

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2019

## Общая характеристика работы

**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 работе [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.

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 магнито-мягкие и магнито-твердые 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 спиноподобному распаду в тройной системе Fe-Cr-Co. Оценить вклад конечных температур на магнитное состояние ОЦК сплавов Fe-Cr-Co и их склонность к спиноподобному 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 с неупорядоченным сплавом  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ . Полная толщина гетероструктуры  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  варьируется от 6 до 14 атомарных слоев.

Первопринципное моделирование проводится для ферромагнитного и парамагнитного состояний.

Для ОЦК твердых растворов  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  исследуются такие параметры как энергия смешения и склонность к спинодальному 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-ZrFe<sub>2</sub> и немагнитной фазы Zr<sub>3</sub>Fe. Исследуются такие параметры как теплоемкость, энтальпия смешения, коэффициенты термического расширения и стандартная энтропия.

**Разработанность темы.** В работе [4] были исследованы гетероструктуры Fe/Fe<sub>0.68</sub>V<sub>0.32</sub>, в которых наблюдалось существенное увеличение температуры Кюри сплава Fe<sub>0.68</sub>V<sub>0.32</sub> за счет МЭБ, индуцированного монослоем чистого железа. Изменение толщины слоя Fe<sub>0.68</sub>V<sub>0.32</sub> в гетероструктуре влияет на температуру Кюри системы. Авторами работы было предложено наличие дальнедействующего МЭБ в системе Fe/Fe<sub>0.68</sub>V<sub>0.32</sub>. Также в литературе имеется информация о гетероструктуре Fe/V [5], для которой диапазон МЭБ 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 спинодального распада пересыщенного метастабильного ОЦК твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  с образованием модулированной структуры, состоящей из ферромагнитной  $\alpha_1\text{-(Fe-Co)}$  фазы, в матрице парамагнитной  $\alpha_2\text{-Cr}$  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 [8–10]. Однако, в литературе отсутствуют данные о склонности к спинодальному распаду в ОЦК твердом растворе  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ .

Относительно системы Fe–Zr, наиболее подробное систематическое исследование фазовой диаграммы было проведено в работе [11]. 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 определена 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 МТ-орбиталей (*Exact Muffin-Tin Orbitals*, EMTO) [12] и метода проектированных присоединенных плоских волн (*projector-augmented wave*, PAW) [13]. Моделирование химического беспорядка было выполнено в рамках приближения когерентного потенциала. Парамагнитное состояние было описано с помощью приближения разупорядоченного 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  $\alpha-Fe_xCr_yCo_z$  усиливается с увеличением содержания  $Co$  и  $Cr$ .
3. Предложена 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 ТФП был выявлен механизм возникновения МЭБ, который наблюдается экспериментально. Определены профиль намагниченности и диапазон МЭБ.

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 ТФП 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 ТФП 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<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> 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-ZrFe<sub>2</sub> и Zr<sub>3</sub>Fe, автор принимал участие в экспериментальных измерениях, которые включают в себя приготовление и характеризацию образцов, термообработку и измерение теплоемкости.

**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<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub>. И. Саенко, М. Кригель и О. Фабричная из (Горной Академии Фрайберга, Германия) проводили экспериментальное исследование соединений C15-ZrFe<sub>2</sub> и Zr<sub>3</sub>Fe.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертационной работы представлены в 3 печатных изданиях [14-17], рекомендованных ВАК (см. список литературы)

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: The 2nd International Scientific Conference «Science of the Future», (Kazan, Russia, 2016), Moscow International Symposium on Magnetism (Moscow, Russia, 2017, выполнено два доклада), Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science (Moscow, Russia, 2017), Materials Science and Engineering – MSE 2018 (Darmstadt, Germany, 2018), XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ РКТС-15 (Москва, Россия, 2018)

## Содержание работы

Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения и списка литературы.

Во **введении** обсуждается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, характеризуется научное и практическое значение полученных результатов, формулируется постановка цели и задач, а также перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приводится аналитический обзор по методам первопринципного моделирования магнетизма в металлах в рамках модели Гейзенберга. Уделяется внимание моделированию парамагнитного состояния и эффектов, вызванных температурой.

В большинстве случаев, магнитные моменты в металлах можно рассматривать локальными несмотря на то, что индуцируются они итinerантными электронами. Это объясняется различием в характерных временных масштабах, связанных со скачками электронов и возникновением ожидаемого магнитного момента на узле. Описать вклад магнетизма в полную энергию системы можно с помощью классического Гамильтониана Гейзенберга, согласно которому функцию корреляций двух спинов в координационной сфере  $\alpha$  можно определить из выражения:

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

где  $N$  – общее количество атомов в рассматриваемой системе. Энергию магнитного состояния можно описать следующим образом:

$$E_{mag} = - \sum_{\alpha} J_{\alpha} n_{\alpha} \langle \Phi_{\alpha} \rangle \quad (2)$$

где  $J_{\alpha} = J_{0j}$  – локальное обменное взаимодействие между частицами  $j$  в координационной сфере  $\alpha$ ,  $n_{\alpha}$  – количество атомов в координационной сфере  $\alpha$ .

В последние десятилетия с развитием эффективных методов расчета и с увеличением мощности современных вычислительных компьютеров появилась возможность теоретического моделирования неколлинеарных спиновых конфигураций, магнитных фазовых переходов и динамических спиновых систем. В частности, был достигнут успех в моделировании парамагнитного состояния в металлах.

Модель разупорядоченного локального момента (*disordered local moment*, DLM) для описания парамагнитного была разработана Дж. Хаббардом и Х. Хасегавой [18, 19], и получило усовершенствованное описание в работе [20]. Модель DLM в случае полностью неупорядоченной системы должна работать при температурах  $T \gg J_{ij}^{max}$ , где  $J_{ij}^{max}$  – наиболее 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-сплавов 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. 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.

Во **второй главе** приводится литературный обзор данных теоретических и экспериментальных по исследуемым материалам. Ставится акцент на технологической и фундаментальной важности проводимых исследований.

В **третьей главе** излагаются общие сведения о теории функционала плотности, вводится понятие спиновой электронной плотности, приводятся теоремы Хоэнберга и Кона и описываются самогласованные уравнения Кона-Шэма. Далее приводятся сведения о приближении локальной плотности LDA и приближении обобщенного градиента GGA, которые позволяют описать эффекты обмена и корреляции.

В **четвертой главе** обсуждаются методы самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма, рассмотренные в этой работе: метода точных МТ-орбиталей (EMTO), который основывается на формализме функции Грина [13] и метода проектированных присоединенных плоских волн (PAW) [14].

В **пятой главе** описывается приближение когерентного потенциала (*coherent potential approximation*, CPA) [21], которое используется для описания химического беспорядка в сплавах. Приближение CPA основано на предположении, что исходный сплав может быть заменен эффективной упорядоченной средой (“рассеивателями”), когерентная функция Грина которой находится самосогласованно с учетом концентрации примесных атомов. CPA реализуется в рамках одноузельной модели, что существенно сокращает длительность вычислений, по сравнению с методом суперячеек. Экранированные кулоновские взаимодействия в CPA учитываются в модели экранированной примеси. Параметры локальных констант экранирования можно получить из расчетов локально самосогласованного метода функции Грина (locally self-consistent Green's function, LSGF) с использованием подхода суперячеек.

В **шестой главе** приводится описание обобщенной модели Гейзенберга для описания магнитной энергии, которое в отличие от классической модели (см. уравнения 1, 2) позволяет учитывать продольные флуктуации магнитных моментов. Например, включение продольных спиновых флуктуаций позволяет стабилизировать парамагнитное состояние в Ni, что было невозможно в рамках классической модели Гейзенберга. 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:

$$E(\{s_i\}, \{m_i\}) = \sum_i J_i^{(0)}(\{m_i\}) - \sum_{ij} J_{ij}^{(2)}(\{s_i\}, \{m_i\}) s_i \cdot s_j \quad (3)$$

Описание парамагнитного состояния было реализовано в рамках приближения разупорядоченного локального момента DLM [20], которое предполагает описание

магнитного беспорядка в металлах с помощью эффективного сплава с одинаковым количеством атомов, отличающихся направлением локальных магнитных моментов со спином-вверх и спином-вниз. Модель DLM весьма успешно реализуется в рамках CPA.

В седьмой главе представлены основные результаты по исследованию термодинамической стабильности и склонности к спинодальному распаду в ОЦК твердых растворах  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ .

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

$$G(c_1, c_2, c_3, T) = E(c_1, c_2, c_3) + pV - TS(c_1, c_2, c_3) \quad (4)$$

где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $E$  – общая энергия основного состояния,  $T$  – температура,  $p$  – давление,  $V$  – объем и  $S$  – энтропия, которая в этой работе определяется как конфигурационная энтропия  $S_{\text{конф}}(c_1, c_2, c_3) = -k_B[c_1 \ln(c_1) + c_2 \ln(c_2) + c_3 \ln(c_3)]$ .

Знак свободной энергии смешения  $\Delta G_{\text{см}}$  дает информацию о термодинамической стабильности сплава:

$$\Delta G_{\text{см}} = G_{\text{сплав}} - \sum c_i G_i \quad (5)$$

где  $G_{\text{сплав}}$  – свободная энергия Гиббса сплава,  $G_i$  – энергии Гиббса чистых компонентов сплава,  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонентов сплава. Все энергии в уравнении (5) соответствуют равновесным объемам.

Стоит отметить, что даже если энергия смешения  $\Delta G_{\text{см}}$  положительна, сплавы все еще могут находиться в метастабильном состоянии. Для того, чтобы произошел спинодальный распад, требуется чтобы вторая производная энергии смешения  $\Delta G_{\text{см}}$  вдоль по крайней мере одного направления  $c_i$  в пространстве концентрации была отрицательна:  $\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{см}}}{\partial c_i^2} < 0$ .

Наиболее благоприятное направление спинодального распада соответствует наиболее отрицательному значению второй производной по концентрации.

Расчеты полной энергии проводились с использованием метода EMTO-CPA [13, 21]. Для описания парамагнитного состояния сплавов использовалось приближение DLM [20]. Описание эффектов обмена и корреляции было реализовано в рамках приближения GGA [22]. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено с использованием сетки  $k$ -точек  $29 \times 29 \times 29$ . Критерий сходимости энергии по параметрам расчета был установлен равным  $10^{-8}$  Ry.

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:  $T_C = \frac{2 J_0}{3 k_B}$ . На рисунке 1 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 прямого анализа значений, хотя согласие с экспериментом довольно хорошее (см. рисунок 1 (б)) и отклонения являются стандартными для первопринципных расчетов температуры

магнитного перехода ( $\Delta T_C \sim 150 \dots 200$  К). Скорее, данная оценка используется для качественного исследования влияния легирования на  $T_C$ .

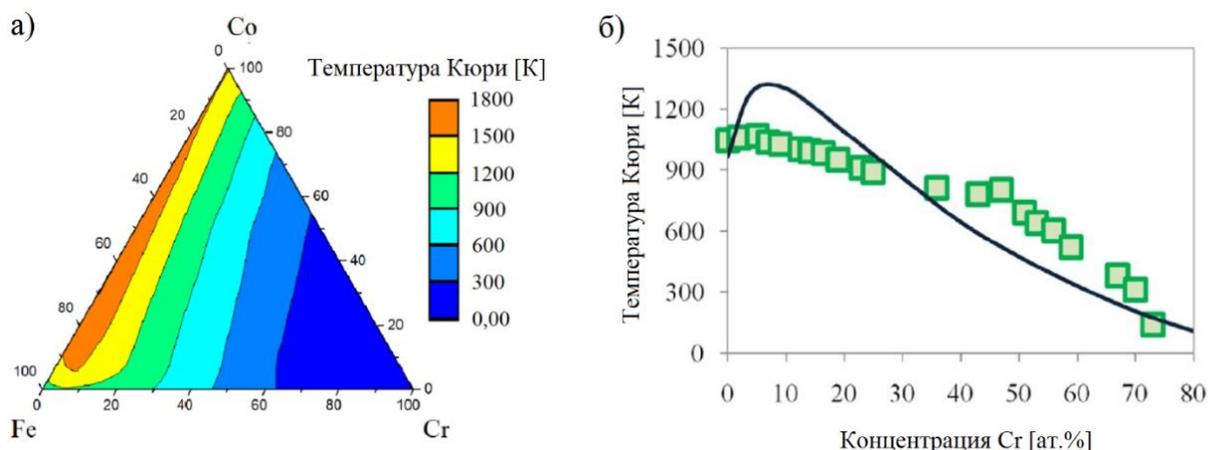


Рисунок 1 – (а) Рассчитанная температура Кюри для ОЦК  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  и (б) сравнение теоретической оценки  $T_C$  для бинарных сплавов Fe-Cr (сплошная черная линия) с экспериментальными данными (зеленые квадраты).

На рисунке 2 представлена диаграмма расслоения, которая иллюстрирует склонность к спиновальному распаду в твердом растворе  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  из расчетов энергии смешения, выполненных при  $T = 0$  К. В качестве чистых компонентов при расчете энергии смешения были рассмотрены ферромагнитные ОЦК железо и ГПУ кобальт, немагнитный ОЦК хром. На рисунке 2 (б) стрелки представляют наиболее благоприятные направления спиновального распада, а длины стрелок пропорциональны  $\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{см}}}{\partial c_i^2}$ . Белые точки представляют собой составы сплавов с положительной второй производной во всех направлениях  $c_{x,y,z}$ .

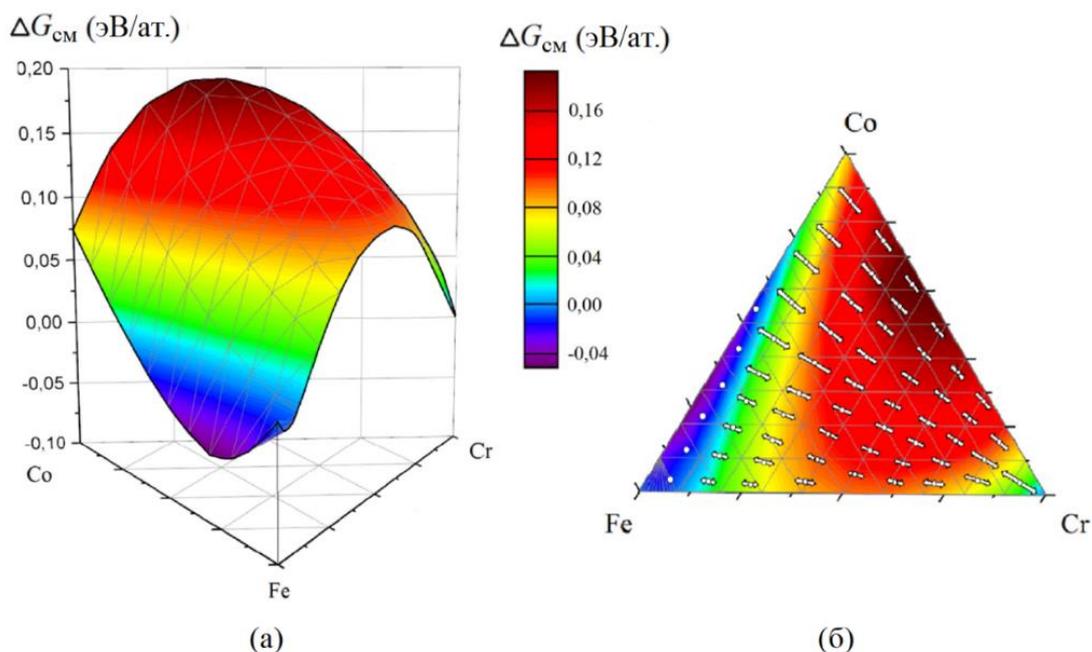


Рисунок 2 – (а) Рассчитанная энергия смешения  $\Delta G_{\text{см}}$  для ферромагнитной ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  и (б) локальная тенденция к спиновальному распаду, указанная стрелками. Размеры стрелок пропорциональны склонности к распаду. Расчеты проведены для температуры  $T = 0$  К.

Рисунок 2 показывает, что для большинства составов  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  энергия смешения является положительной. На стороне Fe-Co концентрационного треугольника  $\Delta G_{\text{см}}$  отрицательна, что означает, что эти сплавы устойчивы по отношению к чистым элементам.  $\Delta G_{\text{см}}$  имеет минимум для сплава Fe-Co с концентрацией Fe 22 ат.%. Также видно, что твердые растворы должны распадаться спинодально на обогащенную (Fe-Co)  $\alpha_1$ -фазу и обогащенную Cr  $\alpha_2$ -фазу. Добавление Co увеличивает локальную тенденцию к распаду и расширяет область расслоения. Эти наблюдения согласуются с экспериментом [23].

Температура начала термической обработки для достижения высококоэрцитивного состояния составляет примерно 900 К. Поэтому были проведены расчеты  $\Delta G_{\text{см}}$  для фазы ОЦК  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  при этой температуре. В этом случае  $\Delta G_{\text{см}}$  была определена относительно ферромагнитных ОЦК Fe и ГЦК Co и немагнитной ОЦК Cr, которые являются стабильными фазами элементов при 900 К. На рисунке 3 приведена оценка влияния температуры на диаграмму распада  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  при 900 К. Температурный вклад в  $\Delta G_{\text{см}}$  был учтен через расчет конфигурационной энтропии в неупорядоченных сплавах  $S_{\text{конф}}$ . Согласно расчетам температуры Кюри, сплавы находятся либо в ферромагнитном, либо в парамагнитном состоянии в зависимости от состава. Поэтому расчеты энергии смешения проводятся для обоих магнитных состояний  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  и отделяем их друг от друга линией, соответствующей составам, при которых теоретический  $T_C = 900$  К.

Как и ожидалось, конечная температура повышает устойчивость твердых растворов. Однако основной вывод из расчетов нулевой температуры по-прежнему сохраняется: для большинства химических составов твердый раствор  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$  распадается спинодально на обогащенную (Fe-Co)  $\alpha_1$ -фазу и обогащенную Cr  $\alpha_2$ -фазу.

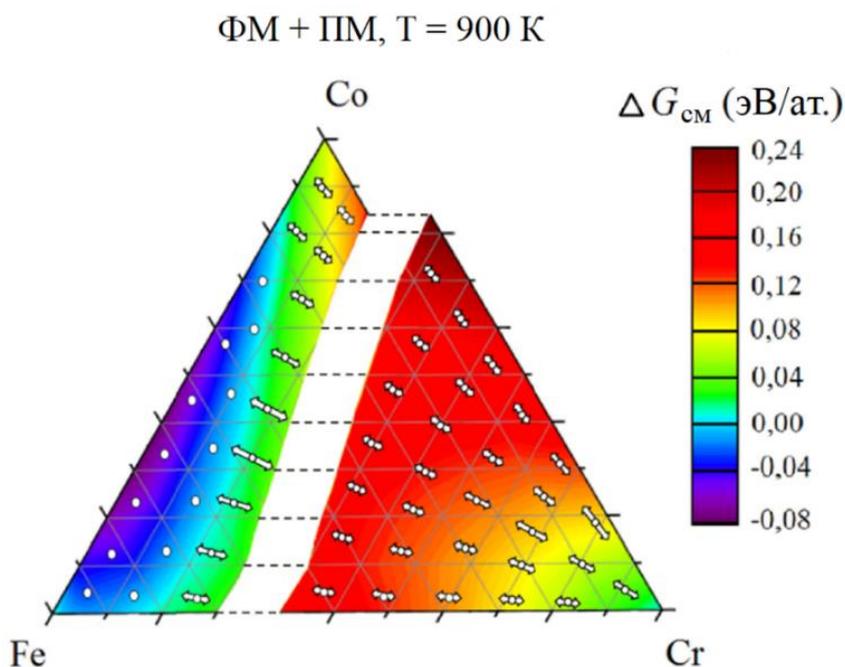


Рисунок 3 – Рассчитанная свободная энергия смешения для фазы ОЦК  $\alpha\text{-Fe}_x\text{Cr}_y\text{Co}_z$ . Локальная тенденция к спинодальному распаду обозначена стрелками. Размеры стрелок пропорциональны склонности к распаду. Левая и правая части диаграммы соответствуют ферромагнитному и парамагнитному состояниям сплавов, соответственно. Все расчеты предполагают, что  $T = 900$  К.

Оценка при  $T = 900$  К показывает, что локальная тенденция к спинодальному распаду слабее по сравнению с расчетами при  $T = 0$  К. Тем не менее локальная тенденция к расслоению усиливается с увеличением концентрации Co, и область расслоения становится шире. Стоит отметить, что парамагнитные сплавы показывают аналогичные направления расслоения как ферромагнитные сплавы при расчетах нулевой температуры.

На рисунке 4 представлено влияние Co на эффективные парные взаимодействия Fe-Cr (ЭПВ). Эти взаимодействия 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 используется для описания конфигурационной термодинамики сплавов.  $V_p^{(2)}$  определяет ЭПВ для координационной сферы  $p$ , с числом заполнения  $\chi_i$ . На рисунке 4 (а) показано, что при низких содержаниях Cr добавление небольшого количества Co (~ 5–10 ат.%) увеличивает  $V_1^{(2)}$  для пар Fe-Cr в первой координационной сфере. Ранее в [25] было обнаружено, что аномальная фазовая стабильность разбавленных сплавов Fe-Cr связана с магнитными взаимодействиями, которые сильно зависят от магнитного состояния атома хрома.

Как показано на рисунке 4 (б), для разбавленных сплавов Fe-Cr небольшие добавки кобальта (5–10 ат.%) увеличивают магнитный момент атомов Cr, что увеличивает вклад в фазовую стабильность сплавов. Известно, что сплавы Fe-Cr используются в качестве конструкционных материалов. Таким образом, малые добавки Co в этих сплавах могут улучшить их фазовую стабильность. Однако дальнейшее увеличение концентрации Co (более 10 ат.%) сужает область стабильности фазы  $\alpha$ -Fe<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>.

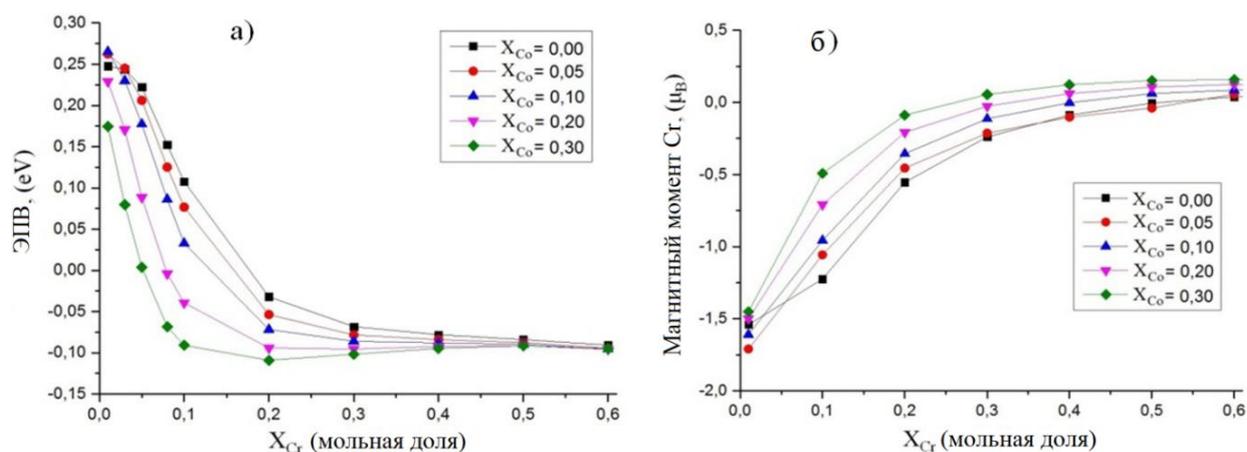


Рисунок 4 – Влияние содержания Co на (а) эффективное парное взаимодействие Fe-Cr  $V_p^{(2)}$  и (б) магнитный момент атомов Cr в сплавах FM  $\alpha$ -Fe<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>.

Похожие исследования были проведены нами в работе [15], где исследовалось влияние мультикомпонентного легирования никелем, марганцем и молибденом на фазовую стабильность сплавов Fe-Cr. Энтальпии смешения  $\Delta H$  исследуемых сплавов и их вторые производные по концентрации показаны на рисунке 5. Для расчета  $\Delta H$  в качестве стандартных состояний чистых компонентов были рассмотрены ферромагнитное ОЦК железо, немагнитный ОЦК хром, ферромагнитный ГЦК никель, ОЦК молибден и  $\alpha$ -Mn с

экспериментальным параметром решетки  $a = 8,914 \text{ \AA}$ . 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.

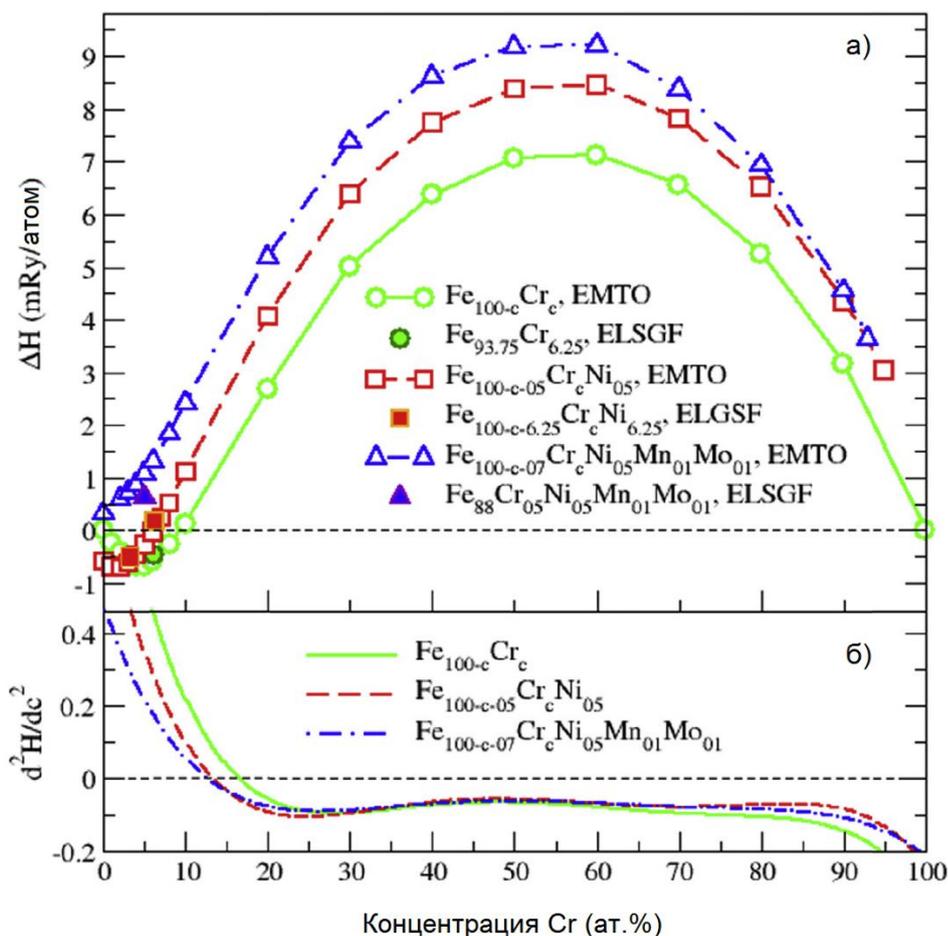


Рисунок 5 – Рассчитанные концентрационные зависимости (а) энтальпии смешения и (б) второй производной энтальпий смешения по концентрации для ОЦК Fe<sub>100-c</sub>Cr<sub>c</sub>, Fe<sub>100-c-05</sub>Cr<sub>c</sub>Ni<sub>05</sub> и Fe<sub>100-c-07</sub>Cr<sub>c</sub>Ni<sub>05</sub>Mn<sub>01</sub>Mo<sub>01</sub>. Результаты для ОЦК сплавов Fe<sub>100-c</sub>Cr<sub>c</sub> приведены для сравнения.

Для проверки результатов, полученных с помощью расчетов в рамках метода EMTO-CRA, были проведены расчеты энтальпии смешения разбавленных сплавов, используя подход суперячеек. Расчеты суперячеек были выполнены в рамках локально самосогласованного метода функции Грина LSGF, реализованного в программном пакете EMTO. Энтальпии смешения были рассчитаны для сплавов, содержащих 3,125 и 6,25 ат.% Cr. Представленные на рисунке 5 результаты для сплавов Fe<sub>100-c</sub>Cr<sub>c</sub> и Fe<sub>95-c</sub>Cr<sub>c</sub>Ni<sub>05</sub>, полученные с помощью методов EMTO-CRA и метода суперячеек LSGF, хорошо согласуются друг с другом. Для сплава Fe<sub>93-c</sub>Cr<sub>c</sub>Ni<sub>05</sub>Mn<sub>01</sub>Mo<sub>01</sub> разница между этими двумя методами несколько больше, поскольку магнитное состояние атомов Mn демонстрирует сильную зависимость от локального окружения, которое трудно уловить в рамках эффективной когерентной среды метода EMTO-CRA. 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 ЕМТО-СРА, можно считать надежными.

На рисунке 5 (б) представлена вторая производная энергии смешения по концентрации Cr. Предсказанная граница области спинодального расслоения для сплавов Fe-Cr составляет  $\sim 17$  ат.% Cr. Наши теоретические результаты хорошо согласуются с результатами, полученными теоретически в работе [26], а также экспериментально в работе [27] с использованием мессбауэровской спектроскопии. Из рисунка 5 (б) видно, что для тройных и пятикомпонентных сплавов граница спинодального распада смещается с 17 ат.% Cr на 13 и 12 ат.% Cr, соответственно. В многокомпонентных сплавах граница фазовой стабильности сдвигается в сторону более низких концентраций Cr, что означает расширение области расслоения. Таким образом, было показано, что эти компоненты уменьшают растворимость Cr в  $\alpha$ -Fe и увеличивают область спинодального распада.

В **восьмой главе** представлены основные результаты по исследованию магнитных гетероструктур Fe/Fe-V. Вычисления электронной структуры для теоретического исследования магнитного эффекта близости (МЭБ) были проведены для периодической гетероструктуры Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> с различным числом слоев N: 6, 8, 10, 12 и 14 слоев в элементарной ячейке гетероструктуры. Гетероструктура представляет собой периодическую сверхрешетку (СР), где первый слой  $n_0$  является монослоем чистого Fe, который в дальнейшем будет называться источником, а слои с индексами  $n_1, n_2, n_3$  и т.д. – неупорядоченный сплав Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> (см. рисунок 6).

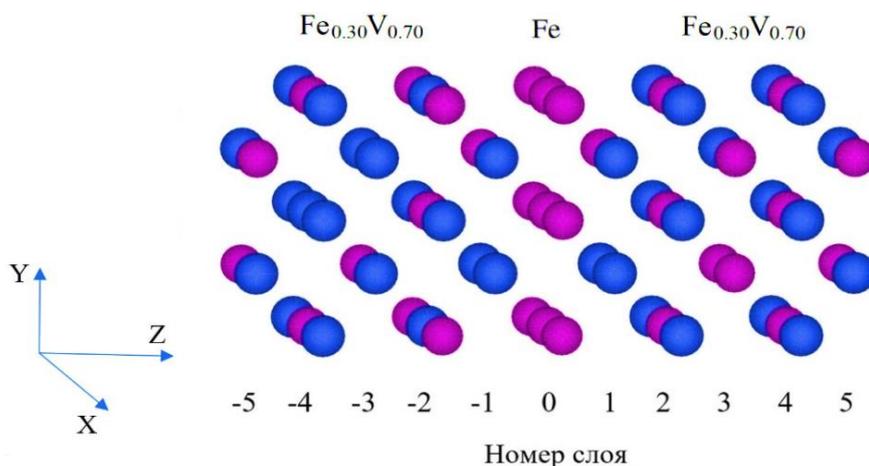


Рисунок 6 – Схема гетероструктуры Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub>, состоящей из одного монослоя чистого Fe с номером  $n_0$  и сплава Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub>.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода ЕМТО [13]. Химический беспорядок сплава Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> моделировался в приближении СРА. Парамагнитное состояние описывалось в приближении DLM [20]. 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.

На рисунке 7 представлены профили магнитных моментов ферромагнитных (ФМ) сверхрешеток Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> с  $N = 8/10/12/14$ . Слой  $n_0$  является источником МЭБ. Сравнение с

объемным сплавом  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  (пунктирные линии) показывает, что источник влияет в основном на два слоя, следующих за ним, то есть на слои  $n_1$  и  $n_2$ . Это означает, что диапазон МЭБ составляет около двух межатомных слоев, то есть приблизительно  $2,9 \text{ \AA}$ , согласно данным о параметре решетки. Диапазон МЭБ не зависит от расстояния между монослоями Fe. Интересно, что магнитный момент Fe в слое  $n_1$  значительно выше по сравнению со слоем чистого железа  $n_0$ . 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. Относительно парамагнитного (ПМ) состояния, было обнаружено, что только слой  $n_1$  обладает ненулевым магнитным моментом:  $m_{\text{Fe}} = \pm 2,1 \mu_B$  и  $m_{\text{V}} = 0 \mu_B$  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, профиль локальных моментов не меняется с увеличением толщины сверхрешеток  $N$ .

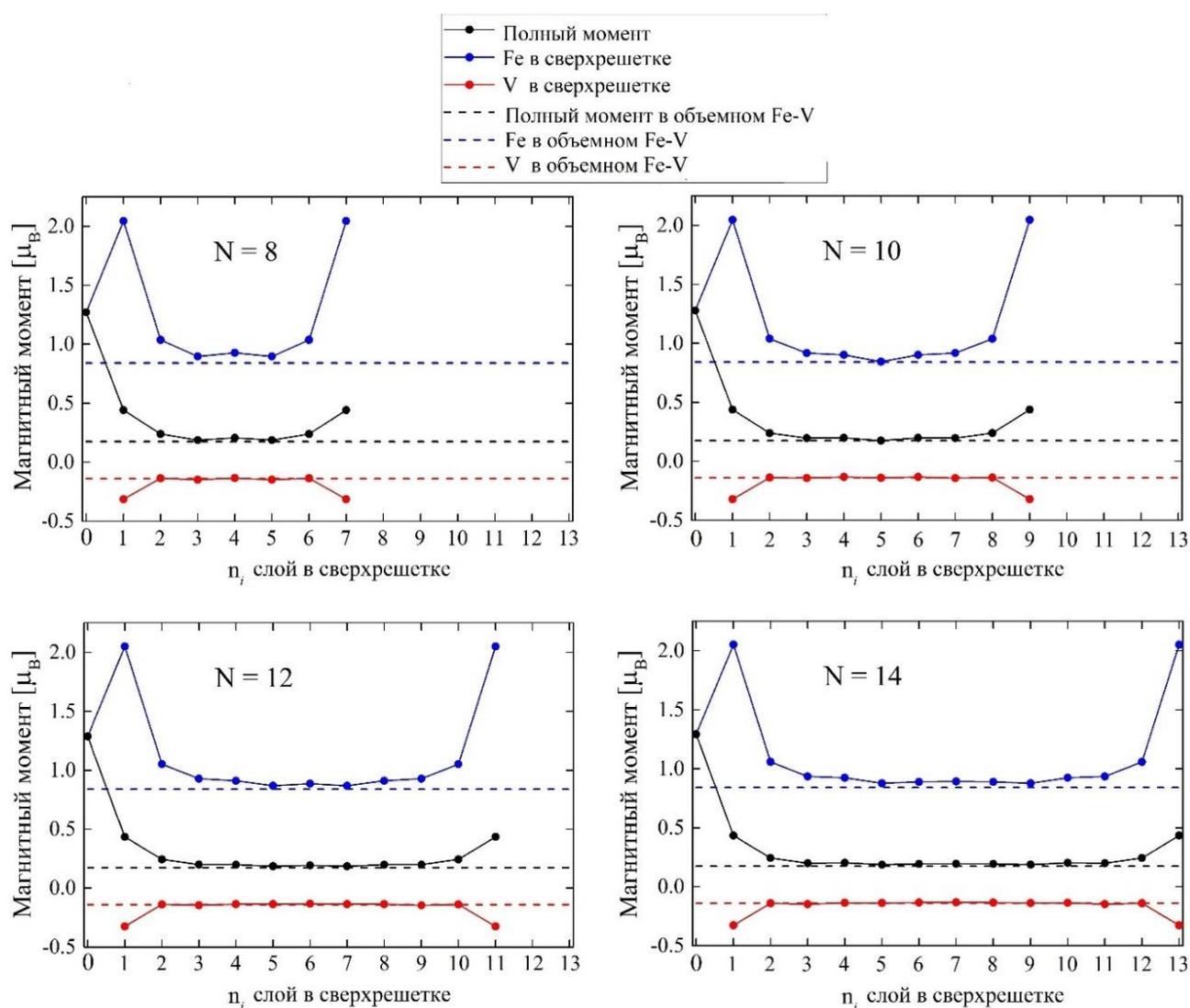


Рисунок 7 – Профили магнитного момента ферромагнитных сверхрешеток  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  со слоями  $N = 8/10/12/14$ . Черными линиями представлены данные о среднем магнитном моменте, приходящемся на слой/узел. Синие и красные линии представляют локальные моменты на атомах Fe и V, соответственно. Сплошные линии показывают результаты для сверхрешетки  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ , а пунктирные линии соответствуют локальным моментам в объемном сплаве  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ .

Для обоих магнитных состояний видно, что при продвижении в центр сверхрешетки магнитные моменты стремятся к объемным свойствам в  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ , что исключает предположение о дальнедействующем МЭБ в сверхрешетках  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ .

Таким образом, как для обоих исследуемых магнитных состояний слой  $n_1$ , относящийся к сплаву  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ , обладает более высокими локальными магнитными моментами по сравнению с источником  $n_0$ . Это можно объяснить эффектом локального окружения у атомов Fe и V в слое  $n_1$ . Очевидно, что слой  $n_1$  имеет большее количество атомов Fe в ближайшем окружении по сравнению со слоем  $n_0$ . Следовательно, слой  $n_1$  представляет свойства более близкие к чистому Fe. Эффекты локального окружения хорошо видны по результатам переноса заряда (см. рисунок 8). Атомы Fe на стороне  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  от границы раздела (в слое  $n_1$ ) почти не имеют переноса заряда по сравнению с объемным Fe, что приводит к высокому моменту Fe. На атомы Fe в источнике (слой  $n_0$ ) сильно влияет перенос заряда, что согласуется со слабым (по сравнению с объемным Fe) моментом в источнике. Для V на границе раздела теория предсказывает момент 0,35  $\mu_B$ , который антиферромагнитно ориентирован относительно моментов Fe. Усиление антиферромагнитного момента атомов V на границе раздела также проявляется в результатах переноса заряда как уменьшение V спин-вверх состояний. Согласно рисунку 8, механизм возникновения магнитного эффекта близости в гетероструктурах  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  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.

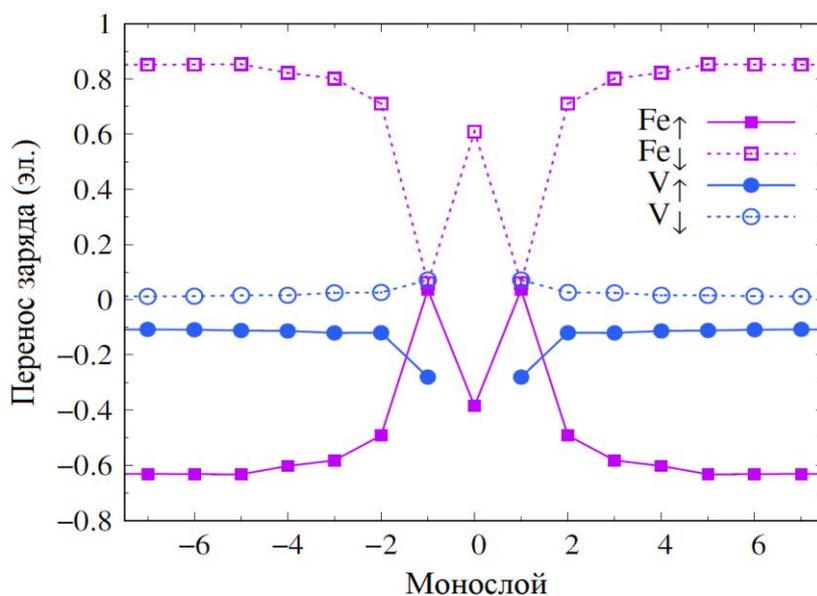


Рисунок 8 – Перенос заряда в атомах Fe и V в сверхрешетке, определенный по отношению к чистым объемными ОЦК Fe и V. Положительное значение переноса означает, что электроны движутся к атому.

Экспериментально профиль намагниченности в сверхрешетке  $\text{Fe}/\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$  можно определить по коэффициенту рассеяния поляризованных нейтронов (ППН), который дает прямое измерение пространственной формы плотности магнитного потока в образце. ППН в гетероструктурах измеряли при разных температурах на рефлектометре SuperADAM в

Институте Лауэ Ланжевена в Гренобле, Франция. Профиль намагниченности исследовался в сверхрешетке, где толщина слоя сплава  $\text{Fe}_{0.30}\text{V}_{0.70}$ , разделяющего монослои чистого Fe, составляет 30 атомарных слоев. Образцы выращивались магнетронным напылением.

Профили намагниченности, полученные РПН и расчетами ТФП вокруг одного из источников, показаны на вставке на рисунке 9. Чтобы сделать сравнение между теоретическими и экспериментальными данными более реалистичным, профиль ТФП был расширен с помощью результатов РПН для ядерной плотности длины рассеяния. Поскольку общее количество атомов Fe в выращенном слое Fe 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 недооцененными моментами на атомах V. Экспериментально наблюдаемый диапазон межграничного МЭБ не очень длинный, всего около 2–3 атомных слоев, что подтверждает теоретически определенный диапазон МЭБ.

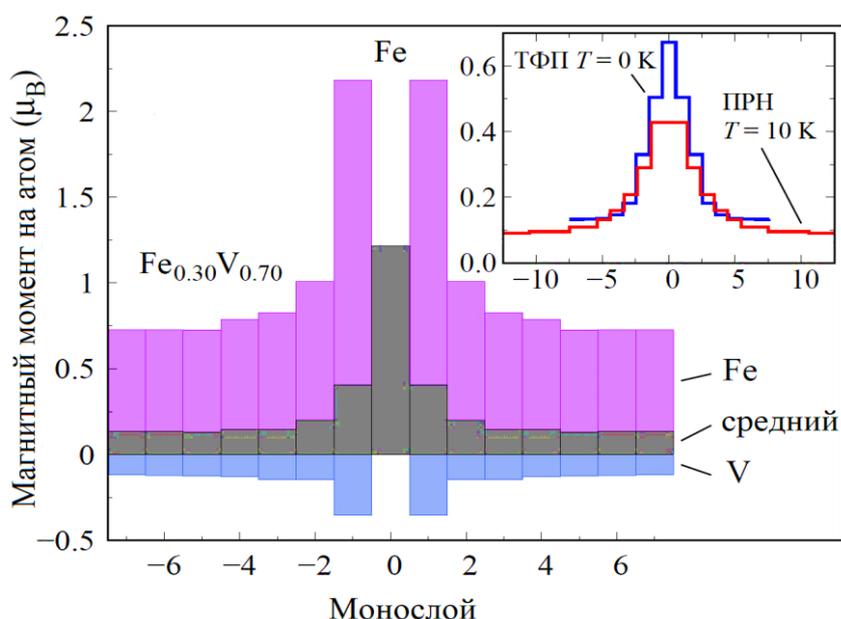


Рисунок 9 – Магнитный момент на атом и атомный узел (среднее значение), определенный в рамках ТФП. Во вставке представлены магнитный момент на атомный узел вокруг одного из слоев Fe в соответствии с РПН при 10 К и с расчетом ТФП при 0 К.

В **девятой главе** представлены результаты термодинамических и физических свойств на интерметаллидов  $\text{ZrFe}_2$  и  $\text{Zr}_3\text{Fe}$ .

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

$$F_{\text{полн}}(V, T) = E_{\text{эл}}(V) - TS_{\text{эл}}(V, T) + F_{\text{кол}}(V, T) + F_{\text{магн}}(V, T) \quad (6)$$

где каждый из вкладов является функцией объема  $V$  и температуры  $T$ . В уравнении (6) электронная энтропия может быть оценена с помощью размытия функции распределения с температурой.

Колебательный (фононный) вклад  $F_{\text{кол}}(V, T)$  в свободную энергию был рассчитан в рамках квазигармонического приближения (КГП), где фононные частоты  $\omega_q$  были получены через решение уравнения движения с использованием межатомных сил Хельмана-Фейнмана, индуцированных конечными атомными смещениями. Энергия колебаний как функция объема и температуры может быть определена как:

$$F_{\text{кол}}(V, T) = \sum_q \left\{ \frac{\hbar\omega_q(V)}{2} + k_B T \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q(V)}{k_B T}\right) \right] \right\} \quad (7)$$

где  $\omega_q$  – частота фононов с волновым вектором  $q$ , и  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Вклад спиновых волн в полную свободную энергию фазы  $\text{ZrFe}_2$  учитывался в рамках модели Гейзенберга для взаимодействий между ближайших соседями. Для ферромагнитной системы закон дисперсии магнонов задается соотношением:

$$\hbar\omega_k = 4JS[1 - \cos(ka)] \quad (8)$$

где  $J$  – соответствует эффективному (парному) обменному взаимодействию между ближайшими соседями;  $S$  – величина спина на атоме;  $\omega_k$  – частота магнонов с волновым вектором  $k$ ;  $a$  – является параметром решетки. Обменный параметра  $J$  можно найти аналитически по изменению энергии связанных спинов, вызванному вращением их на бесконечно малый угол.

Зная полную свободную энергию  $F_{\text{полн}}$  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  $T$ , можно определить температурный коэффициент объемного расширения и объемный модуль упругости как функции температуры:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{dV_{\text{мин}}}{dT} \quad (9)$$

$$B(T) = V_{\text{мин}}(T) \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (10)$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме (изохорная теплоемкость) может быть определена по формуле:

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V_0} \quad (11)$$

Далее, используя параметры, полученные с помощью формул (9)–(11), можно определить теплоемкость при постоянном давлении, то есть изобарическую удельную теплоемкость:

$$C_p = C_V + \alpha_V^2 B_T V_m T \quad (12)$$

На основании экспериментальных данных [12], 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 10 изображены элементарные ячейки этих фаз. Термодинамические свойства фаз  $Zr_3Fe$  и  $C15-ZrFe_2$  были рассчитаны с использованием метода PAW [14], реализованного в программном пакете VASP [28].

Для проведения расчетов фононных спектров 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. При расчете межатомных сил в суперячейках были заданы значения смещений атомов, равные  $0,01 \text{ \AA}$ .

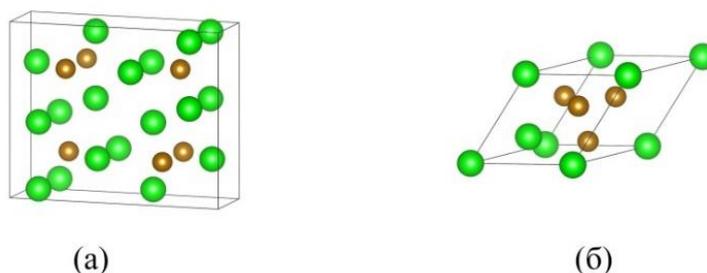


Рисунок 10 – Элементарные ячейки (а) орторомбического  $Zr_3Fe$  и (б) кубического  $C15-ZrFe_2$  интерметаллических соединений.

Теоретические данные о параметрах решетки, магнитных моментах и энергиях образования для фаз  $Zr_3Fe$  и  $ZrFe_2$  при нулевой температуре представлены в таблице 1. Также для сравнения в таблице 1 представлены доступные экспериментальные результаты при комнатной температуре [29, 30]. Теоретические параметры решеток хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные магнитные моменты на атомах Fe со средним значением  $1,924 \text{ мВ}$  параллельны друг другу, но антипараллельны моментам, индуцированным на атомах Zr с величиной  $-0,501 \text{ мВ}$ . В таблице 1 также представлены результаты расчетов энтальпии образования соединений, которые были рассчитаны по отношению к чистым элементам: немагнитному ГЦП Zr и ферромагнитному ОЦК Fe.

Таблица 1 – Термодинамические свойства соединений  $Zr_3Fe$  и  $C15-ZrFe_2$  при  $T = 0 \text{ К}$  и доступные экспериментальные данные.

Свойство	$Zr_3Fe$		$C15-ZrFe_2$	
	Теор.	Эксп. [29]	Теор.	Эксп. [30]
Параметр решетки, $\text{\AA}$	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, $\text{мВ}/\text{атом}$	Немагнитн.	Немагнитн.	Сред.: 1.12 Fe: 1.924 Zr: -0.501	Сред.: 1.04 [31] - -
Энергия образования, $\text{эВ}/\text{атом}$ (кДж/моль)	-0.121 (-11.62)	-	-0.288 (-27.79)	-0.308 (-29.72) [32] -0.256 (-24.70) [33]

На рисунке 11 приведены рассчитанные фононные спектры и соответствующие плотности фононных состояний соединений  $Zr_3Fe$  и  $ZrFe_2$ . Фононные спектры подтверждают, что обе фазы являются динамически стабильными, так как не наблюдаются мнимые частоты для всего набора волновых векторов в зоне Бриллюэна. Применяя модель Дебая к вычисленным фононным частотам, были определены частоты Дебая для каждой фазы (см. рисунок 11):  $\nu_D(Zr_3Fe) = 5,43$  ТГц и  $\nu_D(ZrFe_2) = 8,20$  ТГц. Следовательно, температуры Дебая  $\theta_D(Zr_3Fe) = 260,86$  К и  $\theta_D(ZrFe_2) = 393,78$  К. Расчетные значения  $\theta_D$  подтверждают надежность КГП для расчетов термодинамических свойств исследуемых соединений в интервале температур от 0 К до 300 К.

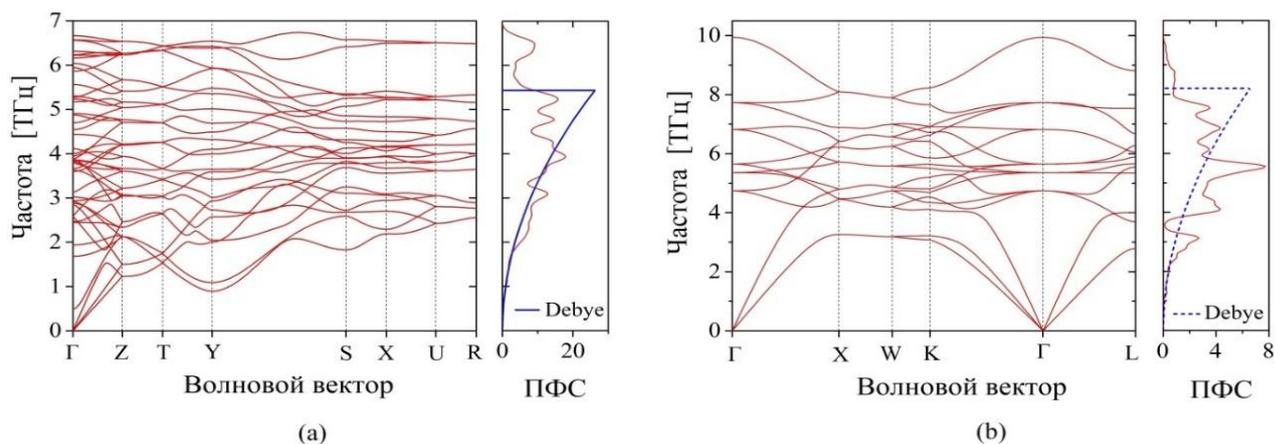


Рисунок 11 – Фононные дисперсионные спектры и плотность фононных состояний (ПФС) соединений (а)  $Zr_3Fe$  и (б)  $ZrFe_2$ , рассчитанные для объемов при нулевой температуре. Синие линии представляют ПФС по модели Дебая.

На рисунке 12 представлены рассчитанные полные свободные энергии  $F_{\text{полн}}$  обеих фаз как функции объема  $V$  и температуры  $T$  в диапазоне от 0 до 400 К. Как видно из рисунка 11, объемы элементарных ячеек, связанные с минимумом свободной энергии, увеличиваются с температурой. Пунктирная линия, соединяющая минимумы энергии, показывает изменение объема основного состояния с температурой, т.е. термическое расширение.

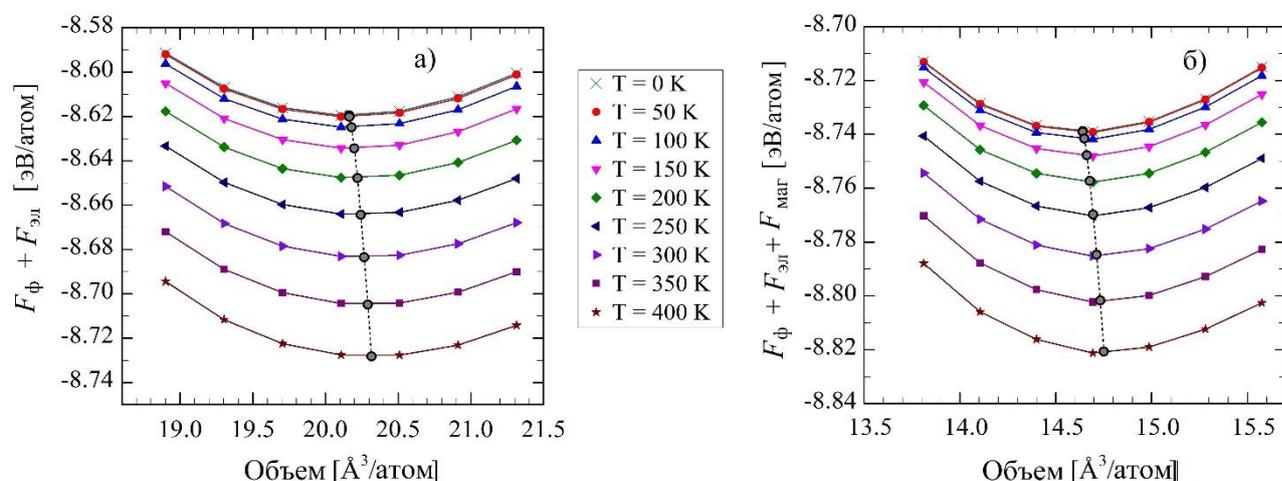


Рисунок 12 – Полная свободная энергия  $F_{\text{полн}}$  фаз (а)  $Zr_3Fe$  и (б)  $ZrFe_2$  в зависимости от объема элементарной ячейки и температуры. Пунктирные черные линии соединяют равновесные объемы и соответствующие минимумы энергии для диапазона температур.

На рисунке 13 представлены экспериментальные результаты дилатометрии, полученные в этой работе, и теоретические результаты по температурному коэффициенту объемного расширения  $\alpha_V$  (ТКОР). Сравнение расчетных и экспериментальных результатов показывает, что КГП значительно недооценивает значения  $\alpha_V$  при температурах выше  $\theta_D$ , где вклад ангармонических эффектов становится существенным. В эксперименте видно, что соединение  $ZrFe_2$  претерпевает магнитный переход. Температура Кюри, полученная с помощью измерений термического расширения, хорошо согласуется с нашими результатами дифференциальной сканирующей калориметрии (приведенными ниже) и данными из литературы  $T_c = 585$  К [34]. Вследствие данного превращения магнитный вклад в тепловое расширение для  $C15-ZrFe_2$  становится доминирующим, что приводит к наглядной  $\lambda$ -особенности в области магнитного фазового перехода. Как будет видно из результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, начало измерений термического расширения для  $ZrFe_2$  находится в температурном интервале, где магнитный переход уже оказывает существенное влияние на термодинамические свойства этого соединения. Поэтому экспериментально наблюдаемое поведение коэффициента теплового расширения соединения  $ZrFe_2$  в интервале температур 353–450 К нельзя напрямую сравнивать с теоретическими данными, что оправдывает принятое решение ограничить моделирование низкими температурами. Для  $Zr_3Fe$  теоретический  $\alpha_V$  хорошо согласуется с экспериментом (в пределах погрешности измерения 6%) при температурах, близких к комнатной, что подтверждает надежность принятой теоретической схемы ниже  $T \sim 300$  К.

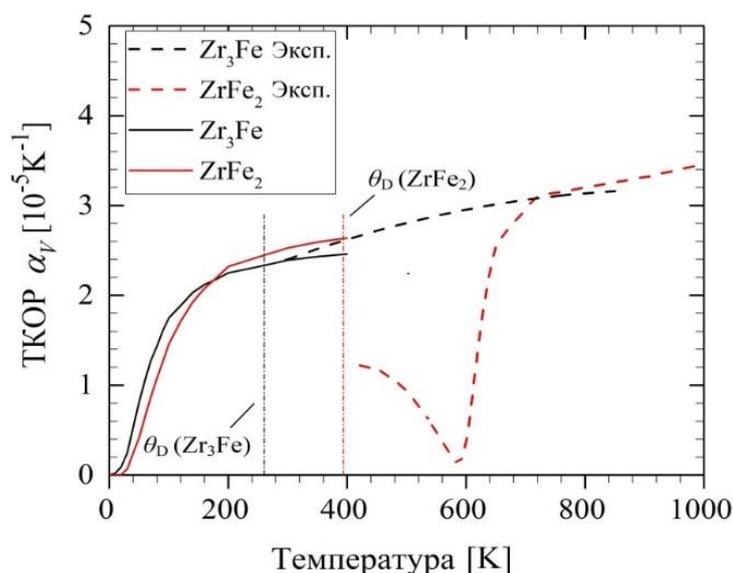


Рисунок 13 – Графики экспериментальных (пунктирные линии) и теоретических (сплошные линии) термических коэффициентов объемного расширения  $Zr_3Fe$  (черный) и  $ZrFe_2$  (красный). Вертикальные линии обозначают температуры Дебая обоих соединений.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были выполнены измерения теплоемкости  $C_P$  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 14. 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 предыдущее экспериментальное измерение в интервале между 315 и 655 К [34].

Теоретические расчеты полной теплоемкости  $C_P$  также приведены на рисунке 14. 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 (не показано) и экспериментом увеличивается из-за увеличения вклада от ангармонических эффектов. Что касается фазы  $ZrFe_2$ , можно видеть, что теория согласуется с экспериментом (в пределах экспериментальной погрешности  $\pm 3\%$ ) в диапазоне между 100 и 200 К. При более высоких температурах разница между теорией и экспериментом значительно увеличивается, наиболее вероятно, из-за магнитного превращения при  $T_C = 585$  К.

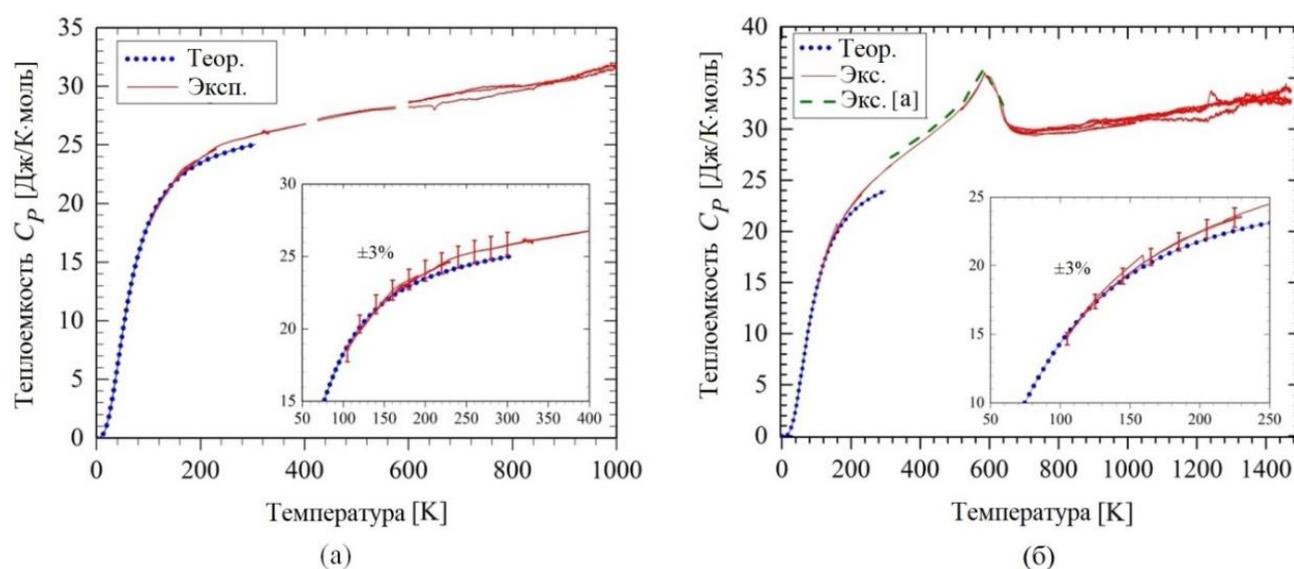


Рисунок 14 – Теоретические и экспериментальные данные теплоемкости интерметаллидов (а)  $Zr_3Fe$  и (б)  $ZrFe_2$ . Черные и красные линии представляют наши теоретические и экспериментальные данные, соответственно. Пунктирная линия [а] представляет экспериментальные данные из работы [34]. Во вставках показаны области низких температур с информацией об экспериментальной ошибке.

Для фазы  $Zr_3Fe$ , где нет магнитного превращения, наблюдается хорошее согласие между теоретической и экспериментальной теплоемкостью. Наиболее вероятной причиной расхождений между теорией и экспериментом может быть проявление ангармонических эффектов с температурой. Это предположение подтверждается сравнением наших теоретических и экспериментальных данных по коэффициенту термического расширения (см. рисунок 13): КГП недооценивает термическое расширение фазы  $Zr_3Fe$  при температурах выше  $\sim 300$  К. Такое же предположение может быть сделано для фазы  $ZrFe_2$  в соответствии с данными о тепловом расширении и теплоемкости (см. рисунки 13 и 14(б)); однако наличие магнитного перехода затрудняет оценку ангармонического влияния на теплоемкость  $ZrFe_2$ . 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 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, традиционную для термодинамических баз данных:

$$C_p^{RW}(T, \theta^{RW}) = C_V^{Деб}(T) + aT + bT^2 + C_p^{магн}(T) \quad (13)$$

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

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

$$G_m^{\emptyset, mag} = RT \ln(\beta_0 + 1) g(T/T^*) \quad (14)$$

где  $T^*$  – критическая температура (температура Кюри  $T_C$  для ферромагнитных материалов или температура Нееля  $T_N$  для антиферромагнитных материалов),  $\beta_0$  – 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

$S^{298} = \int_0^{298} C_p \frac{dT}{T}$ . Данные по  $C_p$ ,  $S^{298}$  и  $\Delta H_f$  для фаз  $Zr_3Fe$  и  $ZrFe_2$  приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров модели  $C_p$ ,  $S^{298}$  и  $\Delta H_f$  для фаз  $Zr_3Fe$  и  $ZrFe_2$ .

Параметр \ Соединение	$Zr_3Fe$	$ZrFe_2$
$\theta_D, K$	260.86	393.78
$a \cdot 10^3$	5.62	6.85
$b \cdot 10^7$	10.52	-8.79
$\beta_0$	-	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

Таким образом, используя комбинацию ТФП+КГП и экспериментальные данные ДСК, были получены основные термодинамические параметры  $S^{298}$  и  $\Delta H_f$ , а функции  $C_p(T)$  для интерметаллических фаз  $Zr_3Fe$  и  $ZrFe_2$  от 0 К до температур их максимальной стабильности. Экспериментальные измерения теплоемкости обеих фаз проведены впервые в широком диапазоне температур. 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 Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> 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 межграничного магнитного эффекта близости в гетероструктуре Fe/Fe<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> составляет  $\sim 2.9$  Å (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. – P. 619–636.
2. Stoner E.C., Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals // Proc Roy Soc A – 1936. – №154 – P. 656–678.
3. Stoner E.C., Collective electron ferromagnetism // Proc Roy Soc. – 1938. – № 165 – p. 372.
4. Palonen, H. Double magnetic proximity in Fe/Fe<sub>0.32</sub>V<sub>0.68</sub> superlattices / H. Palonen, F. Magnus, and B. Hjörvarsson // Phys. Rev. B – 2018. – №98, – p. 144419
5. M.A. Tomaz, W.J. Antel Jr, W.L. O'Brien, 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<sub>x</sub> permanent magnet alloys // IEEE Trans. On Magn. – 1980. – P. 1053–1055.
8. 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. – 1929. – P. 293 – 330.
9. W. Koster, G. Hoffman. Über die Gleichgewichtseinstellungen im Dreistoffsystem Fe-Cr-Co // Arch. Eisenhütten. – 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. 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.
12. L. Vitos. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications / Springer-Verlag, London. – 2007.
13. Blöchl P.E., Projector augmented-wave method / Phys. Rev. B. – 1994. – p. 17953.
14. B.O. Mukhamedov, A.V. Ponomareva, I.A. Abrikosov. Spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system // J. Alloys Compd. – 2017. – P. 250–256.
15. 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.
16. B.O. Mukhamedov, I. Saenko, A. Ponomareva *et al.* Thermodynamic and Physical Properties of Zr<sub>3</sub>Fe and ZrFe<sub>2</sub> Intermetallic Compounds // Intermetallics – 2019. – p. 189
17. 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<sub>0.30</sub>V<sub>0.70</sub> superlattice // Applied Physics Letters – 2019 – V. 115(1)
18. Hubbard J., The magnetism of iron / Physical Review B. – 1979. – V19. – P. 2626-2636
19. Hasegawa H., Single-Site Functional-Integral Approach to Itinerant-Electron // Solid State Communications. – 1979. – P. 597-600

20. 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. – P. 1337–1386
21. Gyorffy B.L., Coherent-potential approximation for a nonoverlapping-muffintin-potential model of random substitutional alloys / *Phys. Rev. B.* – 1972. – P. 2382–2384.
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – P. 3865–3868.
23. H. Kaneko, M. Homma, Y. Nakamura. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co // *AIP Conf. Proc.* – 1971. – P. 1088 – 1092.
24. A.V. Ruban, I.A. Abrikosov. Configurational thermodynamics of alloys from firstprinciples: Effective cluster interactions // *Rep. Prog. Phys.* – 2008. – p. 046501.
25. P.A. Korzhaviy, A.V. Ruban, J.Odqvist *et al.* Electronic structure and effective chemical and magnetic exchange interactions in bcc Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B.* – 2009. – p. 054202.
26. P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys // *J. Nucl. Mater.* – 2003 – P. 84-90.
27. S. Kim, W. Jae, Y. Kim, Analysis of phase separation by thermal aging in duplex stainless steels by magnetic methods // *J. of the Korean Nucl. Soc.* – V. 29 – 1997 – P. 361-367.
28. G. Kresse, J. Furthmuller. Effective interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* – 1996. – P. 11169–11186.
29. P. Matkovic, T. Matkovic, I. Vickovic. Crystalline structure of the intermetallic compound FeZr<sub>3</sub> // *Metalurgija, Croatia.* – 1990. – P. 3–6.
30. E. Piegger, R.S.Craig. Structural and Magnetic Characteristics of TiFe<sub>2</sub>–ZrFe<sub>2</sub> and ZrCo<sub>2</sub>–ZrFe<sub>2</sub> // *Alloys J. Chemical Phys.* – 1963. – P. 137–145.
31. C.W. Kocher and P.J. Brown. The Atomic Moments and Hyperfine Fields in Fe<sub>2</sub>Ti and Fe<sub>2</sub>Zr // *J. Appl. Phys.* – 1962. – p. 1091.
32. 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. – P. 1–12.
33. Schneider A., *Zur Thermochemie von Legierungen* / *Pure Appl. Chem.* – 1961. – P. 13–16.
34. Lück R., Performance of the upgraded Orroral laser ranging system / *J. Alloys Compd.* – 1993. – P. 11–12.