

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

Мухамедов Бобуржон Ориф угли

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
профессор
Абрикосов Игорь Анатольевич

Москва – 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Моделирование магнетизма из первых принципов.....	10
1.2 Моделирование парамагнитного состояния	12
1.2.1 Модель разупорядоченного локального момента	12
1.2.2 Метод спиновой волны.....	13
1.2.3 Динамика решетки парамагнитных материалов	14
Глава 2 Литературный обзор по исследуемым системам.....	16
2.1 Фазовое равновесие в системе Fe-Cr-Co.....	16
2.2 Магнитный эффект близости в гетероструктурах	18
2.3 Обзор двойной системы Zr-Fe.....	20
Глава 3 Теория функционала плотности.....	22
3.1 Спиновая (спин-разрешенная) электронная плотность	24
3.2 Теоремы Хоэнберга-Кона.....	25
3.3 Обменно-корреляционный функционал	28
3.3.1 Приближение локальной спиновой плотности.....	28
3.3.2 Приближение обобщенного градиента	29
Глава 4 Методы решения уравнений Кона-Шэма.....	30
4.1 Подход псевдопотенциалов.....	30
4.2 Метод функций Грина. Теория множественного рассеяния.....	32
4.2.1 Приближение точных МТ- орбиталей.....	34
4.2.2 Получение функции Грина и зарядовой плотности.....	39
Глава 5 Моделирования химического беспорядка сплавов	41
5.1 Метод суперячеек. Метод специальных квазислучайных структур	41
5.2 Приближение когерентного потенциала.....	42
Глава 6 Обобщенная модель Гейзенберга. Моделирование парамагнитного состояния.....	47
Глава 7 Спинодальный распад в тройной системе Fe-Cr-Co	50

7.1 Параметр решетки.....	51
7.2 Оценка температуры Кюри	52
7.3 Энергия смешения α -твердого раствора при $T = 0$ К.....	53
7.4 Оценка влияния конечных температуры на фазовую стабильность	56
7.5 Влияние многокомпонентного легирования на фазовую стабильность сплавов на основе системы Fe-Cr	58
Глава 8 Исследование магнитного эффекта близости в сверхрешетке Fe/Fe _{0.30} V _{0.70}	62
8.1 Детали расчета.....	63
8.2 Результаты расчетов.....	63
8.3 Сравнение теории с экспериментом.....	71
Глава 9 Исследование термодинамических и физических свойств интерметаллидов в системе Fe-Zr.....	73
9.1 Методика поиска и расчета термодинамических свойств.....	74
9.2 Детали расчетов.....	76
9.3. Экспериментальные методы	78
9.3.1. Приготовление и характеристика образцов.....	78
9.3.3. Измерения теплового расширения	79
9.3.4. Калориметрические измерения.....	80
9.4 Результаты	80
9.4.1 Расчет электронной структуры при нулевой температуре.....	80
9.4.2. Магнитные возбуждения в фазе C15-ZrFe ₂	81
9.4.3 Закон дисперсии для фононов.....	83
9.4.4 Коэффициент теплового расширения	84
9.4.5 Теплоемкость.....	86
Выводы по поставленным задачам	91
Список литературы.....	92

Введение

Актуальность работы. Основной задачей теоретического материаловедения является понимание и предсказание таких свойств материалов как кристаллическая структура, химический порядок, электронная структура и магнетизм, которые в свою очередь являются зависимыми друг от друга. Магнитные свойства являются одними из важных характеристик материалов. Так, например, термодинамическая стабильность фаз может сильно зависеть от магнитного состояния материалов. Поэтому, при использовании теоретического моделирования для определения фазовой стабильности необходимо учитывать все возможные магнитные структуры и сравнивать их энергии.

Первые попытки понять природу магнитных материалов основываются, казалось бы, на двух разных принципах: 1) модель локальных магнитных моментов и 2) модель итинерантных электронов. Первая модель предполагает, что электроны, локализованные на атомах, создают локальный спиновый момент, а обменное межатомное взаимодействие способствует магнитно-упорядоченному состоянию [1]. При температурах выше магнитного превращения поперечные спиновые флуктуации ведут к разупорядочению локальных магнитных моментов. Модель итинерантных электронов, основанная на теории связанных электронов, была хорошо описана Стонером в работах [2, 3]. Конкуренция между кинетической и обменной энергиями итинерантных электронов может вывести из равновесия количество электронов со спинами вверх и вниз, что в свою очередь приводит к образованию некоторого спин-упорядоченного состояния. Спин-поляризованные вычисления в рамках теории функционала плотности являются мощным инструментом для описания итинерантного магнетизма в металлах. Такие расчеты позволяют определить не только величины магнитных моментов, но также и механизм, приводящий к возникновению магнетизма в твердых телах.

Одной из технологически важных групп материалов, для теоретического описания которых необходим учет магнетизма, являются сплавы и соединения на основе железа. Данная группа сплавов обладает огромным спектром применений, таких как магнитомягкие и магнитотвердые материалы, конструкционные ферритные и аустенитные стали и другие.

Цель работы. Целью данной работы является исследование возможности применения новых методов моделирования магнитных эффектов, включающих эффекты композиционного и температурно-вызванного беспорядка, для описания технологически важных материалов. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. В рамках теории функционала плотности исследовать механизм возникновения магнитного эффекта близости в периодических мультислоях $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$.
2. Исследовать склонность к спиноподальному распаду в тройной системе Fe-Cr-Co. Оценить вклад конечных температур на магнитное состояние ОЦК сплавов Fe-Cr-Co и их склонность к спиноподальному распаду
3. На примере интерметаллидов Zr-Fe разработать методику эффективного поиска термодинамических свойств материалов от $T = 0$ К для термодинамических баз данных нового поколения.

Объект и предмет исследования. В рамках теории функционала плотности (ТФП) исследуется магнитный эффект близости (МЭБ) в мультислоях $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$, где Fe – монослой железа, периодически чередующийся со слоем неупорядоченного сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$. Полная толщина элементарной ячейки гетероструктуры $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ варьируется от 6 до 14 атомарных слоев

Для ОЦК твердых растворов $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ исследуются такие параметры как энергия смешения и склонность к спиноподальному распаду при $T = 0$ К и $T = 900$ К. При моделировании при конечных температурах учитывается различное магнитное состояние твердых растворов $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$. Моделирование проводится для всего концентрационного треугольника.

Комбинация теоретического моделирования с экспериментальными методами используется для поиска основных термодинамических уравнений для двух интерметаллических фаз в системе Zr-Fe: ферромагнитной фазы Лавеса C15-ZrFe₂ и немагнитной фазы Zr₃Fe. Исследуются такие параметры как теплоемкость, энтальпия смешения, коэффициенты термического расширения и стандартная энтропия.

Разработанность темы. В работе [4] были исследованы гетероструктуры $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.68}\text{V}_{0.32}$, в которых наблюдалось существенное увеличение температуры Кюри сплава $\text{Fe}_{0.68}\text{V}_{0.32}$ за счет магнитного эффекта близости, индуцированного монослоем чистого железа. Изменение толщины слоя $\text{Fe}_{0.68}\text{V}_{0.32}$ в гетероструктуре влияет на температуру Кюри системы. Авторами работы было предложено наличие дальнедействующего магнитного эффекта близости в системе $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.68}\text{V}_{0.32}$. Также в литературе имеется информация о магнитном эффекте близости в гетероструктуре Fe/V [5], для которой диапазон магнитного эффекта близости составляет 3 Å.

Тройная система Fe-Cr-Co интересна для производства постоянных магнитов с высокой температурной стабильностью магнитных свойств. Высококоэрцитивное состояние в магнитах Fe-Cr-Co достигается за счет спиноподального распада пересыщенного метастабильного ОЦК твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ с образованием модулированной

структуры, состоящей из ферромагнитной α_1 -(Fe-Co) фазы, в матрице парамагнитной α_2 -Cr фазы. Методы термической обработки для достижения высококоэрцитивного состояния сильно чувствительны к концентрации Co и Cr; и в зависимости от концентрации сплавов длительность термической обработки может варьироваться от 10 [6] до 100 [7] часов. Первые попытки систематического анализа фазовой диаграммы Fe-Cr-Co были проведены в экспериментальных работах [8–11]. Однако, в литературе отсутствуют данные о склонности к спинодальному распаду в ОЦК твердом растворе α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$.

Относительно системы Fe–Zr, наиболее подробное систематическое исследование фазовой диаграммы было проведено в работе [12]. Имеются несколько моделей фазовой диаграммы, но вследствие дороговизны и сложности экспериментальных исследований, эти модели построены с использованием весьма ограниченной информации о термодинамических свойствах интерметаллидов в этой системе, особенно, когда речь идет о термодинамическом моделировании начиная от нулевой температуры, что представляет большой интерес для современных баз данных 3-го поколения CALPHAD. Оптимизация системы Zr–Fe без информации о термодинамических свойствах фаз является ненадежной. По крайней мере, термодинамические свойства интерметаллических соединений, устойчивых в широком диапазоне температур, таких как Zr_3Fe и C15-ZrFe_2 , должны быть определены для дальнейшего улучшения термодинамического описания системы Zr–Fe.

Методы исследования. В данной диссертационной работе вычисления в рамках теории функционала плотности были реализованы с помощью метода точных MT-орбиталей (*Exact Muffin-Tin Orbitals*, EMTO) [13] и метода проектированных присоединенных плоских волн (*projector-augmented wave*, PAW) [14]. Моделирование химического беспорядка было выполнено в рамках приближения когерентного потенциала. Парамагнитное состояние было описано с помощью приближения разупорядоченного локального момента.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для гетероструктур Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} получен профиль намагниченности. Магнитный эффект близости в Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} возникает вследствие переноса заряда у границы раздела, который в свою очередь вызван различием в количестве атомов железа в локальном окружении у границы раздела гетероструктуры.
2. Склонность к спинодальному распаду в ОЦК твердых растворах α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ усиливается с увеличением содержания Co и Cr.

3. Методика поиска основных термодинамических уравнений начиная от $T = 0$ К через комбинацию теоретических расчетов с экспериментальными измерениями. На примере соединений ферромагнитного $C15-Fe_2Zr$ и немагнитного $FeZr_3$ были получены данные об энтальпии смешения, стандартной энтропии, и теплоемкости от $T = 0$ К до температуры максимальной стабильности.

Научная новизна. Для мультислоев Fe/Fe-V на основе вычислений в рамках теории функционала была выявлен механизм возникновения магнитного эффекта близости, который наблюдается экспериментально. Определены профиль намагниченности и диапазон магнитного эффекта близости.

Проанализировано влияние химического состава на термодинамическую стабильность ОЦК твердых растворов $\alpha-Fe_xCr_yCo_z$ в ферромагнитном и парамагнитном состояниях.

Для интерметаллидов $C15-Fe_2Zr$ и $FeZr_3$ были впервые получены полные данные об энтальпии смешения, стандартной энтропии и теплоемкости в широком интервале температур, что позволило оптимизировать фазовую диаграмму Zr-Fe.

Научная и практическая значимость. Результаты полученные для мультислоев Fe/Fe-V применимы в области спинтроники в связи с последними достижениями в настройке и переключении магнитного эффекта близости с помощью электрических полей и токов. Важными являются данные о термодинамической стабильности исследуемых материалов.

Методика, реализованная в рамках теории функционала плотности в комбинации с экспериментальными измерениями, позволяет эффективно находить основные термодинамические уравнения для материалов, включая магнитные материалы. Данная методика предполагает быстрый поиск термодинамических параметров для современных баз данных материалов.

Степень достоверности. Моделирование в рамках теории функционала плотности сопровождалось подробным сравнением с результатами экспериментальных работ. Для большинства случаев наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными, доступными в литературе и полученными в рамках диссертационной работы.

Для расчетов использовались методы и программные пакеты, которые весьма успешно применялись ранее. Точность вычислений контролировалась путем анализа сходимости исследуемых параметров.

Моделирование термодинамических свойств гетероструктур Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} проводилось параллельно с экспериментальными измерениями рассеяния поляризованных нейтронов, которые проводились в Университете Уппсалы, Швеция.

Разработка методики эффективного поиска термодинамических свойств материалов от $T = 0$ К для термодинамических баз данных нового поколения проводилась совместно с экспериментальными измерениями. Теоретические и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии.

Личный вклад. Автором были реализованы первопринципные вычисления электронной структуры и термодинамических свойств исследуемых материалов. В исследованиях, связанных с фазами C15-ZrFe₂ и Zr₃Fe, автор принимал участие в экспериментальных измерениях, которые включают в себя приготовление и характеризацию образцов, термообработку и измерение теплоёмкости.

Вклад соавторов. Все результаты по теме диссертации были опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, д.ф.-м.н И.А. Абрикосовым и научным консультантом к.ф.-м.н А.В. Пономаревой, которые занимались постановкой задач и проводили руководство процессом. Х. Палонен, Г. Палссон и профессор Б. Хёрварссон (Университет Уппсалы, Швеция) проводили экспериментальное исследование профиля намагниченности гетероструктур Fe/Fe_{0.30}V_{0.70}. И. Саенко, М. Кригель и О. Фабричная из Горной Академии Фрайберга, Германия проводили экспериментальное исследование соединений C15-ZrFe₂ и Zr₃Fe.

Публикации. Основные результаты по теме диссертационной работы представлены в 4 печатных изданиях [15–18], рекомендованных ВАК (см. список литературы).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:

1. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in the Fe-Cr-Co ternary system // The 2nd International Scientific Conference «Science of the Future», Kazan, Russia, 2016
2. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. A theoretical study of spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 2017
3. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Palonen H., Hjörvarsson B., Abrikosov I.A. Proximity effect in Fe/Fe-V superstructures // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 2017

4. Ponomareva A.V., Mukhamedov B.O., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in the Fe-Cr-Co ternary system // 3rd International Conference-School “Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science”, Moscow, Russia, 2017
5. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Palonen H., Hjörvarsson B., Abrikosov I.A. Proximity effect in Fe/Fe-V superstructures // 3rd International Conference-School “Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science”, Moscow, Russia 2017
6. Mukhamedov B. Proximity effect in Fe/Fe-V superstructures // Materials Science and Engineering – MSE 2018, Darmstadt, Germany, 2018
7. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Saenko I.S., Fabrichnaya O.B., Abrikosov I.A. Theoretical and experimental study on thermodynamic properties intermetallic compounds in the Zr-Fe binary system // XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-15), Москва, Россия, 2018

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, основного материала, изложенного в девяти глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 103 страницах, содержит 33 рисунка и 4 таблицы. Список используемой литературы включает 191 наименование.

Глава 1 Моделирование магнетизма из первых принципов

В большинстве случаев, магнитные моменты в металлах можно рассматривать локальными несмотря на то, что создаются они итинерантными электронами. Это объясняется различием характерных временных масштабов, связанных со скачками электронов и возникновением ожидаемого магнитного момента на узле. Электронные перескоки задают мгновенный момент на узле, который быстро флуктуирует. Напротив, ожидаемая величина возникшего момента на узле характеризуется более медленным временным масштабом, по сравнению со скачками электронов.

Склонность к магнетизму определяется конкуренцией между обменной и кинетической энергией итинерантных электронов. При этом параллельное выстраивание электронных спинов приводит к выигрышу обменной энергии.

Вычисления электронной структуры в рамках ТФП позволили усовершенствовать теорию ферромагнетизма Стонера и воспроизвести с хорошей точностью магнитные свойства $3d$ переходных металлов и их сплавов в основном состоянии [3]. Однако, модель Стонера не дает хорошего описания температурной зависимости магнитных свойств. Например, она сильно переоценивает температуру Кюри [19].

Одной из основных переменных в теории функционала спин-разрешенной электронной плотности является плотность намагничивания, которая определяется как разность между спин-вверх $n^\uparrow(\mathbf{r})$ и спин-вниз $n^\downarrow(\mathbf{r})$ электронными состояниями:

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Плотность намагничивания $m(\mathbf{r})$ представляет волнообразные изменения в пространстве, даже в атомарном масштабе, причем не только по величине, но и в направлении оси спиновой поляризации [20]. В системах с переходными металлами было обнаружено, что изменение является наибольшим в междоузельной области [21], где величина намагниченности является наименьшей [22, 23]. Поэтому разумной характеристикой для описания намагниченности в рамках нецелых атомных магнитных моментов является усредненная плотность намагниченности:

$$\mathbf{M}_i = \int_{R_i} m(\mathbf{r}) \bar{\mathbf{e}}_i d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

где область интегрирования R_i может быть ограничена атомарной сферой, центрированной в узле решетки. В этом случае предполагается, что направление локальной оси спиновой поляризации изменяется только в межатомном масштабе. Данный подход называется приближением атомной сферы [40] или приближением атомного момента [21].

С бурным ростом вычислительных технологий был достигнут большой прогресс в описании магнитно-упорядоченных структур. Знания о достаточно простых типах коллинарного магнитного порядка (ферромагнитное упорядочение, которое предполагает одинаковое направление магнитных моментов, или простой антиферромагнитный порядок с магнитными моментами, направленными антипараллельно для соседних подрешеток) расширились до возможности исследования магнитных структур с существенно большим и сложным строением спинов: так называемые геликоидальные и скирмионные структуры. В случае таких сложных спиновых структур первопринципные методы расчетов в рамках теории функционала плотности можно рассматривать как полезный инструмент для проведения исследований. С развитием эффективных методов расчета и с увеличением мощности современных вычислительных компьютеров появилась возможность теоретического моделирования неколлинарных спиновых конфигураций, магнитных фазовых переходов и динамических спиновых систем путем вычислений для таких основных магнитных характеристик как локальный магнитный момент или магнитные обменные взаимодействия.

1.1 Модель Гейзенберга

Описать вклад магнетизма в полную энергию системы можно с помощью классического Гамильтониана Гейзенберга, согласно которому функцию корреляций двух спинов \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j в координационной сфере α можно определить из выражения:

$$\langle \Phi_\alpha \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j \in \alpha} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \quad (1.3)$$

где N – общее количество атомов в рассматриваемой системе. В таком случае энергию магнитного состояния можно описать следующим образом:

$$E_{mag} = - \sum_{\alpha} J_{\alpha} n_{\alpha} \langle \Phi_{\alpha} \rangle \quad (1.4)$$

где $J_\alpha = J_{0j}$ локальное обменное взаимодействие между частицами $j \in \alpha$, n_α – количество атомов в α - координационной сфере. Можно увидеть, что вклад в полную энергию от магнитного упорядочения в случае ферромагнитного состояния составляет $E_{FM} = -\sum_\alpha J_\alpha$, а для полностью неупорядоченного парамагнитного состояния $E_{PM} = 0$, так как в высокотемпературном парамагнитном состоянии с полностью неупорядоченными локальными магнитными моментами функция средней спин-спиновой корреляции соответствует состоянию:

$$\langle \Phi_\alpha \rangle = 0 \quad \forall \alpha \quad (1.5)$$

1.2 Моделирование парамагнитного состояния

1.2.1 Модель разупорядоченного локального момента

Модель разупорядоченного локального момента (*disordered local moment, DLM*) для моделирования парамагнитного состояния была разработана Дж. Хаббардом и Х. Хасегавой [25, 26], и получила усовершенствованное описание в работе [19]. Авторы этих работ предположили, что движение временно нарушенной эгродичности в основном характеризуется переменами в направлениях магнитных моментов. Модель DLM в случае полностью неупорядоченной системы должна работать при температурах $T \gg J_{ij}^{max}$, где J_{ij}^{max} – самое сильное взаимодействие в классическом гамильтониане Гейзенберга. Таким образом, в представлении модели DLM локальные магнитные моменты сохраняются в парамагнитном состоянии при температурах выше магнитного превращения, но они полностью неупорядочены и коллинеарны. В данном приближении магнитно-неупорядоченное состояние может быть описано с помощью псевдо-спалавов с одинаковым количеством атомов, отличающихся ориентацией локальных магнитных моментов (спины вверх-вниз), т.е. количество всех компонентов сплава делится на две части, в одной из которых локальные магнитные моменты направлены вверх, а в другой – вниз (см. рисунок 1.1). При этом суммарный магнитный момент будет равен нулю. Электронная структура и полная энергия такой системы могут быть рассчитаны в рамках традиционной теории сплавов с использованием приближения когерентного потенциала (*coherent potential approximation, CPA*), которое подробно описано в Главе 5 данной работы.

Применение СРА показало, что в рамках этого метода можно получить значения параметра решетки, энтальпии смешения, объемного модуля неупорядоченных сплавов [27, 28] с точностью, наблюдающейся при исследовании упорядоченных структур. В тоже время, оно имеет ограничения в области применения. Проблемы возникают при применении СРА для описания неупорядоченных сплавов, кристаллическая решетка которых подвергнута анизотропной деформации. Также СРА приводит к неудовлетворительным результатам в случае существенного различия в радиусах атомов компонентов сплава, и в случае систем с точечными дефектами такими как вакансии и междоузельные атомы.

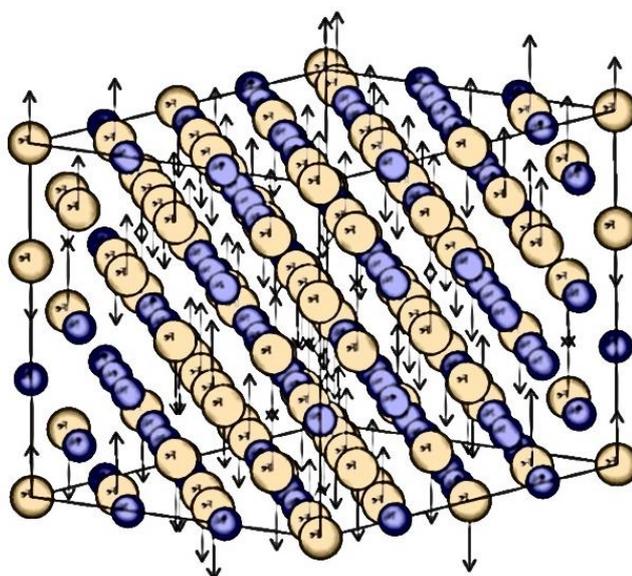


Рисунок 1.1 – Схематическая иллюстрация модели разупорядоченного магнитного момента DLM. Неупорядоченное распределение атомов со спинами вверх и вниз.

1.2.2 Метод спиновой волны

В работе [29] был предложен метод спиновых волн, который предлагает другую схему расчетов для удовлетворения состоянию в уравнении (1.5). В этой работе был использован набор плоских спиновых спиралей с азимутальным углом $\pi/2$ для волновых векторов q в рассматриваемой зоне Бриллюэна; и было показано, что спин-спиновая корреляционная функция для суперпозиции всех спиновых спиралей с разными волновыми векторами усредняется до нуля, что согласуется с условием из уравнения (1.5). Энергия парамагнитного состояния в методе спиновой волны определяется интегралом по энергиям каждой спиновой спирали по всей зоне Бриллюэна. На практике же необходимо использовать вычисления ТФП для конечного числа наборов q векторов

Термодинамические свойства парамагнитных Fe и Co, рассчитанные с помощью метода спиновых волн, показывают, что они очень близки к полученным в методе разупорядоченного магнитного момента. Стоит отметить, что метод спиновой волны можно комбинировать с методом суперячеек, например, для описания дефектов или локальных релаксаций в химически неупорядоченных системах. В частности, данный метод позволяет определять энергию образования дефектов, упругие характеристики [29] и фононные спектры материалов [30]. Важным преимуществом метода спиновых волн является возможность моделирования магнитного состояния с особой магнитной структурой ближнего порядка, состояние, которое тяжело или невозможно изучить вышеописанными методами. Данный метод описывает высокотемпературное парамагнитное состояние как набор невзаимодействующих магненов.

1.2.3 Динамика решетки парамагнитных материалов

Метод молекулярной динамики является, пожалуй, наилучшим инструментом для описания свойств многочастичных систем при конечных температурах, и позволяет учитывать вклад в полную энергию от термических колебаний ионов: гармонических и ангармонических. И поэтому данный метод весьма полезен для имитации высокотемпературных состояний материалов. Стандартный метод молекулярной динамики подразумевает, что свойства системы взаимодействующих атомов описываются интегрированием их уравнений движения (уравнения движения Ньютона). Необходимые свойства материалов вычисляются путем их усреднения за определенный промежуток времени. Атомные конфигурации определяются по следующей схеме. Сначала инициализируется положение атома, и определяются силы, действующие на него. Затем атом перемещается в другое положение благодаря этим силам, которые действуют на него. Т.е. определяются новая позиция атома и интервал времени перемещения. Также вычисляются величины сил для новой позиции. И данная процедура должна повторяться столько сколько это необходимо. Эффект температуры можно учесть, изменив скорость движения атомов согласно уравнению из статистической физики:

$$\langle v_{\alpha}^2 \rangle = \frac{k_B T}{M} \quad (1.6)$$

где M – масса частицы, v_{α} – проекция скорости для данной частицы. Из формулы (1.6) для времени t может быть определена температура $T(t)$:

$$k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{M_i v_i^2}{N_f} \quad (1.7)$$

Суммирование ведется по всем N частицам. Здесь N_f – число степеней свободы ($N_f = 3N - 3$ для систем с N частицами). Поэтому чтобы задать определенную температуру необходимо изменить скорости согласно фактору $(T/T(t))^{1/2}$.

Температура является важным фактором для моделирования в рамках метода молекулярной динамики, который влияет на различные свойства системы. А полная энергия системы и полный линейный момент остаются константами движения. Т.е. молекулярная динамика описывает свойства материалов, используя стандартное уравнение движения, которое нужно интегрировать согласно микроканоническому ансамблю.

Также с помощью метода молекулярной динамики можно изучать зависимость магнитных свойств материалов от температуры и обладает высоким потенциалом для изучения магнитных материалов. Моделирование ГЦК железа при 1662 К с помощью комбинации методов DLM и молекулярной динамики показало, что большая часть локальных магнитных моментов имеют величину около $2 \mu_B$, но также наблюдается значительный разброс в величинах магнитных моментов, что объясняется прямым воздействием атомных колебаний, а также зависимостью магнитных взаимодействий от локального магнитного окружения [31].

Глава 2 Литературный обзор по исследуемым системам

2.1 Фазовое равновесие в системе Fe-Cr-Co

Сплавы тройной системы Fe-Cr-Co обладают уникальным сочетанием высоких магнитных свойств, включающую в себя высокую температуру Кюри, остаточную индукцию B_r и коэрцитивную силу H_c , с коррозионной стойкостью и пластичностью. Высокие механические свойства этих сплавов позволяют подвергать их как горячей, так и холодной механической обработке; и производить магнитотвердые материалы различной формы и размера. Кроме того, сплавы Fe-Cr-Co обладают высокой температурной и временной стабильностью этих магнитных свойств. Температура эксплуатации в некоторых сплавах на основе Fe-Cr-Co может достигать до 800 К.

Первые попытки исследования фазового равновесия в системе Fe-Cr-Co была проведена в работе [32]. Авторы работы предложили, что добавление Fe в бинарную систему Cr-Co снижает температуру фазового перехода α (ОЦК) \rightarrow γ (ГЦК). Изотермические сечения фазовой диаграммы в тройной системе Fe-Cr-Co для температур 1100 °С, 900 °С, 800 °С, 700 °С, 600 °С были представлены в работах [32, 33]. Согласно этим исследованиям, при высоких температурах фазовая диаграмма имеет широкие области ГЦК γ -фазы на участке Fe-Co (до $\sim 30\text{...}35$ мас.% Cr) и ОЦК- α -фазы на участке Fe-Cr (от 15 до 100 мас.% Cr), а также небольшую область с σ -фазой. С уменьшением температуры эти области становятся более узкими. В то же время появляется область ОЦК α -фазы на основе Fe и становится более широкой ($X_{Cr} < 30$ мас.% и $X_{Co} < 70$ мас.%). Стоит отметить, что появление γ - и σ -фаз во время термической обработки приводит к деградации магнитных свойств, поскольку эти фазы являются парамагнитными [34, 35]. Измеренная температура Кюри фазы σ -Fe-Cr составляет около 60 К [36, 37], и она уменьшается с увеличением концентрации Cr. Кроме того, σ -фаза представляет собой интерметаллическое соединение, которое вызывает охрупчивание стали [35]. При понижении температуры область стабильности α -фазы становится более узкой, а области с γ - и σ -фазами расширяются. Такое поведение фазовой диаграммы объясняет особенности термической обработки магнитов Fe-Cr-Co, которые включают закалку из высокотемпературной α -фазовой области ($T_{зак} \sim 1500\text{...}1550$ К) для фиксации метастабильного твердого раствора и избегания появления нежелательных γ - и σ -фаз.

Желаемых магнитотвердых свойств в сплавах Fe-Cr-Co можно достичь путем создания модулированной структуры через спинодальный распад метастабильного

пересыщенного ОЦК твердого раствора на две изоструктурные фазы: (Fe-Co)-обогащенную ферромагнитную (α_1)-фазу и обогащенную Cr парамагнитную (α_2)-фазу. Согласно теории [38], идеальная модулированная структура должна удовлетворять следующим требованиям: (I) ферромагнитные частицы α_1 -фазы должны иметь анизотропную форму, а их длинные оси должны быть параллельно ориентированы; (II) частицы α_1 -фазы должны быть изолированы друг от друга парамагнитной матрицей α_2 -фазы; и (III) размер ферромагнитных α_1 -частиц должен обеспечивать их «однодоменную» магнитную структуру. Механизм спинодального распада является идеальным методом для образования наноразмерных ферромагнитных частиц, распределенных в немагнитной матрице. Экспериментальное исследование области спинодального распада в тройной системе Fe-Cr-Co было представлено в работах [40, 41], где говорится, что легирование бинарной системы Fe-Cr с помощью 18 ат.% кобальта приводит к расширению границы области расслоения и увеличивает температуру начала распада α -твердого раствора с 710 до 1000 К.

Комбинация термомагнитной обработки и ступенчатого отжига позволяет достичь высококоэрцитивного состояния в сплавах Fe-Cr-Co [6, 42, 43]. Стоит отметить, что высококоэрцитивное состояние сильно чувствительно к продуктам распада и морфологии микроструктур (дисперсность α_1 и α_2 частиц и их анизотропия по форме), которые, в свою очередь, зависят от температур термической обработки [42–44]. Температура первого этапа термической обработки магнитов Fe-Cr-Co составляет около 800-900 К и зависит от концентрации Cr. Продолжительность этих термообработок сильно зависит от химического состава сплавов. Например, в бинарных Fe-Cr сплавах невозможно достичь высоких магнитных свойств из-за медленной скорости диффузии атомов, что в свою очередь вызвано низкой температурой начала распада (710–790 К) [45–47]. Стоит отметить, что методы термической обработки очень чувствительны к концентрации Co и Cr; и в зависимости от концентрации сплавов длительность термической обработки может варьироваться от 10 [6] до 100 [7] часов. Поэтому очень важно иметь фундаментальное представление о термодинамических свойствах системы Fe-Cr-Co для создания новых магнитных сплавов.

Относительно термодинамических свойств, существует весьма ограниченная информация об экспериментальных значениях энтальпии смешения даже для бинарных сплавов. Например, для разупорядоченных ОЦК Fe-Cr сплавов экспериментальные данные энтальпии смешения были получены при $T = 1600$ К [48], то есть только для парамагнитного состояния. Для разупорядоченных ГЦК Fe-Co сплавов экспериментальные энтальпии смешения в парамагнитном состоянии доступны для всего

диапазона концентраций [49]. Однако, для тройных Fe-Cr-Co сплавов не было обнаружено информации об экспериментальных значениях термодинамических свойств.

В то же время современное моделирование первых принципов позволяет получить надежное описание термодинамики смешения сплавов с химическим беспорядком [50], включая магнитные сплавы [31]. Было найдено хорошее согласие с экспериментами для ТФП-расчетов энтальпий смешения для неупорядоченных ОЦК Fe-Cr и ГЦК Fe-Co сплавов, выполненных в нескольких теоретических работах [51–53]. Более того, эти исследования продемонстрировали важную роль магнетизма для правильного описания термодинамики сплавов на основе Fe. В частности, было показано, что в бинарной системе Fe-Co магнетизм в неупорядоченных сплавах, обогащенных Fe, стабилизирует ОЦК-фазу относительно фаз ГЦК и ГПУ. Также в работах [52, 54] сообщается о хорошем согласии между экспериментами и расчетами функциональной теории плотности (ТФП) магнитных свойств ОЦК-системы Fe-Co.

2.2 Магнитный эффект близости в гетероструктурах

Магнитный эффект близости [55] является одним из важных явлений, которые возникают на границе раздела фаз, и дает представление о двумерной модели магнитной гетероструктуры. Как правило, магнитный эффект близости в гетероструктурах заключается в индуцировании упорядоченного магнитного состояния в одном немагнитном (НМ) или слабомагнитном слое вблизи с другим ферромагнитным (ФМ) слоем гетереструктуры [56, 57]. Когда две разные фазы оказываются в непосредственной близости, влияние эффекта близости приводит к улучшению их свойств и приводит к изменению межфазной обменной связи через поверхность раздела [58]. Обычно индуцированные в немагнитном/слабомагнитном слое магнитные моменты носят локальный характер, и глубина эффекта близости составляет несколько атомарных слоев, однако, в материалах, которые близки к выполнению критерия Стонера, таких как Pd и Pt, известно, что индуцированные моменты углубляются до нескольких нанометров [59-61].

Когда два ферромагнитных слоя разделены друг от друга немагнитным слоем, на обеих границах раздела возникают эффекты близости, что может привести к межслойному взаимодействию на достаточно больших расстояниях [61] и изменению в температуре магнитного упорядочения [62]. В работе [63] было показано, что для аморфной гетероструктуры $\text{Co}_{85}(\text{AlZr})_{15}/\text{Co}_{60}(\text{AlZr})_{40}/\text{Sm}_{10}\text{Co}_{90}$ прямое обменное взаимодействие между ферромагнитными слоями $\text{Co}_{85}(\text{AlZr})_{15}$ и $\text{Sm}_{10}\text{Co}_{90}$ возникает даже когда толщина парамагнитного слоя $\text{Co}_{60}(\text{AlZr})_{40}$ составляет 40 нанометров. В работах [64,65] было показано, что в тонких аморфных магнитных пленках с высокой магнитной

проницаемостью явная структурная разупорядоченность приводит к усилению магнитных корреляций при температурах выше температуры магнитного упорядочения. Следовательно, можно говорить о том, что аморфные гетероструктуры могут проявлять магнитных эффект близости с большей протяженностью, чем их кристаллические аналоги.

Существует, по крайней мере, четыре различных типа МЭБ, которые могут возникать: (I) в гетероструктурах ФМ/НМ гибридизация электронных орбиталей приводит к переносу заряда через границу раздела. Если перенос заряда благоприятствует одному спиновому состоянию больше, чем другому, немагнитный материал будет локально спин-поляризованным, при этом спин-поляризация распространяется на несколько атомных слоев. Примером ЭМБ, индуцированного переносом заряда, является гетероструктура Fe/V, в которой первые несколько атомных слоев ванадия у границы раздела приобретают магнитный момент, антиферромагнитно ориентированный относительно момента Fe [5]. (II) В системах ФМ/ФМ при повышенных температурах может наблюдаться дополнительный индуцированный эффект близости, который может быть рационализирован высокой восприимчивостью слабомагнитного слоя в парамагнитном состоянии при температуре выше его магнитного упорядочения [4]. (III) Если немагнитный слой в гетероструктуре ФМ/НМ близок к выполнению критерия Стонера, можно ожидать сильный МЭБ [66–68]. Однако это не всегда наблюдается в данном типе магнитных гетероструктур [69, 70]. (IV) Было показано, что магнитные гетероструктуры, где слои являются химически разупорядоченными, проявляют протяженный магнитный эффект близости [71].

В этой работе ситуации (I)–(II) упоминаются как МЭБ, возникающий на границе раздела слоев, а случай (IV) – как МЭБ, вызванный химическим беспорядком. В реальности неупорядоченные сплавы не являются однородными на атомарном масштабе, вместо этого наблюдаются локальные области с более высоким и низким химическим составом, чем в среднем, то есть кластеризация атомов. Такие области делают сплав по своей природе неоднородным, и эти неоднородности могут увеличить протяженность МЭБ.

Чтобы уметь управлять явлениями, возникающими на границе раздела магнитных гетероструктур, необходимо более глубокое понимание механизмов возникновения различных типов МЭБ. Например, эффект близости часто сопровождается обменным взаимодействием, он участвует в создании спиновых токов в немагнитных металлах и может быть использован для повышения температуры упорядочения разбавленных магнитных полупроводников и топологических изоляторов [63, 66,72–74]. Кроме того,

МЭБ может использоваться, чтобы индуцировать локальную намагниченность при температурах выше температуры Нееля в антиферромагнитных системах [75]. Актуальность МЭБ для применения в области спинтроники дополнительно подтверждается недавними исследованиями, которые показали, что величина МЭБ может быть настроена с помощью электрического поля и что магнитный момент в МЭБ может переключаться без переключения источника [76, 77].

2.3 Обзор двойной системы Zr-Fe

Сплавы на основе Zr, так называемые циркалои, содержащие небольшое количество железа и других легирующих элементов, широко используются в ядерной промышленности благодаря их малому сечению поглощения тепловых нейтронов, высокой коррозионной стойкости и прочности [78–80]. Известно, что интерметаллические соединения Zr-Fe в циркалоях улучшают механические свойства. Поэтому система Zr-Fe представляет большой интерес в производстве современных технологически важных материалов. Ярким примером являются композиционные материалы, состоящих из TRIP (пластичность, наведённая превращением) матрицы и упрочняющих дисперсных керамических частиц на основе ZrO_2 . Фазовое равновесие в системе Zr-Fe-O оказывает существенное влияние на стабильность керамических частиц [81]. Фактически, как TRIP матрица, так и керамические частицы могут подвергаться мартенситному превращению при сжатии и деформации, что, в свою очередь, улучшает механические свойства композиционного материала, такие как прочность и поглощение энергии при сжатии [82].

Поэтому фазовое равновесие в двойной системе Zr-Fe становится предметом интенсивных исследований, и подробная информация о ее термодинамических свойствах и фазовых соотношениях необходима для современного производства композитных и конструкционных сталей. Систематическое экспериментальное исследование бинарной системы Zr-Fe было выполнено в работе [79] для всего концентрационного интервала. Авторы работы показали наличие четырех стабильных интерметаллических соединений на фазовой диаграмме было: две полиморфные модификации фазы $ZrFe_2$, фаза Zr_3Fe и высокотемпературная фаза Zr_2Fe . Кубическая фаза Лавеса $C15-ZrFe_2$, которая стабильна до 1503 К, превращается в гексагональный полиморф $C36$ при 1563 К [79]. Аналогичный результат наблюдался в работе [83], где авторы обнаружили гексагональную фазу Лавеса в сплаве $Zr_{22.5}Fe_{77.5}$ после отжига при 1523 К. Интерметаллическая фаза Zr_3Fe обладает орторомбической кристаллической решеткой с симметрией типа Re_3B [79]. Фаза Zr_3Fe образуется в результате перитектоидной реакции $Zr_2Fe + \beta-Zr \rightleftharpoons Zr_3Fe$; и температура этой реакции слегка варьируется в разных источниках, где сообщается о значениях 1124 К

[79], 1158 К [84] и 1213 К [85]. Другое интерметаллическое соединение Zr_2Fe является составляющей вышеупомянутой перитектоидной реакции; и является высокотемпературной фазой с кристаллической структурой типа Ti_2Ni .

Согласно доступным термодинамическим оценкам фазовой диаграммы Zr-Fe [86, 87], имеется ограниченная доступная информация о термодинамических свойствах интерметаллических соединений в этой системе. В работе [88] приводятся данные энтальпии образования ΔH_f фазы $ZrFe_2$ при 298 К, которая была определена с помощью прямой реакционной калориметрии. Энтальпия образования фазы $ZrFe_2$ была также получена путем непрямых измерений методом калориметрии растворов в работах [89], [90] и методом поплавковой калориметрии с легированием в работе [91]. Значения ΔH_f из работ [88] и [91] хорошо согласуются друг с другом, в то время как значения ΔH_f в работах [89] и [90] более положительны. Несколько первопринципных расчетов предсказали довольно согласованные результаты по энтальпии образования интерметаллидов Zr-Fe: для фазы C15- $ZrFe_2$ расчеты в рамках теории функционала плотности дают $-0,280$ эВ/атом ($-27,02$ кДж/моль) [92] и $-0,290$ эВ/атом ($-27,98$ кДж/моль) [93]. Эти результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными из работ [88] и [91]. Для фазы Zr_3Fe теоретическая энтальпия образования ΔH_f в этих исследованиях равна $-0,140$ эВ/атом ($-13,51$ кДж/моль) [92] и $-0,150$ эВ/атом ($-14,47$ кДж/моль) [93]. Однако, для фазы Zr_3Fe не было обнаружено доступных экспериментальных результатов. Относительно литературных данных по теплоемкости в работе [94] экспериментальные измерения дифференциально сканирующей калориметрии были проведены для фазы C15- $ZrFe_2$ в интервале температур от 313 К до 653 К. В то же время нам не известны какие-либо экспериментальные данные по теплоемкости интерметаллической фазы Zr_3Fe . Также стоит отметить, что в литературе нет доступной информации о стандартной энтропии для этих интерметаллических фаз.

Глава 3 Теория функционала плотности

Описание электронной структуры твердых тел основано на методах квантовой механики и статистической физики. В основе описания динамики частиц лежит уравнение Шредингера, однако, определение энергетического состояния твердых тел из первых принципов подразумевает решение огромного количества квантово-механических уравнений для большого количества частиц электронов и ионов, взаимодействующих друг с другом. Это практически не осуществимая задача для систем, содержащих большое количество частиц. Суть проблемы заключается в том, что многочастичные системы обладают большим числом степеней свободы, поэтому в общем случае для них оказалось невозможным вычислить уравнение Шредингера. Поэтому для решения задач, связанных с описанием электронной структуры кристаллов, прибегают к некоторым приближениям.

Приближение Борна-Оппенгеймера (или адиабатическое приближение). Данное приближение предполагает, что электроны движутся в поле неподвижных ядер. Под ядрами здесь подразумевается собственно ядра атомов со всеми электронами, за исключением валентных. Правомерность этого допущения определяется тем, что скорости электронов примерно на два порядка выше, чем скорости ядер, поэтому при любой, даже неравновесной конфигурации ядер всегда будет успевать устанавливаться соответствующее ей электронное равновесие. В данном представлении исключается обмен энергией между электронной и ядерной подсистемами, поэтому это приближение называется адиабатическим.

Воспользовавшись адиабатическим приближением Борна-Оппенгеймера, запишем уравнение в Шредингера общем виде:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_i - r_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k}{R_j - R_k} - \sum_{j,k} \frac{Z_j}{R_j - r_i} \right\} \psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_N) =$$

(3.1)

$$= E \psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_N)$$

где i – пробегает по числу электронов в системе, r_i – по позициям электронов, R_j – по позициям ионов. Здесь и далее используется атомная система единиц ($\hbar = m_e = e = 1$).

В правой части уравнения Шредингера учтены следующие операторы:

1. \hat{T} – кинетическая энергия электронов

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

2. \hat{V}_{ee} – энергия электрон-электронного взаимодействия

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_i - r_j} \quad (3.3)$$

3. \hat{V}_{ext} – внешний потенциал ионов

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{j,k} \frac{Z_i}{R_j - r_i} \quad (3.4)$$

4. \hat{V}_{II} – потенциал ион-ионного отталкивания

$$\hat{V}_{II} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{Z_i Z_k}{R_j - R_k} \quad (3.5)$$

Плотность вероятности обнаружения электрона в такой системе принимает вид:

$$n(r) = N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (3.6)$$

Однако, решение такой задачи представляется невозможным в связи с огромным числом переменных, что подталкивает нас к применению дополнительных приближений.

Одноэлектронное приближение. В данном приближении вместо взаимодействия конкретного электрона с остальными электронами и ядрами по отдельности рассматривают его движение в некотором результирующем усредненном поле остальных электронов и ядер. Такое поле называют самосогласованным. В одноэлектронном приближении, таким образом, задача сводится к независимому описанию каждого электрона в среднем внешнем поле с потенциальной энергией $v_s(r)$. Вид функции $v_s(r)$ определяется свойствами симметрии кристалла. Основное свойство самосогласованного поля заключается в том, что оно имеет тот же период, что и поле ядер. Электронная

структура системы в рамках данного приближения описывается с помощью многоэлектронной волновой функции. Уравнение Шредингера в одноэлектронной модели можно записать как:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + v_s(r) \right\} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (3.7)$$

Теперь решение задачи сводится к уравнению с $3N$ переменными, где N – число электронов в системе. Однако применительно к многоэлектронным системам, таким как металлы и их сплавы, задача все еще остается сложной.

Основной целью теории функционала плотности при описании электронной структуры материалов является замена многоэлектронной волновой функции электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных – по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность – функция лишь трёх пространственных координат. Электронная плотность становится основной переменной в описании системы:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (3.8)$$

3.1 Спиновая (спин-разрешенная) электронная плотность

В случае магнитных систем основной переменной в описании системы является не только скалярная электронная плотность $n(\mathbf{r})$ и вектор плотности намагничивания $m(\mathbf{r})$. Или же вместо этих переменных можно использовать 2×2 матрицу спин-разрешенной плотности $n^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, где индексы спина α и β могут принимать два значения: спин-вверх \uparrow и спин-вниз \downarrow . Связь между параметрами $n(\mathbf{r})$, $n^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ и вектором $m(\mathbf{r})$ задается выражениями, приведенными ниже:

$$n(r) = \sum_{\alpha} n^{\alpha\alpha}(r) = \sum_{i=1}^N \phi_{i\alpha}^*(r) \phi_{i\beta}(r) \quad (3.9)$$

$$m(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} \sigma^{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

$$n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(n(\mathbf{r})\delta^{\alpha\beta} + m_x(\mathbf{r})\sigma_x^{\alpha\beta} + m_y(\mathbf{r})\sigma_y^{\alpha\beta} + m_z(\mathbf{r})\sigma_z^{\alpha\beta} \right) \quad (3.11)$$

где элементы матрицы 2×2 представлены индексами α и β ; и $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ является вектором, состоящим из матриц Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

При этом плотность намагничивания в рамках спин-разрешенной электронной плотности определяется как разность между спин-вверх $n^\uparrow(\mathbf{r})$ и спин-вниз электронными состояниями $n^\downarrow(\mathbf{r})$.

3.2 Теоремы Хоэнберга-Кона

Теории функционала плотности была сформулирована Хоэнбергом и Коном в 1964 году [95, 96], и, как уже упоминалось выше, ее главным преимуществом является возможность изучения невзаимодействующих друг с другом электронов в эффективном потенциале, т.е. вместо системы с большим числом электронов во внешнем потенциале ядер можно рассматривать электронную плотность в некотором внешнем эффективном потенциале, что значительно упрощает исходную сложную задачу. ТФП строится на двух основных теоремах Хоэнберга и Кона [95, 96]:

Теорема 1: *Электронная плотность основного состояния $n(r)$ однозначно определяет внешний потенциал системы $v_e(r)$ с точностью до произвольной константы. Электронная плотность может быть использована как базовая функция, однозначно характеризующая систему.*

Теорема 2: *Для любого внешнего потенциала $v_e(r)$ существует универсальный функционал $F[n]$ электронной плотности, справедливый. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $v_e(r)$ минимум функционала полной энергии $E_e[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $n(r)$.*

Согласно теореме Хоэнберга-Кона, основное состояние электронной системы для газа взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $v_e(r)$ можно описать энергетическим потенциалом [95]:

$$E_e[n] = F[n] + \int v_e(r)n(r)dr \quad (3.13)$$

где первое слагаемое является универсальным функционалом электронной плотности $n(r)$, а второе слагаемое определяет энергию взаимодействия электронной системы с внешним эффективным потенциалом ядер.

Согласно вариационному принципу, равновесному значению электронной плотности соответствует минимум функционала $E_e[n]$, равный полной энергии электронной системы. Универсальный функционал можно представить в виде:

$$F[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.14)$$

где $T_0[n]$ – кинетическая энергия движения невзаимодействующих электронов, $E_H[n]$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом, $E_{xc}[n]$ – энергия обменно-корреляционного взаимодействия электронов.

Решение уравнений Шредингера в рамках модели Кона-Шэма [96] приводит к следующему выражению для полной энергии:

$$E_e[n] = T_0[n] + \int v_{ext}(r)n(r)dr + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.15)$$

где v_{ext} – внешний потенциал, E_H – энергия Хартри, которая характеризует статическое кулоновское взаимодействие электронной плотности.

Решение уравнения Кона-Шэма производится вариационным принципом Хоэнберга-Кона, лежащий в основе реализации расчётов методом теории функционала плотности. Схема выполнения самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма показана на рисунке 3.1:

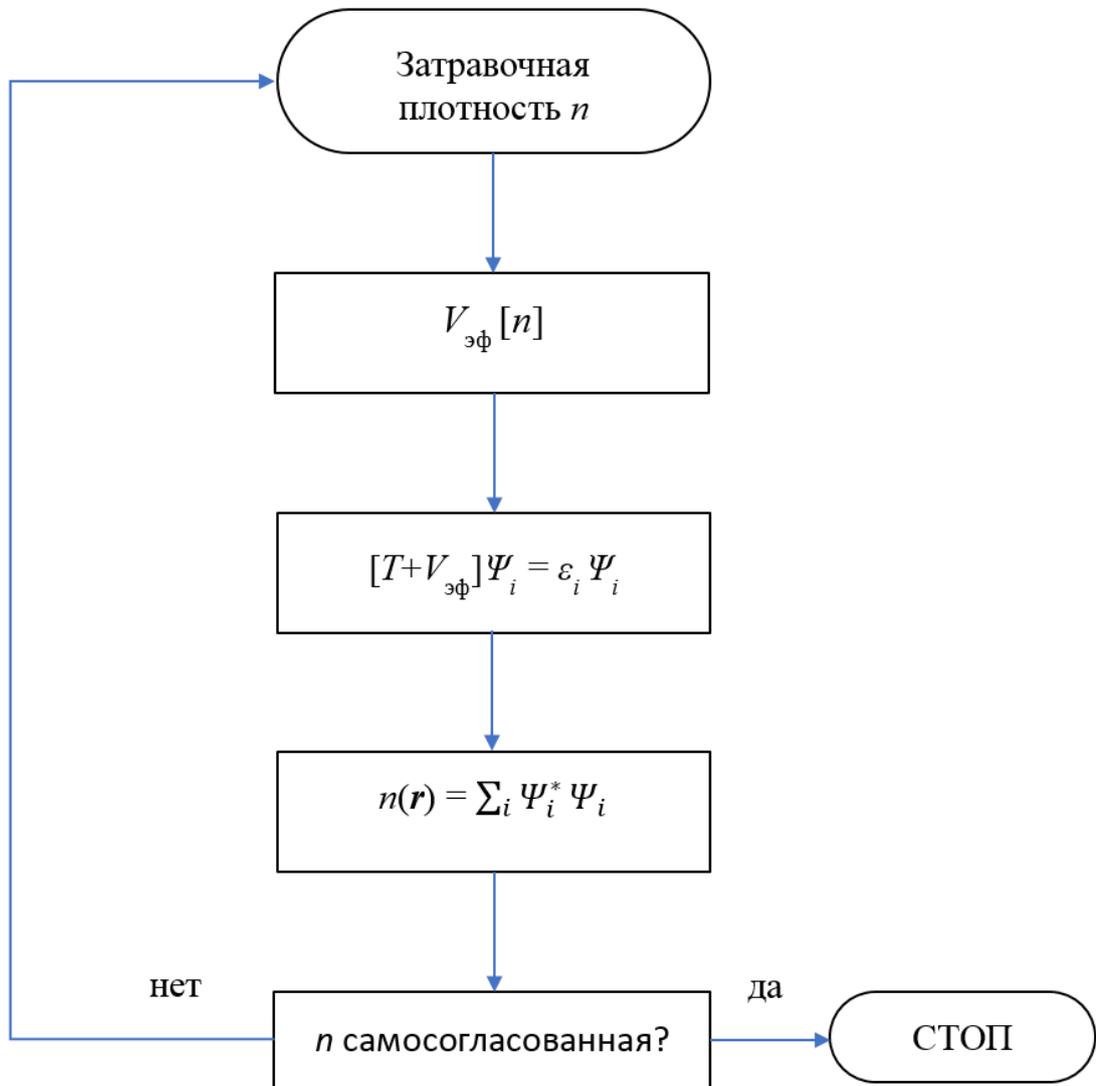


Рисунок 3.1 – Схема выполнения самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма.

3.3 Обменно-корреляционный функционал

В связи с применением вышеупомянутых моделей для упрощения многочастичной задачи точное определение обменно-корреляционного функционала E_{xc} невозможно, и для этого используются разные методы и приближения. Основные используемые в современной литературе приближения – приближение локальной плотности (LDA) и приближение обобщённого градиента (GGA).

3.3.1 Приближение локальной спиновой плотности

Для описания обменных корреляций авторы модели Кона-Шэма предложили приближение, при котором настоящая электронная плотность заменяется плотностью для однородного электронного газа, т.е. обменно-корреляционная энергия в любой точке должна быть равна обменно-корреляционной энергии однородного электрона газа с той же электронной плотностью. Данное приближение получило название приближение локальной спиновой плотности (*local spin density approximation, LSDA*). Согласно этому приближению обменно-корреляционный функционал вычисляется по следующей формуле:

$$E_{xc}^{LDA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] n(r) d^3r \quad (3.16)$$

где $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ – плотность обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе с плотностью $n(r)$.

Данное приближение позволяет с хорошей точностью воспроизводить объёмные и поверхностные свойства 4d и 5d переходных металлов [97]. Однако есть случаи, когда применение метода LSDA приводит к результатам, сильно отклоняющимся от реальных, например, в случае с 3d переходными металлами. В случае атомов и молекул метод LSDA дает для обменной энергии значения меньше на 10% от реальных значений, а для корреляционной энергии – значения, превышающие на 200%. Для большинства систем эффект от обменного взаимодействия в десятки раз больше, чем от корреляций; и поэтому результирующая энергия получается на 7% меньше по сравнению с реальными значениями [97].

3.3.2 Приближение обобщенного градиента

Приближение обобщенного градиента (*generalized gradient approximation*, GGA) [98] позволяет разрешить проблемы, возникающие в приближении локальной плотности. Данное приближение позволяет учитывать в функционале также зависимость от градиента плотности, и в общем виде выглядит как:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int f[n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla n^\uparrow, \nabla n^\downarrow] n(r) d^3r \quad (3.17)$$

Поправка в обменно-корреляционную энергию, включающая в себе градиент плотности, может быть выбрана различным образом для корректного описания свойств материалов.

Хотя функционалы в приближении обобщенного градиента значительно повысили точность описания свойств твердых тел в рамках теории функционала плотности, сохраняются некоторые проблемы вычислений, например, для сплавов на основе железа. Для двойной системы Fe-Al оба приближения LSDA и GGA терпят неудачу при описании основного состояния двух упорядоченных структур: для химического соединения Fe₃Al теоретически было предсказано, что кристаллическая структура L1₂ более стабильна, чем экспериментально наблюдаемая структура DO₃ [99]; для соединения FeAl была предсказана стабильность ферромагнитного состояния, хотя экспериментально наблюдается немагнитное состояние [100, 101]. В связи с этим продолжают работы по повышению точности описания обменно-корреляционного функционала.

Глава 4 Методы решения уравнений Кона-Шэма

Разработка точных и, в то же время, эффективных численных методов решения уравнений Кона–Шэма является одной из важнейших вычислительных задач материаловедения. Точность вычислений уравнений Кона-Шэма является первостепенной задачей, которую необходимо решать, применяя различные методы расчетов. Например, методы полнозарядового потенциала являются оптимальными для наиболее точного описания локальной электронной плотности или ее градиента в твердых телах [102-104]. Также эти методы хорошо подходят для расчетов физических свойств упорядоченных структур и для дефектов в этих системах. Хотя эти методы и обеспечивают высокую точность расчетов, но огромная ресурсоемкость является одним из основных их недостатков. Также они имеют ряд ограничений, обусловленных различными численными приближениями. Необходимая точность вычислений уравнений Кона–Шэма всегда определяется конкретными характеристиками материала, которые необходимо рассчитать, так, например, описание свойств статически неподвижной кристаллической структуры не требует высокой точности расчетов, в то время как величины, учитывающие дефекты кристаллической структуры или энергию нарушения строения решетки, требуют большей точности. Поэтому необходимо стремиться к компромиссу между точностью и эффективностью расчетов. Так, вместо чрезвычайно ресурсозатратных с точки зрения вычислений методов полнозарядового потенциала применяют так называемые приближения замороженного остова и приближения псевдопотенциалов [105-107]. Данные приближения позволяют исключить из итераций глубоко лежащие коровские состояния, и учитываются лишь валентные электроны. Полнопотенциальное описание сохраняется в междоузельных областях, а кулоновский потенциал вокруг ядра заменяется на гладкий псевдопотенциал. На практике оказывается, что физические свойства, полученные с использованием псевдопотенциала, практически не отличаются от тех, что были получены полнопотенциальными методами [108]. Высокая скорость вычислений, достигаемая при псевдопотенциальных расчетах, позволяет проводить моделирование первопринципной молекулярной динамики [109], т.е. описывать колебания атомов при повышенных температурах.

4.1 Подход псевдопотенциалов

Волновые функции электронов в атоме можно разделить на две области: коровская область с осциллирующей волновой функцией и валентная область с гладкой волновой

функцией (см. рисунок 4.1). Так как коровские электроны не участвуют в образовании химической связи, основной задачей метода псевдопотенциала является замена осциллирующей части волновой функции на гладкую функцию, которая не меняет свойства системы. В идеальном случае псевдопотенциал должен быть достаточно гладким, но также не должен плохо сказаться на точности расчетов.

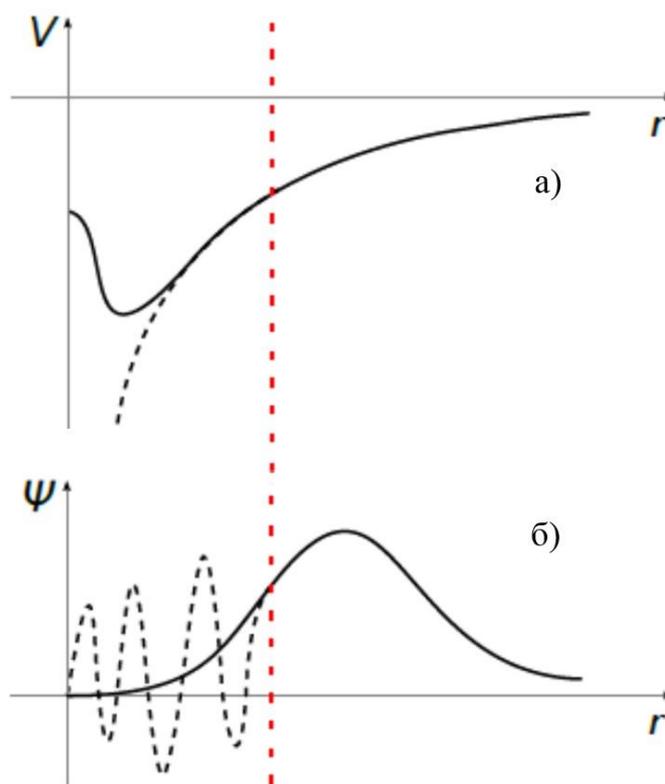


Рисунок 4.1 - Схематическое изображение метода псевдопотенциала: а) Реальный потенциал заменяется на специально построенный псевдопотенциал (чёрная сплошная линия, нижний график). б) Осциллирующая волновая функция вблизи ядра аппроксимируется гладкой функцией, совпадающей с исходной волновой функцией за пределами радиуса обрезания (красная пунктирная линия).

Основной характеристикой метода псевдопотенциалов является энергия обрезания – энергия, определяющая максимальную кинетическую энергию плоской волны, которая будет входить в базисный набор волновых волн. Таким образом, если энергия обрезания равна E_{cut} , то все волновые вектора k используемых плоских волн вместе с базисом обратного пространства G должны удовлетворять следующему выражению:

$$|\mathbf{G} + \mathbf{k}| < G_{cut}, \quad \text{где } G_{cut} = \frac{\sqrt{2mE_{cut}}}{h} \quad (4.1)$$

В случае, если атомы исследуемого материала оказываются достаточно близки друг к другу (например, при исследовании материалов под давлением), необходимо проводить исследования того, как зависит энергия системы от энергии обрезания. Очевидно, что при увеличении энергии обрезания, увеличивается число используемых плоских волн, и общее время расчёта также возрастает.

4.2 Метод функций Грина. Теория множественного рассеяния

Метод Корринги, Кона и Ростокера (ККР) [110, 111] был разработан в качестве метода решения уравнений Кона-Шэма, основанного на формализме теории множественного рассеяния [112, 113]. Однако для расчетов зонной структуры данный метод имеет те же недостатки, что и метод присоединенных плоских волн [114-116], что привело к разработке линейных методов с полнопотенциальным описанием, основанных на методе ККР [117].

Другая ветвь развития метода ККР заключается в использовании формализма функции Грина. Основной принцип заключается в том, что вместо попытки диагонализировать гамильтонову матрицу определяется функция Грина G , связанная с гамильтонианом Кона-Шэма H^{KS} :

$$(H^{KS} - \varepsilon_i)G(r, r', \varepsilon) = -\delta(r - r') \quad (4.2)$$

Для оценки G , целесообразно связать ее с некоторой начальной функцией Грина. Функция Грина G_0 , соответствующая гамильтониану свободных частиц, представляет из себя наиболее оптимальный выбор. Каждый атомный потенциал v_i считается центром рассеяния электронных волн. Оператор t^i , который описывает явление рассеяния на узле i может быть связан с потенциалом как:

$$t^i = \frac{v_i}{1 - v_i G_0} \quad (4.3)$$

В более общем смысле оператор пути рассеяния τ^{ij} воздействует на волну, падающую на узел i , и описывает волну, которая выходит из узла j , проходя через все возможные пути рассеяния между узлами j и i [118], как показано на рисунке 4.2. Это можно представить в рамках начальной функции Грина G_0 и t -матрицы:

$$\tau^{ij} = t^i \delta^{ij} + \sum_{k \neq j} \tau^{kj} G_0 t^j \quad (4.4)$$

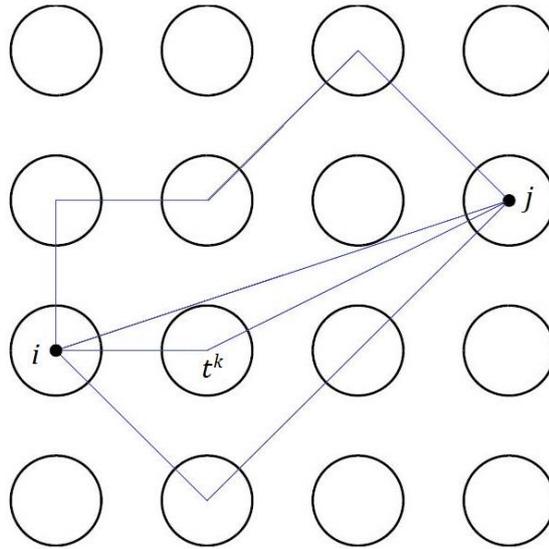


Рисунок 4.2 – Схема формализма множественного рассеяния. Волна выходит из узла i и может испытать несколько различных процессов рассеяния, прежде чем достигнет узла j . Влияние всех событий рассеяния между i и j описывается оператором пути рассеяния τ^{ij} . Рассеяние на одном узле k описывается t -матрицей t^k , связанной с потенциалом на узле k .

Суммируя пути рассеяния между всеми узлами, функция Грина может быть выражена как:

$$G = G_0 + G_0 \sum_{ij} \tau^{ij} G_0 \quad (4.5)$$

Как только функция Грина рассчитана, спектральная информация, такая как плотность электронных состояний, может быть легко извлечена из ее мнимой части. Кроме того, в качестве альтернативы уравнению (3.9) зарядовая плотность $n(r)$ может быть получена из выражения:

$$n(r) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{Im} G(r, r', \varepsilon) \quad (4.6)$$

Сумма собственных значений ε_i , которые являются полюсами $G(\varepsilon)$, может быть получена в аналогичном интеграле. Затем можно оценить общую энергию с помощью уравнения (3.15). Уравнение (4.6) наиболее эффективно оценивается для комплексной энергии, $z = \varepsilon + i\gamma$, как интеграл по контуру [115]. Функция Грина в расчетах может быть выражена в зависимости от энергии. В вычисления в рамках данного метода может быть достигнута высокая точность, и, как будет показано в разделе 5.2, этот метод очень удобен и эффективен для работы с неупорядоченными системами.

4.2.1 Приближение точных МТ- орбиталей

Один из основных методов решения уравнения Кона-Шэма строится на так называемом приближении точных МТ-орбиталей (*Exact Muffin-Tin Orbitals*, ЕМТО) [13] для описания эффективного потенциала и электронной плотности. Данный класс приближений основывается на том, что точный потенциал кристаллической системы совпадает с потенциалом отдельного атома в узлах решетки и имеет практически гладкий переход в областях между атомами. Согласно этому приближению, потенциал Кона-Шэма в узлах решетки заменяется сферически симметричным потенциалом, а в междоузельных областях – постоянным потенциалом. Методы МТ приближений включают в себя стандартный [111] и экранированный [119] метод Корринги–Кона–Ростокера, а также методы, основанные на приближении атомной сферы [120, 121]. Большинство методов в МТ приближении реализовано в формализме функции Грина, которая содержит всю информацию об электронном спектре системы.

Главным преимуществом метода ЕМТО является сочетание хорошей точности с эффективностью теоретических расчетов; даже при использовании полнозрядовых потенциалов данный метод является менее ресурсозатратным, при том, что точность расчетов остается сравнимой с другими методами.

Согласно приближению ЕМТО эффективный одноэлектронный потенциал строится на так называемом muffin-tin приближении:

$$V(\mathbf{r}) \approx V_{MT}(\mathbf{r}) \equiv V_0 + \sum_R [V_R(r_R) - V_0] \quad (4.7)$$

где $V_R(r_R)$ – сферический потенциал, центрированный в узлах решетки R в МТ-сферах, V_0 - постоянный потенциал, называемый нулевым уровнем МТ-потенциала. По определению $V_R(r_R)$ становится равным V_0 вне потенциальной сферы радиуса R_{MT} ($R \geq R_{MT}$). В уравнении (4.7) параметр r_R определяется как $r_R = |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$

Для фиксированных потенциальных сфер потенциалы $V_R(r_R)$ и V_0 определяются путем оптимизации среднего квадрата отклонения между $V_{MT}(\mathbf{r})$ и $V(\mathbf{r})$. Данная оптимизация задается выражением:

$$F_V[\{V_R\}, V_0] = \int_{\Omega} \left\{ V(\mathbf{r}) - V_0 - \sum_R [V_R(r_R) - V_0] \right\}^2 d\mathbf{r} \quad (4.8)$$

где Ω – является областью оптимизации потенциала. Условиями минимума для функционала сферических потенциалов F_V являются выражения:

$$\int_{\Omega} \delta V_R(r) \frac{\delta F_V[\{V_R\}, V_0]}{\delta V_R(r)} dr = 0 \quad (4.9)$$

и

$$\frac{\delta F_V[\{V_R\}, V_0]}{\delta V_0} = 0 \quad (4.10)$$

Из уравнений (4.9) и (4.10) можно получить оптимальные $V_R(r_R)$ и V_0 . Решение вышеуказанных уравнений приводит к оптимизированному перекрывающемуся МТ потенциалу.

Для решения одноэлектронного уравнения Шредингера, можно представить орбитали (волновые функции) Кона-Шэма $\psi_i(r)$ в рамках точных МТ орбиталей $\bar{\psi}_{RL}^a(\varepsilon_i, \mathbf{r}_R)$. Разложение орбитали Кона-Шэма $\psi_i(r)$ по базису МТ орбиталей имеет вид:

$$\psi_i(r) = \sum_{RL} \bar{\psi}_{RL}^a(\varepsilon_i, \mathbf{r}_R) \cdot \nu_{RL,i}^a \quad (4.11)$$

где $\nu_{RL,i}^a$ – коэффициенты разложения, определяемые требованием, при котором решения были гладкими функциями во всем пространстве. Параметр $L = (l, m)$ представляет собой мультииндекс, обозначающий множество орбитальных (l) и магнитных (m) квантовых чисел, соответственно.

Точные МТ-орбитали состоят из двух составляющих с различными базисными функциями. Внутри потенциальных сфер R_{MT} (см. рисунок 4.3) парциальные волны $\phi_{RL}(\varepsilon, \mathbf{r}_R)$ определяются для любой реальной или комплексной энергии, и внутри ООМТ потенциальной сферы $r_R \leq R_{MT}$. В междоузельной области в качестве базисных функций используются экранированные сферические волны $\psi_{RL}(\varepsilon - V_0, \mathbf{r}_R)$, где потенциал аппроксимируется величиной V_0 . Сочетая экранированные сферические волны и парциальные волны, можно точно описать одноэлектронный перекрывающийся потенциал.

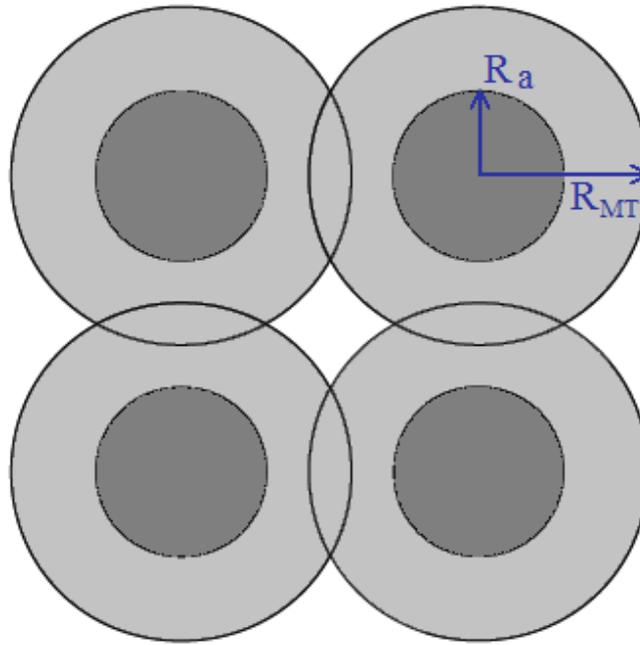


Рисунок 4.3 – Разделение пространства в рамках метода ЕМТО. Базисная функция ЕМТО представляет собой суперпозицию нескольких базисных наборов, определенных в разных областях пространства. Светлые кружки обозначают перекрывающиеся потенциальные сферы, которые содержат неперекрывающиеся жесткие сферы, показанные темным цветом. Парциальные волны $\bar{\phi}$ определяются внутри потенциальных сфер (светлые и темные области), а экранированные сферические волны ψ - вне жестких сфер (темные участки). В светлых областях определены решения для свободных электронов, которые сопоставляют экранированные сферические волны с парциальными волнами на границах потенциала и жесткой сферы.

Стоит отметить, что точные потенциальные сферы должны перекрываться, однако экранированная сферическая волна является сферической только на своей собственной R_a -сфере. Поэтому необходимо ввести дополнительную функцию свободных электронов $\phi_{RL}^a(\varepsilon, r_R)$, которая соединяет экранированную сферическую волну и парциальную волну. Наконец, в рамках данного метода точные МТ орбитали задаются с использованием разных базисных функций для различных областей:

$$\bar{\psi}_{RL}^a(\varepsilon, r_R) = \phi_{RL}^a(\varepsilon, r_R) + \psi_{RL}^a(\varepsilon - V_0, r_R) - \phi_{RL}^a(\varepsilon, r_R) \quad (4.12)$$

Решая так называемое уравнение компенсации излома, связанное с граничным условием в области $R_a < r_R < R_{MT}$, можно найти решение уравнения Кона-Шэма.

Парциальные волны

Парциальные волны определяются внутри потенциальных МТ сфер, $r \leq R_{\text{MT}}$. Для конкретного узла ζ они формируются как произведение решений ϕ_l радиального уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \phi_l(z, r) = \varepsilon \phi_l(z, r) \quad (4.13)$$

как:

$$\bar{\phi}_l(z, r) = N_l(z) \phi_l(z, r) Y_L(\hat{r}) \quad (4.14)$$

где $Y_L(\hat{r})$ обозначает так называемую функцию действительных гармоник, которые представляют собой линейные комбинации сферических гармоник, и $N_l(z)$ является нормировочной функцией.

Экранированные сферические волны

Экранированные сферические волны $\psi_L(r, \kappa^2)$ определяются вне жестких сфер, $r \geq R_a$, из решения уравнения:

$$\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_L(r, \kappa^2) = -\kappa^2 \psi_L(r, \kappa^2) \quad (4.15)$$

где $\kappa^2 = z - V_0$. Они образуют полный базисный набор в области за пределами жестких сфер [122] и могут быть расширены в рамках сферических гармоник с центром в любом узле ζ' как:

$$\psi_L^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) = f_l^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) Y_L(\hat{r}_\zeta) \delta_{LL'} \delta_{\zeta\zeta'} + \sum_{L'} g_{l'}^{\zeta'}(r_{\zeta'}, \kappa^2) Y_{L'}(\hat{r}_{\zeta'}) S_{\zeta L \zeta' L'}(\kappa^2), r \geq R_a \quad (4.16)$$

где f и g являются начальными и конечными функциями соответственно, которые могут быть выражены в виде линейных комбинаций сферических функций Бесселя и Неймана. S является матрицей перекрытия, которая содержит всю необходимую информацию о кристаллической структуре; или также она называется матрицей структурных констант ККР [110, 111]. Начальные и конечные функции обеспечивают выполнение граничных условий [122, 123]:

$$\begin{cases} \psi_L^\zeta(R_a, \kappa^2) = Y_L(\hat{r}_{\zeta'}) & , \zeta = \zeta' \\ \int \delta(r_{\zeta'} - R_a) Y_{L'}(\hat{r}_{\zeta'}) \psi_L^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) dr_{\zeta'} & , \zeta \neq \zeta' \end{cases} \quad (4.17)$$

Объединение решений

Как показано на рисунке 4.3, парциальные волны и экранированные сферические волны сосуществуют в определенных областях вместе с радиальными орбиталями свободных электронов φ_l^ζ . Суперпозиция этих волновых функций, таким образом, представляет собой трехзначную функцию в области $R_a < r < R_{MT}$:

$$\psi_L^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) + [\bar{\phi}_l^\zeta(z, r_\zeta) - \phi_l^\zeta(z, r_\zeta) Y_L(\hat{r}_{\zeta'})] \theta(r - R_{MT}) \quad (4.18)$$

Решения для свободных электронов могут быть записаны как:

$$\varphi_l^\zeta(z, r_\zeta) = [f_l^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) + g_l^\zeta(r_\zeta, \kappa^2) D_l^\zeta(\varepsilon)] Y_L(\hat{r}_\zeta) \quad (4.19)$$

где элементы матрицы D задаются выражением:

$$D_l^R(z) = - \frac{f_l^\zeta(R_{MT}, \kappa^2) \dot{D} \left\{ \left(\phi_l^\zeta(z, R_{MT}) \right) \right\} - \dot{D} \left\{ \left(f_l^\zeta(\kappa^2, R_{MT}) \right) \right\}}{g_l^\zeta(R_{MT}, \kappa^2) \dot{D} \left\{ \left(\phi_l^\zeta(z, R_{MT}) \right) \right\} - \dot{D} \left\{ \left(g_l^\zeta(\kappa^2, R_{MT}) \right) \right\}} \quad (4.20)$$

в рамках логарифмических производных, полученных на границе потенциальной сферы:

$$\dot{D} \{ \mathcal{A}(r) \} = \frac{r}{\mathcal{A}} \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{A} \quad (4.21)$$

Решения для свободных электронов объединяются с парциальными волнами и экранированными сферическими волнами непрерывно в R_a , и непрерывно и дифференцируемо в R_{MT} . Это достигается при выполнении следующего условия [13, 122]:

$$K(z)c \equiv R_a [D(z) - S(z)]c = 0 \quad (4.22)$$

Действительные энергии, $z = \varepsilon_j$, для которых уравнение (4.22) имеет нетривиальные решения, представляют собой энергии одиночных электронов Кона-Шэма для МТ потенциала. Эти энергии являются полюсами функции Грина.

4.2.2 Получение функции Грина и зарядовой плотности

Чтобы получить функцию Грина, оператор пути рассеяния $\tau_{LL'}^{\zeta\zeta'}(z)$, может быть рассчитан как:

$$\sum_{\zeta'L'} K_{L'L}^{\zeta\zeta'}(z) \times \tau_{LL'}^{\zeta\zeta'}(z) = \delta_{\zeta\zeta'} \delta_{LL'} \quad (4.23)$$

после чего функцию Грина можно записать в виде:

$$G(z) = \sum_{\zeta L \zeta' L'} \tau_{LL'}^{\zeta\zeta'}(z) K_{L'L}^{\zeta\zeta'}(z) - \sum_{\zeta L} \left(\frac{\dot{D}_L^\zeta}{D_L^\zeta} - \sum_d \frac{1}{z - \varepsilon'_d} \right) \quad (4.24)$$

где \dot{D}_L^ζ обозначает производную по энергии, а ε'_d - действительные энергии, такие что $D(\varepsilon'_d) = 0$

Чтобы точно оценить полную энергию, функционалы в разделе 3.2 должны быть взяты по несферическим и неперекрывающимся ячейкам Вигнера-Зейтца. Определить зарядовую плотность можно как:

$$n(r) = \sum_{\zeta} n^{\zeta}(r_{\zeta}) \quad (4.25)$$

где

$$n^{\zeta}(r_{\zeta}) = \sum_L n_L^{\zeta}(r_{\zeta}) Y_L(\hat{r}_{\zeta}) \quad (4.26)$$

МТ-приближение к потенциалу может быть использовано для построения функционала в уравнении (3.15) с точностью, сравнимой с полно-потенциальными методами [13]. Это может быть достигнуто методом полной зарядовой плотности [124]. С этим формализмом интегралы, включающие зарядовую плотность и функцию $\mathcal{A}(r)$, могут быть взяты по сфере радиуса S_c , описывающей ячейку Вигнера-Зейтца, чтобы воспроизвести интегралы по многограннику Вигнера-Зейтца:

$$\int_{\Xi} n(r) \mathcal{A}(r) = \sum_L \int_0^{S_c} \tilde{n}_L(r) \mathcal{A}_L(r) r^2 dr \quad (4.27)$$

где

$$\tilde{\mathcal{A}}_L(r) \equiv \int \mathcal{A}(r) Y_L(\hat{r}) d\hat{r} \quad (4.28)$$

В уравнении (4.27) \tilde{n} является функцией радиальной плотности, которая может быть записана в рамках вещественных коэффициентов Ганта, C , как [13]:

$$\tilde{n}_L(r) = \sum_{L'L''} C_{LL'L''} n_{L'}(r) \sigma_{L''}(r) \quad (4.29)$$

с частичными компонентами так называемых функций формы:

$$\sigma_L(r) \equiv \int \sigma(r) Y_L(\hat{r}) d\hat{r} \quad (4.30)$$

Функции формы, σ , являются ступенчатыми функциями, отличными от нуля только внутри ячейки Вигнера-Зейтца, и могут быть рассчитаны раз и навсегда для конкретной кристаллической структуры, подобно матрице перекрытия.

Глава 5 Моделирования химического беспорядка сплавов

5.1 Метод суперячеек. Метод специальных квазислучайных структур

Метод суперячеек основан на попытке создания неупорядоченной решетки путем создания периодической структуры большого размера. Метод суперячеек подразумевает, что атомы различного сорта занимают определенное положение в решетке, а необходимая концентрация легирующих элементов в сплаве может быть достигнута путем увеличения размера самой суперячейки. Эта суперячейка содержит в себе определенное количество единичных ячеек, которые транслируются с помощью условия периодичности. То есть неупорядоченность сплава достигается благодаря конкретной инициализации положения атомов в ячейке. В случае двуйных сплавов с n узлами в решетке есть возможность 2^n атомных конфигураций. И в зависимости от конфигурации можно получить различные значения полной энергии решетки.

Метод специальных квазислучайных структур (СКС) [125] подразумевает, что неупорядоченные сплавы описываются в рамках модели суперячеек, т.е. путем создания периодической структуры в сочетании со специальным алгоритмом заполнения узлов решеток атомами различного сорта с целью имитации неупорядоченных сплавов. Принцип заполнения узлов решетки в методе СКС схож с моделью случайного распределения атомов для первых нескольких координационных сфер рассматриваемого узла решетки: отклонения метода СКС от модели случайного распределения атомов постепенно увеличиваются по мере увеличения радиусов координационных сфер; но по мере увеличения радиуса координационных сфер уменьшается и влияние отдаленных атомов на результаты вычислений.

В методе СКС корреляционные функции для первых нескольких координационных сфер в структурах с конечным количеством узлов воспроизводятся лучше, чем в бесконечно случайных сплавах, узлы решеток которых заполняются с помощью генератора случайных величин. Это дает возможность варьировать количество координационных сфер, необходимых для описания неупорядоченного состояния, и тем самым варьировать размеры суперячейки, что позволяет повысить эффективность вычислений. Для построения СКС необходимо изучить так называемые эффективные атомные взаимодействия и определить критерий сходимости (т.е. необходимый радиус координационных сфер), который зависит от сорта атомов и типа кристаллической структуры.

Метод СКС широко применялся для изучения энтальпий образования, распределения длин связей, плотности состояний, ширины запрещенной зоны и оптических свойств полупроводников [125–127]. Также он применялся для исследования локальных релаксаций в сплавах переходных металлов с большой разницей в размерах атомов [128–131] и для описания энтальпий образования сплавов на основе алюминия с ГЦК решеткой [132].

5.2 Приближение когерентного потенциала

Комбинирование ЕМТО с приближением когерентного потенциала (*coherent potential approximation*, CPA) позволяет моделировать многокомпонентные неупорядоченные сплавы. И в этом случае ЕМТО+CPA метод является наиболее мощным приближением для расчетов свойств неупорядоченных сплавов. Приближение CPA было разработано П. Совеном [133] для описания электронных структур и было дополнено Д. Тейлером [134] для работы с фононами в неупорядоченных сплавах. Позже CPA было развито в рамках теории множественного рассеяния [135] и стало широко применяться для вычислений. Комбинация метода ЕМТО-CPA с формализмом полнозарядовой плотности позволяет с хорошей точностью вычислить термодинамические и упругие свойства неупорядоченных сплавов.

Согласно приближению когерентного потенциала, исходный сплав заменяется некой упорядоченной эффективной средой, параметры которой определяются самосогласованно. Наличие примеси учитывается в рамках одноузельного приближения, то есть единичная примесь помещается в эффективную среду и за пределами сферы, окружающую ее, не ощущается влияние ее потенциала и зарядовой плотности.

На рисунке 5.1 приведена схема, иллюстрирующая принцип работы метода CPA. На рисунке представлен неупорядоченный сплав замещения $A_aB_bC_c$, где A, B, C – компоненты сплава, a, b, c – атомные концентрации компонентов A, B, C, соответственно. Метод CPA предполагает два основных приближения: во-первых, предполагается, что локальный потенциал вокруг каждого атома определенного сорта в сплаве (v_A, v_B, v_C) одинаков вне зависимости от его окружения; во-вторых, исходный сплав заменяется моноатомной структурой, описываемой независимым когерентным потенциалом \tilde{v} , т.е. действительная функция Грина G аппроксимируется когерентной функцией Грина \tilde{G} . Для каждого компонента сплава $i = A, B, C$ вводится одноузельная функция Грина G_i .

Для построения эффективной средней в рамках CPA сначала когерентная функция Грина рассчитывается с учетом когерентного потенциала с использованием какого-либо метода расчета электронной структуры.

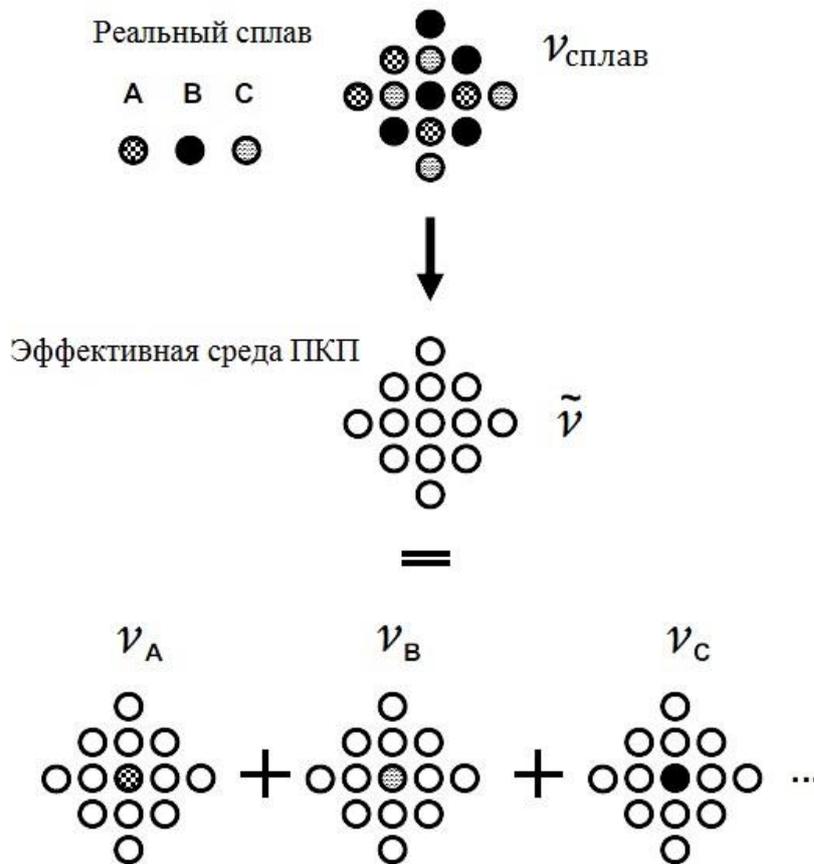


Рисунок 5.1 – Схема реализации приближения когерентного потенциала CPA для моделирования неупорядоченных сплавов. Реальный сплав, состоящий из атомов А, В, С заменяется эффективной средой. Здесь $\nu_{\text{сплав}}$ – потенциал реального сплава, $\tilde{\nu}$ – когерентный потенциал и ν_A, ν_B, ν_C обозначают потенциалы компонентов сплава [13].

Так, например, в рамках метода Корринги, Кона и Ростокера [120, 121], когерентная функция Грина определяется как:

$$\tilde{G} = [S - \tilde{\nu}]^{-1} \quad (5.1)$$

где S — матрица структурных констант ККР, соответствующая кристаллической решетке сплава. Затем, функции Грина компонентов сплава g_i определяются после замены когерентного потенциала CPA эффективной среды на реальный атомный потенциал P_i . Математически это условие выражается через уравнение Дайсона:

$$G_i = \tilde{G} + \tilde{G}(\nu_i - \tilde{\nu})G_i, \quad i = A, B, C \quad (5.2)$$

Наконец, для нахождения когерентной функции Грина, берется среднее по функциям Грина всех компонентов сплава:

$$\tilde{G} = aG_A + bG_B + cG_C \quad (5.3)$$

Уравнения (5.1)–(5.3) решаются самосогласованно, после чего \tilde{G} и G_i используются для определения электронной структуры, зарядовой плотности и полной энергии неупорядоченного сплава.

В ряде работ [51, 136] было продемонстрировано, что применение CPA в случае неупорядоченных сплавов в основном состоянии дает результаты таких свойств, как параметры решетки, объемные модули, энергии смещения и др. с такой же точностью, как и упорядоченных сплавов в методах ТФП. Результаты работы по изучению σ -фазы в системе Fe-Cr [137] в рамках CPA показывают, что температурная зависимость заполнения узлов решетки хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В работе [138] результаты энергии смещения для той же системы Fe-Cr в парамагнитном состоянии хорошо согласуются с экспериментальными данными при температуре 1529 К. А в ферромагнитном состоянии наблюдается область с аномальной стабильностью низкохромовых сплавов, поведение электронной структуры позволило объяснить природу этой аномалии. Метод ЕМТО-CPA является хорошим инструментом для описания фазовой стабильности многокомпонентных сплавов. Например, этот метод является идеальным для изучения высокоэнтропийных сплавов: по результатам энергии смещения можно определить влияние легирующих добавок на фазовую стабильность, которая может привести либо к твердорастворному упрочнению исходной решетки, либо к выделению в ней дисперсных фаз. Оба эти состояния важны для разработки новых материалов в зависимости от требуемых к ним свойств. Высокоэнтропийные сплавы 3d металлов были изучены в работе [139]: результаты параметров решеток с хорошей точностью воспроизводят имеющиеся экспериментальные данные $\Delta \sim 1\%$.

Модель экранированной примеси

При получении функционала полной энергии в рамках приближения когерентного потенциала, следует отметить, что при разделении пространства на МТ-сферы, сферы не будут электрически нейтральными, а заряд распределяется в двух областях как:

$$Z_p = q_p + \int_S \frac{n(r)}{|r - r'|} dr \quad (5.4)$$

где q_p характеризует заряд МТ-сферы:

$$q_p = \int n_p(r) dr \quad (5.5)$$

Когда уравнения Кон-Шэма будут решены для p -й сферы, она не будет электрически нейтральной, оставшийся заряд будет распределен вне сферы. Однако недостающий заряд будет перенесен в окружающие идентичные сферы с усредненными зарядами. При этом взаимодействие отсутствующего заряда и q_p не будет учтен в описании полной энергии, что приведет к ошибке. Чтобы устранить этот недостаток в работах [140-142] было предложено описать заряд МТ-сферы q_p как примесь в среде СРА, которая экранируется отсутствующим зарядом за пределами первой координационной сферы.

Потенциал внутри сферы v^p затем можно скорректировать с помощью поправочного члена Δv , что в итоге приводит к эффективному потенциалу:

$$\tilde{v}^p = v^p + \Delta v^p \quad (5.6)$$

Необходимую поправку к потенциалу можно определить как:

$$\Delta v^p = -\alpha_p^{(1)} \frac{q_p}{S} \quad (5.7)$$

где $\alpha_p^{(1)}$ называется локальной константой экранирования, а $\alpha_p^{(1)} \leq 1$. Таким образом, энергия определяется как экранированное взаимодействие между пробным зарядом и полным зарядом q , где α учитывает эффективность экранирования.

Параметр $\alpha_p^{(1)}$ можно получить из расчетов локально самосогласованного метода функции Грина (locally self-consistent Green's function, LSGF) [143], принимая $\alpha_p^{(1)}$ как свободный параметр, варьируя который можно воспроизвести перенос заряда, наблюдающийся в методе суперячеек LSGF. Метод LSGF позволяет с точностью описать вклад Маделунга, что правильному значению дает правильный $\alpha_p^{(1)}$. Относительно полной энергии, параметр $\alpha_p^{(1)}$ все равно будет недооценивать энергию Маделунга, поскольку он не включает мультиполь-мультипольные взаимодействия. Это можно исправить введением еще одного поправочного параметра β_p к вкладу от энергии Маделунга. Соответствующий сдвиг полной энергии, включающий поправочный параметр β_p определяется из выражения:

$$E^{CPA} = \bar{E} - \sum_p c_p \alpha_p^{(1)} \beta_p \frac{q_p^2}{2S} \quad (5.8)$$

где \bar{E} определяется как усредненная по конфигурации энергия.

Однако существуют эффекты, которые должным образом не были приняты во внимание. Использование одноузельного приближения в рамках метода ЕМТО-СРА, означает, что полностью пренебрегаются эффекты ближнего порядка, а также эффекты локальной релаксации решетки. Были разработаны методы устранения этих недостатков, хотя они и не идеальны. Для оценки локальных релаксаций был разработан полуфеноменологический метод - эффективный метод тетраэдра [130], который предполагает, что энергия релаксации наименьшего кластера в решетке сплава является функцией изменения объема этого кластера. В работе [130] была предложена модель гармонической пружины, при которой длины связей кластеров могут релаксировать как функции от длин связей и объемных модулей сплава и чистых элементов. Однако стоит отметить, что эффективный метод тетраэдра учитывает только объемные релаксации, и полностью пренебрегает неоднородными искажениями решетки, что сильно ограничивает использование данного метода при моделировании условий близких к фазовым переходам.

Глава 6 Обобщенная модель Гейзенберга. Моделирование парамагнитного состояния.

В приближении локализованных в узлах решетки магнитных моментов гамильтониан для магнитной энергии может быть легко построен эффективным классическим уравнением:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} (\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j) \quad (6.1)$$

где индексы i и j проходят по всем узлам, а коэффициенты J_{ij} называются параметрами парного обменного взаимодействия. Вектор \hat{e}_i - единичный вектор, указывающий в направлении магнитного момента в точке i . Согласно источнику [144], физический смысл параметра парного взаимодействия J_{ij} можно рассматривать как энергию, необходимую для отклонения магнитных моментов в узлах i и j на бесконечно малый угол относительно друг друга в ферромагнитном окружении. Таким же образом, величину:

$$J_0 = \sum_{j \neq 0} J_{0j} \quad (6.2)$$

можно считать как затрату энергии, необходимую на отклонение одного магнитного момента в узле $i = 0$ на малый угол в начальной системе с ферромагнитным порядком.

Метод расчета обменных параметров в рамках метода функций Грина был предложен в работе [144] и носит название авторов (метод LKG). Данный подход основан на теореме Андерсена о локальных силах [145]. Выражение для обменного парного взаимодействия имеет вид:

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr}(\Delta_i \tau_{ij}^\uparrow \Delta_j \tau_{ij}^\downarrow) \quad (6.3)$$

где

$$\Delta_i = (t_i^\uparrow)^{-1} - (t_i^\downarrow)^{-1} \quad (6.4)$$

Стоит напомнить, что оператор t_i описывает процесс рассеяния волны на узле решетки (см. Раздел 4.2). В модели Гейзенберга локальные магнитные моменты нечувствительны к локальному окружению. В работе [19] было показано, что полностью неупорядоченная система неколлинеарных локальных магнитных моментов в рамках приближения разупорядоченных локальных моментов DLM может моделироваться коллинеарным состоянием неупорядоченных локальных моментов, направленных вверх и вниз, которое обеспечивает хорошее представление гейзенберговской картины парамагнитного состояния. Парамагнитный атом A затем замещается неупорядоченной смесью атомов со спином вверх и вниз:

$$A \rightarrow A_{0.5}^\uparrow A_{0.5}^\downarrow \quad (6.5)$$

Как упоминалось выше, этот эффективный сплав хорошо моделируется в рамках приближения когерентного потенциала. Однако не многие системы можно считать с помощью модели Гейзенберга, и это приближение имеет свои ограничения. Первопринципные расчеты Ni намного сложнее, чем Fe, потому что обменные параметры взаимодействия в Ni более чувствительны к локальному окружению. Большим недостатком классического гамильтониана Гейзенберга является отсутствие возможности учитывать продольные флуктуации магнитных моментов. Один из способов принять их во внимание заключается во введении зависимости обменных параметров взаимодействия от величины момента и во введении локальной составляющей, которая связывает внутриузельные и междоузельные обменные параметры:

$$E(\{s_i\}, \{m_i\}) = \sum_i J_i^{(0)}(\{m_i\}) - \sum_{ij} J_{ij}^{(2)}(\{s_i\}, \{m_i\}) s_i \cdot s_j \quad (6.6)$$

При моделировании парамагнитного состояния в рамках приближения разупорядоченных локальных моментов DLM, можно заметить, что вклад спинового произведения исчезает, что приводит к выражению:

$$E_{DLM}(m^2) = \sum_i J_i^{(0)}(m^2) \quad (6.7)$$

Здесь зависимость от величины магнитного момента становится квадратичной m^2 из-за симметрии $m = -m$ эффективной среды DLM. Можно также подчеркнуть, что зависимость

параметров $J_{ij}^{(2)}$ от величины m может быть найдена из примесного уравнения СРА при введении двух спинов m_i и m_j в эффективную среду с суммарным моментом \bar{m} :

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr} \{ \Delta t_i(\bar{m}, m_i) g_{ij}(\bar{m}) \Delta t_j(\bar{m}, m_j) g_{ji}(\bar{m}) \} \quad (6.8)$$

В таком случае уравнение (6.6) может быть представлено как:

$$E(\{s_i\}, \{m_i\}) = \sum_i J_{i,DLM}^{(0)}(\{m^2\}) - \sum_{ij} J_{ij}^{(2)}(\bar{m}, m_i, m_j) s_i \cdot s_j \quad (6.9)$$

В работе [146] было показано, что включение продольных спиновых флуктуаций позволяет стабилизировать парамагнитное состояние в Ni, что было невозможно в рамках классической модели Гейзенберга.

Глава 7 Спинодальный распад в тройной системе Fe-Cr-Co

Термодинамическая стабильность сплавов или их склонность к расслоению может быть определена по поведению свободной энергии Гиббса:

$$G(c_1, c_2, c_3, T) = E(c_1, c_2, c_3) + pV - TS(c_1, c_2, c_3) \quad (7.1)$$

где c_i обозначает концентрацию i -го компонентов сплава, E – полная внутренняя энергия основного состояния, T – температура, p – давление, V – объем и S – энтропия. В этой работе было использовано приближение среднего поля для определения конфигурационной энтропии $S_{mf}(c_1, c_2, c_3) = -k_B[c_1 \ln(c_1) + c_2 \ln(c_2) + c_3 \ln(c_3)]$. Знак свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ дает информацию о термодинамической стабильности сплава. Он определяется выражением:

$$\Delta G_{см} = G_{сплав} - \sum_i c_i G_i \quad (7.2)$$

где $G_{сплав}$ – свободная энергия Гиббса сплава, G_i – свободная энергия Гиббса чистого элемента.

Было рассмотрено условие, при котором $p = 0$, поэтому вклад давления в уравнении (7.1) не учитывается. Энергия смешения в этом случае определяется как:

$$\Delta G_{см} = E_{сплав} - \sum_i c_i E_i - TS_{mf}(c_1, c_2, c_3) \quad (7.3)$$

Стоит отметить, что все энергии в уравнении (7.3) соответствуют равновесным объемам или параметрам решеток. Также стоит отметить, что даже если энергия смешения $\Delta G_{см}$ положительна, сплавы все еще могут находиться в метастабильном состоянии. Для того, чтобы произошел спинодальный распад, требуется чтобы вторая производная энергии смешения $\Delta G_{см}(c_1, c_2, c_3)$ вдоль по крайней мере одного направления c_i в концентрационной плоскости была отрицательна: $\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial c_i^2} < 0$. Наиболее благоприятное направление спинодального распада соответствует наиболее отрицательному значению второй производной по концентрации [147].

Расчеты электронной структуры и полной энергии проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода точных МТ-орбиталей ЕМТО в

сочетании с приближением когерентного потенциала CPA для моделирования химического беспорядка [135, 136]. Для описания парамагнитного состояния сплавов использовалось приближение разупорядоченного локального момента DLM [19]. В приближении DLM сплавы моделировались как эффективные шестикомпонентные эффективные сплавы $(\text{Fe}\uparrow\text{-Fe}\downarrow)_{c_1}(\text{Cr}\uparrow\text{-Cr}\downarrow)_{c_2}(\text{Co}\uparrow\text{-Co}\downarrow)_{c_3}$ с равными составами атомов со спином вверх и спином вниз для каждого химически неэквивалентного компонента сплава. Было использовано приближение обобщенного градиента GGA для описания эффектов обмена и корреляции электронов [98]. Вклад экранированных кулоновских взаимодействий в CPA учитывается в модели экранированной примеси [140-142], параметры которой были определены путем проведения расчетов суперячеек для сплавов Fe-Cr-Co в выбранном составе с использованием метода локально-самосогласованной функции Грина [143] в сочетании с методом ЕМТО. Расчеты выполнялись для базового набора орбиталей, включающего валентные s , p , d и f -орбитали, а также с помощью приближения замороженных ядерного остова, то есть состояния ядра сохранялись фиксированными [148]. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено с использованием сетки $29 \times 29 \times 29$ k -точек в зоне Бриллюэна для ОЦК решетки. Интегрирование энергии проводилось в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, содержащего 24 энергетических точки. Сходимость энергии по параметрам расчета была установлена равной 10^{-8} Ry.

7.1 Параметр решетки

На рисунке 7.1 представлена рассчитанная концентрационная зависимость параметра решетки для ОЦК $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ в ферромагнитном (ФМ) и парамагнитном (ПМ) состоянии. Здесь и далее предполагается, что $x = c_1$, $y = c_2$ и $z = c_3$. Согласно данным, представленным на рисунке 7.1, видно, что рассчитанные значения параметров решетки на обогащенной Fe-Cr стороне концентрационного треугольника отличаются от экспериментальных данных [149] только на $\sim 0,01$ Å. В тройных сплавах, а также в бинарных сплавах [150, 151] наблюдается нелинейное поведение параметра решетки. В парамагнитном состоянии (см. рисунок 7.1(б)) легирование кобальтом уменьшает параметр решетки сплавов $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$, в то время как увеличение концентрации Cr увеличивает параметр решетки. Кроме того, наблюдаются и отрицательные отклонения от закона Вегарда. В ферромагнитном состоянии при низких концентрациях Cr ($X_{\text{Cr}} < 20$ ат.%) и Co ($X_{\text{Co}} < 10$ ат.%) параметр решетки демонстрирует локальный максимум с положительным отклонением от закона Вегарда. Дальнейшее увеличение концентрации Cr увеличивает параметр решетки, а отклонения от закона Вегарда становятся

отрицательными. Фактически это наблюдение позволяет описать влияние давления на фазовую стабильность исследуемой системы сплавов. Как было показано в работах [152, 153], давление уменьшает тенденцию к расслоению в твердых растворах с отрицательными отклонениями от закона Вегарда, в то время как в случае положительных отклонений давление фактически способствует разделению фаз.

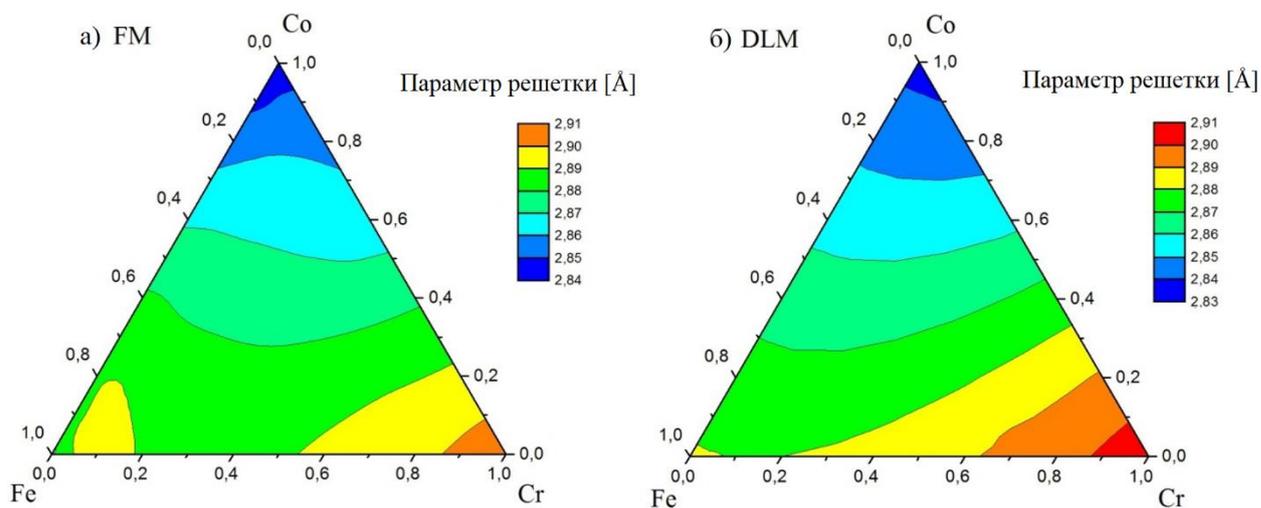


Рисунок 7.1 – Рассчитанные параметры решетки сплавов $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ в (а) в ферромагнитном и (б) парамагнитном состояниях.

7.2 Оценка температуры Кюри

Для качественной оценки температуры Кюри T_C в сплавах $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ был проведен расчет эффективного обменного параметра J_0 классического гамильтониана Гейзенберга, который в приближении среднего поля связан с T_C как: $T_C = \frac{2}{3} \frac{J_0}{k_B}$ [154]. На рисунке 7.2 представлена концентрационная зависимость температуры Кюри для ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$. Стоит подчеркнуть, что данная оценка температуры Кюри предназначена не для не прямого анализа значений, хотя согласие с экспериментом довольно хорошее (см. рисунок 7.2 (б)) и отклонения являются стандартными для первопринципных расчетов температуры магнитного перехода. Скорее, данная оценка используется для качественного исследования влияния легирования на T_C .

В таблице 7.1 приведены наши теоретические значения температуры Кюри и доступные экспериментальные данные из работ [156-158]. Кроме того, в таблице показаны теоретические значения T_C для неупорядоченных ОЦК сплавов Fe-Co, которые были выполнены ранее в работах [159, 160]. Из рисунка 7.2 и таблицы 7.1 видно, что при добавлении Co (Cr) в систему Fe-Cr наблюдается тенденция к увеличению (уменьшению)

температуры Кюри. Этот результат согласуется с экспериментальными данными. Стоит отметить, что в обогащенной Fe области концентрационного треугольника температура Кюри имеет максимум при низких концентрациях Cr.

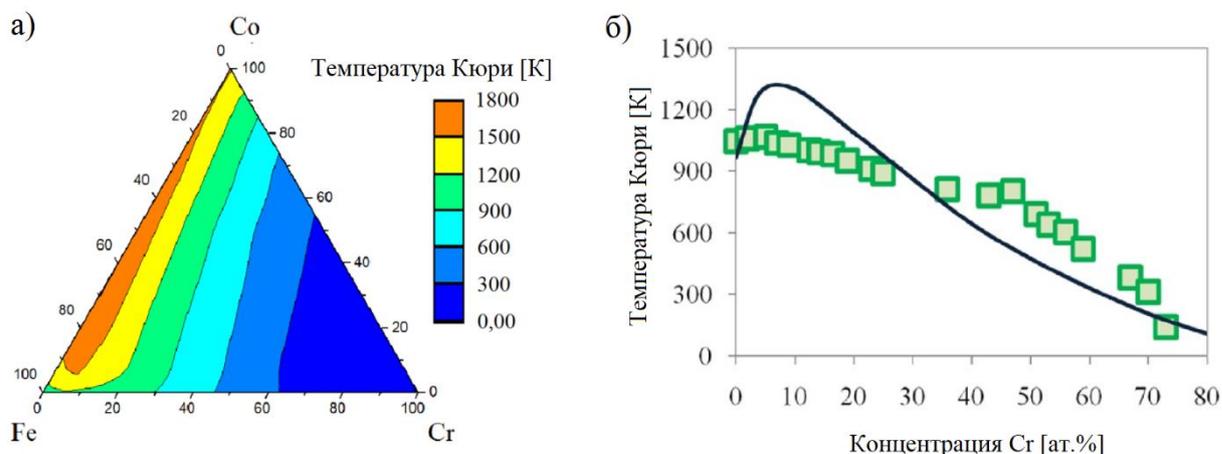


Рисунок 7.2 – (а) Рассчитанная температура Кюри для ОЦК $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ и (б) сравнение теоретической оценки T_C для бинарных сплавов Fe-Cr (сплошная черная линия) с экспериментальными данными (зеленые квадраты) [155].

Таблица 7.1 – Теоретическая оценка и экспериментальные данные T_C для $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$

Химический состав, ат.%			T_C , К (эксперимент) [156-158]	T_C , К (данная работа)	$T_C^{\text{теор.}}$, К [159]	$T_C^{\text{теор.}}$, К [160]
Fe	Cr	Co				
100	–	–	1043	950	970	950
75	–	25	1240	1680	1490	–
50	–	50	1260	1700	1600	–
25	–	75	–	1560	1540	–
–	–	100	1400	1460	1420	1311
50	35	15	773	660	–	–
48,5	33	18,5	783	685	–	–
45	32	23	813	675	–	–
49	28	23	873	770	–	–

7.3 Энергия смешения α -твердого раствора при $T = 0$ К

Рассмотрим термодинамические свойства сплавов ОЦК $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$, поскольку спинодальный распад в этой системе приводит к формированию высоких магнитных свойств. На рисунке 7.3 представлена диаграмма расслоения, которая иллюстрирует склонность к спинодальному распаду в ОЦК $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$, из расчетов энтальпии

смешения, выполненных при 0 К. В данном случае были рассмотрены ферромагнитная ОЦК Fe и ГПУ Co, и немагнитный Cr как основные состояния чистых элементов. На рисунке 7.3(б) стрелки представляют наиболее выгодные направления спиновального распада, а длины стрелок пропорциональны величине второй производной по направлению, указывающей локальную склонность к распаду. Белые точки представляют сплавы с положительным значением второй производной во всех направлениях $c_{x,y,z}$.

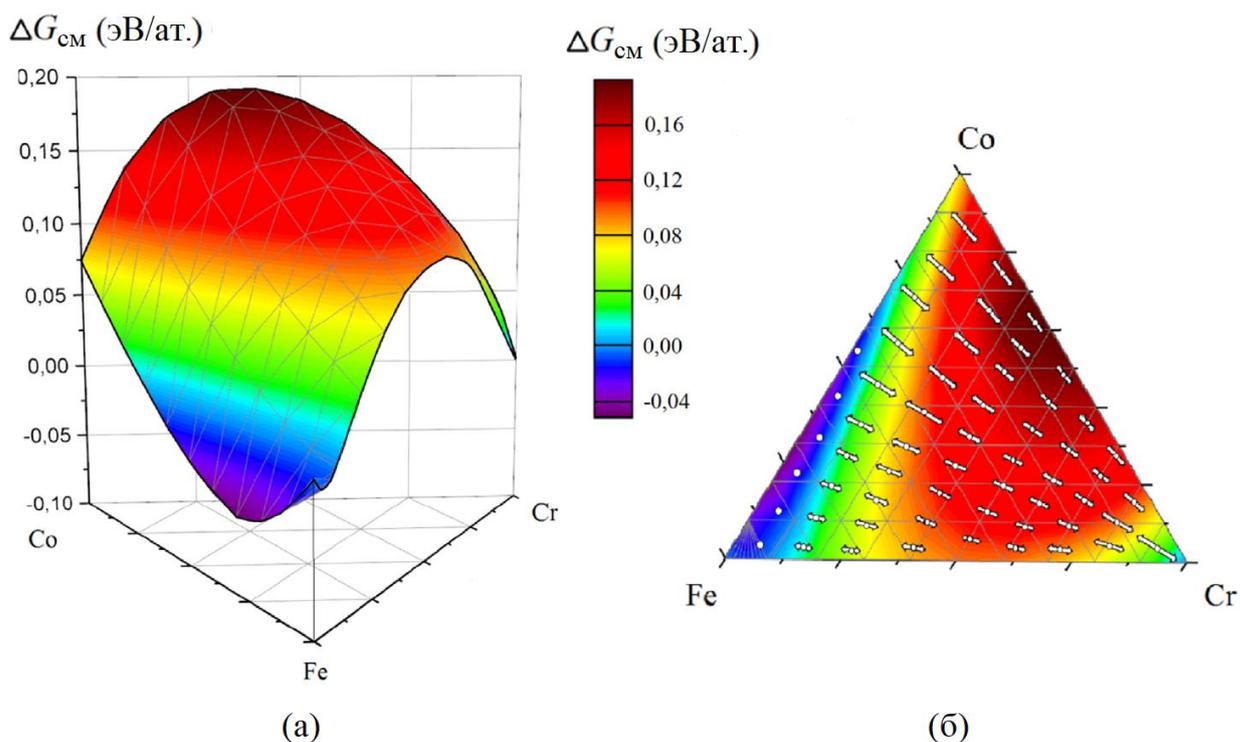


Рисунок 7.3 – (а) Рассчитанная энтальпия смешения $\Delta G_{см}$ для ферромагнитной ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ и (б) ее двумерная проекция с локальной тенденцией к спиновальному распаду, указанной стрелками. Размеры стрелок пропорциональны склонности к расслоению. Результаты предполагают $T = 0$ К и идеальное ферромагнитное состояние сплава.

Рисунок 7.3 показывает, что для большинства концентраций $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ энергия смешения $\Delta G_{см}$ является положительной. Однако на стороне Fe-Co концентрационной плоскости энергия смешения отрицательна, что означает, что эти сплавы устойчивы по сравнению с чистым элементом. Также концентрационная зависимость энергии смешения имеет минимум для сплава Fe-Co с концентрацией Fe 22 ат.%. Теория показывает, что твердые растворы должны распадаться спиновально в обогащенную (Fe-Co) α_1 -фазу и обогащенную Cr α_2 -фазу. Следует отметить, что легирование с Co увеличивает локальную

склонность к спинодальному распаду и расширяет область расслоения. Эти наблюдения согласуются с экспериментом [42].

Наблюдаемое поведение энтальпии смешения можно объяснить с помощью влияния Co на эффективные парные взаимодействия (ЭПВ) между парами атомов Fe и Cr, которые представляют собой микроскопические параметры конфигурационного гамильтониана Изинга $H = \frac{1}{2} \sum_p V_p^{(2)} \sum_{i,j \in p} \chi_i \chi_j$, который часто используется для описания конфигурационной термодинамики сплавов [50]. Здесь $V_p^{(2)}$ являются ЭПВ для координационной сферы p , χ_i - степень заполнения. На рисунке 7.4(а) показано, что при низких содержаниях Cr добавление небольшого количества Co (~ 5–10 ат.%) Увеличивает ЭПВ $V_p^{(2)}$ в первой координационной сфере. В работах [151, 153, 161] было обнаружено, что аномальная фазовая стабильность разбавленных сплавов Fe-Cr связана с магнитными взаимодействиями, которые сильно зависят от магнитного состояния атомов хрома.

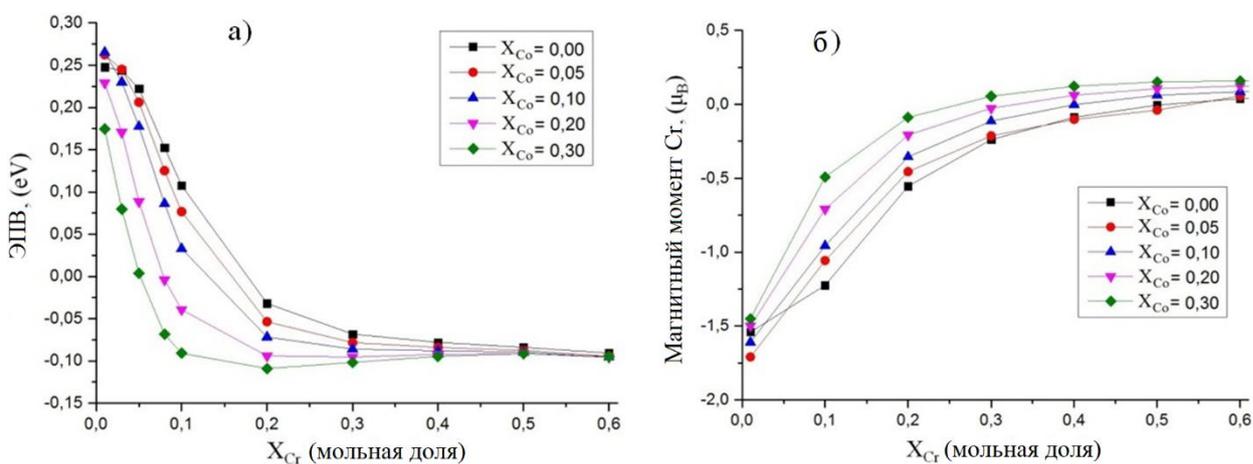


Рисунок 7.4 – Влияние содержания Co на (а) эффективное парное взаимодействие Fe-Cr $V_p^{(2)}$ и (б) магнитный момент атомов Cr в сплавах α -Fe_xCr_yCo_z в ферромагнитном состоянии.

Как показано на рисунке 7.4(б), для разбавленных сплавов Fe-Cr небольшие добавки Co (5–10 ат.%) увеличивают магнитный момент атомов Cr, что увеличивает вклад в фазовую стабильность сплавов. Хорошо известно, что сплавы Fe-Cr используются в качестве конструкционных материалов. Таким образом, стоит отметить, что низкие добавки Co в этих сплавах могут улучшить их фазовую стабильность. Однако дальнейшее увеличение концентрации Co (более 10 ат.%) сужает область стабильности фазы α -Fe_xCr_yCo_z.

7.4 Оценка влияния конечных температуры на фазовую стабильность

Как отмечалось выше, температура первой термической обработки составляет около 900 К, и поэтому были проведены расчеты энергии смешения для фазы ОЦК α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ при этой температуре. Стоит отметить, что в этом случае энергия смешения была рассчитана относительно ферромагнитных ОЦК Fe и ГЦК Co и немагнитного ОЦК Cr, которые являются стабильными фазами чистых компонентов при 900 К.

На рисунке 7.5 приводится оценка влияния конечной температуры на диаграмму распада α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ при 900 К. Согласно расчетам температуры Кюри на рисунке 7.2, сплавы либо находятся в ферромагнитном, либо в парамагнитном состоянии в зависимости от состава. Поэтому мы проводим расчеты смешения энергии для обоих магнитных состояний α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ и отделяем их друг от друга линией, соответствующей концентрациям, при которых рассчитанная T_C составляет 900 К, как показано на рисунке 7.5.

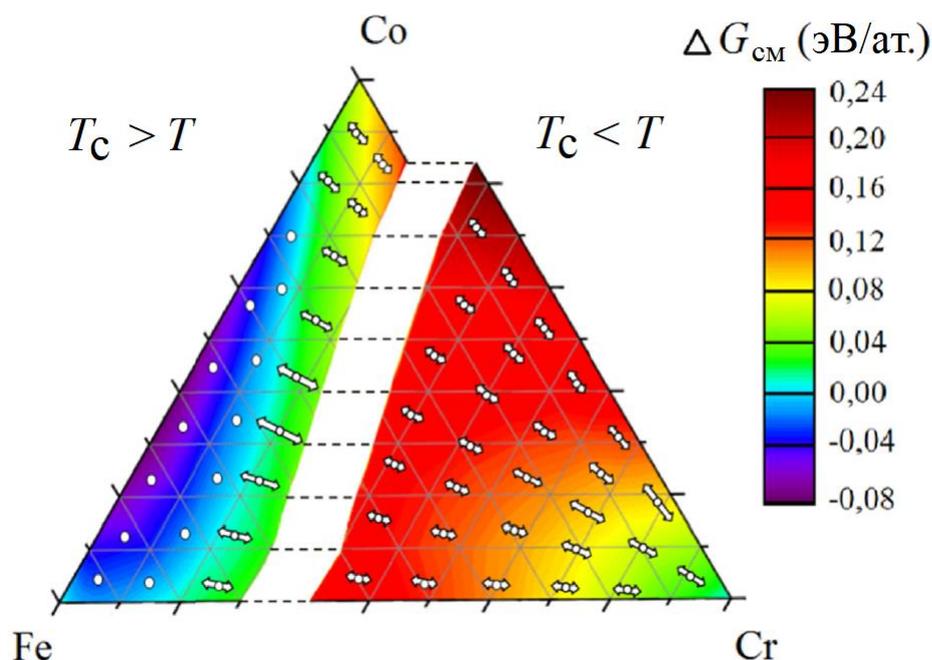


Рисунок 7.5 – Рассчитанная свободная энергия смешения для фазы ОЦК α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$. Локальная тенденция к спиновому распаду обозначена стрелками. Размеры стрелок пропорциональны склонности к распаду. Диаграмма разделена линией, соответствующей концентрациям сплава с температурой Кюри 900 К на рисунке 7.2. Левая и правая части диаграммы соответствуют ферромагнитному и парамагнитному состояниям сплавов соответственно. Расчеты предполагают, что $T = 900$ К.

Как и ожидалось, температура повышает устойчивость твердых растворов. Наиболее стабильным сплавом является сплав Fe-Co с концентрацией Co \sim 30 ат.%. Можно видеть, что согласно расчетам при 900 К фаза α -Fe_xCr_yCo_z может быть стабильной до 17 ат.% Cr ($\Delta G_{см} < 0$), если соотношение Fe/Co составляет около 7:3. При низких концентрациях Co (5-10 ат.%) область стабильности сплавов расширяется от 15 ат.% до 17 ат.% Cr в сплавах. Однако основной вывод из расчетов при нулевой температуре по-прежнему сохраняется и при конечной температуре: для большинства концентраций твердые растворы α -Fe_xCr_yCo_z распадаются спинодально в обогащенную (Fe-Co) α_1 -фазу и обогащенную Cr α_2 -фазу.

Согласно рисунку 7.5, оценка локальной тенденции к расслоению при 900 К показывает, что она слабее по сравнению с расчетами при нулевой температуре. Тем не менее локальная тенденция к расслоению усиливается с увеличением концентрации Co, и область расслоения становится шире. Парамагнитные сплавы (правая часть диаграммы расслоения) показывают направления расслоения аналогичные ферромагнитным сплавам при расчетах нулевой температуры.

Чтобы подтвердить полученные результаты исследования было проведено сравнение их с некоторыми экспериментальными данными о процессе расслоения, полученном ранее в работах [162, 163] для сплавов Fe-Cr-Co. Продукты распада были изучены для модулированных сплавов Fe_{60.7}Cr_{29.7}Co_{9.5} [162] и Fe_{57.6}Cr₂₅Co_{14.4}Mo₃ [163] с использованием методов нейтронной дифракции и пропускной электронной микроскопии. На рисунке 7.6 представлено сравнение экспериментальных результатов с нашим теоретическим расчетом наиболее предпочтительного направления спинодального распада в сплавах с аналогичными химическими составами. Согласно оценке температуры Кюри (см. рисунок 7.2) оба сплава Fe₅₉Cr₂₃Co₁₅ и Fe_{60.7}Cr_{29.7}Co_{9.5} являются ферромагнитными при 900 К. Поэтому были рассмотрены только ферромагнитные сплавы. Как показано на рисунке 7.6, теоретическая оценка локальной тенденции к спинодальному расслоению по величине отлично согласуется с экспериментальными данными [162, 163]. Это подтверждает, что теория позволяет точно предсказать направление расслоения в системе Fe-Cr-Co и, следовательно, оценить химический состав продуктов расслоения.

Конечно же в настоящем исследовании приводится только оценка температуры Кюри и влияния конечной температуры на энергию смешения. Однако наши результаты все же позволяют нам обсуждать влияние индуцированного температурой химического расслоения на некоторые магнитные свойства сплавов Fe-Cr-Co.

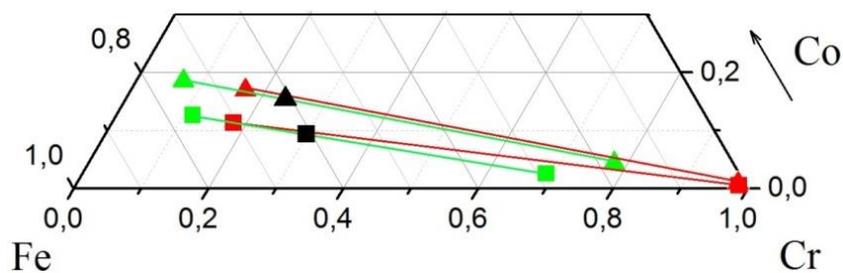


Рисунок 7.6 – Сравнение теоретического расчета и экспериментальных данных [162, 163] по направлению спинодального распада. Черный треугольник и квадрат обозначают твердые растворы $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{23}\text{Co}_{15}$ и $\text{Fe}_{60.7}\text{Cr}_{29.7}\text{Co}_{9.5}$ до спинодального распада, зеленые (эксперимент) и красные (теория) линии показывают направления распада и продукты распада.

Например, в работе [164] для сплава $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{23}\text{Co}_{15}$ было проведено экспериментальное исследование термической стабильности магнитных свойств во время отжига. Было показано, что магнитный переход в α_2 -фазе, вызванный нагревом, приводит к наихудшей термической стабильности магнитных свойств B_T и H_c . Как отмечалось выше, во время ступенчатого отжига α_2 -фаза постепенно обогащается Cr, что приводит к уменьшению T_C α_2 -фазы ниже комнатной температуры. Поэтому отсутствие магнитного перехода в α_2 -фазе является важным условием для улучшения термической стабильности магнитных свойств сплавов Fe-Cr-Co для промышленного применения. Учитывая теоретические результаты, представленные на диаграмме расслоения (см. рисунок 7.3(б)) и на концентрационной зависимости T_C (см. рисунок 7.2), можно сказать, что температурная стабильность магнитных свойств B_T и H_c может быть улучшена одновременно с увеличением тенденции к расслоению. Конечно же, это предположение требует дальнейших исследований, потому что не было рассмотрено влияние упругих деформаций между границами зерен фаз α_1 и α_2 на термическую стабильность магнитных свойств.

7.5 Влияние многокомпонентного легирования на фазовую стабильность сплавов на основе системы Fe-Cr

Похожие результаты наблюдались нами при исследовании многокомпонентного легирования никелем, марганцем и молибденом на фазовую стабильность сплавов Fe-Cr [16]. Легирование Ni повышает ударную вязкость, пластичность и устойчивость к коррозии. Мо повышает коррозионную стойкость в агрессивных средах, например, в

соляных и кислотных условиях. Кроме того, добавление Mo улучшает ударную вязкость нержавеющей сталей при высоких температурах. Марганец может улучшить твердость сталей. Энтальпии смешения ΔH исследуемых сплавов и их вторые производные по концентрации показаны на рисунке 7.7. Для расчета ΔH в качестве стандартных состояний чистых компонентов были рассмотрены ферромагнитное ОЦК железо, немагнитный ОЦК хром, ферромагнитный ГЦК никель, ОЦК молибден и α -Mn с экспериментальным параметром решетки $a = 8,914 \text{ \AA}$ [165]. Рассчитанные энтальпии смешения бинарной системы Fe-Cr находятся в хорошем согласии с более ранними расчетами, которые показывают аномальную фазовую стабильность ферромагнитных неупорядоченных сплавов Fe-Cr с низкими концентрациями Cr [138, 151, 166].

Рассчитанная энтальпия смешения ОЦК сплава $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ при $T = 0 \text{ K}$ равна $-0,57 \text{ mRu}$. Этот результат согласуется с исследованиями ^{57}Fe мессбауэровских спектров сплавов Fe-Ni с концентрациями Ni от 1 до 5 ат.% при комнатной температуре [169]. На основании анализа спектров авторы исследования определили энтальпию растворения для одной примеси Ni в ОЦК матрице Fe $H_{\text{раств}} = -0,338 \text{ эВ/атом}$. Для сильно разбавленных тройных сплавов $\text{Fe}_{95-c}\text{Cr}_c\text{Ni}_{05}$ ΔH немного ниже бинарной кривой Fe-Cr, при этом область с отрицательной энергией смешения сужается, а минимум кривой соответствует концентрации Cr $\sim 3 \text{ ат.}\%$. Для пятикомпонентных сплавов энтальпия смешения ΔH при $T = 0 \text{ K}$ положительна для всех концентраций Cr.

Для проверки результатов, полученных с помощью расчетов в рамках метода EMTO-CRPA, были проведены расчеты энтальпии смешения разбавленных сплавов, используя подход суперячеек. Расчеты суперячеек были выполнены в рамках локально самосогласованного метода функции Грина LSGF (locally self-consistent Green's function) [143], реализованного в программном пакете EMTO. Энтальпии смешения были рассчитаны для сплавов, содержащих 3,125 и 6,25 ат. % Cr. Представленные на рисунке 7.7 результаты для сплавов $\text{Fe}_{100-c}\text{Cr}_c$ и $\text{Fe}_{95-c}\text{Cr}_c\text{Ni}_{05}$, полученные с помощью методов EMTO-CRPA и метода суперячеек LSGF, очень хорошо согласуются друг с другом. Для сплава $\text{Fe}_{93-c}\text{Cr}_c\text{Ni}_{05}\text{Mn}_{01}\text{Mo}_{01}$ разница между этими двумя методами несколько больше, поскольку магнитное состояние атомов Mn демонстрирует сильную зависимость от их локального окружения, которое трудно уловить в рамках эффективной когерентной среды метода EMTO-CRPA. Однако из-за низких концентраций Ni и Mn в исследуемых сплавах эффекты локального окружения не столь велики чтобы сильно влиять на величину энтальпии смешения, и результаты для исследуемых сплавов, полученные методом EMTO-CRPA, можно считать надежными.

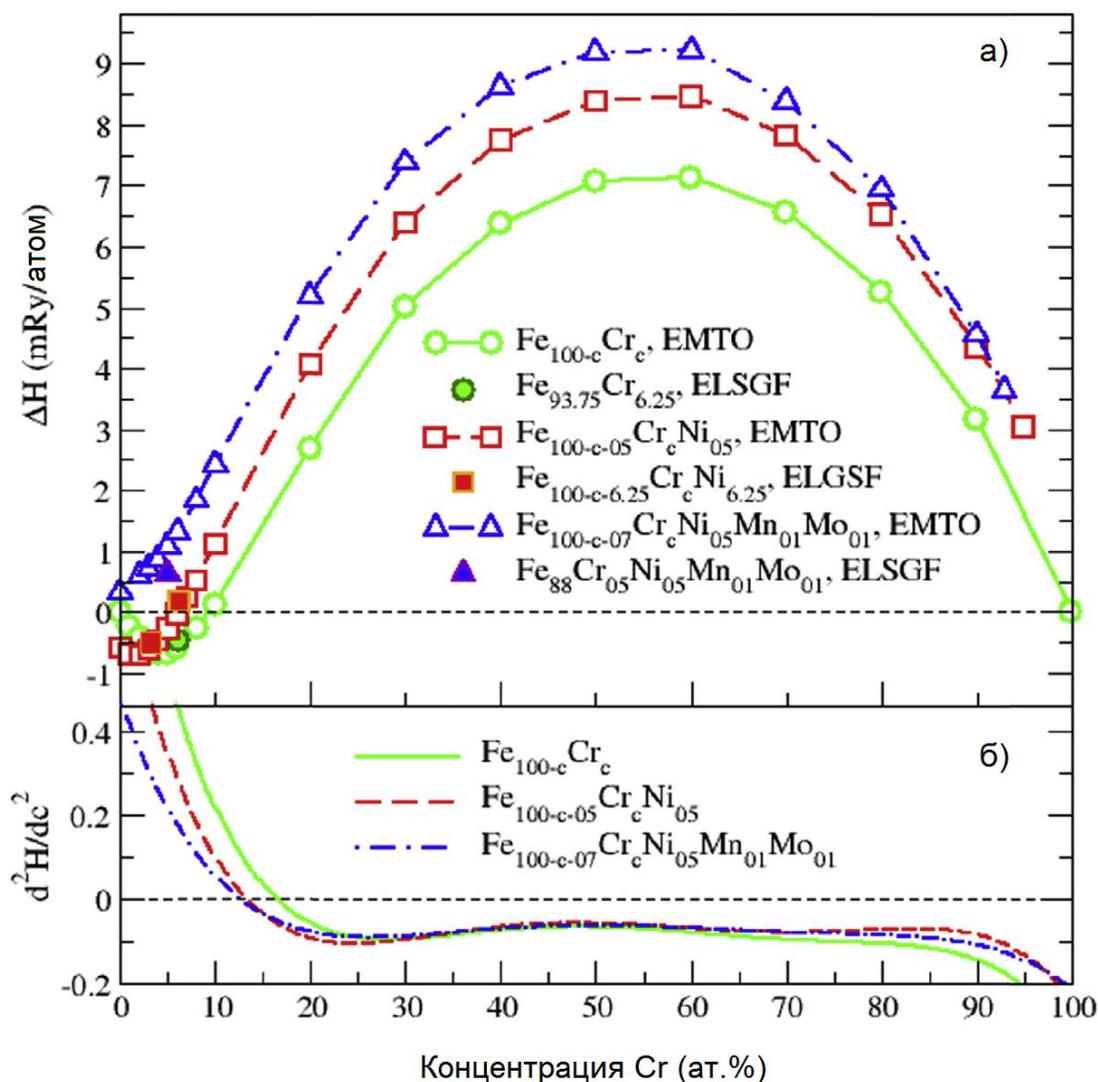


Рисунок 7.7 – Рассчитанные концентрационные зависимости (а) энтальпии смешения и (б) второй производной энтальпий смешения по концентрации для ОЦК $\text{Fe}_{100-c}\text{Cr}_c$, $\text{Fe}_{100-c-05}\text{Cr}_c\text{Ni}_{05}$ и $\text{Fe}_{100-c-07}\text{Cr}_c\text{Ni}_{05}\text{Mn}_{01}\text{Mo}_{01}$. Результаты для ОЦК сплавов $\text{Fe}_{100-c}\text{Cr}_c$ приведены для сравнения.

На рисунке 7.7(б) представлена вторая производная энергии смешения по концентрации Cr. Предсказанная граница области спинодального расслоения для сплавов Fe-Cr составляет ~ 17 ат.% Cr. Наши теоретические результаты хорошо согласуются с результатами, полученными теоретически в работе [166], а также экспериментально в работе [170] с использованием мессбауэровской спектроскопии. Из рисунка 7.7 (б) видно, что для тройных и пятикомпонентных сплавов граница спинодального распада смещается с 17 ат.% Cr на 13 и 12 ат.% Cr, соответственно. Таким образом, в многокомпонентных сплавах граница фазовой стабильности сдвигается в сторону более низких концентраций Cr, что означает расширение области расслоения.

Теоретическое исследование влияния многокомпонентного легирования, проведенное в данной работе, качественно согласуется с экспериментальными результатами работы [171], где авторы, используя мёссбауэровскую спектроскопию и измерения твердости, исследовали явление «475 °С охрупчивания» для сплавов Fe-Cr-Ni с соотношением Fe/Cr 2.7 и 1.0, содержащих 0, 2 и 4 ат.% никеля. Авторы этих работ пришли к выводу, что добавление Ni расширяет область спинодального распада и увеличивает термодинамическую движущую силу распада фаз при 475 °С.

8.1 Детали расчета

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода точных МТ-орбиталей ЕМТО [13]. Химический беспорядок сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ моделировался в приближении когерентного потенциала [135, 136]. Парамагнитное состояние описывалось в приближении разупорядоченного локального момента DLM [19]. В рамках DLM сверхрешетка была смоделирована как эффективный шестикомпонентный сплав $(\text{Fe}\uparrow-\text{Fe}\downarrow)/(\text{Fe}\uparrow-\text{Fe}\downarrow)_{0.30}(\text{V}\uparrow-\text{V}\downarrow)_{0.70}$ с равной концентрацией атомов со спином вверх и спином вниз для каждого химически неэквивалентного компонента структуры. Эффекты обмена и корреляции были учтены в рамках приближения обобщенного градиента GGA [98]. Вычисления собственных значений были выполнены для базисного набора, включающего в себя валентные s , p , d и f -орбитали с помощью приближения мягкого ядра, где состояния ядра пересчитываются после каждой итерации. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено с использованием сетки $12 \times 12 \times 4$ и $12 \times 12 \times 3$ k -точек в зависимости от размера N сверхрешетки. Интегрирование энергии осуществлялось в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, состоящего из 24 энергетических точек. Критерий сходимости энергии по параметрам расчета была установлена равной 10^{-8} Ry.

8.2 Результаты расчетов

Для оценки эффекта, вызванного магнитной близостью, сначала необходимо определить термодинамические свойства объемного сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ в ферромагнитном (ФМ) и парамагнитном (ПМ) состояниях. Теоретические результаты по параметру решетки, локальному магнитному моменту и полной энергии приведены в таблице 8.1. Параметр решетки в ФМ состоянии немного больше, чем параметр для ПМ состояния, но они все еще достаточно близки друг к другу. В ферромагнитном состоянии магнитный момент на атоме Fe антипараллельно ориентирован по отношению к моменту на атоме V. В парамагнитной реализации наблюдается нулевой магнитный момент как для атомов Fe, так и для V. Ферромагнитное состояние более стабильно по сравнению с парамагнитным состоянием при $T = 0$ K; разность энергий $\Delta E_{\text{ФМ-ПМ}}$ составляет приблизительно $-7,5 \cdot 10^{-4}$ Ry/атом.

Таблица 8.1 – Термодинамические свойства объемного сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$

Состояние	Параметр решетки, Å	Магнитный момент, μ_B	$\Delta E_{\text{ФМ-ПМ}}$, Ry/атом
Ферромагнитное	2.919	$m_{\text{Fe}} = 0,84$ $m_{\text{V}} = -0,14$	$-7,5 \cdot 10^{-4}$
Парамагнитное	2.907	$m_{\text{Fe}} = 0,00$ $m_{\text{V}} = 0,00$	

Определение механизма возникновения МЭБ в Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} требует изучения влияния монослоя чистого Fe на термодинамические свойства сплава Fe_{0.30}V_{0.70}. На рисунках 8.2 и 8.3 представлены данные по теоретическому параметру решетки и разности энергий между ФМ и ПМ состояниями в зависимости от общего числа слоев N в элементарной ячейке сверхрешетке. Для обоих магнитных состояний средний параметр решетки сверхрешетки увеличивается с ростом N и постепенно приближается к значениям для объемного сплава Fe_{0.30}V_{0.70}. В ПМ состоянии параметр решетки сверхрешетки с N = 14 практически равен объемному сплаву Fe_{0.30}V_{0.70}. Результаты разности энергий $\Delta E_{\text{ФМ-ПМ}}$ демонстрируют поведение, аналогичное параметру решетки, то есть $\Delta E_{\text{ФМ-ПМ}}$ показывает максимальную разницу при N = 6; и с увеличением N сверхрешетки стремится к объемному значению для Fe_{0.30}V_{0.70}. Согласно данным из рисунка 8.2, видно, что с увеличением N, то есть расстояния между монослоями Fe, свойства сверхрешетки Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} становятся более похожими на свойства объемного сплава Fe_{0.30}V_{0.70}.

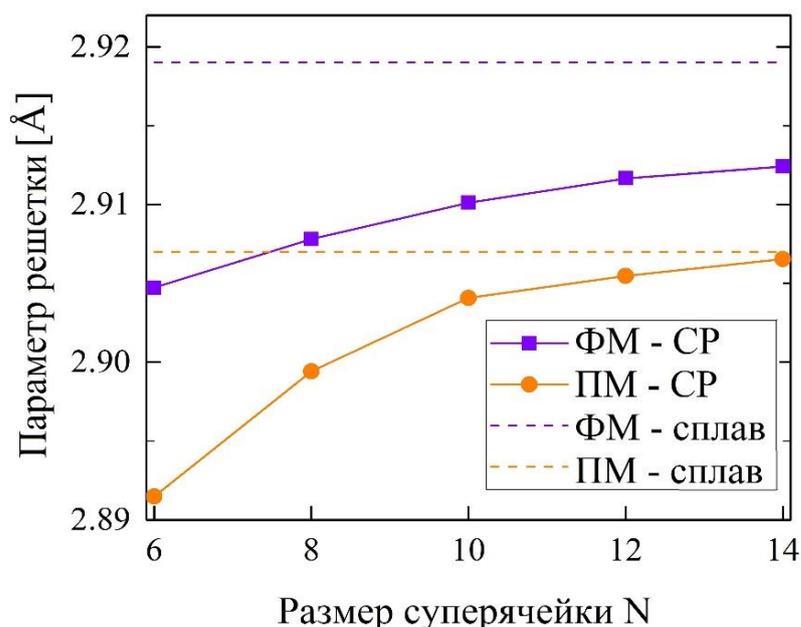


Рисунок 8.2 – Результаты параметра решетки сверхрешетки в зависимости от количества слоев N в элементарной ячейке сверхрешетки. Индекс СР обозначает сверхрешетку. Пунктирные линии соответствуют результатам для объемного сплава Fe_{0.30}V_{0.70}.

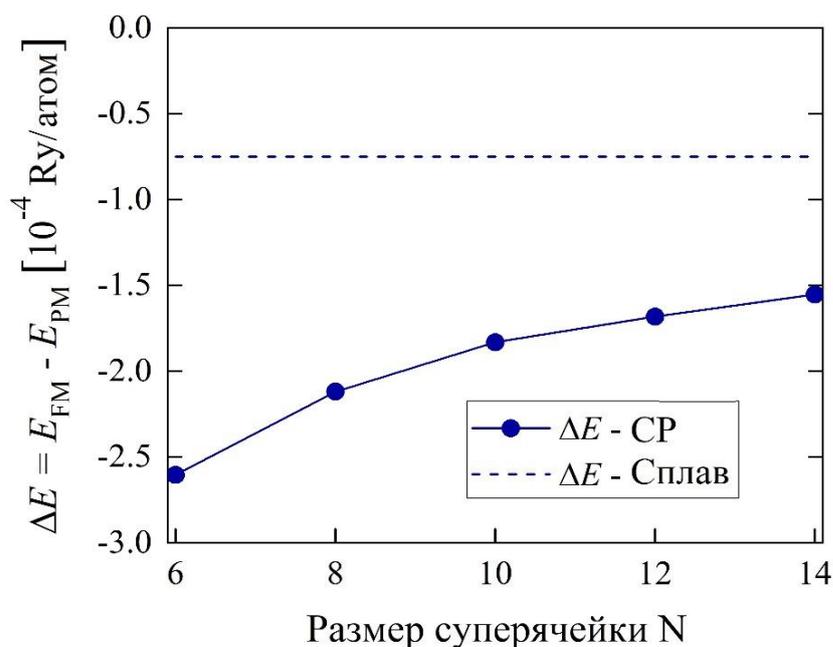


Рисунок 8.3 – Результаты разности энергий между ФМ и ПМ состояниями в зависимости от количества слоев N в элементарной ячейке сверхрешетки. Индекс СР обозначает сверхрешетку. Пунктирные линии соответствуют данным объемного сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$.

На рисунке 8.4 представлены профили магнитных моментов ферромагнитных сверхрешеток $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ с $N = 8/10/12/14$. Слой p_0 является источником МЭБ. Согласно рисунку 8.4, сравнение с объемным $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ (пунктирные линии) показывает, что источник влияет в основном на два слоя, следующих за ним, то есть слои p_1 и p_2 . Это означает, что диапазон протяженности МЭБ составляет около двух межатомных слоев, то есть приблизительно $2,9 \text{ \AA}$ (согласно данным о параметре решетки на рисунке 8.2). Более того, диапазон МЭБ не зависит от расстояния между монослоями Fe. Интересно, что магнитный момент Fe в слое p_1 значительно выше по сравнению со слоем чистого железа p_0 . Это означает, что на границе раздела между источником и сплавом $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ атом Fe, связанный со сплавом, имеет гораздо более высокие значения магнитного момента, чем слой чистого Fe в сверхрешетке.

Для обоих магнитных состояний видно, что при продвижении в центр сверхрешетки магнитные моменты стремятся к объемным свойствам $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$, что исключает предположение о дальнедействующем МЭБ в сверхрешетках $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ при нулевой температуре. С другой стороны, полученные разности энергий между ФМ и ПМ состояниями (см. рисунок 8.3) качественно подтверждают дальнедействующий МЭБ, несмотря на тот факт, что данные о магнитных моментах насыщаются в пределах примерно 3 \AA и слабо зависят от толщины элементарной ячейки сверхрешеток.

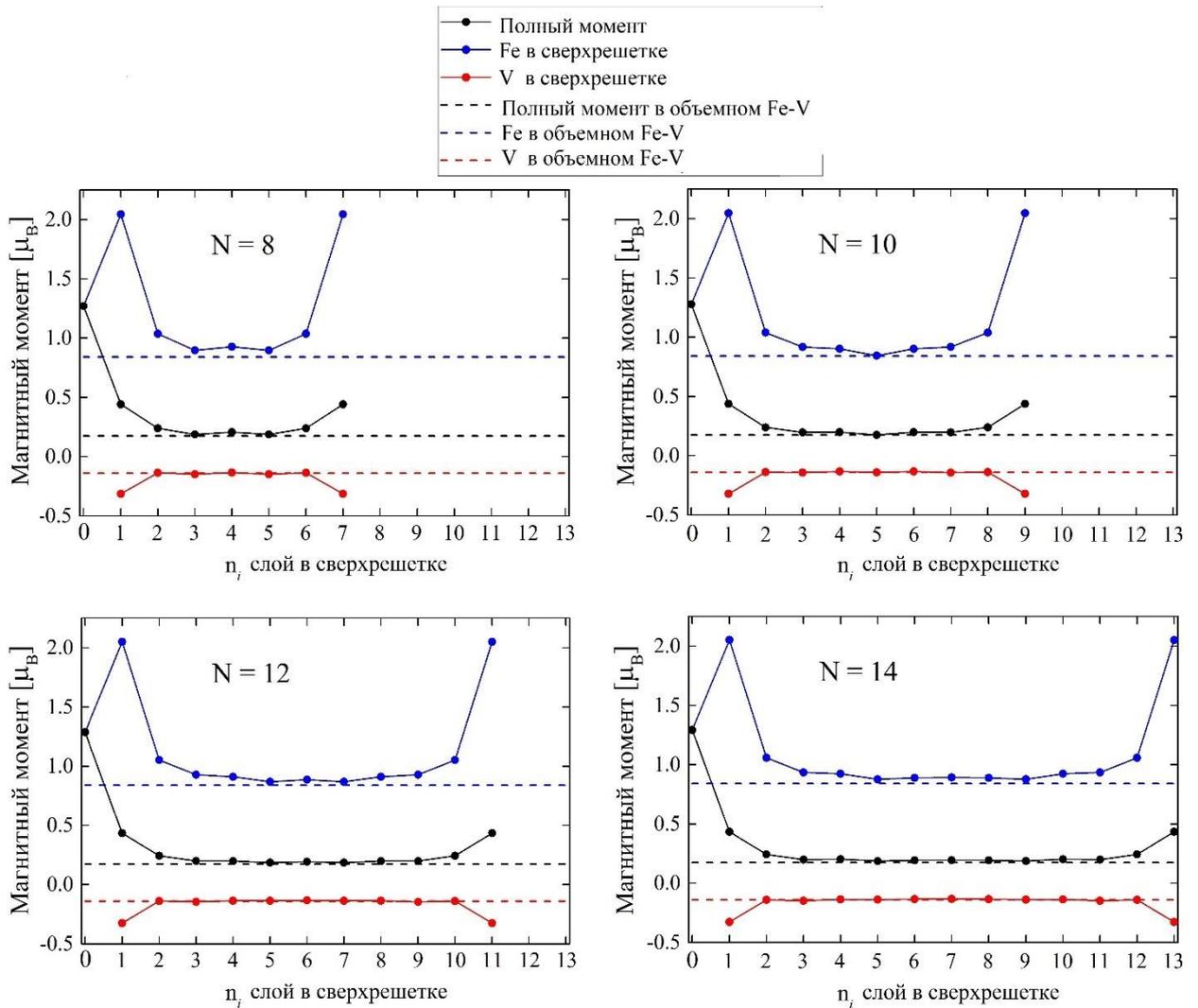


Рисунок 8.4 – Профили магнитного момента ферромагнитных сверхрешеток Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} со слоями N = 8/10/12/14. Черными линиями представлены данные о среднем магнитном моменте, приходящимся на слой/узел. Синие и красные линии представляют локальные моменты на атомах Fe и V, соответственно. Сплошные линии показывают результаты для сверхрешетки Fe/Fe_{0.30}V_{0.70}, а пунктирные линии соответствуют локальным моментам в объемном сплаве Fe_{0.30}V_{0.70}.

Относительно ПМ состояния, было обнаружено, что только слой n_1 обладает ненулевым магнитным моментом: $m_{Fe} = \pm 2,1 \mu_B$ и $m_V = 0 \mu_B$ в слое n_1 ; в то время как для всех других слоев, включая источник n_0 , магнитные моменты на атомах равны нулю. Также как и в ферромагнитном состоянии эта ситуация не меняется с увеличением толщины элементарной ячейки сверхрешетки, N. Таким образом, в ПМ состоянии магнитный эффект близости распространяется только на один атомарный слой; и не зависит от расстояния между монослоями чистого Fe в периодической СР.

Для обоих исследуемых магнитных состояний слой p_1 , относящийся к сплаву $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$, обладает более высокими локальными магнитными моментами по сравнению с источником p_0 . Это можно объяснить влиянием локальной окружения у атомов Fe и V в слое p_1 . Очевидно, что слой p_1 имеет большее количество атомов Fe в ближайшем окружении по сравнению со слоем p_0 . Следовательно, слой p_1 представляет свойства более близкие к чистому Fe.

Чтобы проверить это предположение, были проанализированы данные электронной плотности состояний (ЭПС) для атомов Fe в первых трех слоях сверхрешетки. Сравнение этих данных с объемным ОЦК-железом приведено на рисунке 8.5. Поскольку интерес представляют только магнитные свойства, были проанализированы состояния ниже уровня Ферми. Согласно рисунку 8.5, для обоих магнитных состояний линии ЭПС слоев p_0 и p_2 практически совпадают, так как эти слои окружены одинаковым количеством атомов Fe в ближайшей окружении. С другой стороны, слой p_1 отличается от p_0 и p_2 ; и выглядит больше как чистое железо. Конечно же, наличие V в p_1 существенно меняет картину; однако положения пиков ниже уровня Ферми наиболее близко воспроизводят пики для объемного ОЦК Fe. Таким образом, более высокие значения магнитных моментов в p_1 можно объяснить большим количеством атомов Fe вокруг слоя p_1 .

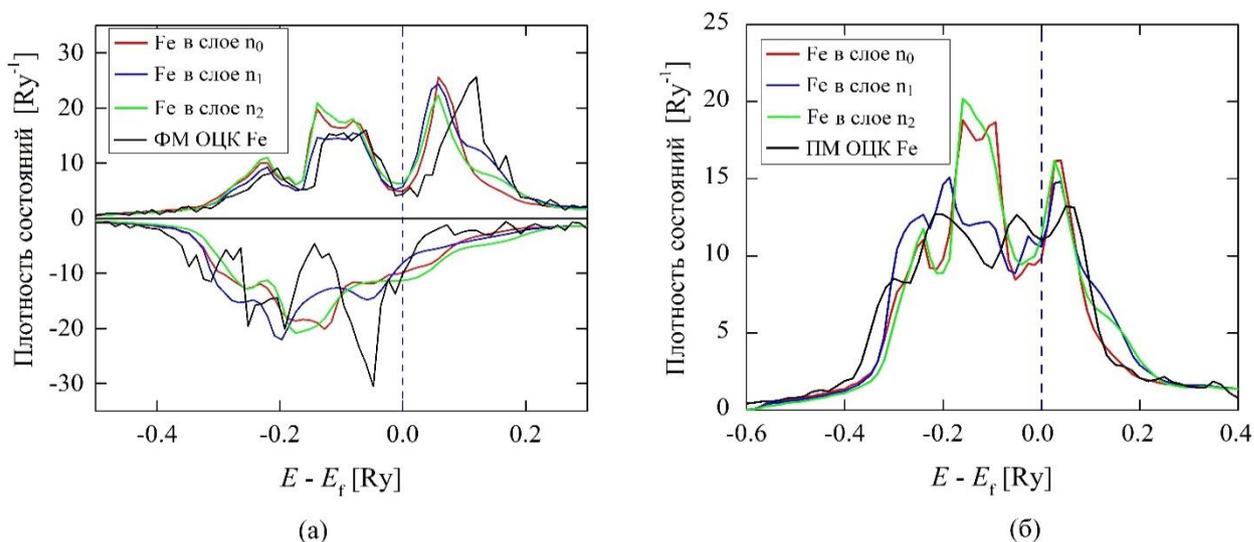


Рисунок 8.5 – Электронная плотность состояний атомов Fe в слоях p_0 , p_1 , p_2 в сверхрешетке с $N = 10$ в (а) ферромагнитном и (б) парамагнитном состояниях. Черные линии соответствуют объемному ОЦК-Fe в ферромагнитном и парамагнитном состояниях, рассчитанному в приближении мягкого ядра.

Эффекты координации Fe также хорошо видны в результатах переноса заряда (см. рисунок 8.6), которые были рассчитаны в рамках ТФП. Атомы Fe на стороне $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ от

границы раздела почти не имеют переноса заряда по сравнению с объемным Fe, что приводит к высокому моменту Fe. На атомы Fe в монослое Fe сильно влияет перенос заряда, что согласуется со слабым (по сравнению с объемным Fe) моментом атомов Fe в монослое. Для V на границе раздела теория предсказывает момент 0,35 μ_B , который антиферромагнитно ориентирован относительно моментов Fe. Усиление антиферромагнитного момента атомов V на границе раздела также проявляется в результатах переноса заряда как уменьшение спин-вверх состояний V. Согласно рисунку 8.6, механизм возникновения магнитного эффекта близости в гетероструктурах Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} заключается в переносе заряда на границе раздела между источником и сплавом. Перенос заряда, в свою очередь, вызван различием в количестве атомов Fe у границы раздела.

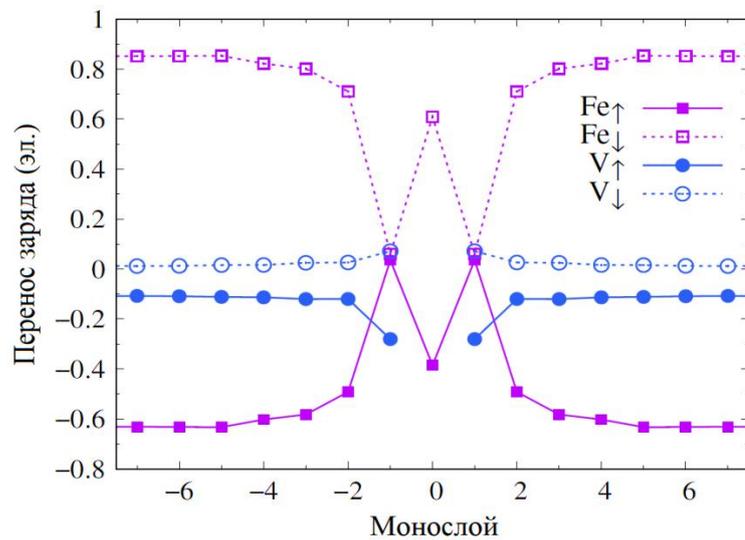


Рисунок 8.6 – Перенос заряда в сверхрешетке по сравнению с объемным Fe и V (отдельно) на атом Fe и V. Положительное значение указывает, что электроны движутся к атому.

Далее были рассмотрены обменные эффективные (парные) взаимодействия $J_{ij}^{(2)}$ между парами атомов Fe-Fe, Fe-V, V-V. Как и в случае с профилем намагниченности, поведение обменных парных взаимодействий $J_{ij}^{(2)}$ не меняется с расстоянием между монослоями чистого Fe, то есть с толщиной элементарной ячейки сверхрешетки. Таким образом, для анализа данных по $J_{ij}^{(2)}$ -взаимодействий была рассмотрена сверхрешетка с элементарной ячейкой $N = 10$. На рисунках 8.7 – 8.9 проиллюстрированы результаты по параметрам $J_{ij}^{(2)}$ между парами атомов Fe-Fe, Fe-V, V-V в первых трех координационных сферах (КС) сверхрешетки в ферромагнитном состоянии. При дальнейшем увеличении

радиуса координационной сферы $J_{ij}^{(2)}$ -взаимодействия становятся пренебрежимо малыми. Относительно ПМ состояния, было обнаружено, обменные взаимодействия J_0 равны нулю, что ожидалось для приближения DLM.

На рисунке 8.7 представлены результаты эффективных обменных взаимодействий между парами атомов в первой координационной сфере. Видно, что связи Fe-Fe существенно преобладают над парами Fe-V и V-V. Взаимодействия $J_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$ и $J_{\text{Fe-V}}^{(2)}$ между парами Fe-Fe и Fe-V показывают, что МЭБ распространяется на слои n_1 и n_2 . Для следующих слоев параметры $J_{ij}^{(2)}$ достигают тех же значений, что и для объемного сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$.

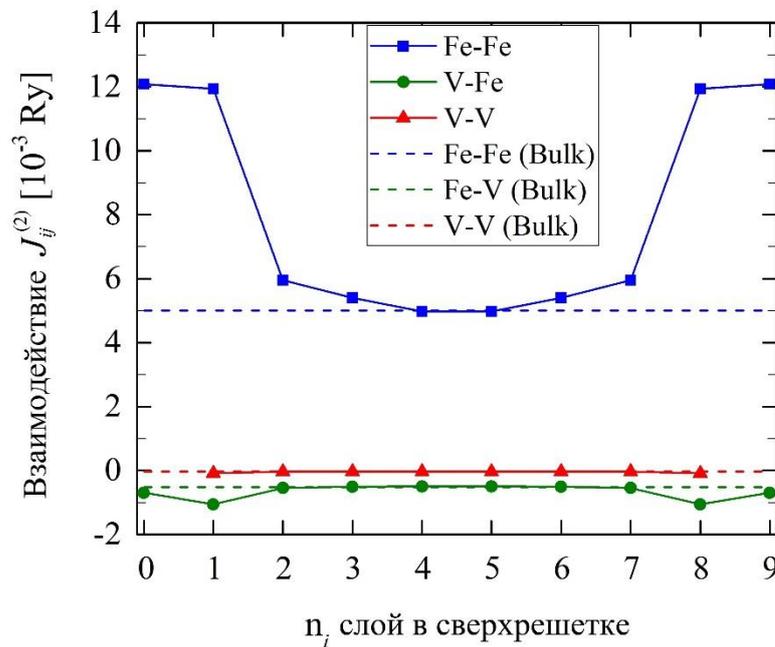


Рисунок 8.7 – Обменные парные взаимодействия в первой координационной сфере в сверхрешетке $N = 10$ в ферромагнитном состоянии

Данные по параметрам $J_{ij}^{(2)}$ для пар атомов во 2-й КС приведены на рисунке 8.8. Для взаимодействий во 2-ой КС была обнаружена анизотропия между внутрислойными (вдоль осей X и Y) и межслойными (вдоль оси Z) парными взаимодействиями. Это означает, что важно учитывать разницу в координационном числе (КЧ) вдоль этих направлений. Таким образом, были исследованы парные взаимодействия отдельно для внутрислойных и межслойных пар атомов. Во 2-й КС также преобладает связь $J_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$ между парами Fe-Fe, особенно вдоль осей X и Y. Кроме того, можно видеть, что максимальный магнитный момент Fe в слое n_1 был вызван данной внутрислойной связью $J_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$ во 2-ой КС вокруг слоя n_1 (см. рисунок 8.8(a)).

В 3-й КС у параметров $J_{ij}^{(2)}$ также наблюдается анизотропия между межслойной и межслойной связью (см. рисунок 8.9). В 3-й КС значения параметров $J_{ij}^{(2)}$ намного меньше по сравнению с 1-й КС.

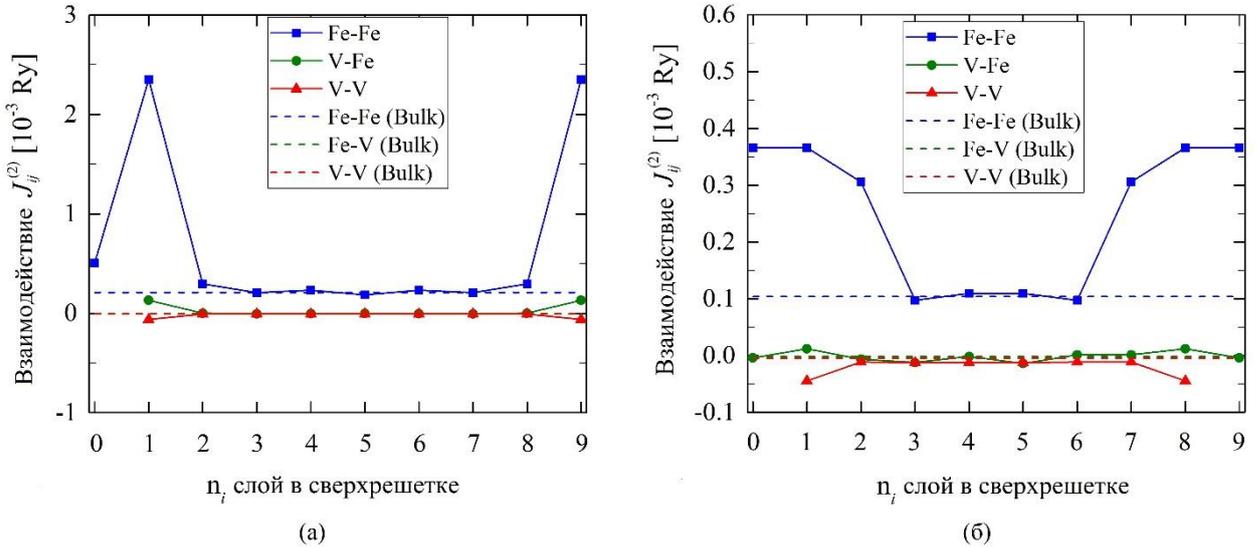


Рисунок 8.8 – Обменные парные взаимодействия во второй координационной сфере в сверхрешетке $N = 10$ в ферромагнитном состоянии. (а) Внутрислойные взаимодействия вдоль осей X и Y, где КЧ = 4; (б) межслойные взаимодействия вдоль оси Z, где КЧ = 2. Общее КЧ во второй координационной сфере равно 6.

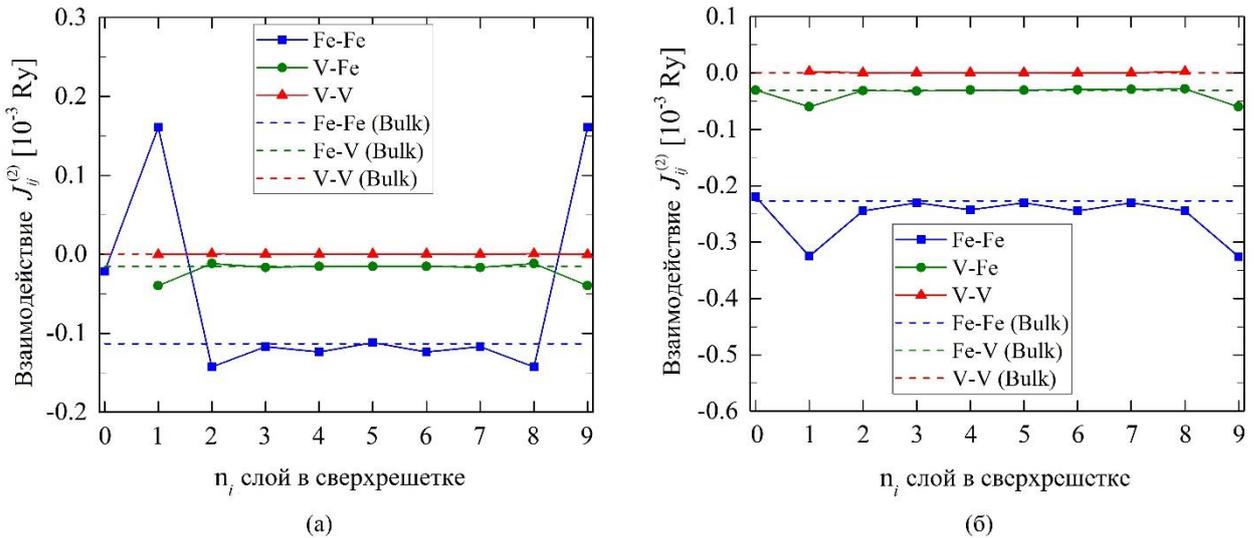


Рисунок 8.9 – Обменные парные взаимодействия в третьей координационной сфере в сверхрешетке $N = 10$ в ферромагнитном состоянии. (а) Внутрислойные взаимодействия вдоль осей X и Y, где КЧ = 4; (б) межслойные взаимодействия вдоль оси Z, где КЧ = 8. Общее КЧ во второй координационной оболочке равно 12.

8.3 Сравнение теории с экспериментом

Экспериментально профиль намагниченности в сверхрешетке Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} можно измерить с помощью коэффициента рассеяния поляризованных нейтронов (РПН), который дает прямое измерение пространственной формы плотности магнитного потока в образце. Измерение РПН сверхрешетки Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} проводилось при разных температурах на рефлектометре SuperADAM в Институте Лауэ Ланжевена в Гренобле, Франция. РПН для состояний со спинами вверх-вверх и вниз-вниз и их различие показаны на рисунке 8.10. Также на этом рисунке представлены данные о магнитной и ядерной плотности длины рассеяния.

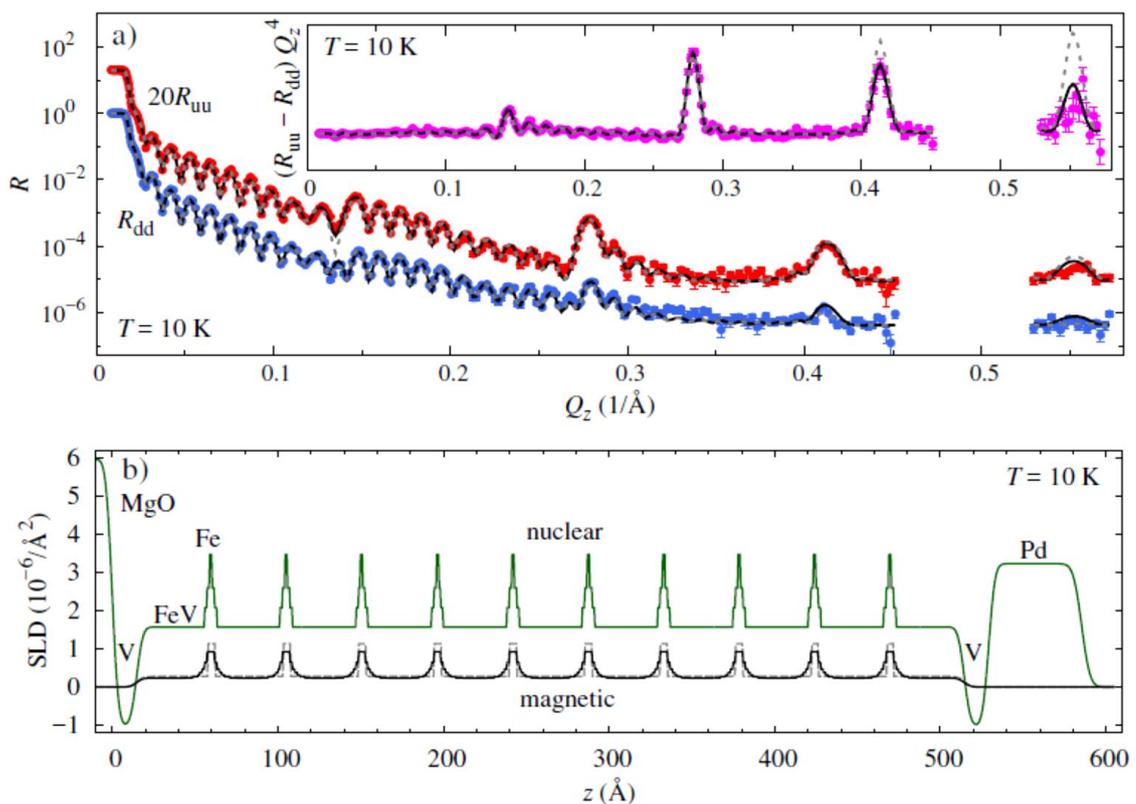


Рисунок 8.10 – а) Данные РПН в образце Fe/Fe_{0.30}V_{0.70} при 10 К в логарифмическом масштабе. Спин-вверх состояния (R_{uu}) смещены от спин-вниз состояний (R_{dd}) для наглядности. Во вставке показана разница между состояниями вверх и вниз, масштабированная с Q^4 , показанная в линейном масштабе. б) Плотности длины рассеяния, соответствующие наилучшему описанию намагниченности с учетом (сплошная линия) и без учета (пунктирная линия) межграничного МЭБ.

Профиль намагниченности исследовался в сверхрешетке, где толщина слоя сплава Fe_{0.30}V_{0.70}, разделяющего монослои чистого Fe, составляет 30 атомарных слоев. Образцы выращивались методом магнетронного напыления, а сплав Fe_{0.30}V_{0.70} – методом

совместного напыления, при этом граница раздела сохраняется когерентной. Состав сплава $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ (30 ат.% Fe) был определен путем измерения температуры упорядочения ($T_C = 60$ К) эталонного сплава FeV, выращенного отдельно с теми же параметрами роста, и путем сравнения с доступными экспериментальными данными [172].

Профили намагниченности, полученные РПН и расчетами ТФП вокруг одного из монослоев чистого железа, показаны во вставке на рисунке 8.11. Чтобы сделать сравнение между теоретической и экспериментальной кривыми более реалистичным, профиль ТФП был расширен за с помощью результатов РПН для ядерной плотности длины рассеяния. Поскольку общее количество атомов Fe в выращенном слое Fe очень точно соответствует тому, что необходимо для формирования идеального монослоя, ядерную плотность длины рассеяния можно рассматривать как меру распределения этих атомов. Результаты ТФП качественно согласуются с экспериментальным профилем, но абсолютные значения слегка завышены, что может быть связано с тем, что ТФП недооценивает моменты на атомах V. Экспериментально наблюдаемый диапазон межграничного МЭБ не очень длинный, всего около 2-3 атомных слоев. Таким образом, большой МЭБ, наблюдаемый ранее в Fe/FeV [4], должен происходить из-за увеличения пространственно-постоянной намагниченности слоя FeV вместо границы раздела.

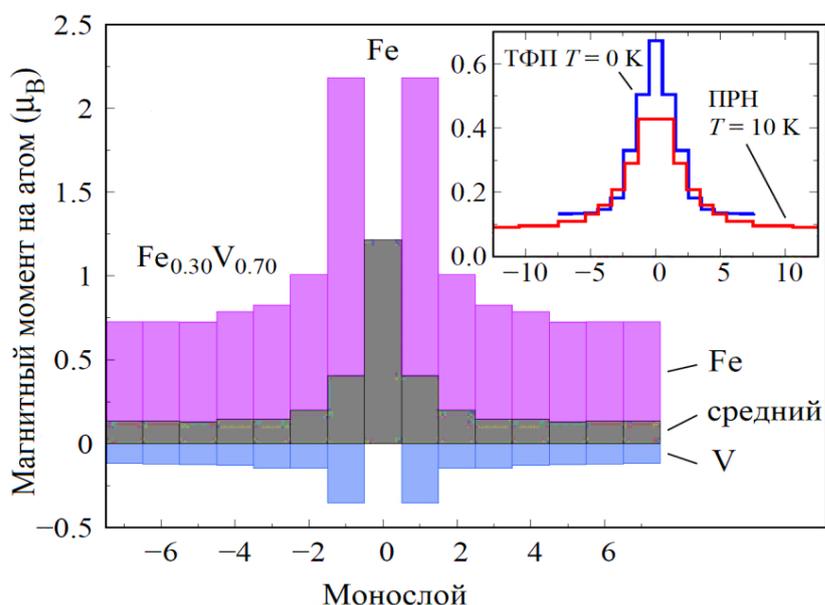


Рисунок 8.11 – Магнитный момент на атом и атомный узел (среднее значение), определенный в рамках ТФП. Во вставке показан средний магнитный момент на атомный узел вокруг одного из монослоев Fe согласно данным РПН при $T = 10$ К и расчетом ТФП при $T = 0$ К

Глава 9 Исследование термодинамических и физических свойств интерметаллидов в системе Fe-Zr

Термодинамическое моделирование и оптимизация фазовой диаграммы Zr-Fe без информации о термодинамических свойствах фаз является ненадежным. По крайней мере, термодинамические свойства интерметаллических соединений, устойчивых в широком диапазоне температур, таких как Zr_3Fe и $C15-ZrFe_2$, должна быть определена для дальнейшего улучшения термодинамического описания системы Zr-Fe. В связи с этим идея нового поколения баз данных свойств, созданных на основе подхода CALPHAD, в сочетании с разумным описанием термодинамических свойств, начиная с нулевой температуры, представляет большой интерес. Однако экспериментальные измерения термодинамических свойств материалов при таких низких температурах довольно сложны и трудоемки; и важнее всего - они очень дорогие. С другой стороны стоит отметить, что предсказательная способность современных первопринципных методов расчета значительно улучшилась, и их можно эффективно использовать для описания термодинамических свойств материалов [173]. В частности, подход ТФП в сочетании с квазигармоническим приближением (КГП) позволяет моделировать термодинамические и термические свойства материалов, такие как теплоемкость, коэффициент термического расширения, энтропия и т.д. Однако КГП имеет свои ограничения, так как не учитывает ангармонические эффекты, которые могут быть значительным при высоких температурах [174]. Поэтому в этой главе нами была представлена методика поиска основных термодинамических уравнений материалов с помощью комбинации теоретических первопринципных расчетов с экспериментальными измерениями. Данная методика была успешно применена на примере немагнитного Zr_3Fe и ферромагнитного $C15-ZrFe_2$ [15]. Для определения теплоемкости исследуемых соединений был применен метод ТФП+КГП для низкотемпературных областей и экспериментальные калориметрические измерения для высоких температур. Надежность результатов ТФП+КГП и границы между низкотемпературными и высокотемпературными областями определяются из сравнения теоретических и экспериментальных данных. Помимо теплоемкости были определены коэффициенты термического расширения, энтальпии образования и стандартные энтропии для обоих соединений.

9.1 Методика поиска и расчета термодинамических свойств

Полную свободную энергию $F_{\text{полн}}(V, T)$ системы можно представить в виде суммы электронного, колебательного и магнитного вкладов:

$$F_{\text{полн}}(V, T) = E_{\text{эл}}(V) - TS_{\text{эл}}(V, T) + F_{\text{кол}}(V, T) + F_{\text{магн}}(V, T) \quad (9.1)$$

где каждый из вкладов является функцией объема V и температуры T . В уравнении (9.1) слагаемые $[E_{\text{эл}}(V) - TS_{\text{эл}}]$, $F_{\text{кол}}(V, T)$ и $F_{\text{магн}}(V, T)$ обозначают электронный, колебательный и магнитный вклады в полную свободную энергию. Фаза Zr_3Fe немагнитная, поэтому последний член в правой части уравнения (9.1) может быть опущено в этом случае.

Электронная энтропия может быть оценена с помощью размытия функции распределения Ферми-Дирака с температурой:

$$S_{\text{эл}} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon \quad (9.2)$$

где $n(\varepsilon)$ - электронная плотность состояний, и $f = f(\varepsilon, \varepsilon_F, T)$ - функция распределения Ферми.

Колебательный (или фононный) вклад $F_{\text{кол}}(V, T)$ в свободную энергию был рассчитан в рамках квазигармонического приближения, где фононные частоты ω_q были получены через решение уравнения движения с использованием межатомных сил Хельмана-Фейнмана, индуцированных конечными атомными смещениями. В рамках КГП фононные частоты являются объемно-зависимыми параметрами, поэтому колебательная энергия $F_{\text{кол}}$ становится зависимой от объема, что позволяет учитывать эффекты теплового расширения в решетке. Энергия колебаний как функция объема и температуры может быть определена как:

$$F_{\text{кол}}(V, T) = \sum_q \left\{ \frac{\hbar \omega_q(V)}{2} + k_B T \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_q(V)}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (9.3)$$

где ω_q - частота фононов с волновым вектором q , и k_B - постоянная Больцмана.

При низких температурах, которые представляют основной интерес для теоретического моделирования в данной работе, доминирующими магнитными возбуждениями являются спиновые волны. Вклад спиновых волн в полную свободную энергию фазы $ZrFe_2$ учитывался в рамках модели Гейзенберга для взаимодействий между

ближайших соседями. В ферромагнитной системе закон дисперсии для магнонов задается соотношением [175]:

$$\hbar\omega_k = 4JS[1 - \cos(ka)] \quad (9.4)$$

где J – соответствует эффективному (парному) обменному взаимодействию между ближайшими соседями; S – величина спина на атоме; ω_k – частота магнонов с волновым вектором k ; a – параметром решетки. Вычисление параметра J было выполнено с использованием метода Точных МТ-орбиталей ЕМТО, где обменный параметр J можно найти аналитически по изменению энергии связанных спинов, вызванному вращением их на бесконечно малый угол [144, 154].

При низких температурах, т.е. в длинноволновом пределе, дисперсия магнонов приобретает параболическую форму: $\hbar\omega_k = D \cdot k^2$, где коэффициент D обозначает жесткость спиновой волны при $T = 0$ К. При низких температурах внутренняя энергия магнонов может быть выражена как:

$$E_{\text{магн}}(V, T) = \frac{k_B T}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{(e^x - 1)} dx \quad (9.5)$$

Поскольку эффективное обменное взаимодействие J также является зависящим от объема параметром, частота спиновой волны также становится зависящей от объема, что позволяет вычислять энергию магнонов как функцию объема V .

Зная полную свободную энергию $F_{\text{полн}}$ (см. уравнение 9.1) как функцию объема V и температуры T , можно для заданной температуры найти минимум свободной энергии и соответствующий этому минимуму объем $V_{\text{мин}}$. Таким образом, имея информацию об объеме основного состояния $V_{\text{мин}}$ в зависимости от температуры, можно определить температурный коэффициент объемного расширения как:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{dV_{\text{мин}}}{dT} \quad (9.6)$$

где V_0 соответствует объему основного состояния при $T = 0$ К.

Объемный модуль упругости как функция температуры может быть выражен как:

$$B(T) = V_{\text{мин}}(T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (9.7)$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме, то есть изохорная теплоемкость, может быть определена по формуле, приведенной ниже:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{V_0} \quad (9.8)$$

Далее, используя параметры, полученные с помощью формул (9.6) - (9.8), можно определить теплоемкость при постоянном давлении, то есть изобарическую удельную теплоемкость:

$$C_P = C_V + \alpha_V^2 B_T V_m T \quad (9.9)$$

где V_m соответствует молярному объему элементарной ячейки.

Электронный вклад в теплоемкость может быть выражен через электронную энтропию как:

$$C_{\text{эл}} = T \left(\frac{\partial S_{\text{эл}}}{\partial T} \right)_P \quad (9.10)$$

Вклад спиновых волн в теплоемкость можно определить как температурную производную:

$$C_{\text{магн}} = \left(\frac{\partial E_{\text{магн}}}{\partial T} \right)_P \quad (9.11)$$

9.2 Детали расчетов

На основании доступных экспериментальных данных [79] фазы Zr_3Fe и $C15-ZrFe_2$ были смоделированы как орторомбический и кубический $C15$ кристаллы, соответственно. Фаза Zr_3Fe содержит 16 атомов на элементарную ячейку, а фаза $C15-ZrFe_2$ - 6 атомов. На рисунке 9.1 изображены элементарные ячейки этих интерметаллических фаз. Термодинамические свойства фаз Zr_3Fe и $C15-ZrFe_2$ были рассчитаны с использованием

метода проектора присоединенной волны PAW [14], реализованного в программном пакете Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [105]. Обменно-корреляционные эффекты были учтены в рамках приближения обобщенного градиента GGA [98]. Магнитные свойства учитывались в коллинеарном представлении. Величина и направление коллинеарных локальных моментов рассчитывались самосогласованно. Энергии обрезания для плоских волн были установлены равными 700 и 500 эВ для соединений Zr_3Fe и $ZrFe_2$, соответственно. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено методом Монкорста-Пака [176] на сетках k -точек $18 \times 6 \times 6$ для Zr_3Fe и $8 \times 8 \times 8$ для C15- $ZrFe_2$. Критерий сходимости для электронной подсистемы был выбран равным 10^{-3} эВ/атом для последующих итераций. Релаксация атомных положений осуществлялась путем расчета сил Хельмана-Фейнмана [177, 178] и тензора напряжений с использованием метода сопряженных градиентов. Релаксация была остановлена, когда силы стали порядка 10^{-3} эВ/Å.

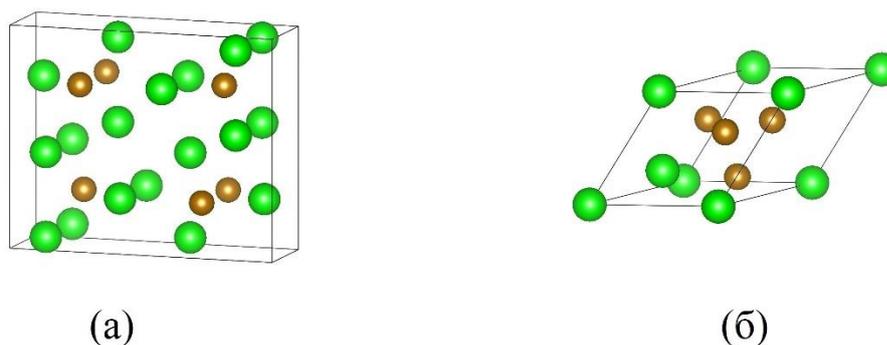


Рисунок 9.1 – Элементарные ячейки (а) орторомбического Zr_3Fe и (б) кубического C15- $ZrFe_2$ интерметаллических соединений.

Для проведения фоновых расчетов был использован метод суперячеек, в котором кристаллы Zr_3Fe и $ZrFe_2$ моделировались как суперячейки $3 \times 2 \times 2$ (192 атома) и $2 \times 2 \times 2$ (48 атомов), соответственно. Для расчета межатомных сил в суперячейках были заданы значения смещений атомов, равные $0,01 \text{ \AA}$. Последующий расчет фононов через индуцированные межатомные силы осуществлялся в программном пакете Phonopy [179]. Для проверки точности фоновых расчетов, были рассмотрены суперячейки большего размера, $4 \times 2 \times 2$ для Zr_3Fe и $3 \times 3 \times 3$ для $ZrFe_2$, и был проведен тест на сходимость теплоемкостей при объеме основного состояния. Проверка показала, что разница в теплоемкостях C_V между большими и меньшими суперячейками составляет около $\sim 1,5 \%$ при низких температурах от 0 до 5 К; и эта разница постепенно исчезает при более высоких температурах. Поэтому дальнейшие фоновые расчеты были реализованы только

для суперячеек меньшего размера, т.е. $3 \times 2 \times 2$ для Zr_3Fe и $2 \times 2 \times 2$ для $ZrFe_2$. Полная свободная энергия $F_{\text{полн}}$ из уравнения (9.1) была рассчитана для 7 разных объемов в диапазоне от -6 до +6% по отношению к объему основного состояния при нулевой температуре.

Расчет эффективного обменного параметра J в кубической фазе C15- Zr_3Fe проводился с использованием метода ЕМТО [13]. Моделирование проводилось для базового набора, включающего валентные s , p , d и f -орбитали, и с помощью приближения замороженного остова, то есть состояния остова оставались фиксированными при каждой итерации. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено с использованием сетки k -точек $6 \times 6 \times 6$. Интегрирование энергии осуществлялось в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, состоящего из 12 энергетических точек. Сходимость энергии по параметрам расчета была установлена на уровне 10^{-4} эВ.

9.3. Экспериментальные методы

9.3.1. Приготовление и характеристика образцов

Два бинарных сплава Fe-Zr с номинальным составом $ZrFe_2$ и Zr_3Fe были получены методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. Чистота исходных компонентов, Fe и Zr, составляла 99,99% и 99,5%, соответственно. Образцы были запечатаны в кварцевые трубки с восстановленной атмосферой Ar. Давление Ar в кварцевых трубках выбиралось таким образом, чтобы оно достигало 1 атм. при температуре гомогенизации. Затем образцы гомогенизировали в течение 3 часов при 873 К для Zr_3Fe и 1123 К для $ZrFe_2$. Фазовый состав образцов после гомогенизирующего отжига был идентифицирован с помощью рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометра URD63 (Seifert, FPM, Freiberg, Germany), снабженного графитовым монохроматором и излучением $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Исследование микроструктуры образцов после гомогенизирующего отжига было проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ/ЭДРС Leo1530, Carl Zeiss / Bruker AXS Mikroanalysis GmbH). Химический состав образцов и присутствующие фазы были определены с использованием сигнала от детектора ЭДРС с точностью ± 2 ат. %. На основании результатов рентгеновской дифракции и СЭМ/ЭДРС были найдены параметры решетки Zr_3Fe : $a = 3,342 \text{ \AA}$, $b = 10,973 \text{ \AA}$, $c = 8,822 \text{ \AA}$; и параметр решетки $ZrFe_2$ – $a = 7,075 \text{ \AA}$. Рентгенограммы представлены на рисунке 9.2. Измеренные параметры

решетки хорошо согласуются с литературными данными [180–183]; и соответствуют стехиометрическим интерметаллическим соединениям. Микроструктурный анализ подтверждает результаты рентгеновской дифракции. Химический состав образцов, измеренных методом сканирующей электронной микроскопии, соответствует исходному химическому составу в пределах погрешности измерения. Анализ химического состава показывает, что образцы Zr_3Fe имеют 77 ат.% Zr; и образцы $ZrFe_2$ – 34 ат.% Zr. В обоих случаях наблюдаются малые отклонения в сторону Zr. Однако отклонение было в пределах допустимой погрешности.

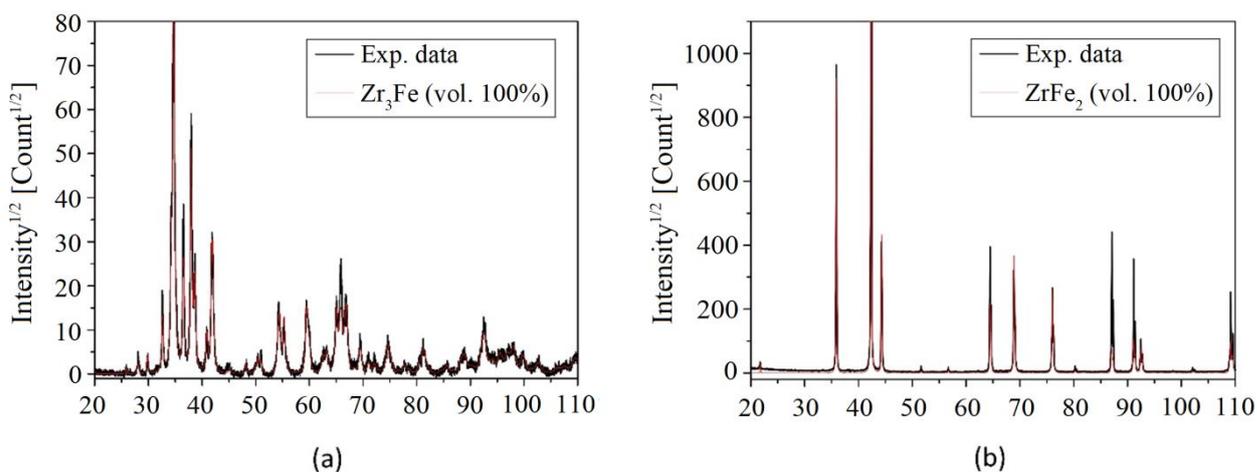


Рисунок 9.2 – Результаты рентгеновских исследований интерметаллических соединений Zr_3Fe (a) и C15- $ZrFe_2$ (b).

9.3.3. Измерения теплового расширения

Для проверки коэффициентов теплового расширения, рассчитанных в рамках КГП, были проведены дополнительные экспериментальные измерения коэффициентов теплового расширения исследуемых соединений. Дилатометрические измерения проводились в температурных диапазонах: 353–1023 К для Zr_3Fe и 373–1523 К для $ZrFe_2$. В общей сложности были задействованы два различных дилатометрических устройства, а именно DIL 802 (Netzsch GmbH, термопара типа S, поток Ar, 10 К/мин) и DIL 805A/D/T (TA Instruments Inc., прежнее название Bähr-Thermoanalyse GmbH, термопара типа K, вакуумная атмосфера, скорость нагрева 300 К/мин). Температурную коррекцию DIL 802 проводили с использованием данных о температурах магнитных и твердотельных превращений в Fe (99,95% Alfa Aesar) и Co (99,995% Alfa Aesar). Сертифицированный эталонный образец из сапфира (Bähr-Thermoanalyse GmbH) был использован для калибровки линейного температурного расширения. В случае оборудования DIL 805A/D/T дополнительная

калибровка не требуется из-за особой конструкции экспериментальной процедуры, поскольку термопара помещается непосредственно на образец с помощью точечной сварки. Измерения двух разных образцов повторялись два раза с максимальной погрешностью 6%. Чтобы избежать возможных градиентов температуры в образце, был использован режим закалки DIL805A/D/T с полыми кварцевыми толкателями. Из-за принципа индукционного нагрева во время измерения нагревается только образец.

9.3.4. Калориметрические измерения

Для измерения теплоемкости использовался классический трехступенчатый метод (непрерывный метод) дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с постоянной скоростью нагрева [184]. Измерения проводились в широком диапазоне температур с использованием двух разных приборов. В диапазоне температур от 235 К до 675 К был использован прибор DSC 8000 (Perkin Elmer, Pt/Rh тигель, поток He/Ar, скорость нагрева 10 К/мин). Измерения в диапазоне температур от 235 К до 675 К были разделены на меньшие интервалы 100–150 К. Измерения теплоемкости в диапазоне температур от 623 К до 1220 К проводились в один этап с использованием прибора DSC Regasus 404C (NETZSCH, Pt/Rh тигель, поток Ar, скорость нагрева 10 К/мин). Калибровка проводилась с использованием сертифицированных стандартных материалов в зависимости от температурного диапазона надежности их теплоемкости: стандарт меди использовался в диапазоне температур от 100 до 320 К; молибден - от 300 до 673 К и платина - от 573 до 1473 К. Измерения двух разных образцов повторялись два раза с максимальным значением погрешности 3%. Следует отметить, что при высоких температурах измерение C_p с помощью оборудования ДСК становится менее надежным из-за увеличения теплового излучения, которое уменьшает зарегистрированный сигнал. Этот эффект учитывался при интерпретации экспериментальных данных.

9.4 Результаты

9.4.1 Расчет электронной структуры при нулевой температуре

Теоретические данные о параметрах решетки, магнитных моментах и энергиях образования фаз Zr_3Fe и $ZrFe_2$ при нулевой температуре представлены в Таблице 9.1. Также для сравнения в Таблице 9.1 представлены доступные экспериментальные результаты при комнатной температуре [181, 182]. В случае орторомбической фазы Zr_3Fe рассчитанные параметры решетки a и b слегка занижены, а параметр решетки c слегка завышен по сравнению с экспериментальными данными [181]. В то же время

теоретический объем Zr_3Fe находится в хорошем согласии с экспериментом. Фаза Zr_3Fe является немагнитной при нулевой температуре. В случае кубической фазы $C15-ZrFe_2$ теоретический параметр решетки a составляет $7,065 \text{ \AA}$, а эксперимент дает значение $a = 7,061 \text{ \AA}$ [182]. Установлено, что это соединение является ферромагнитным со средним магнитным моментом $1,12 \text{ \muВ/атом}$, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом $1,04 \text{ \muВ/атом}$, измеренным при температуре жидкого гелия [185]. Рассчитанные магнитные моменты на атомах Fe со средним значением $1,924 \text{ \muВ}$ параллельны друг другу, но антипараллельны магнитным моментам, индуцированным на атомах Zr с величиной $-0,501 \text{ \muВ}$. В таблице 9.1 также представлены результаты расчетов энтальпии образования соединений, которые были рассчитаны по отношению к чистым элементам: немагнитному ГЦП Zr и ферромагнитному ОЦК Fe. Теоретические данные об энтальпии образования $-0,121 \text{ эВ/ат}$ ($-11,67 \text{ кДж/моль}$) для Zr_3Fe и $-0,288 \text{ эВ/ат}$ ($-27,79 \text{ кДж/моль}$) для $ZrFe_2$, соответственно, находятся в хорошем согласии с более ранними расчетами ТФП [92, 93] и экспериментальными результатами для $C15-ZrFe_2$ [88–91].

Таблица 9.1 – Термодинамические свойства соединений Zr_3Fe и $C15-ZrFe_2$ при $T = 0 \text{ К}$ и доступные экспериментальные данные.

	Zr_3Fe		$C15-ZrFe_2$	
	Теор.	Эксп. [181]	Теор.	Эксп. [182]
Параметр решетки, \AA	$a = 3.300$ $b = 10.900$ $c = 8.945$	$a = 3.321$ $b = 10.966$ $c = 8.825$	$a = 7.065$	$a = 7.061$
Объем, $\text{\AA}^3/\text{атом}$	20.100	20.087	14.694	14.669
Магнитные моменты, \muВ/атом	Немагнитн.	Немагнитн.	Средний: 1.12 Fe: 1.924 Zr: -0.501	Средний: 1.04 [185] — —
Энергия образования эВ/атом (кДж/моль)	-0.121 (-11.62)	—	-0.288 (-27.79)	-0.308 (-29.72) [88] -0.256 (-24.70) [89] -0.228 (-22.00) [90] -0.331 (-31.93) [91]

9.4.2. Магнитные возбуждения в фазе $C15-ZrFe_2$

Согласно расчетам при нулевой температуре фаза $C15-ZrFe_2$ является ферромагнитной с противоположной ориентацией локальных магнитных моментов на

атомах Zr и Fe, соответственно; наблюдаются два типа магнитных моментов в этой фазе. Поскольку чистый атом Zr сам по себе немагнитен, очевидно, что в фазе ZrFe₂ магнитный момент на Zr индуцируется наличием атомов железа в ближайшем окружении. Поэтому при расчете магнитного закона дисперсии были рассмотрены обменные взаимодействия только между парами Fe-Fe.

График закона дисперсии магнонов в зависимости от волнового вектора k показан на рисунке 9.3. Здесь значение эффективного параметра обмена J между ближайшими соседями Fe-Fe составляет $J_{Fe-Fe}^{NN} = 3.747$ мэВ. Для следующих ближайших пар Fe-Fe обменное взаимодействие становится сравнимо малым $J_{Fe-Fe}^{NNN} = -0,194$ мэВ. Значение спина для атомов Fe было выбрано равным $S = 2$. Поэтому в длинноволновом пределе теоретическое значение коэффициента спиновой жесткости фазы ZrFe₂ составило $D \approx 750$ мэВ·Å².

Примитивная оценка температуры магнитного перехода T_C может быть выполнена с использованием парных обменных взаимодействий в приближении среднего поля:

$$T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B} \cdot \sum_j J_{Fe-Fe} \cdot m_{Fe} m_{Fe}, \quad \text{где суммирование выполняется по первой}$$

координационной сфере, а магнитный момент на узле обозначен как m_{Fe} . В результате значение для температуры Кюри T_C составляет 772 К. Этот результат переоценен по сравнению с экспериментальным значением 585 К [94], однако такое отклонение является характерным для расчетов T_C из первых принципов.

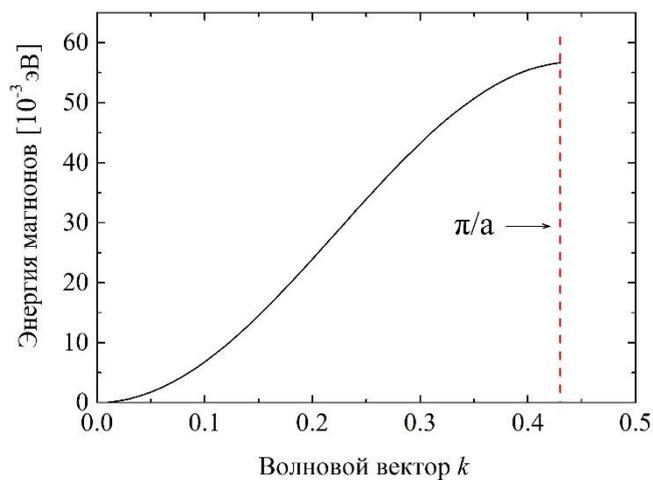


Рисунок 9.3 – Закон дисперсии магнонов для фазы C15-ZrFe₂, рассчитанный для параметра решетки, соответствующего нулевой температуре.

9.4.3 Закон дисперсии для фононов

Рассчитанные фононные спектры и соответствующие фононные плотности состояний соединений Zr_3Fe и $ZrFe_2$ приведены на рисунке 9.4 (а, б). Фононные спектры для Zr_3Fe и $ZrFe_2$ были получены вдоль направлений Γ -Z-T-Y-S-X-U-R и Γ -X-W-K- Γ -L зон Бриллюэна соответственно. Фононные спектры подтверждают, что обе фазы являются динамически стабильными, так как не существует мнимых частот для всего набора волновых векторов в зоне Бриллюэна. Согласно результатам фононных плотностей состояний, частоты колебаний распределены в диапазоне 0-7 ТГц для Zr_3Fe и 0-10 ТГц для $ZrFe_2$. Это связано с различием масс между атомами Zr и Fe. Поэтому, в фазе Zr_2Fe , который содержит большее количество атомов Fe с меньшей атомной массой, распределение фононных частот является более широким по сравнению с фазой Zr_3Fe . Применяя модель Дебая к вычисленным фононным частотам, были определены частоты Дебая для каждой фазы (см. рисунок 9.4): $\nu_D(Zr_3Fe) = 5,43$ ТГц и $\nu_D(ZrFe_2) = 8,20$ ТГц. Следовательно, были вычислены температуры Дебая $\theta_D(Zr_3Fe) = 260,86$ К и $\theta_D(ZrFe_2) = 393,78$ К. Расчетные значения θ_D подтверждают ожидания относительно надежности КГП для расчетов термодинамических свойств исследуемых соединений в интервале температур от 0 К до 300 К. Однако в некоторых случаях они будут показаны до более высоких температур по методологическим причинам.

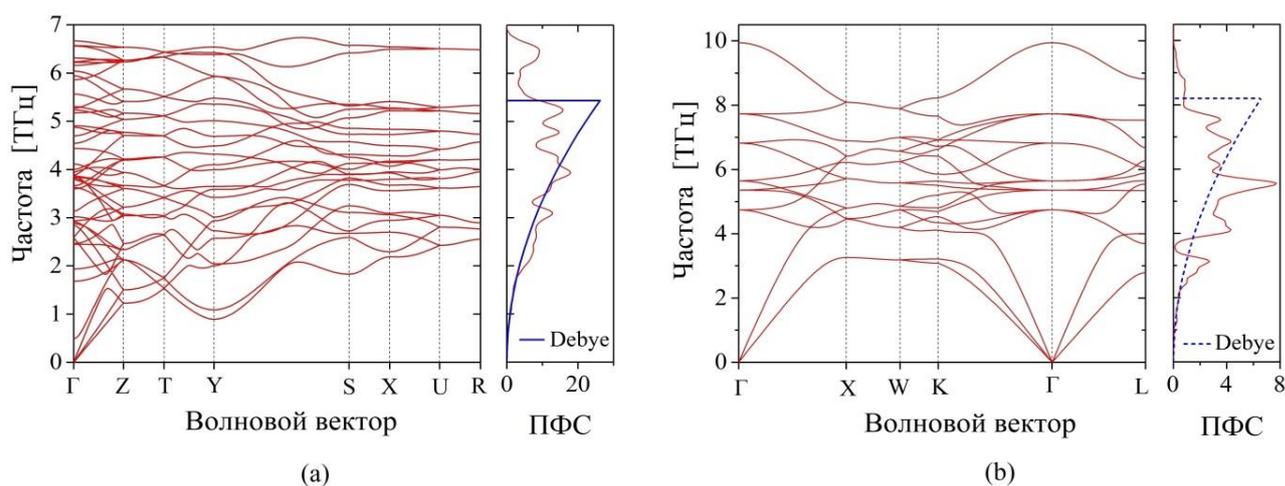


Рисунок 9.4 – Фононные дисперсионные спектры и фононная плотность состояний соединений (а) Zr_3Fe и (б) $ZrFe_2$, рассчитанные для объемов с нулевой температурой. Синие линии представляют фононные плотности состояний по модели Дебая.

На рисунке 9.5 представлены рассчитанные полные свободные энергии $F_{\text{полн}}$ обеих фаз как функция объема V и температуры T в диапазоне от 0 до 400 К. Как видно из рисунка 9.5, объемы элементарных ячеек, связанные с минимумом свободной энергии, увеличиваются с температурой. Пунктирная линия, соединяющая минимумы энергии, показывает изменения объема основного состояния, а именно тепловое расширение решеток. Следует отметить, что даже при $T = 0$ К из-за нулевых колебаний наблюдается небольшое отклонение объема основного состояния по сравнению с расчетами ТФП при нулевой температуре (см. таблица 9.1). Соответствующие объемы составляют 20,163 $\text{\AA}^3/\text{атом}$ и 14,641 $\text{\AA}^3/\text{атом}$ для Zr_3Fe и ZrFe_2 , соответственно. Интересно, что знак этого отклонения различен для фаз Zr_3Fe и ZrFe_2 .

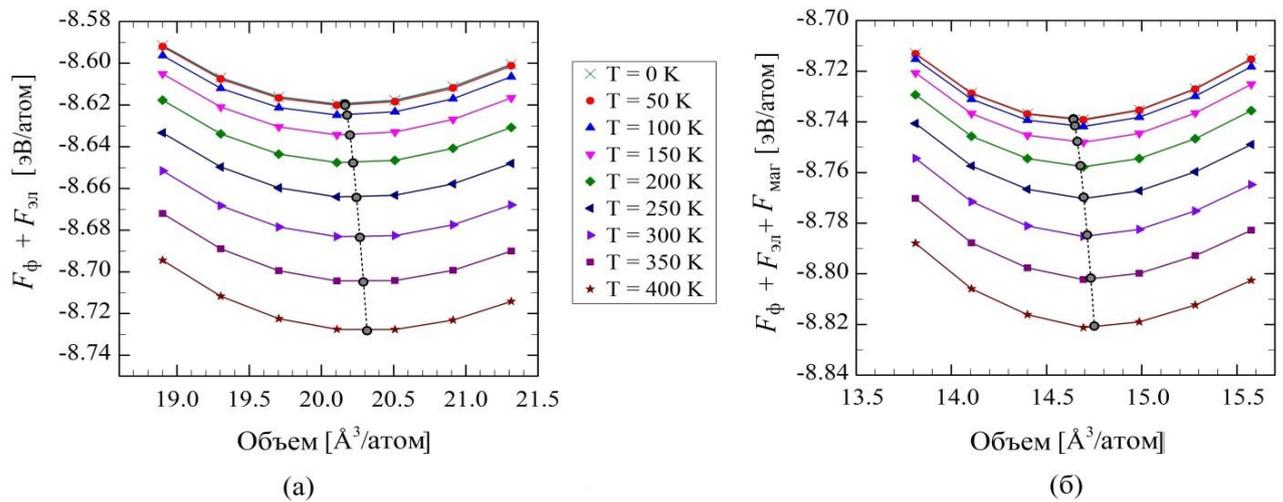


Рисунок 9.5 – Полная свободная энергия $F_{\text{полн}}$ для фаз Zr_3Fe (a) и ZrFe_2 (b) в зависимости от объема элементарной ячейки и температуры. Пунктирные черные линии соединяют равновесные объемы и соответствующие минимумы энергии для диапазона температур.

9.4.4 Коэффициент теплового расширения

Далее были рассмотрены свойства, которые можно определить из полной свободной энергии, и было проведено сравнение их с нашими экспериментами. Экспериментальные результаты дилатометрии соединений Zr_3F и ZrFe_2 , полученные в этой работе, и теоретические результаты по объемным коэффициентам теплового расширения, рассчитанным по формуле (9.6) представлены на рисунке 9.6. Чтобы выразить объемные коэффициенты теплового расширения по результатам дилатометрии, было сделано предположение, что обе фазы расширяются изотропно с температурой. Поэтому объемный коэффициент в три раза больше линейного коэффициента: $\alpha_V = 3\alpha_L$.

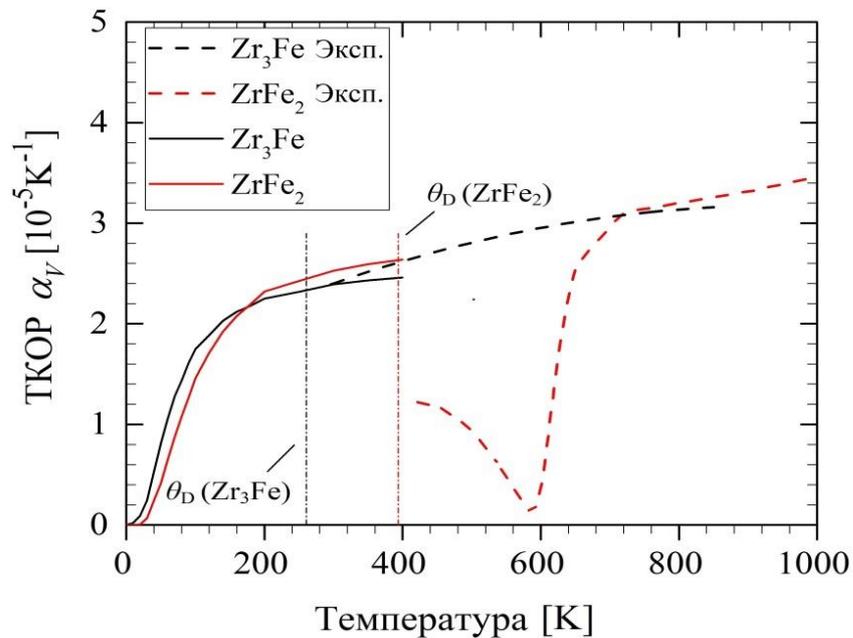


Рисунок 9.6 – Графики экспериментальных (пунктирные линии) и теоретических (сплошные линии) термических коэффициентов объемного расширения Zr_3Fe (черный) и $ZrFe_2$ (красный). Вертикальные линии обозначают температуры Дебая обоих соединений.

Согласно теоретическим данным, в интервале температур от 0 до 200 К коэффициент теплового расширения фазы Zr_3Fe несколько выше, чем для фазы $ZrFe_2$. Согласно КГП при дальнейшем увеличении температуры α_V фазы $ZrFe_2$ становится выше. Однако, сравнение расчетных и экспериментальных результатов показывает, что КГП значительно недооценивает значения α_V при температурах выше θ_D , где вклад ангармонических эффектов становится существенным. Кроме того, в эксперименте видно, что соединение $ZrFe_2$ претерпевает магнитный переход. Температура Кюри, полученная с помощью измерений термического расширения, хорошо согласуется с нашими результатами ДСК (приведенными ниже) и данными из литературы, $T_C = 585$ К [94]. Вследствие данного превращения магнитный вклад в тепловое расширение для $C15-ZrFe_2$ становится полностью доминирующим, что приводит к наглядной λ -особенности в области магнитного фазового перехода. Как будет видно из результатов ДСК, начало измерений термического расширения для $ZrFe_2$ находится в температурном интервале, где магнитный переход уже оказывает существенное влияние на термодинамические свойства данного соединения. Поэтому экспериментально наблюдаемое поведение коэффициента теплового расширения $ZrFe_2$ в интервале температур 353–450 К нельзя напрямую сравнивать с теоретическими данными, что оправдывает принятое решение ограничить моделирование низкими температурами. В то же время можно видеть, что теоретический

α_V Zr_3Fe хорошо согласуется с экспериментом (в пределах погрешности измерения 6%) при температурах, близких к комнатной, подтверждая надежность принятой теоретической схемы ниже $T \sim 300$ К.

На рисунке 9.7 показаны теоретические результаты объемного модуля упругости B в зависимости от температуры. В интервале от 0 до 300 К обе фазы демонстрируют уменьшение объемного модуля с температурой: на $\sim 3\%$ для Zr_3Fe и на $\sim 2\%$ для $ZrFe_2$. К сожалению, в литературе нет доступных экспериментальных данных по объемному модулю интерметаллических соединений Zr_3Fe и $ZrFe_2$, однако наши теоретические результаты хорошо согласуются с предыдущими первопринципными расчетами [92, 186].

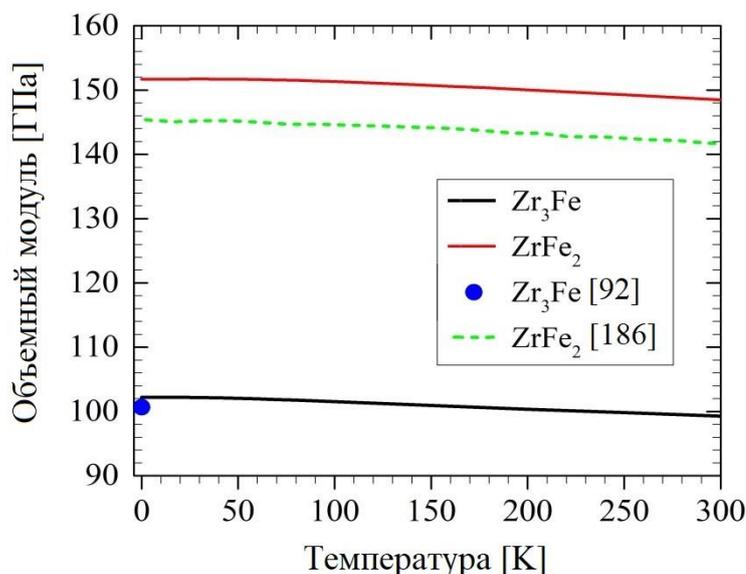


Рисунок 9.7 – Объемный модуль упругости соединений Zr_3Fe (черная линия) и $ZrFe_2$ (красная линия) в зависимости от температуры.

9.4.5 Теплоемкость

Экспериментальные измерения теплоемкости C_P были выполнены в интервале температур от 100 до 1000 К для фазы Zr_3Fe и в интервале от 100 до 1480 К для фазы $ZrFe_2$. Измерения в таком широком интервале температур представлены впервые. Результаты представлены на рисунке 9.8. Согласно этим данным, теплоемкость C_P фазы $ZrFe_2$ демонстрирует пик, связанный с магнитным переходом при 585 К. Данные измерения C_P фазы $ZrFe_2$ в точности воспроизводят предыдущие экспериментальные результаты в интервале между 315 и 655 К [94]. Экспериментальная теплоемкость фазы Zr_3Fe показана на рисунке 9.8 (а). Стоит отметить, что для орторомбической фазы Zr_3Fe теплоемкость C_P ранее не измерялась экспериментально.

Теоретические расчеты полной теплоемкости C_p также приведены на рисунке 9.8. В случае орторомбической фазы Zr_3Fe в низкотемпературных областях до 300 К теоретическая теплоемкость C_p (в пределах экспериментальной погрешности $\pm 3\%$) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для высоких температур разница между теорией и экспериментом (не показано) увеличивается из-за увеличения вклада от ангармонических эффектов. Что касается фазы $ZrFe_2$, можно видеть, что теория согласуется с экспериментом (в пределах погрешности измерения $\pm 3\%$) в диапазоне между 100 и 200 К. При более высоких температурах разница между теорией и экспериментом значительно увеличивается, наиболее вероятно, из-за магнитного перехода при $T_C = 585$ К. Фактически вклад магнитных возбуждений в рамках модели Гейзенберга (приведено ниже) слабо влияет на полную теоретическую теплоемкость фазы $ZrFe_2$. Кроме того, моделирование парамагнитного состояния этого соединения не проводилось, что сильно влияет на теоретические расчеты термодинамических свойств выше T_C [187–189]. Тем не менее, в низкотемпературных областях, где ангармонический и магнитный эффекты малы, наблюдается очень хорошее согласие между теорией и экспериментом.

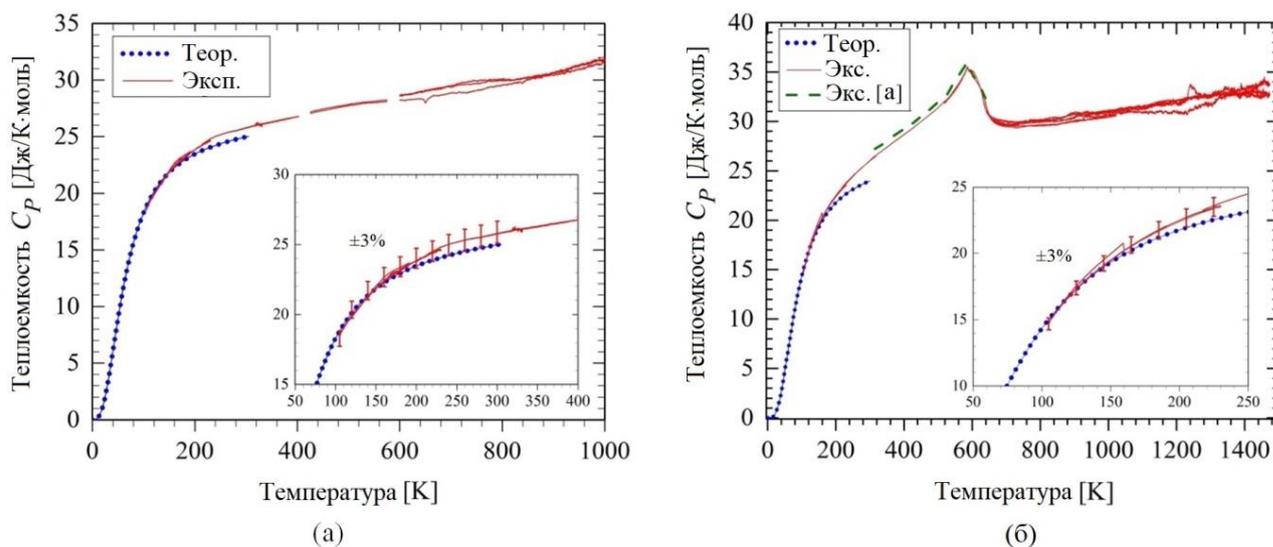


Рисунок 9.8 – Теоретические и экспериментальные результаты по теплоемкости интерметаллидов Zr_3Fe (a) и $ZrFe_2$ (b). Черные и красные линии представляют теоретические и экспериментальные данные, соответственно. Зеленая пунктирная линия представляет доступные экспериментальные данные из работы [94]. На вставках показаны области низких температур с информацией об экспериментальной ошибке.

На рисунке 9.9 представлены рассчитанные вклады фононов, электронов и магновов в полную теплоемкость. На рисунке 9.9(a) представлены вклады колебаний в

теплоемкости при постоянном объеме и давлении, а также электронная теплоемкость. Видно, что с температурой изохорная теплоемкость (красная пунктирная линия) фазы Zr_3Fe достигает значения насыщения ~ 25 Дж/К·моль = $3R$ быстрее, чем для фазы $ZrFe_2$. Изобарная теплоемкость была рассчитана по формуле (9.9) и с помощью информации о $\alpha_V(T)$ и $B(T)$, которые были обсуждены выше. Что касается электронного вклада, фаза Zr_3Fe имеет более высокие значения по сравнению с фазой $ZrFe_2$. В низкотемпературном пределе до 100 К расчет каждой фазы изменяется линейно с температурой. Этот результат находится в соответствии с моделью Зоммерфельда для электронной теплоемкости, который описывается как $C_V^{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\epsilon_F) \cdot T = \gamma \cdot T$, где параметр γ равен 0,0025 и 0,0011 для Zr_3Fe и $ZrFe_2$, соответственно. Теплоемкость магнов для фазы $ZrFe_2$ представлена на рисунке 9.9(б). Здесь приводится сравнение магнной и электронной теплоемкости фазы $ZrFe_2$, и, как видно, вклад спиновых волн в общую теплоемкость сравнительно мал.

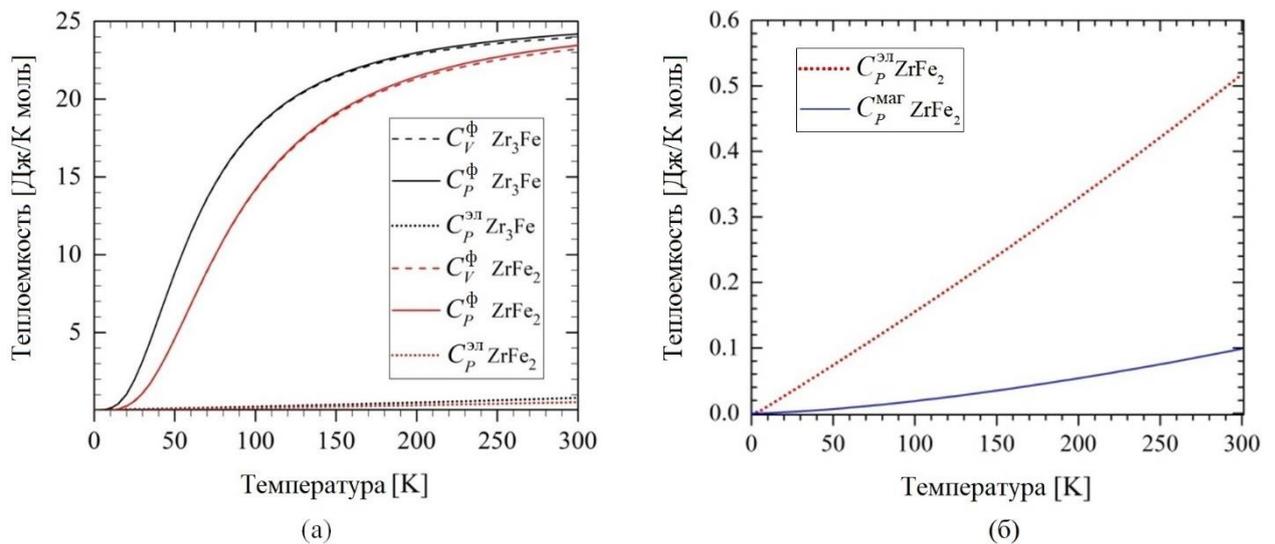


Рисунок 9.9 – Рассчитанные вклады в теплоемкость: (а) колебательные (C_V^ϕ , C_P^ϕ) и электронные C_P^{el} вклады в теплоемкость как функция температуры для фаз Zr_3Fe (черные линии) и $ZrFe_2$ (красные линии); и (б) сравнение теплоемкости спиновых волн с электронной теплоемкостью в ферромагнитной фазе $ZrFe_2$.

Для фазы Zr_3Fe , где нет магнитного перехода, наблюдается хорошее согласие между теоретической и экспериментальной теплоемкостью (см. рисунок 9.8(а)). Наиболее вероятной причиной расхождений между теорией и экспериментом может быть возникновение ангармонических эффектов с температурой. Это предположение подтверждается сравнением наших теоретических и экспериментальных данных по

коэффициенту термического расширения (см. рисунок 9.6(a)): квазигармоническое приближение недооценивает термическое расширение фазы Zr_3Fe при температурах выше ~ 300 К. Такое же предположение может быть применено для фазы $ZrFe_2$ согласно данным о тепловом расширении и теплоемкости (см. рисунки 9.6(б) и 9.8(б)); однако наличие магнитного перехода затрудняет оценку ангармонического влияния на теплоемкость $ZrFe_2$. Также из рисунка 9.8(б) видно, что отклонение между теоретической и экспериментальной теплоемкостями в основном обусловлено магнитным переходом в $ZrFe_2$. Кроме того, существуют другие факторы, которые могут влиять на расхождение между теоретическим и экспериментальным C_p , такие как вакансии и другие дефекты. Из сравнения данных C_p , полученных методами ТФП+КГП и ДСК, можно прийти к выводу, что результаты КГП надежны до 300 К для Zr_3Fe и до 200 К для $ZrFe_2$.

Таким образом, в области низких температур КГП дает достаточно точную информацию о термодинамических свойствах интерметаллидов Zr_3Fe и $ZrFe_2$. Это позволяет экстраполировать экспериментально измеренную теплоемкость до нулевой температуры, используя наши теоретические данные. То есть, благодаря комбинации теории и эксперимента, можно точно определить теплоемкость в диапазоне от 0 К до максимально высокой исследуемой температуры. Для получения уравнений для теплоемкости, полученной комбинацией теории и эксперимента, была использована RW-модель [190], традиционную для термодинамических баз данных:

$$C_p^{RW}(T, \theta^{RW}) = C_V^{Deb}(T) + aT + bT^2 + C_p^{mag}(T) \quad (9.12)$$

где T – температура, $\theta^{RW} = (\theta_D, a, b)$ – вектор неизвестных параметров модели, подлежащих оценке, $C_V^{Deb}(T)$ – теплоемкость, описывающая вклад фононов с использованием модели Дебая, $C_p^{mag}(T)$ – магнитный вклад теплоемкости.

Магнитный вклад в термодинамические свойства был учтен по методу Гиллерта и Ярла [191] в следующем виде:

$$G_m^{\emptyset, mag} = RT \ln(\beta_0 + 1) g(T/T^*) \quad (9.13)$$

где T^* – критическая температура (температура Кюри T_C для ферромагнитных материалов или температура Нееля T_N для антиферромагнитных материалов), β_0 – средний магнитный момент на атом, а $g(T/T^*)$ – функция, зависящая от T/T^* .

Полученные термодинамические RW-модели хорошо воспроизводят экспериментальные данные при высоких температурах, а также теоретические результаты

при низких температурах. Таким образом, на основе полученных RW-моделей для теплоемкости можно определить стандартные энтропии обеих фаз с помощью выражения

$$S^{298} = \int_0^{298} C_p \frac{dT}{T}. \text{ Данные по } C_p, S^{298} \text{ и } \Delta H_f \text{ для фаз } Zr_3Fe \text{ и } ZrFe_2 \text{ приведены в таблице 9.2.}$$

Таблица 9.2 – Значения параметров модели C_p , S^{298} и ΔH_f для фаз Zr_3Fe и $ZrFe_2$.

Параметр \ Соединение	Zr_3Fe	$ZrFe_2$
θ_D, K	260.86	393.78
$a \cdot 10^3$	5.62	6.85
$b \cdot 10^7$	10.52	-8.79
β_0	–	0.466
T_C, K	–	585
$S^{298}, Дж/моль \cdot K$	38.4	30.8
$\Delta H_f, кДж/моль$	-11.62	-27.79

В этом исследовании, используя комбинацию ТФП+КГП и экспериментального анализа ДСК, были получены основные термодинамические параметры S^{298} и ΔH_f , а функции $C_p(T)$ для интерметаллических фаз Zr_3Fe и $ZrFe_2$ формируют от 0 К до температур их максимальной стабильности. Экспериментальные измерения теплоемкости обеих фаз проведены впервые в широком диапазоне температур. Анализ теоретических и экспериментальных данных по α_V и C_p показывает, что квазигармоническое приближение заметно недооценивает ангармонические и магнитные эффекты, начиная с температур ~ 200-300 К. Однако для низкотемпературных областей наблюдается очень хорошее согласие между теорией и экспериментом. Новая и полная информация о теплоемкости и стандартной энтропии соединений Zr_3Fe и $ZrFe_2$ очень важна для развития надежного термодинамического описания бинарной системы Zr-Fe. Настоящее исследование позволяет проводить термодинамическое моделирование в рамках подхода 3-го поколения CALPHAD, включая разумное описание термодинамических свойств, начиная с нулевой температуры.

Выводы по поставленным задачам

1. В гетероструктурах $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ механизм возникновения магнитного эффекта близости заключается в переносе заряда на границе раздела между монослоем чистого железа и сплавом. Перенос заряда, в свою очередь, вызван различием в количестве атомов Fe у границы раздела. Протяженность межграницного магнитного эффекта близости в гетероструктуре $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ составляет $\sim 2.9 \text{ \AA}$ (или два атомных слоя) и не зависит от размера сверхрешетки. Теоретически определенные протяженность МЭБ и профиль намагниченности подтверждаются экспериментальными измерениями рассеяния поляризованных нейтронов.
2. Теория показывает, что ОЦК твердый раствор Fe-Cr-Co распадается спинодально на две фазы: обогащенную Fe-Co и обогащенную Cr. Увеличение содержания Co и Cr способствует протеканию распада. С ростом температуры склонность к спинодальному распаду уменьшается, но направления не меняются.
3. Предложена методика, реализованная в рамках теории функционала плотности в комбинации с экспериментальными измерениями, которая позволяет эффективно находить основные термодинамические уравнения для материалов, включая магнитные материалы. Данная методика предполагает быстрый поиск термодинамических параметров для современных баз данных материалов. На примере интерметаллидов ZrFe_2 и Zr_3Fe были получены результаты энтальпии смешения, стандартной энтропии и теплоемкости от 0 К до температуры их максимальной стабильности.
4. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов, полученных в этой работе, а также сравнение с экспериментальными данными из литературы подтверждает применимость методов моделирования, рассмотренных в этой работе, для адекватного описания магнитных эффектов в материалах, включая эффекты композиционного и температурно-вызванного беспорядка.

Список литературы

1. Heisenberg W., Zur Theorie des Ferromagnetismus // *Z Phys.* – 1928. – V. 9 – P. 619–636.
2. Stoner E.C., Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals // *Proc Roy Soc A* – 1936. – V. 154 – P. 656–678.
3. Stoner E.C., Collective electron ferromagnetism // *Proc Roy Soc.* – 1938. – V. 165 – p. 372.
4. H. Palonen, F. Magnus and B. Hjörvarsson. Double magnetic proximity in Fe/Fe_{0.32}V_{0.68} superlattices / H. Palonen, F. Magnus, and B. Hjörvarsson // *Phys. Rev. B* – 2018. – V. 98, – p. 144419
5. M.A. Tomaz, W.J. Antel Jr, W.L. O'Briend and G.R. Harp. Induced V moments in Fe/V(100), (211), and (110) superlattices studied using xray magnetic circular dichroism // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1997. – № 9. – P. 179–184
6. H. Kaneko, M. Homma, Y. Nakamura. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co // *AIP Conf. Proc.* 5. – 1971. – P. 1088–1092.
7. M.L. Green, R.C. Sherwood, G. Chin. Low cobalt CrCoFe and CrCoFe_x permanent magnet alloys // *IEEE Trans. On Magn.* – 1980. – P. 1053–1055.
8. F. Wever, U. Hashimoto. Zur Kenntnis der Zweistoffsystem Kobalt-Chrom und des Einflubes einigey Elemente auf die Eigen-Schaften der Kobalt-Chrom-Leguerungen // *Mitteilung Keiser Wilhelm – Inst. Eisenforschung.* – 1929. – P. 293–330.
9. W. Koster, G. Hoffman. Uber die gleichgewichtsensteellungen im Dreistoffsystem Fe-Cr-Co // *Arch. Eisenhutten.* – 1959. – P. 249–251.
10. T. Nishizawa, M. Habese, M. Ko. Thermomagnetic analysis of solubility and miscibility gap in ferromagnetic alpha iron alloys // *Acta Met.* – 1979. – p. 817.
11. T. Minowa, M. Okada, M. Homma. Further Studies of miscibility gap in an Fe-Cr-Co permanent magnet system // *IEEE Trans. Magn.* – 1980. – P. 529–533 .
12. F. Stein, G. Sauthoff, and M. Palm. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system // *J. Phase Equilibria.* – 2002.
13. Vitos L., *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications* // Springer-Verlag, London. – 2007.
14. P.E. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / *Phys. Rev. B.* – 1994. – p. 17953.
15. B.O. Mukhamedov, A.V. Ponomareva, I.A. Abrikosov. Spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system // *J. Alloys Compd.* – 2017. – P. 250–256.

16. A.V. Ponomareva, A.V. Ruban, B.O. Mukhamedov, I.A. Abrikosov. Effect of multicomponent alloying with Ni, Mn and Mo on phase stability of bcc Fe-Cr alloys // *Acta Mater.*, – 2018. – P. 117–129.
17. B.O. Mukhamedov, I. Saenko, A.V. Ponomareva *et al.* Thermodynamic and Physical Properties of Zr_3Fe and $ZrFe_2$ Intermetallic Compounds // *Intermetallics* – 2019. – P. 189–196.
18. Palonen, H., Mukhamedov, B.O., Ponomareva, A.V., Pálsson, G. K., Abrikosov, I.A., Hjörvarsson, B. The magnetization profile induced by the double magnetic proximity effect in an $Fe/Fe_{0.30}V_{0.70}$ superlattice // *Applied Physics Letters* – 2019 – V. 115(1).
19. Gyorffy B.L., Pindor A.J., Staunton J., Stocks G.M., Winter H., A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals. *Journal of Physics F: Metal Physics* – 1985 – V.15 – P. 1337–1386.
20. Lars Nordström and David J. Singh. Noncollinear Intra-atomic Magnetism // *Phys. Rev. Lett.* – 1996 – p. 4420.
21. Elisabeth Sjöstedt and Lars Nordström. Noncollinear full-potential studies of γ -Fe // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66 – p. 014447.
22. K. Schwarz, P. Mohn, P. Blaha and J. Kubler. Electronic and magnetic structure of BCC Fe-Co alloys from band theory // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1984 – 14 – p. 2659.
23. L. Dobrzynski, R. J. Papoular, and Sakata M. Internal Magnetization Density Distribution of Iron and Nickel by the Maximum Entropy Method // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1996 – 65 – P. 255–263.
24. J. Kübler. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. London, 2000. ISBN:9780198500285
25. J. Hubbard. The magnetism of iron // *Physical Review B.*–1979. – V. 19. – P. 2626–2636.
26. H. Hasegawa. Single-Site Functional-Integral Approach to Itinerant-Electron Ferromagnetism // *J. Magn. Magn. Mater.* –1980 – P. 273–2746.
27. L. Vitos, P.A. Korzhavyi, B. Johansson. Elastic Property Maps of Austenitic Stainless Steels // *Physical Review Letters* – 2002 –V. 88 – p. 155501.
28. A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Ground-state properties of ordered, partially ordered, and random Cu-Au and Ni-Pt alloys // *Physical Review B* – 1995 – V. 51 – p. 12958.
29. Ruban A.V., Razumovskiy V.I., Spin-wave method for the total energy of paramagnetic state // *Phys Rev B* – 2012 – V. 85 – p. 174407.
30. Ruban A.V., Razumovskiy V.I., Spin-wave method for the total energy of paramagnetic state // *Phys Rev B* – 2014 – V. 89 – p. 179901.

31. I.A. Abrikosov, A.V. Ponomareva, P. Steneteg, S.A. Barannikova, B. Alling. Recent progress in simulations of the paramagnetic state of magnetic materials // *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* – 2016 – V. 20 – P. 85-106.
32. F.Weaver, U. Hashimoto, Zur Kenntnis der Zweistoffsystem Kobalt-Chrom und des Einflusses einiger Elemente auf die Eigenschaften der Kobalt-Chrom-Legierungen // *Mitteilung Kaiser Wilhelm – Inst. Eisenforschung. B.* – 1929 – P. 293 – 330.
33. W. Koster, G. Hoffman, Über die Gleichgewichtseinstellungen im Dreistoffsystem Fe-Cr-Co // *Arch. Eisenhütten.* – 1959 – P. 249 – 251.
34. S. Szymura, L. Sojka, Structure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-Mo alloy melted in open induction furnace // *Metal Science* – 1979 – P. 320-321.
35. M. Homma, Permanent magnet in Fe-Cr-Co system, 1st Int. seminar on Magn, GDR (1977).
36. D.A. Read and E.H. Thomas, Evidence of Itinerant Electron Ferromagnetism in σ -Phase Alloys // *J. Phys. Chem. Solids* – 1968 – P. 1569–1572.
37. Y. Sumitomo, T. Moriya, I. Hiromitsu, and F.E. Fujita, The Mössbauer Effect of the Fe–V and Fe–Cr σ -Phase // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973 – P. 461–468.
38. E.C. Stoner, C.P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Phil. Trans. Roy Soc. A* – 1948 – P. 599-642.
39. Винтайкин Е.З., Урушадзе Г.Г., Беляцкая И.С. и др. Тонкая кристаллическая структура магнитоупругих сплавов Fe-Cr-Co-Si. // *ФММ.* – 1974. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 734-742.
40. T. Nishizawa, M. Habese, M. Ko., Thermomagnetic analysis of solubility and miscibility gap in ferromagnetic alpha iron alloys // *Acta Met.* – 1979 – p. 817.
41. T. Minowa, M. Okada, M. Homma, Further Studies of miscibility gap in an Fe-Cr-Co permanent magnet system // *IEEE Trans. Magn.* – 1980 – P. 529-533.
42. M. Okada, Microstructure and magnetic properties of spinodal Fe-Cr-Co alloys // *IEEE Trans. Magn.* – 1978 – P. 245–252.
43. H. Kaneko, M. Homma, I. Ikita, New ductile permanent magnet with $(BH)_{\max} = 8$ MGOe // *AIP Conf. Proc.* – 1975 – P. 620–621.
44. Y. Belli, M. Okada, G. Thomas, Microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-V alloys // *Lawrence Berkeley National Laboratory* (1980).
45. E.Z. Vintaikin, V.Yu. Kolontsov, Annealing of Iron-Chromium alloys // *Fiz. Met. Metalloved.* – B. 26 – 1968 – P. 282–283.
46. E.Z. Vintaikin, V.Yu. Kolontsov, E.A. Medvedev, Low temperature region of Fe-Cr phase diagram // *Izv. AN SSSR. Metal.* – 1969 – P. 169–172.
47. E.Z. Vintaikin, V.B. Dmitriev, V.Yu. Kolontsov, Neutron-diffraction study of decomposition kinetics of solid solutions, *Fiz. Met. Metalloved.* – B. 29 – 1970 – P. 1261–1266.

48. W.A. Dench, High Temperature Calorimeter for Measurement of Heats Alloying // *Trans. Faraday Soc.* – V. 59 – 1962 – p. 1279.
49. R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys // American Society for Metals, Ohio (1973)
50. A.V. Ruban and I.A. Abrikosov, Configurational thermodynamics of alloys from first principles: Effective cluster interactions // *Rep. Prog. Phys.* – V. 71 – 2008 – p. 046501.
51. A.E. Kissavos, S.I. Simak, P. Olsson, L. Vitos, and I.A. Abrikosov, Total energy calculations for systems with magnetic and chemical disorder // *Computational Materials Science* – V. 35 – 2006 – p. 1.
52. R. Richter and H. Eschrig, Spin-polarised electronic structure of disordered BCC FeCo alloys from LCAO-CPA // *J. Phys. F: Met. Phys.* – V. 18 – 1988 – P. 1813-1825.
53. P. James, O. Eriksson, B. Johansson, and I.A. Abrikosov, Calculated magnetic properties of binary alloys between Fe, Co, Ni and Cu // *Phys. Rev. B* – V. 59 – 1999 – p. 419.
54. C. Jo, J.I. Lee and Y. Jang, Electronic and Magnetic Properties of Ultrathin Fe-Co Alloy Nanowires // *Chem. Mater.* – V. 17 – 2005– P. 2667-2671.
55. J.J. Hauser, Magnetic Proximity Effect // *Phys. Rev.* – 1969 – V. 187 – p.580.
56. R.M. White and D.J. Friedman, Theory of the magnetic proximity effect // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1985 – V. 49 – p. 117.
57. P.K. Manna and S.M. Yusuf, Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity // *Phys. Rep.* – 2014 – V.535 – p.61.
58. H.B. Vasili, M. Gamino, J. Gazquez, *et al.*, Magnetoresistance in Hybrid Pt/CoFe₂O₄ Bilayers Controlled by Competing Spin Accumulation and Interfacial Chemical Reconstruction // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018 – V. 10 – p. 12031.
59. L. Cheng *et al.*, Pd polarization and interfacial moments in Pd-Fe multilayers // *Phys. Rev. B* – 2004 – V. 69 – p. 144403.
60. Lim W.L., Ebrahim-Zadeh N., Owens J.C., Hentschel H.G.E. and Urazhdin S. Temperature-dependent proximity magnetism in Pt // *Appl. Phys. Lett.* – 2013 – V. 102 – p. 162404.
61. N.J. Gökemeijer, T. Ambrose, and C.L. Chien, Long-range exchange bias across a spacer layer // *Phys. Rev. Lett.* – 1997 – V. 79 – P. 4270–4273.
62. Bovensiepen U. *et al.* Two susceptibility maxima and element specific magnetizations in indirectly coupled ferromagnetic layers // *Phys. Rev. Lett.* – 1998 – V. 81 – P. 2368–2371.
63. Magnus F., Brooks-Bartlett M., Moubah R., Procter R.A., Andersson G., Hase T., Banks S., Hjörvarsson B. Long-Range magnetic interactions and proximity effects in an amorphous exchange-spring magnet. *Nature Communications.* (2016).

64. Ahlberg M., Andersson G., Hjörvarsson, B. Two-dimensional XY-like amorphous $\text{Co}_{68}\text{Fe}_{24}\text{Zr}_8/\text{Al}_{70}\text{Zr}_{30}$ multilayers // *Phys. Rev. B* – 2011 – V. 83 – p. 224404.
65. Korelis P.T. *et al.* Finite-size effects in amorphous $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}/\text{Al}_{75}\text{Zr}_{25}$ multilayers // *Phys. Rev. B* – 2012 – V. 85 – p. 214430.
66. S.Y. Huang, X. Fan, D. Qu, Y.P. Chen, W.G. Wang, J. Wu, T.Y. Chen, J.Q. Xiao, and C.L. Chien. Transport magnetic proximity effects in platinum // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – V. 109 – p. 107204.
67. T.P.A. Hase, M.S. Brewer, U.B. Arnalds, M. Ahlberg, V. Kapaklis, M. Björck, L. Bouchenoire, P. Thompson, D. Haskel, Y. Choi, J. Lang, C. Sanchez-Hanke, and B. Hjörvarsson. Proximity effects on dimensionality and magnetic ordering in Pd/Fe/Pd trilayers // *Phys. Rev. B* – 2014 – V. 90 – p. 104403.
68. S. Cao, M. Street, J. Wang, J. Wang, X. Zhang, C. Binek, and P.A. Dowben, Magnetization at the interface of Cr_2O_3 and paramagnets with large stoner susceptibility // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2017 – V. 29.
69. S. Geprags, S. Meyer, S. Altmannshofer, M. Opel, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Gross, and S.T.B. Goennenwein. Investigation of induced Pt magnetic polarization in Pt/ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ bilayers // *Appl. Phys. Lett.* – 2012 – V. 101 – p. 262407.
70. M. Collet, R. Mattana, J.-B. Moussy, K. Ollefs, S. Collin, C. Deranlot, A. Anane, V. Cros, F. Petroff, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Investigating magnetic proximity effects at ferrite/Pt interfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 2017 – V. 111 – p. 202401.
71. F. Magnus, M.E. Brooks-Bartlett, R. Moubah *et al.* Long-range magnetic interactions and proximity effects in an amorphous exchange-spring magnet // *Nat. Commun.* – 2016 – V. 7 – p. 11931.
72. P.K. Manna and S.M. Yusuf. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity // *Phys. Rep.* – V. 535 – P. 61–99 (2014).
73. C. Song, M. Sperl, M. Utz, M. Ciorga, G. Woltersdorf, D. Schuh, D. Bougeard, C.H. Back, and D. Weiss. Proximity induced enhancement of the Curie temperature in hybrid spin injection devices // *Phys. Rev. Lett.* – 2011 – V. 107 – p. 056601.
74. W. Liu, L. He, Y. Xu, K. Murata, M.C. Onbasli, M. Lang, N.J. Maltby, S. Li, X. Wang, C.A. Ross, P. Bencok, G. van der Laan, R. Zhang, and K.L. Wang. Enhancing magnetic ordering in Cr-doped Bi_2Se_3 using high-TC ferrimagnetic insulator // *Nano Lett.* – 2015 – V. 15 – p. 764.
75. S.M. Sutorin, V.V. Fedorov, A.G. Banskchikov, D.A. Baranov, *et al.* Proximity effects and exchange bias in $\text{Co}/\text{MnF}_2(111)$ heterostructures studied by x-ray magnetic circular dichroism // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013 – V. 25 – p. 046002.

76. K.T. Yamada, M. Suzuki, A.-M. Pradipto *et al.* Microscopic investigation into the electric field effect on proximity-induced magnetism in Pt // *Phys. Rev. Lett.* – 2018 – V. 120 – p. 157203.
77. T. Koyama, Y. Guan, Y. Hibino, M. Suzuki, and D. Chiba. Magnetization switching by spin-orbit torque in Pt with proximity-induced magnetic moment // *J. Appl. Phys.* – 2017 – V. 121 – p. 123903.
78. M.S. Granovski, D. Arias. Intermetallic phases in the iron-rich region of the ZrFe phase diagram // *J. Nucl. Mater.* – 1996 – V. 229 – P. 29–35.
79. F. Stein, G. Sauthoff, and M. Palm. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system // *J. Phase Equilibria* – 2002 – V. 23 – p. 480.
80. X. Tao, J. Zhu, H. Guo, Yi. Ouyang, Yo. Du. Phase stability, thermodynamic and mechanical properties of AlZr₂, FeZr₂ and Al₂FeZr₆ from first-principles calculations // *J. Nucl. Mater.* V. 440 – 2013 – P. 6–10.
81. H. Biermann *et al.*, Microstructure and Compression Strength of Novel TRIP-Steel/Mg-PSZ Composites // *Adv. Eng. Mater.* – 2009 – V. 11 – P. 1000–1006.
82. S. Martin *et al.*, Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel // *Steel Research int.* – 2011 – V. 82 – P. 1133–1140.
83. L.N. Guseva, T.O. Malakhova, X-Ray Investigations of Alloys of Iron with Zirconium, Iron-Rich (Fe-ZrFe₂). *Metallofiz. (Kiev)* – 1973 – V. 46 – P. 111–113.
84. T.O. Malakhova and A.N. Kobylkin. The Zr-Fe Phase Diagram (0-66.6 at.% Fe). *Russ. Metall.* – 1982 – P. 187–191.
85. K. Bhanumurthy and G.B. Kale. Iron-Zirconium // *Scr. Metall. Mater.* – 1993 – V. 28 – P. 753–756.
86. C. Guo, Z. Du, C. Li, B. Zhang, M. Tao. Modification of zirconium-iron phase diagram // *Calphad* – 2008 – V. 32 – P. 637–643.
87. Yi. Yang, L. Tan, H. Bei, J.T. Busby. Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system // *J. Nucl. Mater.* – 2013 – V. 441 – P. 190–202.
88. J.C. Gachon, J. Hertz. Enthalpies of formation of binary phases in the systems FeTi, FeZr, CoTi, CoZr, NiTi, and NiZr, by direct reaction calorimetry // *Calphad* – 1983 – V.7 – P.1–12.
89. A. Schneider, et al., Zur Thermochemie von Legierungen // *Pure Appl. Chem.* – 1961 – V. 2 – P. 13–16.
90. O.Yu. Sidorov, et al., *Rasplavy* V. 3 – 1989 – P. 28–33.

91. M. Rosner-Kuhn, J. Qin, *et al.* Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system iron-zirconium // *Z. Metallkd.* – 1995 – V. 86 – P. 682–685.
92. K. Ali, A. Arya, P.S. Ghosh, G.K. Dey. A first principles study of cohesive, elastic and electronic properties of binary Fe–Zr intermetallics // *Comput. Mater. Sci.* – 2016 – V. 112 – P. 52–66.
93. M. Mihalkovic, M. Widom. Ab initio calculations of cohesive energies of Fe-based glass-forming alloys // *Phys. Rev. B* – 2004 – V. 70 – p. 144107.
94. R. Lück, H. Wang. Heat capacity of the Fe₂Zr intermetallic compound // *J. Alloys Compd.* – 1993 – V. 191 – L11–L12.
95. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review* – 1964 – V. 136 – B864.
96. W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review* – 1965 – V. 140 – A1133.
97. Martin R.M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.* Cambridge University Press, 2004.
98. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996 – V. 77 – P. 3865–3868.
99. Lechermann F. *et al.* Density-functional study of Fe₃Al: LSDA versus GGA // *Phys. Rev. B* – 2002 – V. 65 – p. 132104
100. Bogner J. *et al.*, Magnetic order and defect structure of Fe_xAl_{1-x} alloys around x=0.5: An experimental and theoretical study// *Phys. Rev. B* – 1998 – V. 58 – p. 14922
101. Mohn P. *et al.* Correlation Induced Paramagnetic Ground State in FeAl // *Phys. Rev. Lett.* – 2001 – V. 87 – p. 196401.
102. O.K. Andersen. Linear methods in band theory I // *Physical Review B* – 1975 – V. 12 – p. 3060.
103. B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, P. Dederichs. Vacancy formation energies of fcc transition metals calculated by a full potential green's function method // *Solid State Communications* – 1991 – V. 79 – p. 31.
104. T. Hühne, C. Zecha, H. Ebert, P. H. Dederichs, R. Zeller. Full-potential spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker method implemented and applied to bcc Fe, fcc Co, and fcc Ni // *Physical Review B* – 1998 – V. 58 – p. 10236.
105. G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B* – 1996 – V. 54 – p. 11169.

106. J. Hutter, H.P. Luthi, M. Parrinello. Electronic structure optimization in plane-wave-based density functional calculations by direct inversion in the iterative subspace // *Computational Materials Science* – 1994 – V. 2 – p. 244.
107. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Physical Review B* – 1982 – V. 26 – p. 4199.
108. A. Kiejna, G. Kresse, J. Rogal, A. De Sarkar, K. Reuter, M. Scheffler. Comparison of the full-potential and frozen-core approximation approaches to density-functional calculations of surfaces // *Physical Review B* – 2006 – V. 73 – p. 035404.
109. R. Car, M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Physical Review Letters* – 1985 – V. 55 – p. 2471.
110. J. Korringa. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal // *Physica* – 1947 – V. 13 – p. 392.
111. W. Kohn, N. Rostoker. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium // *Physical Review* – 1954 – V. 94 – p. 1111.
112. Lord Rayleigh. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // *Phil. Mag.* – 1892 – V. 23 – P. 481.
113. B. A. Lippmann and Julian Schwinger. Variational Principles for Scattering Processes. I // *Phys. Rev.* – 1950 – V. 79 – P. 469–480.
114. O. K. Andersen. Linear methods in band theory II // *Phys. Rev. B.* – 1975 – P. 3060-3083,.
115. R. Zeller, J. Deutz, and P. H. Dederichs. Application of complex energy integration to self-consistent electronic structure calculations // *Solid State Communications* – 1982 – V. 44 – P. 993-997.
116. Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 2004.
117. John. M. Wills, Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, and Oleksiy Grechnev. *Full-Potential Electronic Structure Method*. Springer, 2010.
118. B.L. Gyoffry. Coherent-Potential Approximation for a Nonoverlapping-Muffin-Tin-Potential Model of Random Substitutional Alloys // *Phys. Rev. B* – 1972 – V. 5 – P. 2382-2384.
119. L. Szunyogh, B. Ujfalussy, P. Weinberger, J. Kollar. Self-consistent localized KKR scheme for surfaces and interfaces // *Physical Review B* – 1994 – V. 49 – p. 2721.
120. H. Skriver. *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin (1984).
121. O. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. In: *Lecture Notes in Physics: Electronic Band Structure and Its Applications* / Edited by M. Yussouff. Springer-Verlag, Berlin (1987).
122. O.K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier. Exact muffin-tin orbital theory. In *Lectures in Methods of Electronic Structure Calculations*. World Sci. Publ. Co, (1994).

123. Oleg E. Peil. Theory of Disordered Magnets. PhD thesis, Uppsala Universitet, (2009).
124. L. Vitos, J. Kollar, and H. L. Skriver. Full charge-density calculation of the surface energy of metals // Phys. Rev. B – 1994 – V. 49 – P. 16694-16701.
125. A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard. Special quasirandom structures// Phys. Rev.Lett. – 1990 – V. 65 –P. 353.
126. Wei SH, Ferreira LG, Bernard JE, Zunger A. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures // Phys Rev B – 1990 – V. 42 – p. 9622.
127. Hass KC, Davis LC, Zunger A., Electronic structure of random $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ alloys: Test of the “special-quasirandom-structures” description // Phys Rev B 1990 – V. 42 – p. 3757.
128. Lu Z.W., Wei S.H., Zunger A. Large lattice-relaxation-induced electronic level shifts in random $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ alloys // Phys Rev B – 1991 – V. 44 – p. 3387.
129. Lu Z.W., Wei S.H., Zunger A., Electronic structure of ordered and disordered Cu_3Au and Cu_3Pd // Phys Rev B – 1992 – V. 45 – p. 10314.
130. Ruban A.V., Simak S.I., Shallockcross S., Skriver H.L., Local lattice relaxations in random metallic alloys: Effective tetrahedron model and supercell approach // Phys Rev B – 2003 – V. 67 – p. 214302.
131. Ozolins V., Wolverton C., Zunger A., Cu-Au, Ag-Au, Cu-Ag, and Ni-Au intermetallics: First-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures // Phys Rev B – 1998 – V. 57 – p. 6427.
132. Wolverton C., Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys // Acta Mater. – 2001 – V. 49 – p. 3129.
133. P. Soven. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys // Physical Review – 1967 – V. 156 – p. 809.
134. D.W. Taylor. Vibrational Properties of Imperfect Crystals with Large Defect Concentrations // Physical Review – 1967 – V.156 – p.1017.
135. B.L. Gyoffry. Coherent-Potential Approximation for a Nonoverlapping-Muffin-Tin-Potential Model of Random Substitutional Alloys //Phys. Rev. B – 1972 – V. 5 – p. 2382.
136. L. Vitos, I.A. Abrikosov, and B. Johansson, Anisotropic Lattice Distortions in Random Alloys from First-Principles Theory // Phys. Rev. Lett. – 2001 – V. 87 – p. 156401.
137. E.A. Kabliman *et al.* Ab initio-based mean-field theory of the site occupation in the Fe-Cr σ -phase // Physical Review B – V. 83 –2011 – p. 092201.
138. P. Olsson, I. A. Abrikosov, and J. Wallenius. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys // Physical Review B – 2006 – V. 73 – p. 104416.

139. Fuyang Tian, Lajos Karoly Varga, Nanxian Chen, Lorand Delczeg, and Levente Vitos. Ab initio investigation of high-entropy alloys of 3d elements // *Phys. Rev. B* – 2013 – V. 87 – p. 075144.
140. I.A. Abrikosov, Yu. H. Veklov, P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, and L.E. Shilkrot. Ab initio calculations of the electronic topological transition in Li-Mg alloys // *Solid State Communications* – 1992 – V. 83 – p. 867.
141. A.V. Ruban and H.L. Skriver. Screened coulomb interactions in metallic alloys I: Universal screening in the atomic-sphere approximation // *Phys. Rev. B* – 2002 – V. 66 – p. 024201.
142. A.V. Ruban, S.I. Simak, P.A. Korzhavyi, and H.L. Skriver. Screened coulomb interactions in metallic alloys II: Screening beyond the single-site and atomic-sphere approximations // *Phys. Rev. B* – 2002 – V. 66 – p. 024202.
143. O.E. Peil, A.V. Ruban, B. Johansson. Self-consistent supercell approach to alloys with local environment effects, *Phys. Rev. B* – 2012 – V. 85 – p. 165140.
144. A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, and V.A. Gubanov. Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals // *Journal of Physics F: Metal Physics* – 1984 – V. 14 – L125.
145. M. Methfessel and J. Kubler. Bond analysis of heats of formation: application to some group VIII and IB hydrides // *J. Phys. F* – 1982 – V. 12 – p. 141.
146. A.V. Ruban, S. Khmelevskiy, P. Mohn, and B. Johansson. Temperature-induced longitudinal spin fluctuations in Fe and Ni // *Phys. Rev. B* – 2007 – V. 75 – p. 054402.
147. H. Lind, R. Forsén, B. Alling, N. Ghafoor, F. Tasnadi, M.P. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Odén, Improving thermal stability of hard coating films via a concept of multicomponent alloying // *Appl. Phys. Lett.* – 2011 – p. 091903.
148. O. Gunnarsson, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation // *Phys. Rev. B* – V. 27 – 1993 – p. 7144.
149. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* // Pergamon Press, London, (1958).
150. P. Olsson, I.A. Abrikosov, J. Wallenius. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B* – V. 73 – 2006 – p. 104416.
151. P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, J. Odqvist, J.-O. Nilsson, B. Johansson. Electronic structure and effective chemical and magnetic exchange interactions in bcc Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B* – V. 79 – 2009 – p. 054202.
152. B. Alling, M. Oden, L. Hultman, and I.A. Abrikosov. Pressure enhancement of the isostructural cubic decomposition in $Ti_{1-x}Al_xN$ // *Appl. Phys. Lett.* – V. 95 – 2009 – p. 181906.

153. A.V. Ponomareva, A.V. Ruban, O.Yu. Vekilova, S.I. Simak, and I.A. Abrikosov. Effect of pressure on phase stability in Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B* – V. 84 – 2011 – p. 094422.
154. A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, and V.A. Gubanov. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – V. 67 – 1987 – p. 74.
155. F. Adcock, J. Iron Steel // *Inst. London* 124 (1931) 99.
156. Беляцкая И.С., О формировании высококоэрцитивного состояния в сплавах на основе Fe-Cr-Co. // *Изв. АН СССР, Металлы.* – 1984. – N 1. – С. 97-103.
157. A.K. Borisyuk, Ya.G. Lozinskiy. Magnetometric studies of hard-magnetic alloys of Fe-Cr-Co system (1979).
158. T. Nishizawa, K. Ishida. Binary alloy phase diagrams, ASM International, OH, 2nd edition (1990).
159. M. Lezaic, Ph. Mavropoulos, and S. Blugel. First-principles prediction of high Curie temperature for ferromagnetic bcc-Co and bcc-FeCo alloys and its relevance to tunneling magnetoresistance // *Appl. Phys. Lett.* – V. 90 – 2007 – p. 082504.
160. J. Kudrnovsky, V. Drchal. Exchange interactions and Curie temperatures of 3D- and 2D-ferromagnets // *Czech. J. Phys.* – V. 52 – 2002 – p. 215.
161. A. V. Ruban, P. A. Korzhavyi, B. Johansson. First-principles theory of magnetically driven anomalous ordering in bcc Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B* – V. 77 – 2008 – p. 094436.
162. D.-C. Madeleine, *Microstructure of Steels and Cast Irons*, Springer Science & Business Media (2004).
163. Винтайкин Б.Е., Кузьмин Р.Н. Об особенностях тонкой кристаллической структуры высококоэрцитивного сплава Fe-Cr-Co-Mo. // *ФММ.* – 1986. – Т. 61. – Вып. 3. – С. 561-568.
164. Б.О. Мухамедов. Влияние термической обработки на температурную стабильность магнитных свойств сплава 22Х15КА // *Дипломная работа, НИТУ «МИСИС»* (2015).
165. V.K. Fedotov, V.E. Antonov, K. Cornell, *et al.* Neutron scattering studies of the structure and lattice dynamics of a solid solution of hydrogen in a manganese // *J. Phys. Condens. Matter* – V. 10 – 1998 – P. 5255-5266.
166. P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys // *J. Nucl. Mater.* – 2003 – P. 84-90.
167. F. Ducastelle, F. Gautier. Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys: applications to the calculation of ordering energies // *J. Phys. F Met. Phys.* – V. 6 – 1976 – p. 2039.

168. I. Mirebeau, M. Hennier, G. Parette, First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy // *Phys. Rev. Lett.* – V. 53 – 1984 – p. 687.
169. R. Idczak, R. Konieczny, Z. Konieczna, J. Chojcan, An enthalpy of solution of cobalt and nickel in iron studied with ^{57}Fe mossbauer spectroscopy // *Acta Phys. Pol.* – V. 119 – 2011 – P. 37-40.
170. J. Cieslak, S.M. Dubiel, B. Sepiol, Mossbauer-effect study of the phase separation in the Fe-Cr system // *J. Phys. Condens. Matter* – V. 12 – 2000 – p. 6709.
171. S. Kim, W. Jae, Y. Kim, Analysis of phase separation by thermal aging in duplex stainless steels by magnetic methods // *Journal of the Korean Nuclear Society* – V. 29 – 1997 – P. 361-367.
172. A. Mustaffa and D. A. Read. Magnetic properties of ferromagnetic VFe alloys near the critical concentration for ferromagnetism // *J. Magn. Magn. Mater.* – V. 5 – 1977 – P. 349–352.
173. P.E.A. Turchi, et al., Interface between quantum-mechanical-based approaches, experiments, and CALPHAD methodology // *Calphad* – V. 31 – 2007 – P. 4-27.
174. B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, and J. Neugebauer. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum // *Phys. Rev. B* – V. 79 – 2009 – p. 134106.
175. Ch. Kittel, *Quantum theory of solids*, 2nd Revised Edition (1987). ISBN: 978-0-471-62412-7
176. H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B* – V. 13 – 1976 – p. 5188.
177. H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie*. Deuticke, Leipzig. (1937).
<https://doi.org/10.1002/ange.19410541109>
178. R.P. Feynman. Forces in molecules // *Phys. Rev.* – V. 56 – 1939 – p. 340.
179. A. Togo and I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science // *Scr. Mater.* – V. 108 – 2015 – P. 1–5.
180. W. Brueckner, K. Kleinstueck, G.E.R. Schulze, Atomic Arrangement in the Homogeneity Range of the Laves Phases ZrFe_2 and TiFe_2 // *Physica Status Solidi*. – V. 23 – 1967 – P. 475–480.
181. P. Matkovic, T. Matkovic, I. Vickovic. Crystalline structure of the intermetallic compound FeZr_3 // *Metalurgija, Croatia*. – V. 29 – 1990 – P. 3–6.
182. E. Piegger, R.S.Craig. Structural and Magnetic Characteristics of $\text{TiFe}_2\text{-ZrFe}_2$ and $\text{ZrCo}_2\text{-ZrFe}_2$ Alloys // *J. Chemical Phys.* – V. 39 – 1963 – P. 137–145.
183. H. Boller. On the filled up Re_3B -type in the systems (Zr, Hf)-(Fe, Co, Ni)-O // *Monatshefte fuer Chemie* – V. 104 – 1973 – P. 545–549.

184. G. Gatta, et al., Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry* (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – V. 78 – 2006 – P. 1455–1476.
185. C.W. Kocher and P.J. Brown. The atomic moments and hyperfine fields in Fe₂Ti and Fe₂Zr // *J. Appl. Phys.* – V. 33 – 1962 – p. 1091.
186. K. Ali, P.S. Ghosh, A. Arya. A DFT study of structural, elastic and lattice dynamical properties of Fe₂Zr and FeZr₂ intermetallics // *J. Alloys Compd.* – V.723 – 2017 – P. 611–619.
187. B. Alling, T. Marten, and I.A. Abrikosov. Questionable collapse of the bulk modulus in CrN // *Nature Materials* – V. 9 – 2010 – p. 283.
188. P. Steneteg, B. Alling, and I. A. Abrikosov. Equation of state of paramagnetic CrN from ab initio molecular dynamics // *Phys. Rev. B* – V. 85 – 2012 – p. 144404.
189. N. Shulumba, et al., Vibrational free energy and phase stability of paramagnetic and antiferromagnetic CrN from ab initio molecular dynamics // *Phys. Rev. B* – V. 89 – 2014 – p.174108.
190. M.W. Chase, et al., Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* – V. 19 – 1995 – P. 437–447.
191. M. Hillert, M. Jarl. A model for alloying in ferromagnetic metals // *Calphad* – V. 2 – 1978 – P. 227–238.