симметрии, соответствующие основным

характеристикам исходных структур, а также позиции Уайкова представлены в Таблице 3. Параметр искажения изменялся в диапазоне $-3 \leq \varepsilon \leq 3$ % с шагом 1 %. Непосредственно для расчётов энергии магнитокристаллической анизотропии методом магнитного вращающего момента были использованы потенциалы, полученные при выполнении самосогласованных расчётов полной энергии деформированных структур и заданием оси намагниченности вдоль направления [001]. При выполнении самосогласованных расчётов интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на k -сетке размером $45 \times 45 \times 45$ с 2300 k -точками. Порог сходимости самосогласованных функций составил 10^{-7} Ридберг. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в рамках приближения обобщённого градиента в формулировке PBE [47].

3.3 Магнитные моменты сплавов Fe-Ga

На первом этапе исследования магнитных свойств сплавов Fe-Ga получены концентрационные зависимости полных магнитных моментов в кристаллических структурах A2, B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉, представленные на Рисунке 3.3. Для удобства сравнения полученных теоретических результатов с экспериментальными данными, представленными Кавамия (Kawamiya) [80] и Элдредом (Aldred) [111], полный магнитный момент $\mu_{\text{полн.}}$ нормирован на атом расчётной ячейки. Из Рисунка 3.3 видно, что расчётные и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии во всём исследуемом диапазоне. Концентрационные зависимости $\mu_{\text{полн.}}(x)$ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31,25$ ат.%) являются убывающими функциями для всех исследуемых структур, что обусловлено увеличением содержания немагнитных атомов Ga. Экспериментальные исследования показывают, что наименьший магнитный момент наблюдается в фазе D0₃, в то время как в композициях с содержанием Ga более 20 ат.% фаза L1₂ обладает наибольшим магнитным моментом. Результаты, полученные при помощи программного пакета VASP, идеально согласуются с экспериментальными данными, в то время как расчёты при помощи программного пакета SPR-KKR дают несколько завышенные результаты для структуры A2.

В указанных экспериментальных работах [80; 111] также представлена величина среднего магнитного момента, приходящаяся на атом железа. На Ри-

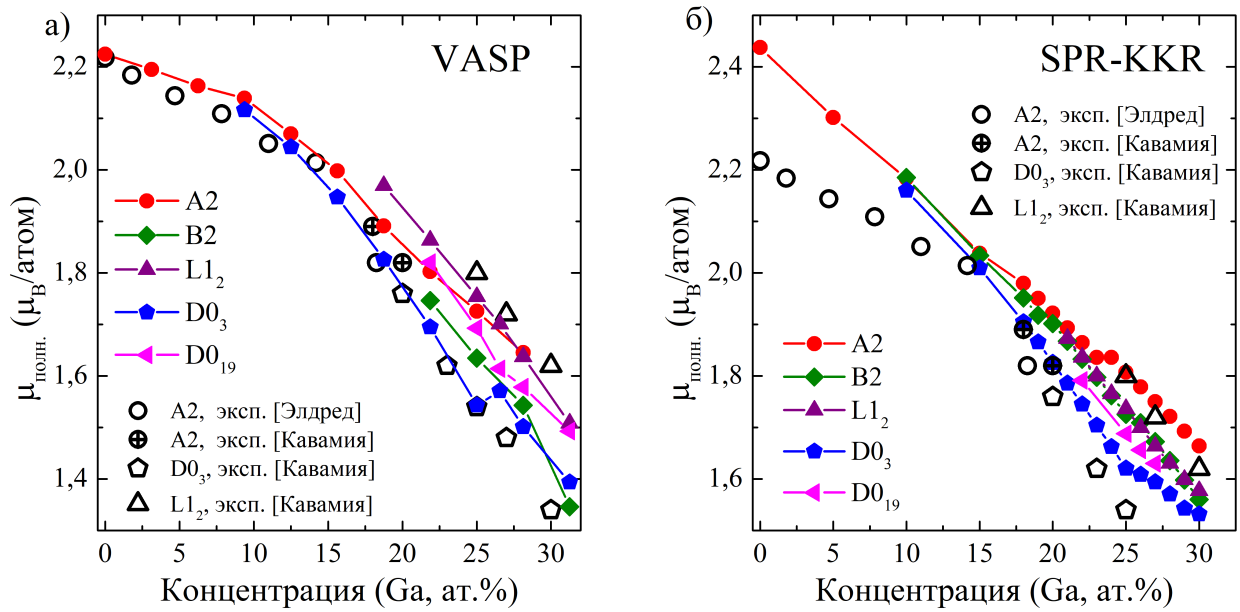


Рисунок 3.3 — Концентрационные зависимости полного магнитного момента нормированного на атом, полученные при помощи программных пакетов а) VASP и б) SPR-KKR для кристаллических структур A2, D0₃, B2, L1₂ и D0₁₉ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 31,25$ ат.%). Экспериментальные данные представлены из работ Кавамия [80] и Элдредда [111]

сунке 3.4 (а) построены концентрационные зависимости среднего магнитного момента атомов железа, полученные из *ab initio* вычислений в сравнении с экспериментальными данными. Особенность поведения кривых $\bar{\mu}_{\text{Fe}}(x)$ в фазах A2 и D0₃ наблюдается в диапазоне концентраций до 15 ат.%. Добавка немагнитных атомов Ga приводит не к уменьшению, а к увеличению среднего магнитного момента атомов Fe. Как видно из Рисунка 3.4 (а), подобное поведение $\bar{\mu}_{\text{Fe}}(x)$ наблюдалось экспериментально в работе Элдредда [111] для структуры A2. *Ab initio* вычисления предсказывают подобное поведение и в случае структуры D0₃. Ранее подобное поведение $\bar{\mu}_{\text{Fe}}(x)$ было получено Хмелевской [25] при помощи метода KKR не только для фаз A2 и D0₃, но и для B2. В рамках диссертационного исследования будут рассмотрены результаты, полученные при помощи PAW-метода для структуры D0₃. На Рисунке 3.4 (б) представлена концентрационная зависимость магнитных моментов атомов Fe, расположенных на различных позициях в структуре D0₃. В зависимости от занимаемой позиции в композициях менее 25 ат.% Ga можно выделить три типа атомов железа: Fe₁, расположенное на позиции Уайкова 4b (1/2; 1/2; 1/2), Fe₂, занимающее позицию 8c (1/4; 1/4; 1/4), и Fe₃, локализованное на позиции 4a (0; 0; 0). Наи-

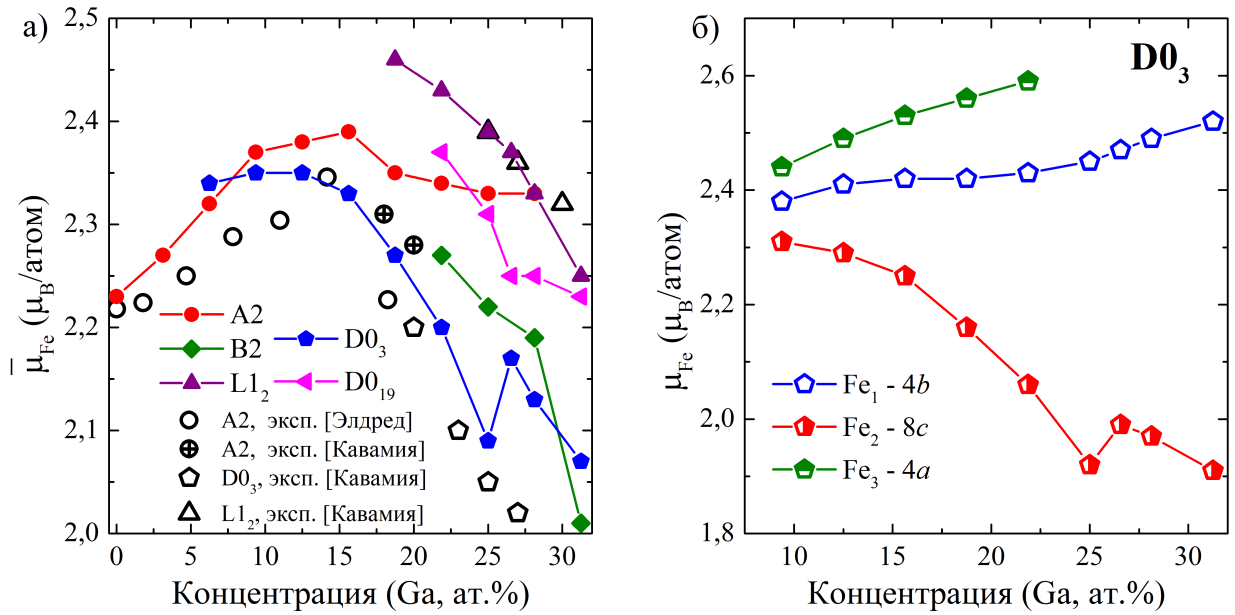


Рисунок 3.4 — Концентрационные зависимости а) среднего магнитного момента приходящегося на атом железа и б) локальных магнитных моментов атомов железа, расположенных на разных подрешётках структуры D0₃ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31,25$ ат.%), полученные при помощи программного пакета VASP. Экспериментальные данные представлены из работ Кавамия [80] и Элдред [111]

большим магнитным моментом обладают атомы Fe₃, расположенные на одной подрешётке с атомами Ga на расстоянии a_0 . μ_{Fe_3} увеличивается практически линейно вплоть до стехиометрической композиции Fe₇₅Ga₂₅, в которой атомы Ga полностью занимают позиции 4a. Та же тенденция прослеживается и для атомов Fe₁, находящихся на расстоянии $\sqrt{3}a_0/2$. Атомы Fe₂ являются ближайшими соседями с атомами Ga, расстояние между которыми составляет $\sqrt{3}a_0/4$. Зависимость $\mu_{\text{Fe}_2}(x)$ является убывающей функцией концентрации Ga вплоть до $x = 25$ ат.%. В композиции Fe_{73,44}Ga_{26,56} наблюдается скачок $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$, обусловленный ростом μ_{Fe_2} за счёт размещения избыточных атомов Ga на позициях 4b и уменьшением пар Fe₂-Fe₂. Мотт [112] и Элдред [111] связывают уменьшение среднего магнитного момента атомов Fe с увеличением магнитного момента d -электронов и уменьшением у s -электронов. Поскольку вклад электронов атомов Ga в полный магнитный момент кристаллической структуры D0₃ мал, в дальнейшем обсуждении будут рассмотрены магнитные моменты электронов атомов Fe. Для примера: на Рисунке 3.5 представлены магнитные моменты электронов s -, p -, d -уровней атомов Fe в зависимости от расположения атомов

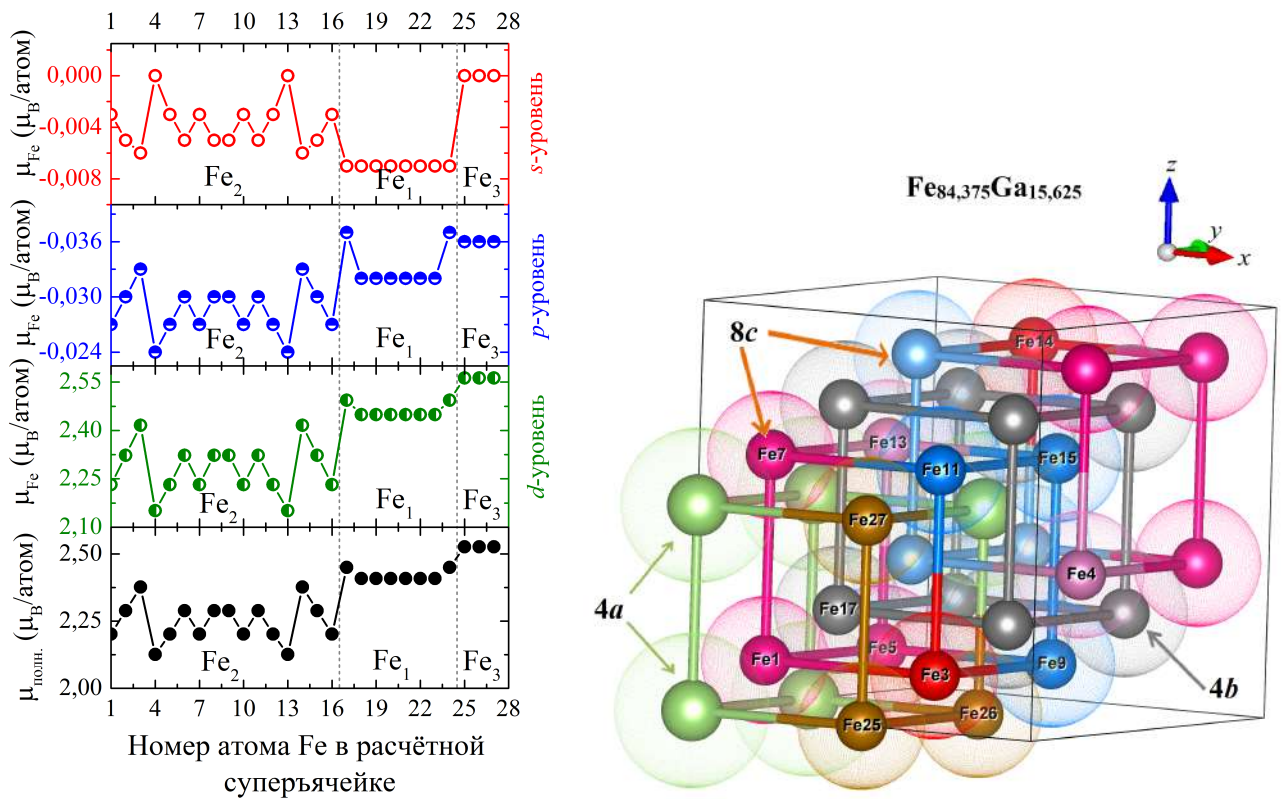


Рисунок 3.5 — Магнитные моменты электронов s -, p -, d -уровней атомов Fe в зависимости от расположения атомов Fe в кристаллической решётке $D0_3$ для сплава $Fe_{84,375}Ga_{15,625}$. Справа представлена иллюстрация расположения атомов Fe на разных подрешётках в расчётной 32-х атомной суперъячейке $D0_3$

Fe в 32-х атомной суперъячейке $D0_3$ для сплава $Fe_{84,375}Ga_{15,625}$. В терминах суперъячейки выбранная композиция задаётся из 5 атомов Ga и 27 атомов Fe. Для наглядности на Рисунке 3.5 представлена схема расположения атомов Fe на разных подрешётках в расчётной 32-х атомной суперъячейке $D0_3$. Как видно из представленных зависимостей, основной вклад в величину магнитного момента вносят электроны d -уровня, при этом наибольшему значению μ_{Fe_2} на энергетическом уровне d соответствует наименьшее (по абсолютной величине) значение на уровне s . В зависимости от окружения для атомов Fe_2 , локализованных на позициях Уайкова $8c$ и пронумерованных от 1 до 16, получено четыре численных значения μ_{Fe_2} ($\mu_B/\text{атом}$): $\mu_{\text{мин.}} = 2,13$ – атомы $Fe^{(4;13)}$ (верхний индекс соответствует номеру атома в расчётной суперъячейке), $\mu = 2,20$ – $Fe^{(1;5;7;10;12;16)}$, $\mu = 2,29$ – $Fe^{(2;6;8;9;11;15)}$ и $\mu_{\text{макс.}} = 2,38$ – $Fe^{(3;14)}$. Такое различие обусловлено ближайшим окружением атомов Fe_2 . В стехиометрическом составе ближайшими соседями атомов Fe_2 являются 4 атома Fe_1 , расположенных на подрешётке $4b$ и 4 атома Ga из подрешётки $4a$. В композициях с меньшим

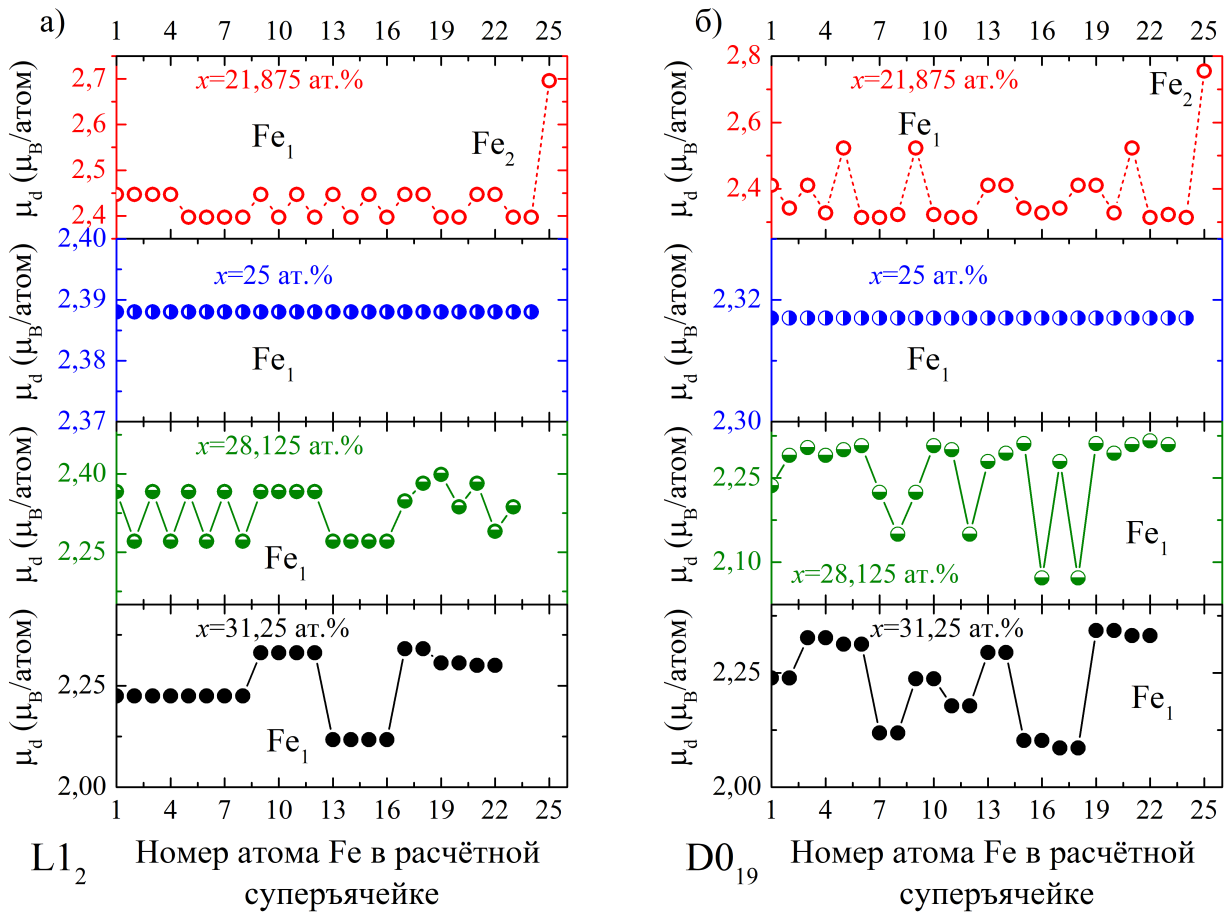


Рисунок 3.6 — Магнитные моменты электронов d -уровня атомов Fe сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 21,125 - 31,25$ ат.%) в зависимости от расположения атомов Fe в кристаллических решётках а) $L1_2$ и б) $D0_{19}$

содержанием Ga в ближайшем окружении Fe_2 находятся атомы Fe_3 , занимающие подрешётку Ga. Чем больше атомов Fe_3 находится в окружении Fe_2 , тем, соответственно, больше его магнитный момент. Именно этим обусловлено полученное различие магнитных моментов μ_{Fe_2} . Магнитные моменты электронов d -уровня атомов Fe кристаллических структур $L1_2$ и $D0_{19}$ в зависимости от концентрации атомов Ga показано на Рисунке 3.6. Для обеих структур в композиции $\text{Fe}_{78,125}\text{Ga}_{21,875}$ присутствует два типа атомов железа – Fe_1 , располагающееся на позициях Уайкова $3c$ и $6h$ решёток $L1_2$ и $D0_{19}$ соответственно, и Fe_2 , занимающее узлы подрешётки Ga на позициях Уайкова $1a$ и $2c$. Как и в случае структуры $D0_3$, наибольшее значение μ_{Fe} наблюдается для атомов Fe_2 , занимающих подрешётку Ga и располагающихся на наибольшем расстоянии. Отсутствие различий магнитных моментов μ_{Fe_1} в композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ обусловлено одинаковым окружением атомов Fe. В композициях свыше 25 ат.% содержания Ga избыточные атомы галлия замещают атомы Fe на регулярных

позициях, что приводит к появлению большего количества пар соседей Fe₁-Ga, и, соответственно, к разным значениям μ_{Fe_1} (см. Рисунок 3.6).

Таким образом, магнитные моменты исследуемых структур определяются магнитными моментами электронов d -уровня атомов Fe. Наибольшим магнитным моментом обладают атомы железа, локализованные в одной подрешётке с атомами Ga и наиболее удаленные от них. Уменьшение полного магнитного момента в фазах A2, B2, D0₃, D0₁₉ и L1₂ обусловлено увеличением количества пар ближайших соседей Fe-Ga.

3.4 Постоянные обменного взаимодействия и расчёт температур Кюри

Оценка зависимости интегралов обменного взаимодействия J_{ij} от концентрации Ga в сплавах Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31,25$ ат.%) проведена для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂. На Рисунке 3.7 представлены результаты *ab initio* расчётов J_{ij} для неупорядоченной структуры A2. Следует отметить, что вследствие отсутствия магнитных свойств у атомов Ga обменные взаимодействия между парами атомов Ga-Ga и Fe-Ga очень малы и не представлены в настоящем обсуждении. Положительные значения параметров обменного взаимодействия ($J_{ij} > 0$) соответствуют ФМ взаимодействию, отрицательные ($J_{ij} < 0$) – антиферромагнитному (АФМ). Поведение $J_{ij}(d/a)$ носит осциллирующий характер и быстро убывает с увеличением d/a . Наибольшие ФМ 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 Fe_{100-x}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. АФМ взаимодействия, наблюдаемые в чистом железе в третьей и четвёртой координационной сферах, приобретают ФМ характер при содержании Ga в кристаллической структуре A2 более 12,5 ат.%.

Параметры магнитного обменного взаимодействия в упорядоченных структурах D0₃ и L1₂ представлены на Рисунке 3.8. Стоит отметить, что обозначения атомов Fe₁, Fe₂ и Fe₃ решётки D0₃ соответствуют занимаемым позициям 4b, 8c и 4a, для решётки L1₂ атомы Fe₁ и Fe₂ занимают позиции Уай-

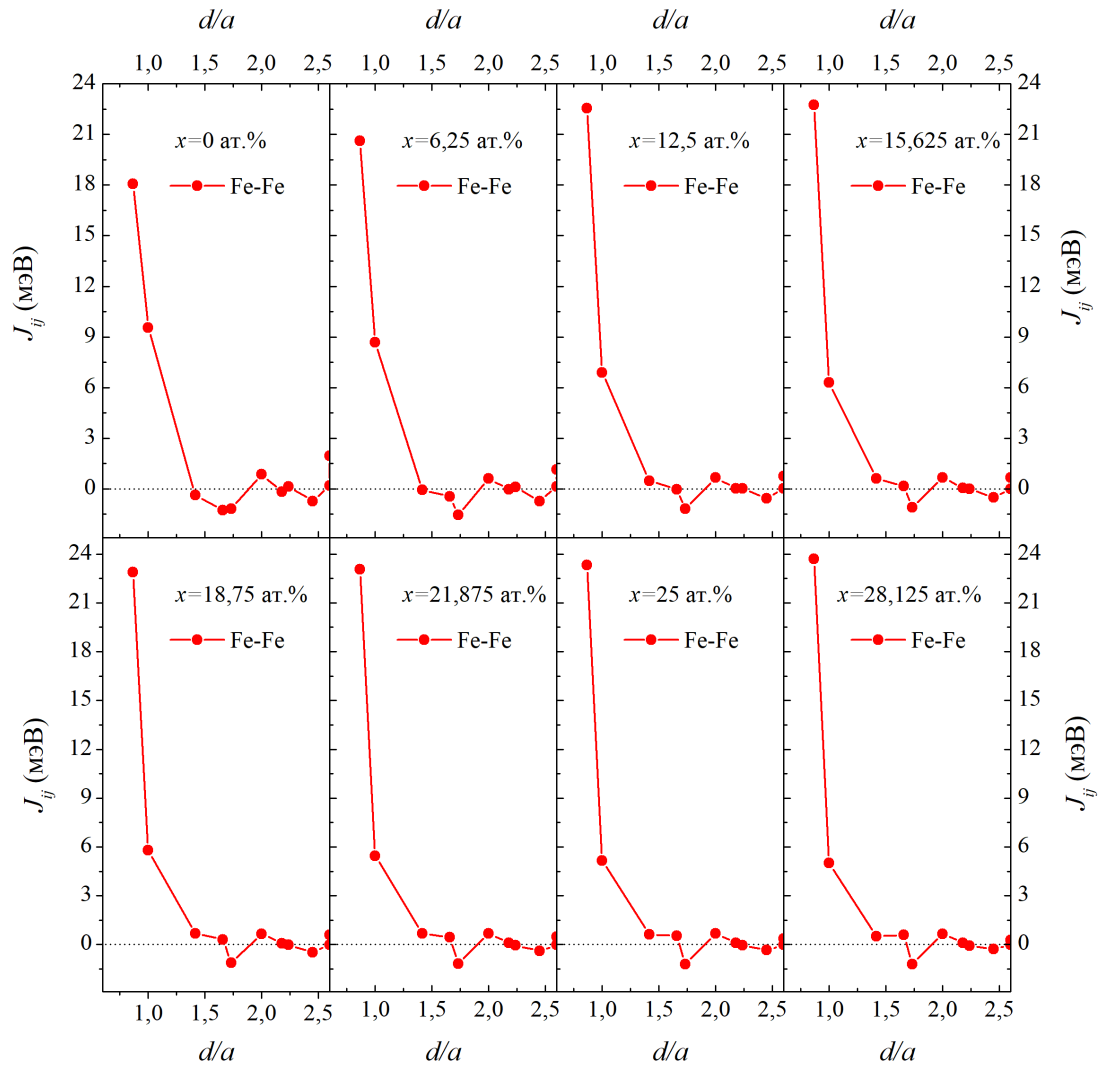


Рисунок 3.7 — Зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j кристаллической структуры A2 сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 28,125$ ат.%)

кова $3c$ и $1a$ (см. Таблицу 2). В целом можно отметить, что наиболее сильные обменные взаимодействия в структуре D0_3 происходят между атомами железа, локализованными в разных подрешётках. Как видно на Рисунке 3.8 (а), максимальные значения J_{ij} достигаются между атомами $\text{Fe}_1\text{--Fe}_2$ и изменяются от 22,6 мэВ в композиции 12,5 ат.% до 20,3 мэВ в сплаве $\text{Fe}_{68,75}\text{Ga}_{31,25}$, т.е. на величину порядка 10%. Второе по величине обменное взаимодействие между атомами $\text{Fe}_2\text{--Fe}_3$ имеет место только в композициях с содержанием Ga менее 25 ат.% и также ослабевает. Между атомами, располагающимися в подрешётке $8c$, обменное взаимодействие в первой координационной сфере составляет 9 мэВ при содержании Ga в сплаве 12,5 ат.% и ослабевает почти в два раза при содержании Ga 31,25 ат.%. С увеличением расстояния d/a между

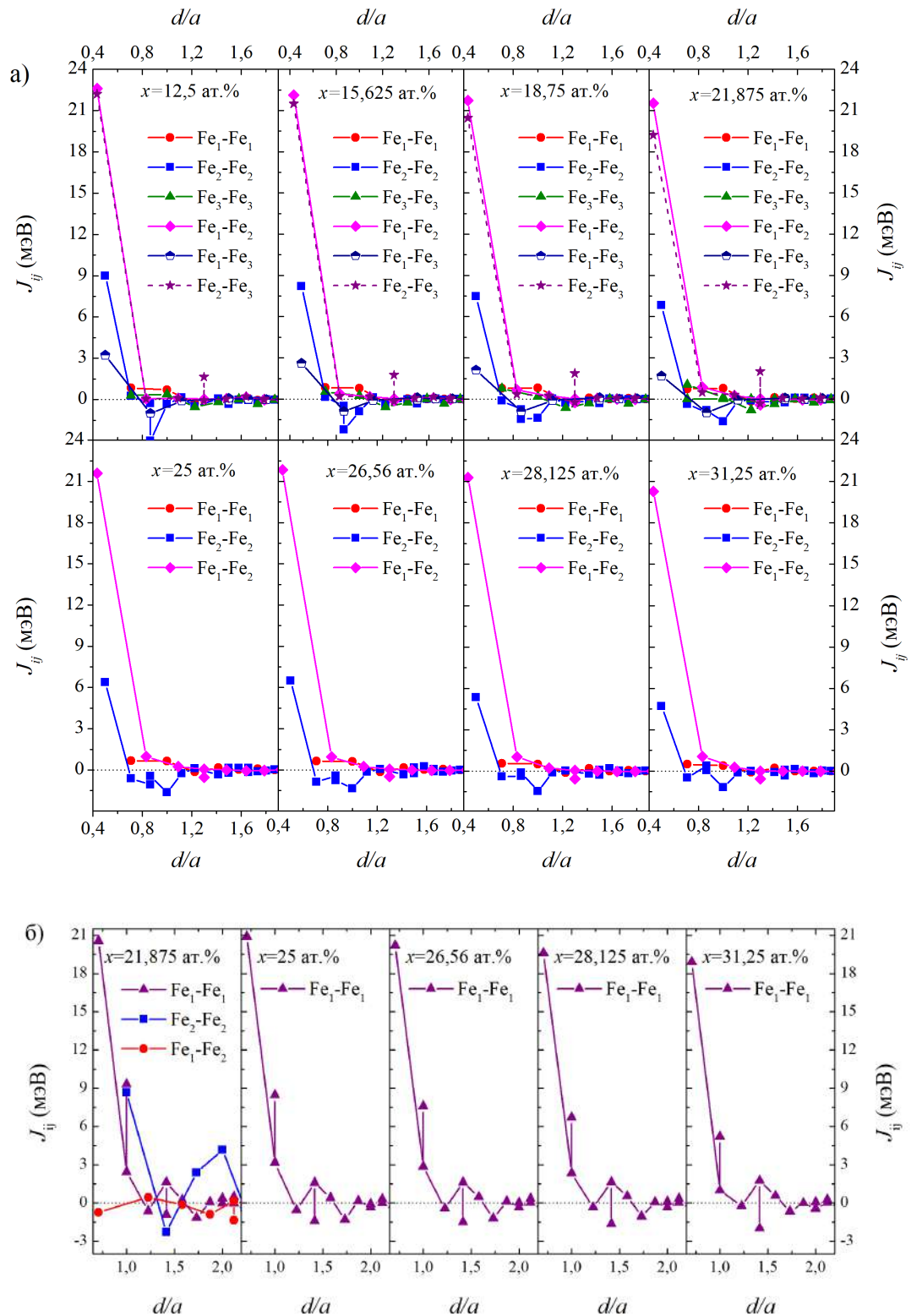


Рисунок 3.8 — Зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j кристаллических структур а) $D0_3$ и б) $L1_2$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($x = 12,5 - 31,25$ ат.%)

парами Fe_2-Fe_2 происходит смена характера взаимодействия с ФМ на АФМ, наибольшее из которых составляет -3 мэВ на расстоянии $d/a = \sqrt{3}/2$ (третья

координационная сфера) в композиции $\text{Fe}_{87,5}\text{Ga}_{12,5}$. Увеличение концентрации Ga приводит к усилению антиферромагнитного взаимодействия $\text{Fe}_2\text{--Fe}_2$ в четвёртой координационной сфере.

В кристаллической структуре $L1_2$ основной ФМ вклад в обменную энергию вносят атомы $\text{Fe}_1\text{--Fe}_1$. В композиции $\text{Fe}_{78,125}\text{Ga}_{21,875}$ существенный вклад порядка 9 мэВ вносят пары атомов $\text{Fe}_2\text{--Fe}_2$, локализованные на позициях Уайкова $1a$, однако при концентрациях $x \geq 25$ ат.‰ в структуре остаётся только один тип атомов Fe_1 . ФМ взаимодействие $\text{Fe}_1\text{--Fe}_1$ несколько меньше в сравнении с $D0_3$ и составляет ≈ 20 мэВ. Как и в случае фазы $D0_3$, добавка атомов Ga приводит к ослаблению данного взаимодействия на величину порядка 8%. Во второй координационной сфере ($d/a = 1$) структуры $L1_2$ 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 вклад от взаимодействия с четырьмя атомами, расположенными в плоскости (x, y) (меньший вклад), и двумя атомами, расположенными в плоскости (x, z) (большой вклад). В композиции $\text{Fe}_{78,125}\text{Ga}_{21,875}$ величина данных вкладов составляет 2,5 мэВ и 9 мэВ соответственно. По мере увеличения содержания Ga в решётке $L1_2$ данное ФМ–ФМ взаимодействие ослабевает до значений 1 мэВ и 5 мэВ. Ещё одно разделение вкладов на ФМ и АФМ (ФМ–АФМ) наблюдается на расстоянии $d/a = \sqrt{2}$ (четвёртая координационная сфера). В этом случае атом Fe_1 находится в окружении двенадцати соседей и АФМ взаимодействие происходит с восемью атомами, расположенными в плоскостях (x, y) и (x, z) . 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 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. Таким образом, несмотря на то, что вклад в обменную энергию в первой координационной сфере атомов $\text{Fe}_1\text{--Fe}_2$ в решётке $D0_3$, выше чем в $L1_2$, 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.

В параграфе 2.6.2 рассмотрено влияние добавки атомов ванадия на структурные и упругие свойства кристаллических структур $D0_3$ и $L1_2$ в сплаве $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$. Для тройного сплава $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{17,18}\text{V}_{9,38}$ был проведен расчёт параметров магнитного обменного взаимодействия в фазах $D0_3$ и $L1_2$, результаты

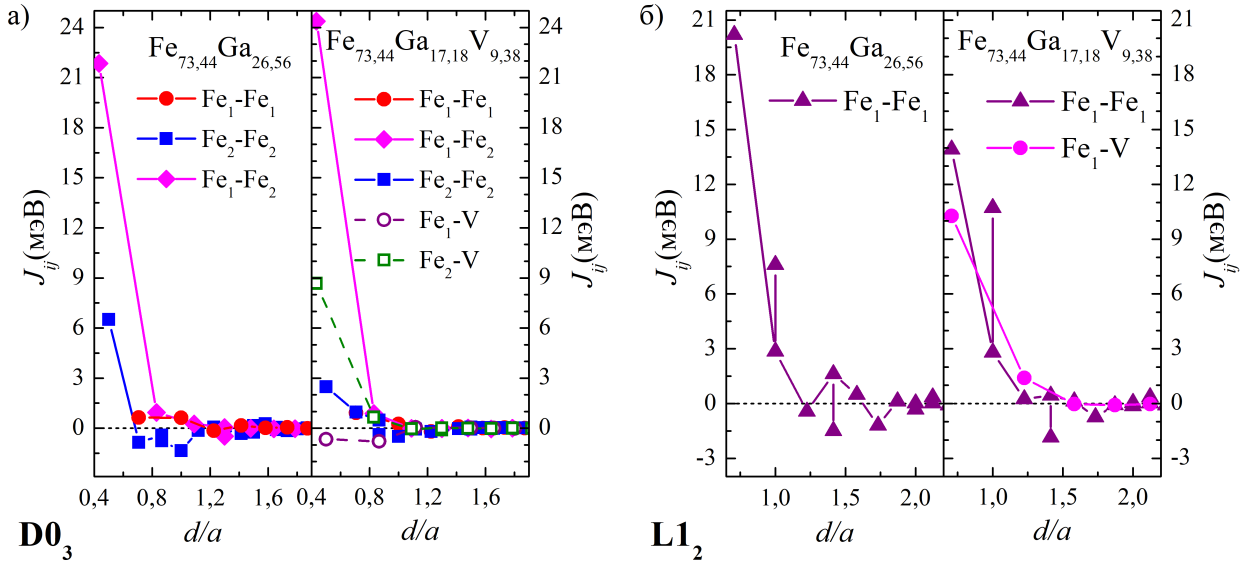


Рисунок 3.9 — Зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j для кристаллических структур а) $D0_3$ и б) $L1_2$ сплавов $Fe_{73,44}Ga_{26,56}$ и $Fe_{73,44}Ga_{17,18}V_{9,38}$

которого представлены на Рисунке 3.9. В кристаллической 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 3.9 (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 возросла. 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 параметры 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 $Fe_{100-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). При проведении моделирования количество рассматриваемых координационных сфер было ограничено до расстояния $d/a = 2$. Оценка

температуры Кюри по кривым $M(T)$ проводилась 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 трехмёрной модели Гейзенберга. В Таблице 11 приведены полученные значения температуры Кюри $T_C^{\text{Теор.}}$ в сравнении с экспериментальными данными. В

Таблица 11 – Рассчитанные значения температуры Кюри $T_C^{\text{Теор.}}$ (К) для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Экспериментальные данные $T_C^{\text{Эксп.}}$ (К) приведены из [81]. 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	-

структуре A2 зависимость $T_C^{\text{Теор.}}(x)$ ведёт себя аналогично зависимости среднего магнитного момента атомов Fe (см. Рисунок 3.4 (а)) при концентрации Ga в композиции менее 15 ат.%, и является возрастающей функцией. Данное поведение согласуется с поведением параметров обменного взаимодействия в данной области (см. верхнюю панель Рисунка 3.7). Та же тенденция наблюдается 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 менее 25 ат.%. В композиции Fe_{78,125}Ga_{21,875} дополнительный

ФМ вклад в обменную энергию $J_{ij} = 9$ мэВ вносят атомы железа первой координационной сферы, расположенные на одной подрешётке с галлием (см. Рисунок 3.9 (б)), что приводит к большему значению $T_C^{\text{Теор.}}$ в сравнении со сплавом $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$. Полученные значения $T_C^{\text{Теор.}}$ в структуре $L1_2$ выше, чем для $D0_3$. Как уже отмечалось выше, вклад в обменную энергию в первой координационной сфере атомов $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2$ в решётке $D0_3$, выше чем в $L1_2$, однако дополнительный вклад в обменную энергию $L1_2$ 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 [81].

3.5 Магнитокарические свойства сплавов Fe-Ga

Обзор теоретических исследований сплавов Fe-Ga в большей степени охватывает концентрационный диапазон $x \leq 25$ ат.%. Как показывают экспериментальные работы, при разного рода термических воздействиях на сплавы с высоким содержанием Ga имеет место каскад фазовых превращений первого и второго рода, включая образование как неупорядоченных A1, A2 и A3, так и упорядоченных B2, $D0_3$, $L1_2$ и $D0_{19}$ структур, что в конечном итоге влияет на свойства образцов [13; 19; 20; 85; 113]. Исследования из первых принципов позволяют весьма успешно рассчитывать такие характеристики, как параметры решётки, энергии основного состояния, модули упругости, обменные взаимодействия и т.д. Однако специфика данных исследований заключается в установлении основных характеристик при $T = 0$ К. Для более детального исследования магнитных свойств кристаллических структур в области фазовых переходов необходимо провести расчеты при конечных температурах. Интересной представляется задача оценки термодинамических характеристик сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в композициях с содержанием Ga 25, 26,56 и 28,125 ат.%.

В настоящем параграфе представлены результаты исследования магнитокалорических свойств сплавов Fe-Ga при помощи моделирования методом Монте-Карло трёхмерной модели Гейзенберга [107] в отсутствие анизотропии и

с учётом влияния внешнего магнитного поля:

$$\mathcal{H}_{\text{маг.}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - g \mu_B \mu_0 H \sum_i S_i^z, \quad (3.19)$$

где величина \mathbf{S}_i – спин единичной длины ($|\mathbf{S}_i| = 1$), помещённый в узле решётки и μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, фактор Ланде $g = 2$. Параметры обменного взаимодействия и магнитные моменты атомов Fe были взяты из вычислений, описанных в параграфе 3.4. Расчёты температурных зависимостей магнитных, термодинамических и магнитокалорических свойств были выполнены для кристаллических структур D0₃ и L1₂. Полная теплоёмкость $C = C_{\text{маг.}} + C_{\text{реш.}}$ рассчитывалась как сумма вкладов решёточной и магнитной частей. Решёточная теплоёмкость $C_{\text{реш.}}$ вычислялась при помощи стандартного приближения Дебая:

$$C_{\text{реш.}}(T, \Theta_D) = 9RN_i \left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\}, \quad (3.20)$$

где N_i – число атомов, приходящихся на формульную единицу, а Θ_D – температура Дебая, полученная из *ab initio* вычислений и представленная в Таблице 7. Магнитная часть теплоёмкости определялась из следующей зависимости:

$$C_{\text{маг.}} = \frac{dE_{\text{маг.}}}{dT}, \quad (3.21)$$

где $E_{\text{маг.}}$ – магнитная часть энергии, полученная из расчётов методом МК трёхмерной модели Гейзенберга согласно формуле (3.19) в отсутствие магнитного поля и при приложении внешнего поля $\mu_0 H = 2$ Тл.

Для расчёта магнитного и решёточного вклада в полную энтропию использовано следующее выражение:

$$S_{\text{маг. (реш.)}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{маг. (реш.)}}(T)}{T} dT. \quad (3.22)$$

Изотермическое изменение магнитного вклада энтропии $\Delta S_{\text{маг.}}$ и адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад.}}$, вызванное внешним магнитным полем $\Delta \mu_0 H = 2$ Тл, оценивалось из зависимостей:

$$\Delta S_{\text{маг.}}(T, \mu_0 H) = S_{\text{маг.}}(T, \mu_0 H) - S_{\text{маг.}}(T, 0), \quad (3.23)$$

$$\Delta T_{\text{ад.}}(T, \mu_0 H) = -T \frac{\Delta S_{\text{магн.}}(T, \mu_0 H)}{C(T, \mu_0 H)}. \quad (3.24)$$

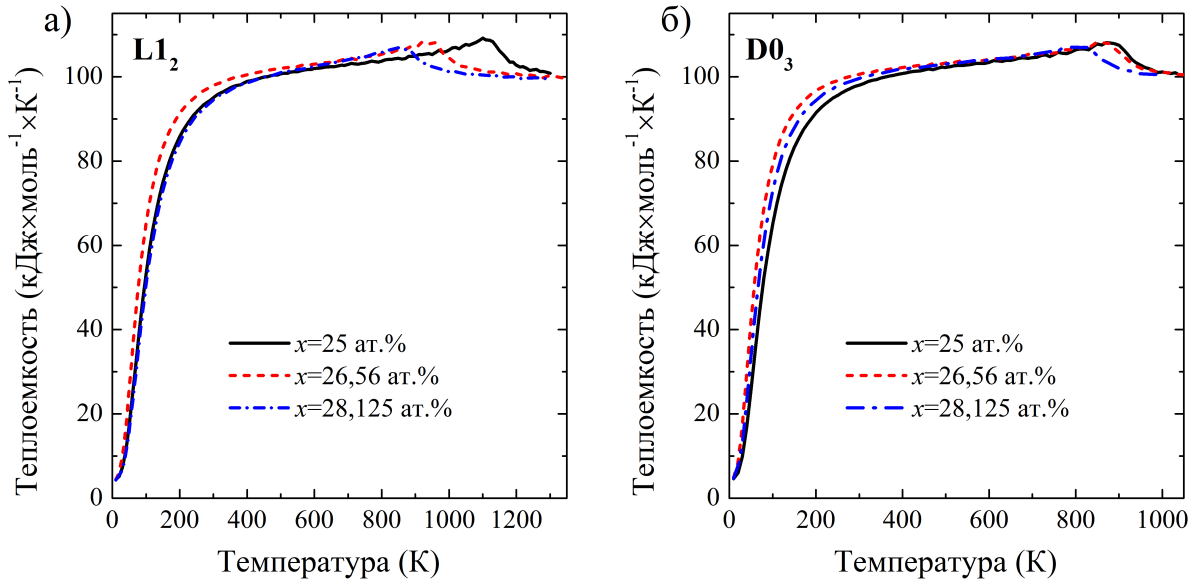


Рисунок 3.10 — Теоретическая зависимость полной теплоёмкости кристаллических структур а) $L1_2$ и б) $D0_3$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($x = 25, 26,56$ и $28,125$ ат.%), полученная моделированием методом Монте-Карло в отсутствие магнитного поля

Слагаемые $S_{\text{магн.}}(T, \mu_0 H)$ и $S_{\text{магн.}}(T, 0)$ в (3.23) обозначают магнитный вклад энтропии сплава, находящегося во внешнем магнитном поле $\mu_0 H$ и в его отсутствие.

На Рисунке 3.10 представлена температурная зависимость величины полной теплоёмкости для исследуемых фаз $D0_3$ и $L1_2$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$. В области низких температур полная теплоёмкость $C \sim T^3$; в области высоких температур зависимость $C(T)$ подчиняется закону Дюлонга-Пти и не зависит от температуры. Пики в области высоких температур соответствуют магнитному переходу из ФМ состояния $D0_3$ и $L1_2$ фаз в парамагнитное и смещаются в область низких температур с увеличением концентрации атомов Ga.

На основании соотношений для теплоёмкости и энтропии (3.22)–(3.24) проведена оценка магнитокалорического эффекта в сплавах $Fe_{100-x}Ga_x$ ($x = 25, 26,56, 28,125$ ат.%). На Рисунке 3.11 представлены изотермическое изменение энтропии $\Delta S_{\text{магн.}}$ и адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад.}}$ исследуемых $D0_3$ и $L1_2$ фаз при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Отрицательный знак $\Delta S_{\text{магн.}}$ и положительный знак $\Delta T_{\text{ад.}}$ указывают на прямой МКЭ. В кристаллической структуре $L1_2$ наибольшие значения $\Delta T_{\text{ад.}} = 1,55$ К (см. рис. 3.11(в)) достигаются в композиции $Fe_{75}Ga_{25}$, уменьшаясь с увеличением количества атомов Ga в решётке, в то время как для фазы $D0_3$ наибольшее

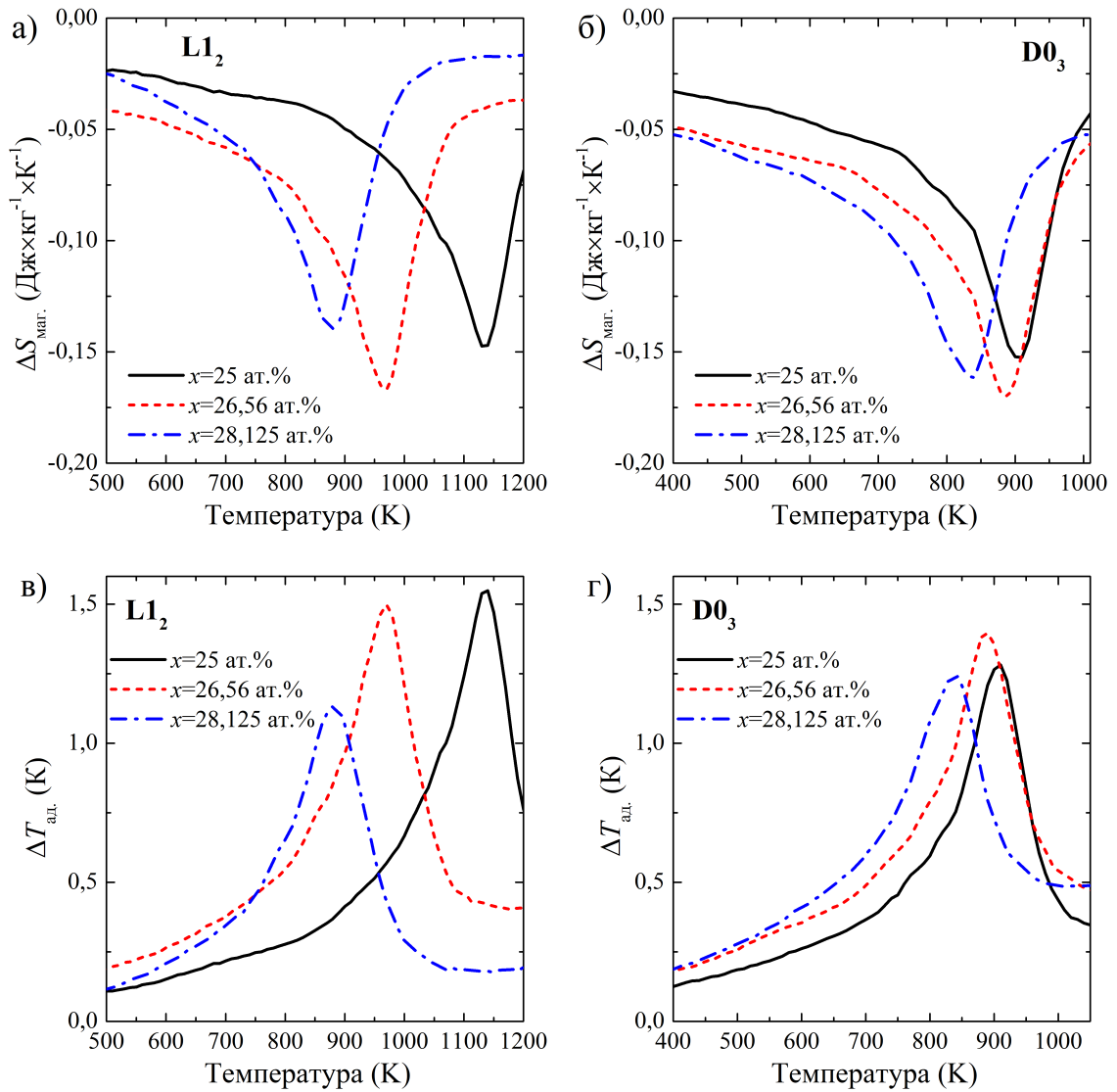


Рисунок 3.11 — Теоретические зависимости а), б) изотермического изменения энтропии ΔS_{mag} и в), г) адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ кристаллических структур L1₂ и D0₃ сплавов Fe_{100-x}Ga_x (x = 25, 26,56 и 28,125 ат.%), полученная моделированием методом Монте-Карло при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 2$ Тл

значение наблюдается при x = 26,56 ат.% и составляет $\Delta T_{\text{ад}} = 1,40$ К при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 2$ Тл (см. рис. 3.11(г)).

3.6 Объёмная магнитострикция

Добавка немагнитных атомов Ga к железу влияет не только на величину линейной магнитострикции, но и объёмной $\Delta V/V$. Исследования магнитострикции литых образцов сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ [114] показали, что образцы испытывают объёмное расширение в трёх направлениях при приложении поля более 0,3 Тл. Из-за вклада объёмной магнитострикции продольная магнитострикция образцов увеличилась с 27×10^{-6} в магнитном поле 0,3 Тл до 47×10^{-6} при увеличении поля до 2,0 Тл. В работе [115] исследование поликристаллических сплавов с содержанием Ga 15, 20 и 29 ат.‰ показало, что в сильных полях (до 5 Тл) образцы испытывают изотропное объёмное расширение, составляющее около 30% полного значения магнитострикции насыщения. Авторы статей [114; 115] связывают полученные результаты с наличием полностью неупорядоченной структуры A2 в исследуемых образцах. Согласно метастабильной фазовой диаграмме, в области концентраций от 17,6 до 20,6 ат.‰ наблюдается появление фазы D0₃. В связи с этим оценка объёмной магнитострикции была проведена для кристаллических структур A2 и D0₃ сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 18 - 22$ ат.‰).

В рамках теории функционала плотности величину объёмной магнитострикции можно оценить из зависимости энергии обменного взаимодействия от расстояния между парами спинов [65]. Расчёт параметров обменного взаимодействия как функции параметра решётки выполнялся при помощи программного пакета SPR-KKR (детали расчётов см. в параграфе 3.2). На Рисунке 3.12 (а)–(б) представлены зависимости параметров обменного взаимодействия между ближайшими атомами железа структуры D0₃ ($r = a\sqrt{3}/4$) и структуры A2 ($r = a\sqrt{3}/2$) от параметра решётки a при изменении концентрации Ga от 18 до 22 ат.‰. В фазе A2 один тип атомов железа, в структуре D0₃, как уже отмечалось в параграфе 3.4, обменное взаимодействие наибольшее между атомами железа, расположенными в двух подрешётках на позициях Уайкова 8c и 4b. Зависимость $J_{ij}(a)$ является убывающей для обеих рассматриваемых структур, что можно объяснить увеличением расстояния между ближайшими спинами. В неупорядоченной фазе A2 значения J_{ij} больше, чем в фазе D0₃, и при увеличении концентрации Ga в структуре A2 происходит усиление ФМ взаимодействия между атомами Fe. Данный факт можно объяснить тем, что в неупорядоченной фазе A2 увеличение количества атомов Ga приводит к сближению атомов

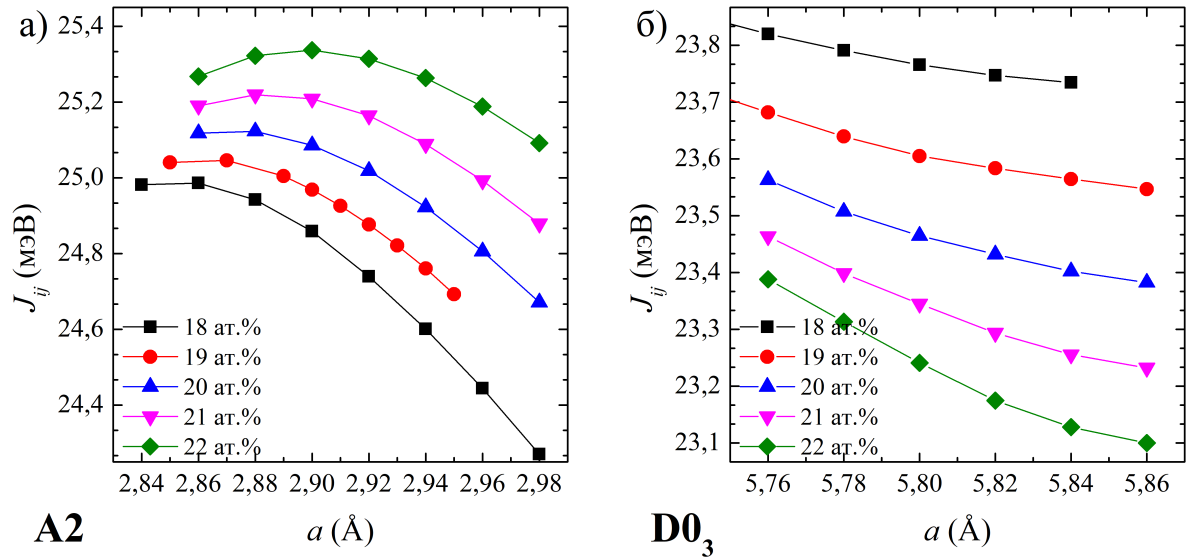


Рисунок 3.12 — Концентрационные зависимости констант магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от параметра кристаллической решётки a в первой координационной сфере для а) А2 и б) $D0_3$ фаз сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($x = 18 - 22$ ат.%)

Таблица 12 — Равновесный параметр решетки a_0 Å ($a_0/2$ для $D0_3$), объёмный модуль упругости B (ГПа) и объёмная магнитоупругая постоянная B_0 (ГПа) кристаллических структур А2 и $D0_3$ сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$

x , ат.%	А2			D0 ₃		
	a_0	B	B_0	$a_0/2$	B	B_0
18	2,915	171,0	-0,663	2,902	158,2	-0,060
19	2,917	158,7	-0,508	2,903	157,9	-0,063
20	2,919	166,5	-0,445	2,903	157,7	-0,088
21	2,923	164,1	-0,337	2,904	157,8	-0,115
22	2,924	163,5	-0,300	2,905	158,0	-0,145

железа из-за большего радиуса атомов Ga и их случайного расположения в решётке. В упорядоченной структуре $D0_3$ ФМ взаимодействие Fe–Fe ослабляется по мере увеличения атомов Ga в решётке из-за размещения немагнитных атомов в определенных позициях, тем самым увеличивая расстояние между ближайшими атомами железа.

В соответствии с соотношением (3.5) рассчитаны объёмные магнитоупругие постоянные, значения которых представлены в Таблице 12. В таблице также приведены равновесные значения параметров решётки a_0 и объёмные моду-

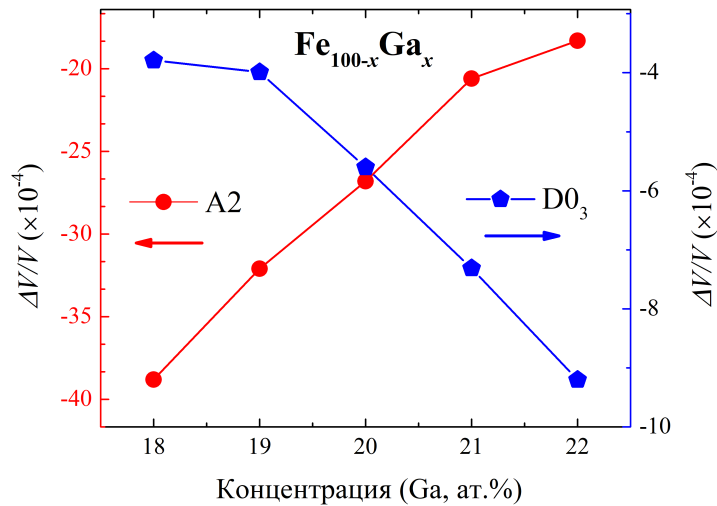


Рисунок 3.13 — Концентрационные зависимости объёмной магнитоупругости $\Delta V/V$ кристаллических структур A2 (левая ось) и D0_3 (правая ось) сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 18 - 22$ ат.%)

ли упругости B . В исследуемом диапазоне концентраций $18 \leq x \leq 22$ ат.% значения равновесного параметра практически не меняются, и с увеличением концентрации Ga составляет $a_0 \approx 2,92 \text{ \AA}$ для полностью разупорядоченной структуры A2 и $a_0/2 \approx 2,90 \text{ \AA}$ для упорядоченной фазы D0_3 . Добавка галлия в структуру A2 приводит к уменьшению значений объёмного модуля упругости B , в то время как в D0_3 данный параметр практически не изменяется.

На Рисунке 3.13 представлена концентрационная зависимость объёмной магнитоупругости кристаллических структур A2 и D0_3 сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 18 - 22$ ат.%). Объёмная магнитоупругость увеличивается по абсолютной величине в кристаллической структуре D0_3 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 D0_3 практически не изменяются. Величина B_0 отрицательна и по абсолютной величине уменьшается в два раза в композиции $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ по сравнению с $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ в фазе A2. Для D0_3 наблюдается обратная зависимость в исследуемом диапазоне. Порядок значений $\Delta V/V$ составляет 10^{-3} , что на два порядка больше экспериментальных данных, представленных в работах [114; 115]. В магнитных полях до 5 Тл величина объёмной магнитоупругости составляет 15×10^{-6} , 29×10^{-6} и 27×10^{-6} в поликристаллах с содержанием Ga 15, 20 и 29 ат.% соответственно [115]. В сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ в литом состоянии объём-

ная магнитострикция достигает значения 20×10^{-6} [114]. 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 [108] 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 [116], объёмная магнитострикция для сплавов Ni-Mn-Ga при комнатной температуре составляет -198×10^{-4} .

3.7 Постоянные линейной магнитострикции

При расчёте постоянных магнитострикции важное значение имеет определение энергии магнитокристаллической анизотропии. Своим происхождением магнитокристаллическая анизотропия обязана наличию в магнетиках спин-орбитального взаимодействия. В 1996 году Ванг с соавторами [109] предложили метод вращающего магнитного момента для определения $E_{\text{МКА}}$ систем с одноосной симметрией. Авторы показали, что $E_{\text{МКА}}$ может быть оценена через угловую производную полной энергии от угла между осью намагниченности и нормалью к плоскости намагниченности. Преимущество метода заключается в вычислении энергии магнитокристаллической анизотропии при единственной заданной ориентации намагниченности и выполнению интегрирования зоны Бриллюэна по k -сетке для одной поверхности Ферми, отвечающей выбранной магнитной ориентации. Метод магнитного вращающего момента в сочетании с методом полного потенциала линейризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) показал свою состоятельность при проведении расчётов постоянных линейной магнитострикции λ_{001} и λ_{111} как бинарных сплавов Fe-Ga, так и тройных сплавов на основе систем Fe-Ga [24; 28; 29; 117].

Исследование магнитострикционных свойств сплавов Fe-Ga при помощи программного пакета VASP представлено в работах [27; 30; 31]. В рамках данного программного пакета расчёт $E_{\text{МКА}}$ определяется из разности значений энергий магнитного материала, определённых в двух различных направлени-

ях намагниченности. Стоит отметить, что задание кристаллических структур, представленное в работах [24; 27—31; 117], реализовано в рамках подхода суперъячеек, от размера которых зависит степень структурного и химического беспорядка (чем больше суперъячейка, тем выше качество полученных результатов). В случае использования программного пакета VASP при проведении расчётов $E_{\text{МКА}}$ необходимо для суперъячейки провести самосогласованный расчёт энергии системы в зависимости от степени деформаций, в результате которого насчитываются волновые функции и зарядовая плотность, используемые в дальнейшем для расчёта энергии систем для случая неколлинеарного задания спинов.

Метод магнитного вращающего момента также реализован в программном пакете SPR-KKR. В работе [118] показана эквивалентность полученных расчётов $E_{\text{МКА}}$ с использованием метода магнитных вращающих моментов данным, полученным при помощи разности энергий в ферромагнитных материалах Fe и Ni. Авторы также отмечают стабильность применения данного метода для сложных систем типа Co/Cu и возможного применения для расчётов основного состояния систем с неколлинеарной магнитной структурой, как в случае с соединениями редкоземельных элементов. В качестве дополнительного положительного момента можно отметить тот факт, что в программном пакете SPR-KKR для описания сплавов с примесями в кристалле реализован альтернативный подход, основанный на формализме функций Грина и приближении CPA, который позволяет эффективно решать задачи без использования дополнительной геометрии, связанной с формированием конечного кластера или суперъячейки.

В настоящем параграфе представлены результаты апробации метода магнитного вращающего момента, реализованного в программном пакете SPR-KKR, к вычислению постоянной тетрагональной магнитострикции сплавов Fe-Ga. Приведены результаты расчёта постоянных тетрагональной и ромбоэдрической магнитострикции, выполненные при помощи программного пакета VASP.

3.7.1 Энергия магнитокристаллической анизотропии

Расчёт энергии магнитокристаллической анизотропии при помощи программного пакета VASP

Энергия магнитокристаллической анизотропии при помощи программного пакета VASP рассчитывалась как разность энергии систем с ориентациями намагниченности вдоль направлений $[001]$ и $[111]$ от степени небольших тетрагональных искажений (c/a). Вектор намагниченности задавался вдоль оси z . Исследования были выполнены при помощи PAW-метода на 32-х атомных суперъячейках для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂. Концентрационный диапазон расчётов для каждой из исследуемых структур был выбран согласно полученной фазовой диаграмме, представленной на Рисунке 2.6, и соответствовал наиболее энергетически выгодному состоянию каждой из фаз. На Рисунке 3.14 представлены контурные диаграммы изменения $E_{\text{МКА}}$ от степени тетрагональных искажений c/a , полученные в результате расчётов. В структуре A2 зависимость $E_{\text{МКА}}$ демонстрирует нелинейное поведение и в пределах $c/a = 0,98 - 1,02$ убывает. В фазе D0₃ при $x \leq 15$ ат. % Ga $E_{\text{МКА}}$ линейно уменьшается и меняет свой знак с положительного на отрицательный с увеличением искажения c/a . В диапазоне $9 \lesssim x \lesssim 17$ ат. % значение $E_{\text{МКА}}^{\text{D0}_3}$ линейно уменьшается и меняет свой знак с положительного на отрицательный с увеличением отношения c/a , тогда как при содержании Ga выше 17 ат. % линейная зависимость наблюдается при изменении c/a в диапазоне 0,98–1,03 с положительным наклоном (см. Рисунки 3.14 (б), (д)). Структура L1₂ вносит положительный вклад в $E_{\text{МКА}}$ и демонстрирует положительный угол наклона к оси $c/a > 1$, однако явно прослеживается тенденция к уменьшению численных значений с увеличением содержания Ga в решётке.

Расчёт энергии магнитокристаллической анизотропии при помощи программного пакета SPR-KKR

При проведении расчётов при помощи программного пакета SPR-KKR энергия магнитокристаллической анизотропии определялась в рамках двух подходов: как разница значений энергий при двух различных направлениях намагниченности и с применением метода магнитного вращающего момента. На Рисунке 3.15 представлены полученные зависимости $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ для трёх

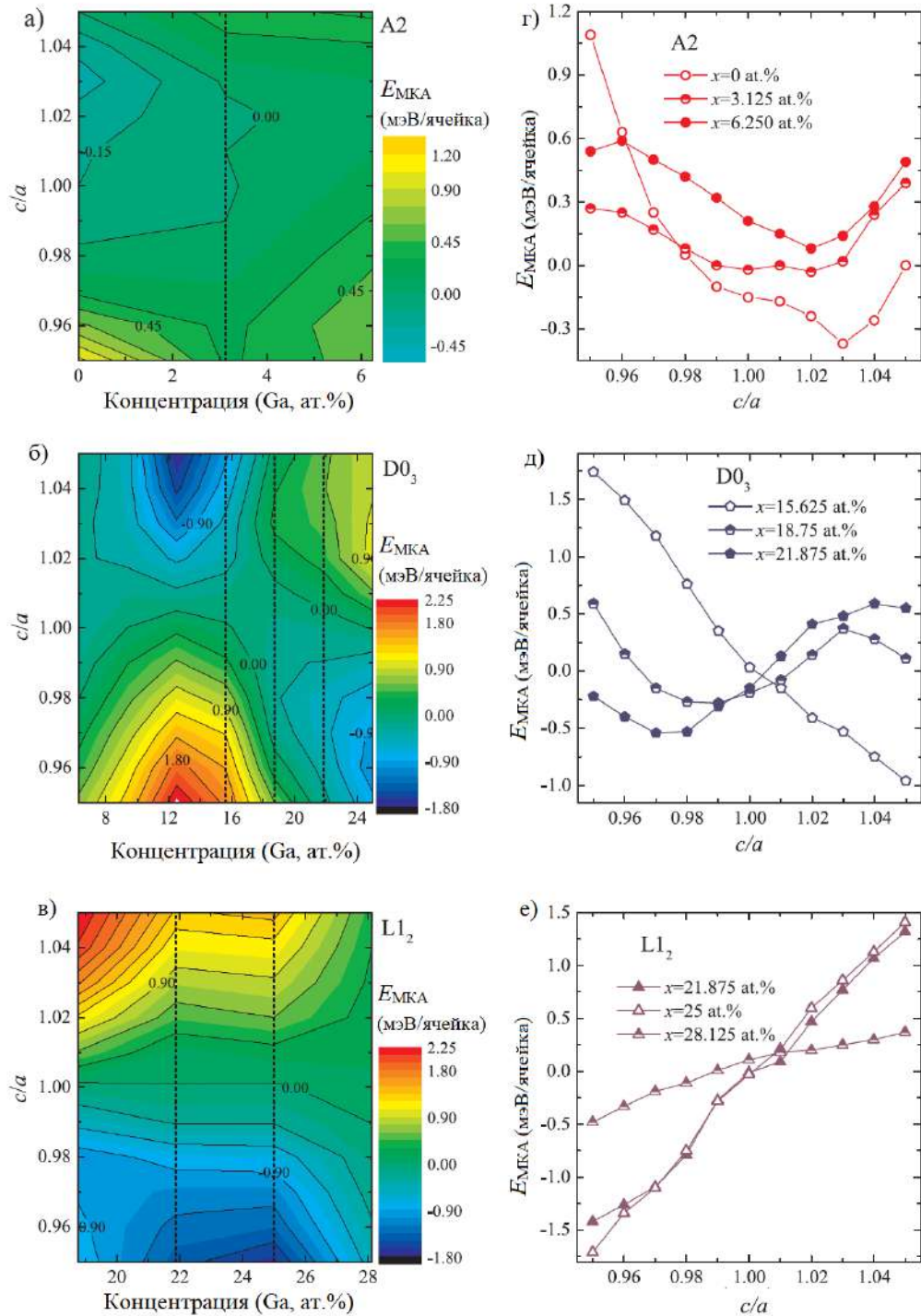


Рисунок 3.14 — (Левая панель) Энергия магнитокристаллической анизотропии E_{MKA} в проекции на плоскость $(x, c/a)$ для сплавов $Fe_{100-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 28,875$ ат.%) в кристаллических структурах а) A2, б) D0₃ и в) L1₂. (Правая панель) Зависимости $E_{MKA}(c/a)$ для поперечных сечений, обозначенные пунктирными линиями на контурных диаграммах

структур кубической симметрии A2, D0₃ и B2. Для структур A2 и B2 зависимость $E_{MKA}(\epsilon)$ практически линейная с положительным углом наклона.

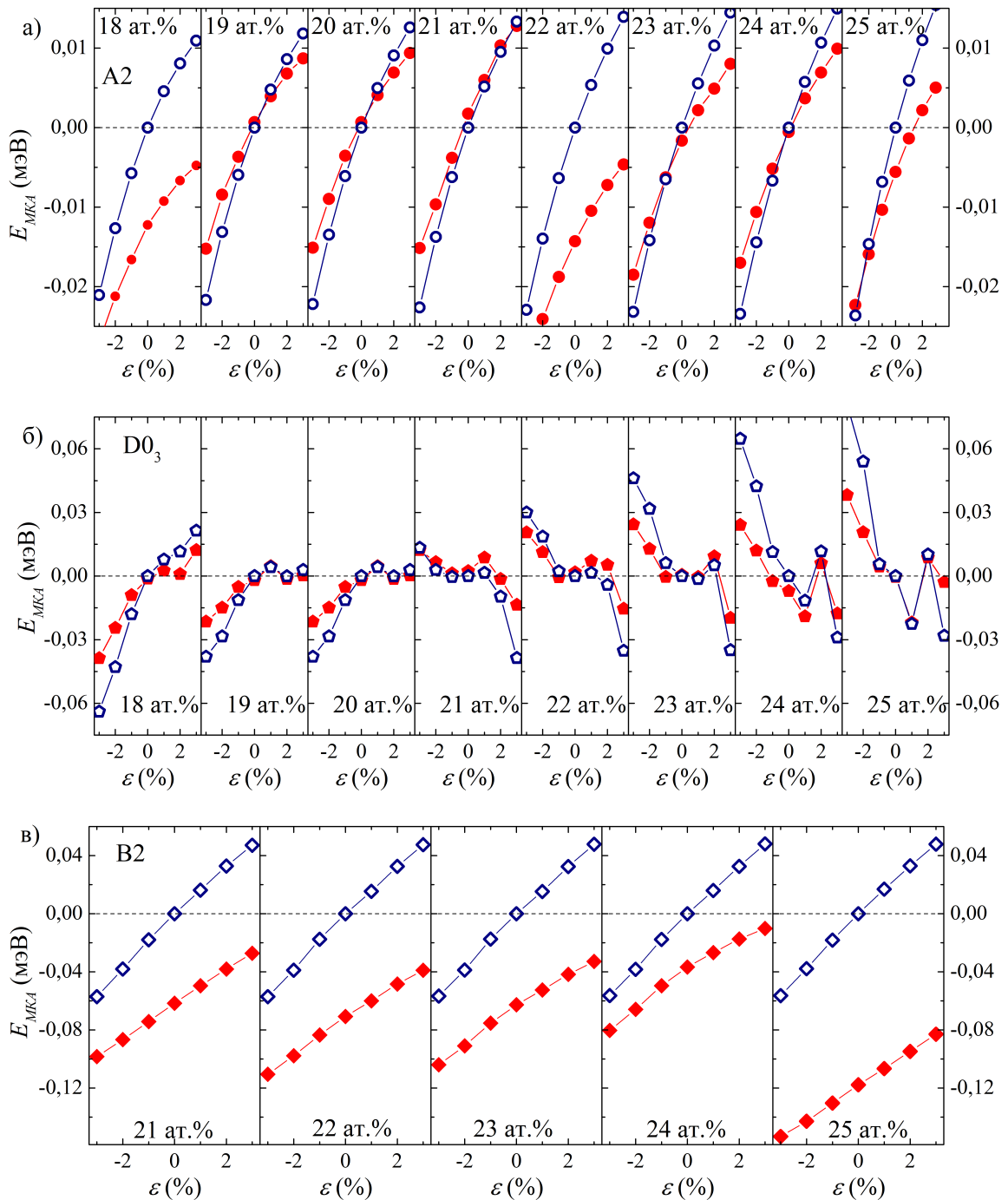


Рисунок 3.15 — Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии E_{MKA} от степени малых деформаций ε в сплавах $Fe_{100-x}Ga_x$ для кристаллических структур: а) А2, б) D0₃ и в) В2. Открытыми символами обозначена E_{MKA} , вычисленная при помощи метода магнитного вращающего момента, заполненные символы — $E_{MKA} = E_{[111]} - E_{[001]}$.

Зависимость $E_{MKA}(\varepsilon)$ в фазе D0₃ демонстрирует сложное нелинейное поведение. При концентрациях Ga в структуре более 20 ат.% наблюдается смена «легкой» и «трудной» осей намагниченности. В целом, результаты, полученные при помощи метода магнитного вращающего момента для вычисления E_{MKA} ,

согласуются с результатами вычисления энергии магнитокристаллической анизотропии путём нахождения разности энергий, рассчитанных в направлении [001] и [111]. Этот факт позволяет сделать вывод о применимости данного метода для вычисления $E_{\text{МКА}}$ в сплавах Fe-Ga. Преимущество метода магнитного вращающего момента заключается в получении значений $E_{\text{МКА}}$ с помощью одного расчёта, в то время как при расчёте $E_{\text{МКА}}$ путём нахождения разности энергий результат зависит от точности вычислений и может привести к существенной погрешности.

3.7.2 Постоянная тетрагональной магнитострикции

Результаты расчёта тетрагональной магнитострикции

На основании полученных зависимостей энергии магнитокристаллической анизотропии от степени малых искажений постоянная тетрагональной магнитострикции непосредственно рассчитывалась согласно соотношениям (2)–(3). Описание расчёта тетрагональных модулей упругости, а также численные значения C' , необходимые для вычисления λ_{001} , представлены в главе 2. На Рисунке 3.16 приведены результаты вычислений λ_{001} , выполненные при помощи программных пакетов VASP и SPR-KKR. Величина λ_{001} в фазе A2 составляет порядка 20×10^{-6} для сплава 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 [21] и представленную на Рисунке 3.16 (а). Максимальные значения $\lambda_{001}^{\text{Эксп.}} = 232 \times 10^{-6}$ и $\lambda_{001}^{\text{Эксп.}} = 312 \times 10^{-6}$ наблюдаются вблизи концентраций ≈ 16 и 25 ат.‰ соответственно. Таким образом, сдвиг теоретической кривой составляет порядка 4 ат.‰ в сторону меньшего содержания Ga.

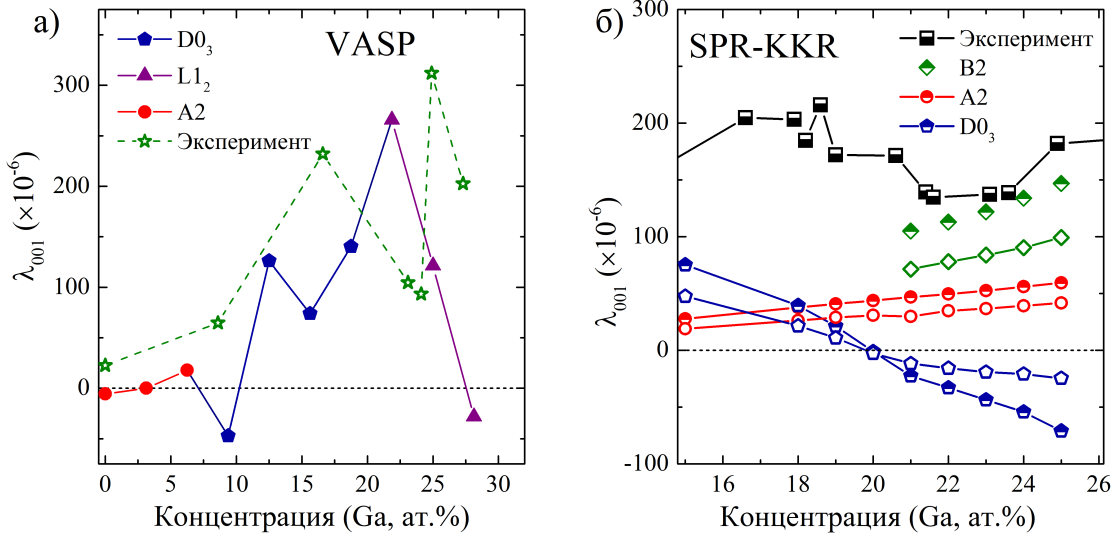


Рисунок 3.16 — Концентрационная зависимость постоянной тетрагональной магнитострикции λ_{001} , полученная при помощи пакетов а) VASP и б) SPR-KKR. На панели б) открытые символы – расчёты λ_{001} из $E_{\text{МКА}}$, рассчитанной как $E_{\text{МКА}} = E_{[111]} - E_{[001]}$, полузакрашенные символы – расчёты λ_{001} из $E_{\text{МКА}}$, полученной методом магнитного вращающего момента. Экспериментальные данные [21], приведенные на графике а), получены при температуре 77 К, на графике б) – при комнатной температуре

Результаты λ_{001} для структуры B2, полученные при помощи метода магнитного вращающего момента, хорошо согласуются с экспериментальными данными и демонстрируют тенденцию к дальнейшему увеличению с ростом концентрации Ga. Полученный результат подтверждает предположение Бу [24] о том, что структура B2 вносит основной вклад в величину тетрагональной магнитострикции. Для структуры A2 λ_{001} линейно увеличивается с увеличением концентрации Ga. В случае структуры $D0_3$ величина тетрагональной магнитострикции принимает отрицательные значения при концентрациях $x \geq 21$ ат.%, что коррелирует с полученной зависимостью $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ (Рисунок 3.15). Различие расчётных данных для структур A2 и $D0_3$ с экспериментальными в диапазоне концентрации Ga $19 \leq x < 25$ ат.% связано, по-видимому, с наличием в данном интервале областей смешанных фаз. Головин с соавторами при помощи дифракции нейтронов *in situ* показал, что существенное влияние на механические и физические свойства сплавов Fe-Ga оказывают фазовые переходы первого и второго рода. В сплавах с содержанием Ga 19 ат.% обнаружено упорядочение A2 решётки по типу $D0_3$ в случае медленного охлаждения образца в печи. Анализ микроструктуры сплавов в литом состоянии [119] позволил установить, что

в образцах с содержанием Ga $15 \leq x \leq 19$ ат.% структура сплавов однородная и практически бездефектная. Начиная с ≈ 20 ат.% Ga, в дифракционных спектрах наблюдаются сверхструктурные пики, соответствующие образованию кластеров с $L_c \approx 30$ нм и упорядоченной D0₃ структурой в матрице A2. С ростом содержания до ≈ 25 ат.% Ga характерные размеры кластеров постепенно увеличиваются до $L_c \approx 180$ нм. При $x > 26$ ат.% Ga структура опять становится однородной ($L_c > 300$ нм), а D0₃ постепенно заменяется B2 структурой. Все это указывает на необходимость теоретического исследования смешанных структур.

3.7.3 Постоянная ромбоэдрической магнитострикции

Для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ были рассчитаны постоянные ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} при помощи программного пакета VASP. Расчет λ_{111} для каждой из структур был проведён для наиболее энергетически выгодных композиций, определенных при построении теоретической фазовой диаграммы (см. Рисунок 2.6). Энергия магнитокристаллической анизотропии в этом случае определялась как разность энергий систем в направлениях [111] и $[11\bar{2}]$ в зависимости от малых искажений ε при постоянном объеме, при этом вектор намагниченности \mathbf{M} задавался в направлении [111]. На Рисунке 3.17 (а)–(в) представлены зависимости энергии магнитокристаллической анизотропии от степени малых деформаций ε в сплавах Fe_{100-x}Ga_x. В фазе A2 положительный наклон $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ наблюдается только в чистом железе. При концентрации Ga 3,125 – 6,25 ат.% $E_{\text{МКА}}$ меняет угол наклона с положительного на отрицательный. Данное изменение связано с увеличением энергии деформированных систем с ориентацией спинов вдоль направления [111], в то время как в отсутствие добавки атомов Ga ориентация спинов атомов Fe в направлении $[11\bar{2}]$ предпочтительнее (см. Рисунок 3.1). В случае структуры D0₃ данная тенденция сохраняется, достигая максимальной разницы $E_{\text{МКА}} = E_{[11\bar{2}]} - E_{[111]}$ при содержании Ga 12,5 ат.%. Стоит отметить, что расчёт $E_{\text{МКА}}$ выполнялся в соответствии с соотношением (3.17) и из представленной на Рисунке 3.17 (а)–(в) зависимостей нельзя определить в каком направлении – $[11\bar{2}]$ или [111] – задаваемая ориентация спинов предпочтительнее. Добавка Ga в объеме 18,75 ат.%

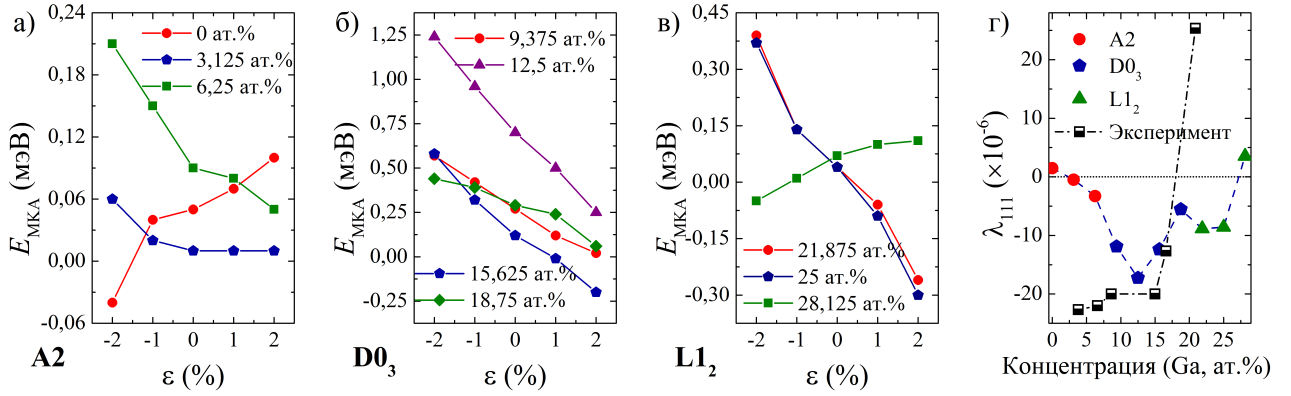


Рисунок 3.17 — Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии E_{MKA} от степени малых деформаций ε в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ для кристаллических структур а) A2, б) D0₃ и в) L1₂. г) Зависимость ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ от концентрации атомов Ga. Экспериментальные данные [21], приведенные на графике получены при комнатной температуре

в фазе D0₃ приводит к очередной смене направлений с [111] на $[11\bar{2}]$, и данная наиболее предпочтительная ориентация спинов сохраняется в случае структуры L1₂ вплоть до 28,125 ат.‰.

Непосредственно константы λ_{111} вычислены в соответствии с выражениями (3.13)–(3.14), и результаты расчётов представлены на Рисунке 3.17 (г). Показано, что в диапазоне $0 \leq x \leq 12,5$ ат.‰ λ_{111} уменьшается с увеличением содержания атомов Ga для структур A2 и D0₃, 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 D0₃. Для структуры L1₂ магнитострикция λ_{111} также увеличивается. В сплаве $\text{Fe}_{71,875}\text{Ga}_{28,125}$ λ_{111} принимает положительное значение. Полученные результаты для фазы D0₃ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [21].

3.7.4 Тетрагональная магнитострикция систем Fe-Ga-Z (Al, Ge, Si)

В настоящем параграфе представлены результаты *ab initio* расчётов тетрагональной магнитострикции систем Fe-Ga-Z (Al, Ge, Si), полученные при

помощи магнитного вращающего момента, встроенного в программный пакет SPR-KKR. Результаты геометрической оптимизации, представленные в параграфе 2.6.3, показали, что небольшая добавка атомов Al и Ge приводит к незначительному уменьшению равновесного параметра решётки $D0_3$, в то время как увеличение атомов Si в структуре приводит к существенному уменьшению a_0 . В случае фазы A2 зависимость $a_0(x)$ в сплавах Fe-Ga-Ge демонстрирует тенденцию к увеличению, тогда как для сплавов Fe-Ga и сплавов с добавкой Al и Si меньшее содержание Ga в системе соответствует меньшему значению параметра решётки. На основании рассчитанных равновесных параметров решёток для исследуемых структур были выполнены самосогласованные расчёты полной энергии систем от степени малых тетрагональных искажений с сохранением объема. Непосредственно для расчётов энергии магнитокристаллической анизотропии были использованы потенциалы, полученные при выполнении самосогласованных расчётов. Вектор намагниченности задавался вдоль направления оси z . На Рисунке 3.18 представлены зависимости $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ для кристаллических структур A2 и $D0_3$ сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) для содержания добавочного элемента в объёме 1, 4, 5 и 6 ат.%. В фазе A2 наклон кривой $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ остается положительным, и по мере увеличения атомов Al, Ge и Si изменения угла наклона можно видеть в диапазоне деформаций $\varepsilon = 1 - 3\%$. В фазе $D0_3$ $E_{\text{МКА}}(\varepsilon)$ демонстрирует сложное нелинейное поведение (см. Рисунке 3.18 (б)). Для рассмотренных сплавов характерно сильное изменение угла наклона кривых $E_{\text{МКА}}^{D0_3}(\varepsilon)$ с увеличением концентрации добавочных элементов. Наибольшее согласие в изменении энергии магнитострикции наблюдается в области деформаций $\pm 1\%$ в композициях, близких к сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ ($x = 1$ ат.%). В сплавах Fe-Ga с содержанием Ga более 21 ат.% наблюдается смена легкой и трудной оси, в случае тройных сплавов легкая ось соответствует направлению $[111]$.

Постоянные тетрагональной магнитострикции рассчитывались согласно соотношениям (2)–(3). Описание расчёта тетрагональных модулей упругости, а также численные значения C' , необходимые для вычисления λ_{001} , представлены в главе 2. Результаты расчёта тетрагонального модуля упругости представлены в параграфе 2.6.3. На Рисунке 3.19 приведены концентрационные зависимости $\lambda_{001}(x)$ для структур A2 и б) $D0_3$ сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$). Как видно из Рисунка 3.19 (а), магнитострикция тройных композиций фазы A2 выше, чем в бинарных сплавах с содержанием Ga менее 25 ат.%. Одновременно с этим

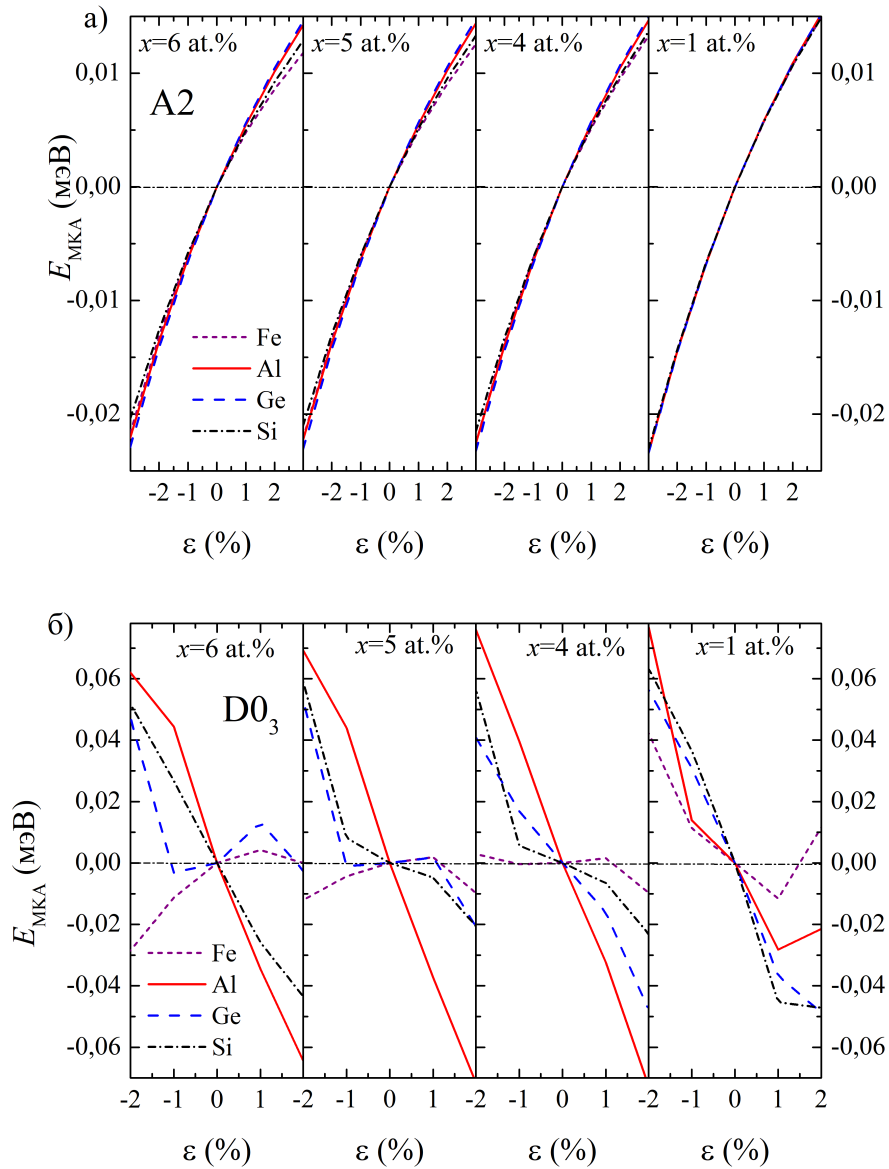


Рисунок 3.18 — Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{\text{МКА}}$ от степени малых деформаций ε в сплавах $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ at.%) для структур а) А2 и б) D0_3

большее содержание дополнительных атомов в системах Fe-Ga-Si и Fe-Ga-Al приводит к уменьшению λ_{001} . Добавка атомов Ge в структуру А2 приводит к увеличению λ_{001} . Для структуры D0_3 полученные значения λ_{001} для всех тройных сплавов отрицательны и по абсолютному значению выше, чем в сплавах Fe-Ga. При этом наименьшим абсолютным значением $\lambda_{001} = -82 \times 10^{-6}$ обладает сплав $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{23}\text{Ge}_2$, наименьшее абсолютное значение $\lambda_{001} = -40 \times 10^{-6}$ получено для тройной системы $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{19}\text{Ge}_6$.

Интересно отметить, что полученные зависимости $\lambda_{001}(x)$ для структуры А2 повторяют поведение зависимости $a_0(x)$, представленной на Рисунке 2.10.

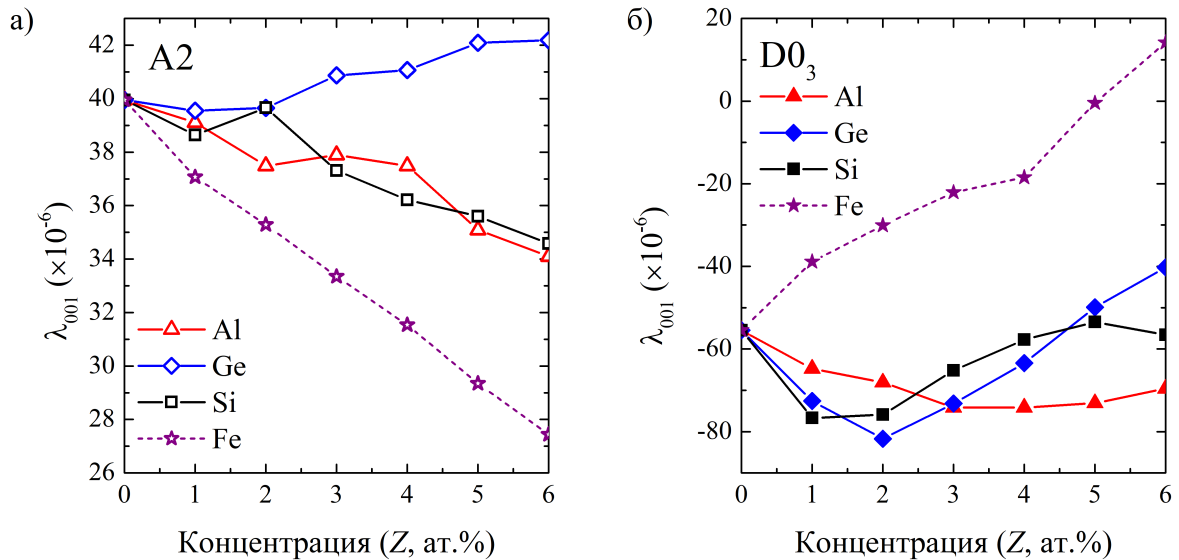


Рисунок 3.19 — Зависимость тетрагональной магнитострикции λ_{001} от концентрации Z-элемента $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25-x}\text{Z}_x$ ($Z=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) ($0 \leq x \leq 6$ ат.%) для структур а) A2 и б) D0₃. Символом «звезда» обозначены данные для сплавов Fe-Ga, в которых 0 ат.% Z-элемента соответствуют композиции $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$, а 6 ат.% Z-элемента — $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$

Схожая закономерность была получена при исследовании структуры сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($15 \leq x \leq 30$ ат.%) при помощи дифракции нейтронов в работе [18]. Авторы установили, что поведение концентрационной зависимости равновесных параметров решетки фаз A2 и D0₃ повторяет поведение постоянной магнитострикции (см. Рисунок 2).

3.8 Выводы по главе

В настоящей главе рассмотрены результаты исследования магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%) в структурах кубической симметрии A2, B2, D0₃ и L1₂, выполненные при помощи теории функционала плотности и метода Монте-Карло. Полученные из первопринципных вычислений концентрационные зависимости полного магнитного момента исследуемых структур и среднего магнитного момента атомов Fe являются убывающими функциями концентрации Ga. Величина $\mu_{\text{полн.}}$ определяется вкладом маг-

нитных моментов электронов d -уровня атомов Fe, при этом наибольшим магнитным моментом обладают атомы Fe, наиболее удаленные от атомов Ga.

На основании равновесных параметров решёток для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ были определены константы магнитного обменного взаимодействия J_{ij} . Наибольшее обменное взаимодействие наблюдается в фазе A2, при этом увеличение концентрации Ga приводит к росту J_{ij} . В случае структур D0₃ и L1₂ добавка атомов Ga ослабляет J_{ij} между ближайшими атомами железа. Дополнительный вклад в обменную энергию L1₂ фазы вносят ФМ-ФМ и ФМ-АФМ взаимодействия атомов железа во второй и четвёртой координационной сферах.

При помощи моделирования методом Монте-Карло определены температурные зависимости намагниченности для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($0 \leq x \leq 31,25$ ат.%). Показано, что температуры Кюри уменьшаются с увеличением концентрации Ga в сплавах во всех исследуемых структурах, при этом наибольшие значения получены для фазы L1₂. Большие значения $T_C^{L1_2}$ обусловлены дополнительными вкладами в обменную энергию ФМ-ФМ и ФМ-АФМ взаимодействий атомов железа во второй и четвёртой координационной сферах. Моделирование термодинамических характеристик сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 25, 26,56$ и $28,125$ ат.%) показало, что наибольший прямой магнитокалорический эффект $\Delta T_{ад.} = 1,55$ К имеет место для фазы L1₂ в композиции Fe₇₅Ga₂₅.

Из первых принципов проведена оценка величины объёмной магнитострикции $\Delta V/V$ для сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 18-22$ ат.%) в фазах A2 и D0₃. Из зависимости постоянных магнитного обменного взаимодействия как функции параметра решётки определено, что объёмная магнитострикция уменьшается по абсолютной величине в фазе A2 сплавах и увеличивается в D0₃.

Для расчёта тетрагональной магнитострикции λ_{001} был апробирован метод магнитного вращающего момента, реализованного в программном пакете SPR-KKR. Исследование поведения концентрационной зависимости $\lambda_{001}(x)$ в кристаллических структурах A2, D0₃ и B2 показало, что структура B2 вносит основной вклад в величину тетрагональной магнитострикции. Полученные при помощи программного пакета VASP концентрационные зависимости λ_{001} и λ_{111} в широком интервале содержания Ga в кристаллических структурах кубической симметрии A2, D0₃ и L1₂ согласуются с экспериментальными данными.

Основные результаты, представленные в главе, опубликованы в работах [A2 – A6; A8; A9; A11 – A15].

Заключение

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.%, D0₃ в диапазоне концентраций $6,25 \leq x < 21,875$ ат.% и фазы L1₂ 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 L1₂ 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, D0₃ и L1₂ 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, D0₃ и L1₂ 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 L1₂ в сравнении с фазой D0₃.
3. Из зависимости констант обменного взаимодействия как функции параметра решётки определена величина объёмной магнитострикции $\Delta V/V$ в кристаллических структурах кубической симметрии A2 и D0₃ 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.

Благодарности

Особая благодарность за неоценимый вклад в профессиональное развитие автора и заданный вектор движения выражается научному руководителю и наставнику диссертанта Василию Дмитриевичу Бучельникову. Благодаря доверию, опыту, поддержке и личному примеру отношения к делу такого специалиста как Василий Дмитриевич стало возможным не только написание настоящей диссертации, но и понимание своего профессионального призвания. Спасибо огромное Василию Дмитриевичу за предоставленную в 2014 году возможность влиться как в созданный им коллектив, так и в мир науки.

Автор искренне благодарит Михаила Александровича Загребина, Владимира Владимировича Соколовского, Ольгу Николаевну Мирошкину, Данила Расуловича Байгутлина, Оксану Олеговну Павлухину, Юлию Александровну Лупицкую за новые идеи и знания, за готовность прийти на помощь в решении любых задач, от научных до бытовых, за индивидуальность и неповторимость каждого из вас. Спасибо коллективу кафедры физики конденсированного состояния и сотрудникам физического факультета за совместную работу. Признательность выражается Бычкову Игорю Валерьевичу за особое мнение, умение задавать «острые» вопросы и готовность с интересом вести научный диалог.

Особая благодарность выражается любимому супругу – Илье Валерьевичу Матюнину, который с воодушевлением и оптимизмом принимает все самые смелые начинания автора и оказывает всестороннюю поддержку на пути их достижения. Отдельное спасибо детям – Даниле и Дарье, а также другим членам семьи, включающей большое количество близких и дальних родственников.

Список литературы

1. *KHJ Buschow, edited by.* Handbook of magnetic materials. Vol. 20 / edited by KHJ Buschow. — North Holland, 2012.
2. *Белов, К.* Магнитострикционные явления. Материалы с гигантской магнитострикцией / К. Белов // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 3. — С. 112—117.
3. Гигантская магнитострикция / К. П. Белов, Г. Катаев, Р. Левитин [и др.] // Успехи физических наук. — 1983. — Т. 140, № 6. — С. 271—313.
4. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys / A. E. Clark, J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 2000. — Vol. 36, no. 5. — P. 3238—3240.
5. Magnetostrictive Properties of Galfenol Alloys Under Compressive Stress / A. Clark, M. Wun-Fogle, J. Restorff, [et al.] // Materials Transactions. — 2002. — May. — Vol. 43.
6. Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga / S. Guruswamy, N. Srisukhumbowornchai, A. Clark, [et al.] // Scripta Materialia. — 2000. — Vol. 43, no. 3. — P. 239—244.
7. Short range ordering and magnetostriction in Fe-Ga and other Fe alloy single crystals / S. Guruswamy, T. V. Jayaraman, R. P. Corson, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 104, no. 11. — P. 113919.
8. Tensile properties of magnetostrictive iron-gallium alloys / R. Kellogg, A. Russell, T. Lograsso, [et al.] // Acta materialia. — 2004. — Vol. 52, no. 17. — P. 5043—5050.
9. *Kellogg, R. A.* Development and modeling of iron-gallium alloys / R. A. Kellogg. — 2003.
10. 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.

11. 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.
12. *Kubaschewski, O.* Iron–Binary phase diagrams / O. Kubaschewski. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982.
13. 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.
14. Magnetostriction of ternary Fe–Ga–X (X= C, V, Cr, Mn, Co, Rh) alloys / A. Clark, J. Restorff, M. Wun-Fogle, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2007. — Vol. 101, no. 9. — P. 09C507.
15. *Lograsso, T.* Detection and quantification of D0₃ chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction / T. Lograsso, E. Summers // Materials Science and Engineering: A. — 2006. — Vol. 416, no. 1/2. — P. 240–245.
16. Structural studies of decomposition in Fe–x at.% Ga alloys / H. Cao, F. Bai, J. Li, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — Vol. 465, no. 1/2. — P. 244–249.
17. *Zhang, J.* Anomalous phase transformation in magnetostrictive Fe₈₁Ga₁₉ alloy / J. Zhang, T. Ma, M. Yan // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2010. — Vol. 322, no. 19. — P. 2882–2887.
18. Cooling rate as a tool of tailoring structure of Fe-(9–33%) Ga alloys / I. Golovin, A. Balagurov, I. Bobrikov, [et al.] // Intermetallics. — 2019. — Vol. 114. — P. 106610.
19. Phase transitions in metastable Fe–Ga alloys / I. S. Golovin, V. Palacheva, A. Mohamed, [et al.] // SENSORDEVICES 2019, The Tenth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications. — 2019. — P. 13–16.
20. 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.

21. 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.
22. Magnetic field dependence of galphenol elastic properties / G. Petculescu, K. Hathaway, T. A. Lograsso, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2005. — Vol. 97, no. 10. — P. 10M315.
23. *Kittel, C.* Physical theory of ferromagnetic domains / C. Kittel // Reviews of Modern Physics. — 1949. — Vol. 21, no. 4. — P. 541.
24. *Wu, R.* Origin of large magnetostriction in FeGa alloys / R. Wu // Journal of Applied Physics. — 2002. — T. 91, № 10. — C. 7358–7360.
25. *Khmelevska, T.* Magnetism and structural ordering on a bcc lattice for highly magnetostrictive Fe–Ga alloys: A coherent potential approximation study / T. Khmelevska, S. Khmelevskiy, P. Mohn // Journal of Applied Physics. — 2008. — T. 103, № 7. — C. 073911.
26. *Zhang, Y.* Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron-gallium alloys / Y. Zhang, J. Cao, R. Wu // Applied Physics Letters. — 2010. — T. 96, № 6. — C. 062508.
27. Ab initio studies of the effect of nanoclusters on magnetostriction of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys / H. Wang, Y. Zhang, T. Yang [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — T. 97, № 26. — C. 262505.
28. *Zhang, Y.* Mechanism of large magnetostriction of galphenol / Y. Zhang, R. Wu // IEEE Transactions on Magnetics. — 2011. — T. 47, № 10. — C. 4044–4049.
29. *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. — T. 86, № 22. — C. 224410.
30. Large-scale first-principles determination of anisotropic mechanical properties of magnetostrictive Fe–Ga alloys / H. Wang, Z. Zhang, R. Wu [и др.] // Acta Materialia. — 2013. — T. 61, № 8. — C. 2919–2925.
31. 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.

32. *Wu, R.* Spin-orbit induced magnetic phenomena in bulk metals and their surfaces and interfaces / R. Wu, A. J. Freeman // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1999. — T. 200, № 1–3. — C. 498–514.
33. *Chen, K.* Ab initio study of elastic, thermal physical properties and electronic structure of Fe–Ga alloys / K. Chen, L. Cheng // Physica Status Solidi (B). — 2007. — T. 244, № 10. — C. 3583–3592.
34. Large magneto-chemical-elastic coupling in highly magnetostrictive Fe-Ga alloys / B. Narsu, G.-S. Wang, B. Johansson [и др.] // Applied Physics Letters. — 2013. — T. 103, № 23. — C. 231903.
35. *Shao, B.* Ab-initio calculation of magnetic anisotropy energy of Iron-Gallium alloy in L1₂ phase / B. Shao, H. Liu, X. Zuo // IEEE Transactions on Magnetics. — 2011. — T. 47, № 10. — C. 2908–2911.
36. *Marchant, G. A.* Ab initio calculations of temperature-dependent magnetostriction of Fe and A2 Fe_{1-x}Ga_x within the disordered local moment picture / G. A. Marchant, C. E. Patrick, J. B. Staunton // Physical Review B. — 2019. — T. 99, № 5. — C. 054415.
37. Ab initio calculations of the phase behavior and subsequent magnetostriction of Fe_{1-x}Ga_x within the disordered local moment picture / G. A. Marchant, C. D. Woodgate, C. E. Patrick [и др.] // Physical Review B. — 2021. — T. 103, № 9. — C. 094414.
38. *Thomas, L. H.* The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. T. 23. — Cambridge University Press. 1927. — C. 542–548.
39. *Fermi, E.* Statistical method to determine some properties of atoms / E. Fermi // Rend. Accad. Naz. Lincei. — 1927. — T. 6, № 602–607. — C. 5.
40. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864–B871.
41. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138.
42. *Kohn, W.* Electronic structure of matter-wave functions and density functionals / W. Kohn // Reviews of Modern Physics. — 1999. — Vol. 71, no. 5. — P. 1253–1266.

43. *Bloch, F.* Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit / F. Bloch // Zeitschrift für Physik. — 1929. — T. 57, № 7. — С. 545—555.
44. *Ceperley, D. M.* Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Physical Review Letters. — 1980. — T. 45, № 7. — С. 566.
45. *Perdew, J.* Generalized gradient approximations for exchange and correlation: a look backward and forward / J. Perdew // Physica B: Condensed Matter. — 1991. — T. 172, № 1. — С. 1—6.
46. *Burke, K.* Why the generalized gradient approximation works and how to go beyond it / K. Burke, J. Perdew, M. Ernzerhof // International Journal of Quantum Chemistry. — 1997. — Vol. 61, no. 2. — P. 287—293.
47. *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.
48. *Ernzerhof, M.* Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 110, no. 11. — P. 5029—5036.
49. *Lieb, E. H.* Improved lower bound on the indirect Coulomb energy / E. H. Lieb, S. Oxford // International Journal of Quantum Chemistry. — 1981. — T. 19, № 3. — С. 427—439.
50. *Barth, U. von.* A local exchange–correlation potential for the spin polarized case: I / U. von Barth, L. Hedin // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1972. — T. 5, № 13. — С. 1629.
51. *Соколовский, В.* Введение в первопринципные методы физики твёрдого тела. Учебное пособие / В. Соколовский, М. Загребин. — Издательство Челябинского государственного университета, 2018.
52. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с лёгкими элементами [Электронный ресурс] / А. Фёдоров, П. Сорокин, П. Аврамов [и др.] // АС Фёдоров, ПБ Сорокин, ПВ Аврамов, СГ Овчинников–Новосибирск: Изд-во СО РАН. — 2006.

53. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical Review B. — 1996. — Vol. 54, issue 16. — P. 11169—11186.
54. *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.
55. *Blöchl, P. E.* Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Physical Review B. — 1994. — Vol. 50, no. 24. — P. 17953.
56. *Korringa, J.* Physica XIII 392 / J. Korringa. — 1947.
57. *Korringa, J.* Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals / J. Korringa // Physica. — 1950. — T. 16, № 7/8. — С. 601—610.
58. *Kohn, W.* Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium / W. Kohn, N. Rostoker // Physical Review. — 1954. — T. 94, № 5. — С. 1111.
59. *Ebert, H.* Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications / H. Ebert, D. Koederitzsch, J. Minar // Reports on Progress in Physics. — 2011. — Vol. 74, no. 9. — P. 096501.
60. *Ашкрофт, Н.* Физика твердого тела: в 2 т / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // I—II. м.: мир.—1979. — 1979.
61. *Zeller, R.* Multiple-scattering solution of Schrodinger's equation for potentials of general shape / R. Zeller // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1987. — T. 20, № 16. — С. 2347.
62. *Dupree, T. H.* Electron scattering in a crystal lattice / T. H. Dupree // Annals of Physics. — 1961. — T. 15, № 1. — С. 63—78.
63. *Soven, P.* Coherent-potential model of substitutional disordered alloys / P. Soven // Physical Review. — 1967. — T. 156, № 3. — С. 809.
64. *Engdahl, G.* Handbook of giant magnetostrictive materials. Т. 107 / G. Engdahl, I. D. Mayergoz. — Elsevier, 2000.
65. *Chikazumi, S.* Physics of Ferromagnetism / S. Chikazumi. — OUP Oxford, 2009. — (International Series of Monographs on Physics).

66. *Бучельников, В.* Физика магнитоупорядоченных сред / В. Бучельников // Челябинск: Челяб. гос. ун-т. — 1996.
67. *Kittel, C.* Introduction to solid state physics. Vol. 8 / C. Kittel, P. McEuen, P. McEuen. — Wiley New York, 1996.
68. *Kart, S. O.* Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations / S. O. Kart, T. Cagin // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — Т. 508, № 1. — С. 177—183.
69. *Okamoto, H.* Phase diagrams of binary iron alloys / H. Okamoto // ASM International. — 1993. — С. 12—28.
70. Transformation ordre-desordre dans la solution solide de fer-gallium / J. Bras, J. Couderc, M. Fagot [и др.] // Acta Metallurgica. — 1977. — Т. 25, № 9. — С. 1077—1084.
71. *Paduani, C.* Density functional theory study of Fe₃Ga / C. Paduani, C. Bormio-Nunes // Journal of Applied Physics. — 2011. — Т. 109, № 3. — С. 033705.
72. *Monkhorst, H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Physical Review B. — 1976. — Vol. 13, no. 12. — P. 5188.
73. *Hill, R.* The elastic behaviour of a crystalline aggregate / R. Hill // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1952. — Т. 65, № 5. — С. 349.
74. *Voigt, W.* Lehrbuch der Kristallphysik / W. Voigt. — Leipzig, Berlin, B.G. Teubner, 1928.
75. *Reuß, A.* Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. / A. Reuß // ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. — 1929. — Т. 9, № 1. — С. 49—58.
76. First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides / M. Flórez, J. Recio, E. Francisco [и др.] // Physical Review B. — 2002. — Т. 66, № 14. — С. 144112.

77. Упругие параметры моно-и поликристаллических вюрцитоподобных BeO и ZnO: ab initio расчеты / И. Шеин, В. Кийко, Ю. Макурин [и др.] // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 6. — С. 1015—1020.
78. *Birch, F.* Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / F. Birch // Physical Review. — 1947. — June. — Vol. 71, issue 11. — P. 809—824.
79. *Murnaghan, F. D.* The Compressibility of Media under Extreme Pressures / F. D. Murnaghan // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1944. — Vol. 30, no. 9. — P. 244—247.
80. *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.
81. *Okamoto, H.* The Fe-Ga (iron-gallium) system / H. Okamoto // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1990. — Vol. 11, no. 6. — P. 576—581.
82. *Францевич, И.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И. Францевич, Ф. Воронов, С. Бакута // Киев: Наукова думка. — 1982. — Т. 286.
83. Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe-Ga alloys studied by x-ray diffuse scattering / Y. Du, M. Huang, S. Chang [и др.] // Physical Review B. — 2010. — Т. 81, № 5. — С. 054432.
84. Study of ordering and properties in Fe-Ga alloys With 18 and 21 at. pct Ga / I. S. Golovin, L. Y. Dubov, Y. V. Funtikov [и др.] // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2015. — Т. 46, № 3. — С. 1131—1139.
85. 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.
86. In situ neutron diffraction study of bulk phase transitions in Fe-27Ga alloys / I. Golovin, A. Balagurov, V. Palacheva [и др.] // Materials & Design. — 2016. — Т. 98. — С. 113—119.
87. Diffusionless nature of D0₃ → L1₂ transition in Fe₃Ga alloys / I. Golovin, V. Palacheva, A. Bazlov [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — Т. 656. — С. 897—902.

88. Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe-Ga composites / V. Palacheva, A. Emdadi, F. Emeis [и др.] // *Acta Materialia*. — 2017. — Т. 130. — С. 229–239.
89. *Mungsantisuk, P.* Rare-earth free magnetostrictive Fe-Ga-X alloys for actuators and sensors. / P. Mungsantisuk, R. Corson, S. Guruswamy // *Advanced Materials for Energy Conversion II* as held at the 2004 TMS Annual Meeting. — 2004. — С. 275–282.
90. Magnetism, elasticity, and magnetostriction of FeCoGa alloys / L. Dai, J. Cullen, M. Wuttig [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Т. 93, № 10. — С. 8627–8629.
91. Magnetostriction and structural characterization of Fe-Ga-X (X= Co, Ni, Al) mold-cast bulk / C. Bormio-Nunes, R. S. Turtelli, H. Mueller [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2005. — Т. 290. — С. 820–822.
92. Influence of composition and heat treatment on damping and magnetostrictive properties of Fe-18%(Ga+Al) alloys / I. Golovin, V. Palacheva, V. Y. Zadorozhnyy [и др.] // *Acta Materialia*. — 2014. — Т. 78. — С. 93–102.
93. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: effect of trace element doping / Y. He, C. Jiang, W. Wu [и др.] // *Acta Materialia*. — 2016. — Т. 109. — С. 177–186.
94. Enhanced magnetostrictive properties of lightly Pr-doped Fe₈₃Ga₁₇ alloys / L. Zhao, X. Tian, Z. Yao [и др.] // *Journal of Rare Earths*. — 2020. — Т. 38, № 3. — С. 257–264.
95. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of < 100 > oriented directionally solidified Fe-Ga crystals / Y. Wu, Y. Chen, C. Meng [и др.] // *Physical Review Materials*. — 2019. — Т. 3, № 3. — С. 033401.
96. Tuning magnetostriction of Fe-Ga alloys via stress engineering / Y. Ke, H.-H. Wu, S. Lan [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Т. 822. — С. 153687.

97. Investigating enhanced mechanical properties in dual-phase Fe-Ga-Tb alloys / C. Meng, H. Wang, Y. Wu [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 1–9.
98. *Meng, C.* Design of high ductility FeGa magnetostrictive alloys: Tb doping and directional solidification / C. Meng, Y. Wu, C. Jiang // *Materials & Design*. — 2017. — Т. 130. — С. 183–189.
99. Influences of rare earth element Ce-doping and melt-spinning on microstructure and magnetostriction of Fe₈₃Ga₁₇ alloy / Z. Yao, X. Tian, L. Jiang [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Т. 637. — С. 431–435.
100. *Wu, W.* Tb solid solution and enhanced magnetostriction in Fe₈₃Ga₁₇ alloys / W. Wu, J. Liu, C. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Т. 622. — С. 379–383.
101. *Grossinger, R.* Magnetostriction of Fe-X (X= Al, Ga, Si, Ge) Intermetallic Alloys / R. Grossinger, R. S. Turtelli, N. Mehmood // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2008. — Т. 44, № 11. — С. 3001–3004.
102. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe–Al system / O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma [и др.] // *Intermetallics*. — 2001. — Т. 9, № 9. — С. 755–761.
103. Magnetoelastic coupling in Fe_{100-x}Ge_x single crystals with $4 < x < 18$ / G. Petculescu, J. LeBlanc, M. Wun-Fogle [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Т. 105, № 7. — 07A932.
104. *Liechtenstein, A.* Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals / A. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Gubanov // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1984. — Т. 14, № 7. — С. L125.
105. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1987. — Т. 67, № 1. — С. 65–74.
106. *Vosko, S. H.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics*. — 1980. — Т. 58, № 8. — С. 1200–1211.

107. *Landau, D. P.* A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics / D. P. Landau, K. Binder. — Cambridge University Press, 2014.
108. *Fundamentals, M. E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker / M. Fundamentals.* — 2005.
109. Torque method for the theoretical determination of magnetocrystalline anisotropy / X. Wang, R. Wu, D.-s. Wang [и др.] // Physical Review B. — 1996. — Т. 54, № 1. — С. 61.
110. Temperature dependence of magnetic anisotropy: An ab initio approach / J. Staunton, L. Szunyogh, A. Buruzs [и др.] // Physical Review B. — 2006. — Т. 74, № 14. — С. 144411.
111. *Aldred, A.* Magnetization of Iron-Gallium and Iron-Arsenic Alloys / A. Aldred // Journal of Applied Physics. — 1966. — Т. 37, № 3. — С. 1344–1346.
112. *Mott, N. F.* Electrons in transition metals / N. F. Mott // Advances in Physics. — 1964. — Т. 13, № 51. — С. 325–422.
113. Time-Temperature-Transformation from metastable to equilibrium structure in Fe-Ga / I. Golovin, A. Mohamed, I. Bobrikov [и др.] // Materials Letters. — 2020. — Т. 263. — С. 127257.
114. 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.
115. 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.
116. 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.
117. *Zhang, Y.* Large magnetostriction in Fe-based alloys predicted by density functional theory / Y. Zhang, R. Wu // Physical Review B. — 2010. — Т. 82, № 22. — С. 224415.

118. *Schneider, G.* Calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy using a torque method / G. Schneider, R. Erickson, H. Jansen // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Т. 81, № 8. — С. 3869—3871.
119. Cluster-like structure of Fe-based alloys with enhanced magnetostriction / A. Balagurov, I. Bobrikov, S. Sumnikov [и др.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2020. — Т. 14, № 1. — S11—S14.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

- A1. Магнитострикция 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. Матюнина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2021. — Т. 63, № 11. — С. 1745—1750.
- A2. Объемная 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.
- A3. 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.
- A4. 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.
- A5. 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.

- A6. 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.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science

- A7. Boron interaction with D0₃ phase in Fe-(27-29)Ga alloys / C. Bormio-Nunes, F. Cardoso, A. Balagurov, [et al.] // Intermetallics. — 2020. — Vol. 126. — P. 106938.
- A8. Magnetostriction of Fe_{100-x}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.
- A9. Magnetic properties of Fe_{100-x}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.
- A10. 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.
- A11. 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.
- A12. 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.
- A13. Ab initio study of magnetic and structural properties of Fe-Ga alloys / M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // EPJ Web of Conferences. — 2018. — Vol. 185. — P. 04013.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus

- A14. *Ab initio* study of magnetic properties of Fe_{1-x}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.