

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ В СПЛАВАХ Fe–Ga

М.В. Матюнина¹, М.А. Загребин^{1,2}, В.В. Соколовский¹,
В.Д. Бучельников¹

¹Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

²Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,
Российская Федерация

В данной работе представлены результаты моделирования ромбоэдрической магнитострикции сплавов Fe–Ga в кристаллических структурах кубической симметрии, полученные при помощи теории функционала плотности. Показано, что зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии от степени малых деформаций является убывающей функцией в диапазоне концентраций от 3,125 до 25 ат.% и меняет знак при величине деформации более 1% сплавах с содержанием Ga 15,625, 21,875 и 25 ат.%. Константа ромбоэдрической магнитострикции в диапазоне концентрации Ga 12,5 – 18,75 ат.% хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Ключевые слова: энергия магнитокристаллической анизотропии; вычисления из первых принципов; ромбоэдрическая магнитострикция.

Введение

Многофункциональные сплавы $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ актуальны в технике в качестве магнитострикционных приводов, преобразователей энергии и датчиков микроэлектро-механических систем. Величина константы тетрагональной магнитострикции λ_{001} в слабых магнитных полях достигает двух максимумов в диапазоне концентраций Ga $0 \leq x < 35$ ат.% [1–3]. Согласно экспериментальным данным наибольшие значения λ_{001} обнаружены для $x = 19$ ат.% ($\approx 180 \times 10^{-6}$) и $x = 27$ ат.% ($\approx 233 \times 10^{-6}$) и связаны с наличием в сплавах однородных структур A2 и D0₃, в то время как уменьшение λ_{001} в области около 25 ат.% Ga связано с сосуществованием нескольких фаз [3]. В то же время, величина константы ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} составляет порядка $\approx 8,5 \times 10^{-6}$ и $\approx 40,7 \times 10^{-6}$ в области пиков λ_{001} [1,2] и является отрицательной в области $x < 19$ ат.% [2]. Вопросам экспериментального и теоретического изучения ромбоэдрической магнитострикции в сплавах Fe–Ga посвящено значительно меньшее количество работ, в отличие от тетрагональной магнитострикции λ_{001} . Ресторфф (Restorff) и др. [2] провели исследование влияния изменения формы образца в магнитном поле на величину тетрагональной λ_{001} и ромбоэдрической λ_{111} магнитострикций, а также на константы магнитоупругого взаимодействия b_1 и b_2 в сплавах Fe–X ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}$). Искажения формы образца снижают энергию размагничивания и оказываются существенными для низких и умеренных значений магнитострикции, а также для сплавов с высокой магнитострикцией и низкими модулями упругости. Авторы также пришли к выводу, что магнитострикция и магнитоупругое взаимодействие в этих сплавах обусловлены фазовым переходом «беспорядок-порядок». С теоретической точки зрения влияние ближайшего окружения атомов Ga в структуре D0₃ на величину ромбоэдрической магнитострикции представлено в работе Жанга

(*Zhang*) с соавторами [4]. Показано, что важную роль в определении знака λ_{111} играет симметрия и наличие несвязанных состояний вблизи уровня Ферми.

В данной работе проведено исследование зависимости величины ромбоэдрической магнитострикции сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 28, 125$ ат.%) в структурных фазах A2, D0₃ и L1₂ в зависимости от концентрации атомов Ga методом теории функционала плотности.

1. Теоретическая модель

Явление магнитострикции, связанное с изменением внешней формы магнетика при его намагничивании, оказывается существенным при рассмотрении доменной структуры и механизма намагничивания [5]. Относительная деформация образца $\delta l/l_0$ (l_0 длина образца в размагниченном состоянии) обычно очень мала в области малых магнитных полей (порядка $10^{-5} \div 10^{-6}$) и возрастает с ростом напряженности магнитного поля, достигая состояния насыщения при некотором значении поля. В состоянии насыщения величину $\delta l/l_0$ обычно обозначают λ , и относительное изменение длины при переходе из размагниченного состояния в состояние насыщения составляет [5]:

$$\lambda = \left. \frac{\delta l}{l_0} \right|_{\text{насыщения}} - \left. \frac{\delta l}{l_0} \right|_{\text{размагничивания}}. \quad (1)$$

Как и в случае магнитной анизотропии, представляющей собой явление преимущественной ориентации спонтанной намагниченности магнетика вдоль характерных для него кристаллографических осей, анизотропная магнитострикция определяется энергией спин-орбитального взаимодействия. В отсутствие магнитострикционной деформации кристалла расстояние между спинами фиксировано, и изменения внутренней энергии кристалла не происходит. При деформации образца изменяются длина и направление оси каждой спиновой пары в зависимости от направления вектора спонтанной намагниченности. Для кристаллов кубической сингонии магнитострикция может быть определена через относительное растяжение λ_{111} (постоянная ромбоэдрической магнитострикции) и λ_{001} (постоянная тетрагональной магнитострикции) вдоль направлений [111] и [001] соответственно, следующим образом [5]:

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

где α_i и β_i – направляющие косинусы намагниченности (**M**) и напряжения (**S**) относительно одной и той же кристаллографической оси. Направляющие косинусы намагниченности определяются как $\alpha_1 = \sin \theta_M \cos \varphi_M$, $\alpha_2 = \sin \theta_M \sin \varphi_M$, $\alpha_3 = \cos \theta_M$, и напряжения $\beta_1 = \sin \theta_S \cos \varphi_S$, $\beta_2 = \sin \theta_S \sin \varphi_S$, $\beta_3 = \cos \theta_S$.

Оценить ромбоэдрическую магнитострикцию λ_{111} можно в соответствии с выражением (1) путем определения $\delta l/l_0$ при повороте вектора намагниченности от оси [111] к оси $[11\bar{2}]$ при напряжении, приложенном вдоль направления [111]. На рис. 1 показаны углы φ и θ , определяющие направления намагниченности и напряжения. Ромбоэдрическая магнитострикция выражается следующим соотношением:

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

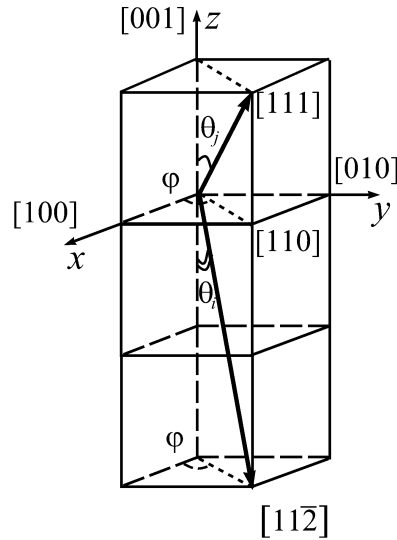


Рис. 1. Углы φ и θ , определяющие направление вектора намагниченности вдоль осей $[111]$ (φ, θ_j) и $[11\bar{2}]$ (φ, θ_i). Напряжение параллельно оси $[111]$

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

$$\frac{\delta l}{l_0}|_{111} = \lambda_{111} \left(\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1/\sqrt{3}, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\delta l}{l_0}|_{11\bar{2}} = -\frac{1}{2}\lambda_{111} \left(\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1/\sqrt{3}, \alpha_1 = \alpha_2 = 1/\sqrt{6}, \alpha_3 = -2/\sqrt{6} \right). \quad (5)$$

Энергия магнитокристаллической анизотропии определяется как разность энергий с ориентацией спинов вдоль направлений $[uvw]$ и $E_{\text{мин}}$ в соответствии с уравнением

$$E_{MKA} = E_{[uvw]} - E_{\text{мин}}, \quad (6)$$

где $E_{\text{мин}}$ – энергия системы с наиболее стабильной ориентацией спинов. Для определения E_{MKA} были вычислены энергии системы в направлениях $[111]$ и $[11\bar{2}]$ в зависимости от малых искажений ε при постоянном объеме. Постоянную ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} в рамках теории функционала плотности непосредственно можно рассчитать с помощью следующего выражения [4]:

$$\lambda_{111} = \frac{2dE_{MKA}/d\varepsilon}{3d^2E_{\text{полн.}}/d^2\varepsilon} = -\frac{b_2}{3C_{44}}, \quad (7)$$

$$-b_2 = \frac{2}{3V} \frac{dE_{MKA}}{d\varepsilon}. \quad (8)$$

Энергия кристаллической решетки при постоянном объеме может быть разложена в ряд по степеням малых деформаций ε

$$E_{\text{полн.}}(V, \varepsilon) = E_{\text{полн.}}(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + o(\varepsilon^3), \quad (9)$$

где c_{ij} – упругие константы, $E_{полн.}(V_0, 0)$ – полная энергия недеформированной решетки объема V_0 , ε_i и σ_i – тензоры деформации и напряжения соответственно.

Для расчета объемного модуля $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ и модулей $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} были использованы изотропный, орторомбический и моноклинный тензоры деформации $D_i(\varepsilon)$, представленные ниже, с шагом деформации 1% в диапазоне $-3\% \leq \delta \leq 3\%$.

$$D_1(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}, D_2(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, D_3(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Упругие константы были определены путем аппроксимации изменения полной энергии ΔE полиномами второго и четвертого порядков в соответствии со следующими уравнениями:

$$\Delta E = \frac{9V_0B}{2}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4), \quad (10)$$

$$\Delta E = 2V_0C'\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4), \quad (11)$$

$$\Delta E = 2V_0C_{44}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4). \quad (12)$$

Расчеты всех необходимых характеристик были выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [6, 7]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (*Perdew, Burke and Ernzerhof*) [8]. Электрон-ионное взаимодействие описывалось методом проекционно-присоединенных волн (*projector-augmented wave, PAW*) [7] со следующей валентной конфигурацией атомов: Fe($3p^63d^74s^1$) и Ga($3d^{10}4s^24p^1$). Величина отсечения энергии плоских волн составляла 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка Монхорст – Пака [9] размером $8 \times 8 \times 8$ k -точек.

В недавней работе [10] было проведено исследование из первых принципов свойств пяти структурных состояний A2, D0₃, B2, L1₂ и D0₁₉ сплавов Fe_{100-x}Ga_x ($x = 0 - 31, 25$ ат.%). Полученная зависимость разности энергий кристаллических структур от концентрации атомов Ga показала, что наиболее устойчивыми являются фазы A2, D0₃ и L1₂. Фаза A2 энергетически выгодна в области $0 \leq x < 6, 25$ ат.% в то время как состояние D0₃ устойчиво в диапазоне $6, 25 \leq x < 21, 875$ ат.% и фаза L1₂ обладает наименьшей энергией в области концентрации атомов Ga $21, 875 \leq x < 31, 25$ ат.%.

В данной работе рассмотрены следующие устойчивые структурные состояния: A2 (пространственная группа симметрии $Im\bar{3}m$ № 229, со структурой типа α -Fe) со случайно распределенными атомами Fe и Ga; D0₃ (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ № 225, со структурой типа BiF₃) с частично или полностью упорядоченными атомами Fe и Ga; L1₂ (пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$ № 221, со структурой типа Cu₃Au) с частично или полностью упорядоченными атомами Fe и Ga.

Моделирование было выполнено для 32-х атомных суперъячеек. Различные концентрационные конфигурации задавались путем замещения атомов одного сорта другим, при этом замена одного атома Fe/Ga соответствует изменению концентрации 3, 125 ат.%. Расчетные суперъячейки показаны на рис. 2.

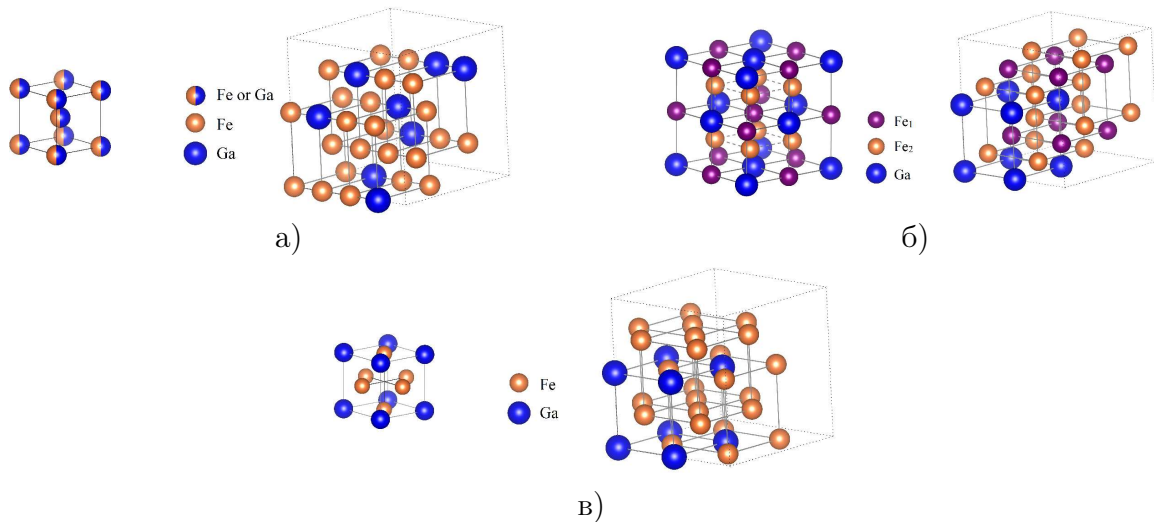


Рис. 2. Расчетные 32-атомные суперячейки $\text{Fe}_{24}\text{Ga}_8$ (соответствует сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$) с кристаллическими структурами: а) А2, б) D0_3 и в) L1_2 и соответствующие им элементарные ячейки. Суперячейки получены транслированием элементарных ячеек вдоль кристаллографических осей в соответствии с формулами: $4 \times 2 \times 2$ для фазы А2 и $2 \times 2 \times 2$ для фаз D0_3 и L1_2

2. Результаты моделирования

На рис. 3 представлены результаты исследования энергии магнитокристаллической анизотропии $E_{МКА}$ кристаллических структур А2, D0_3 и L1_2 в зависимости от степени малых деформаций ϵ в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$.

Видно, что в фазе А2 для чистого железа (α -Fe, объемно-центрированная кубическая решетка) наблюдается увеличение $E_{МКА}$ с увеличением степени искажения, и происходит смена знака с отрицательного на положительный. В дальнейшем, с увеличением концентрации атомов Ga в кристаллических структурах вплоть до $x = 28,125$ ат.%, энергия магнитокристаллической анизотропии характеризуется отрицательным наклоном. В диапазоне концентраций $3,125 \leq x \leq 12,5$ ат.% и при $x = 18,75$ ат.% $E_{МКА}$ для структур А2 и D0_3 является положительной. В области значений $21,875 \leq x < 28,125$ ат.% и при $x = 15,625$ ат.% $E_{МКА}$ меняет знак с положительного на отрицательный при $\epsilon \geq 1\%$.

На рис. 4 а) приведены результаты расчетов ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} в зависимости от концентрации атомов Ga. В диапазоне $0 < x \leq 12,5$ ат.% λ_{111} уменьшается с увеличением содержания атомов Ga, достигая минимума при $x = 12,5$ ат.%. При содержании Ga более 12,5 ат.% в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ наблюдается увеличение ромбоэдрической магнитострикции в кристаллической структуре D0_3 . Для структуры L1_2 магнитострикция λ_{111} также увеличивается. В сплаве $\text{Fe}_{71,875}\text{Ga}_{28,125}$ λ_{111} принимает положительное значение. Для сравнения на рис. 4 а) приведены экспериментальные значения λ_{111} , взятые из работы [2]. Можно отметить хорошее согласие полученных теоретических значений для фазы D0_3 с экспериментальными данными.

Полученные значения модуля упругости C_{44} , представленные на рисунке 4 б) хорошо согласуются с экспериментом при концентрации атомов Ga $x \geq 12,5$ ат.%. Имеющиеся различия могут быть объяснены тем фактом, что вычисления выполнялись при $T = 0$ К, в то время как экспериментальные значения получены при комнатной

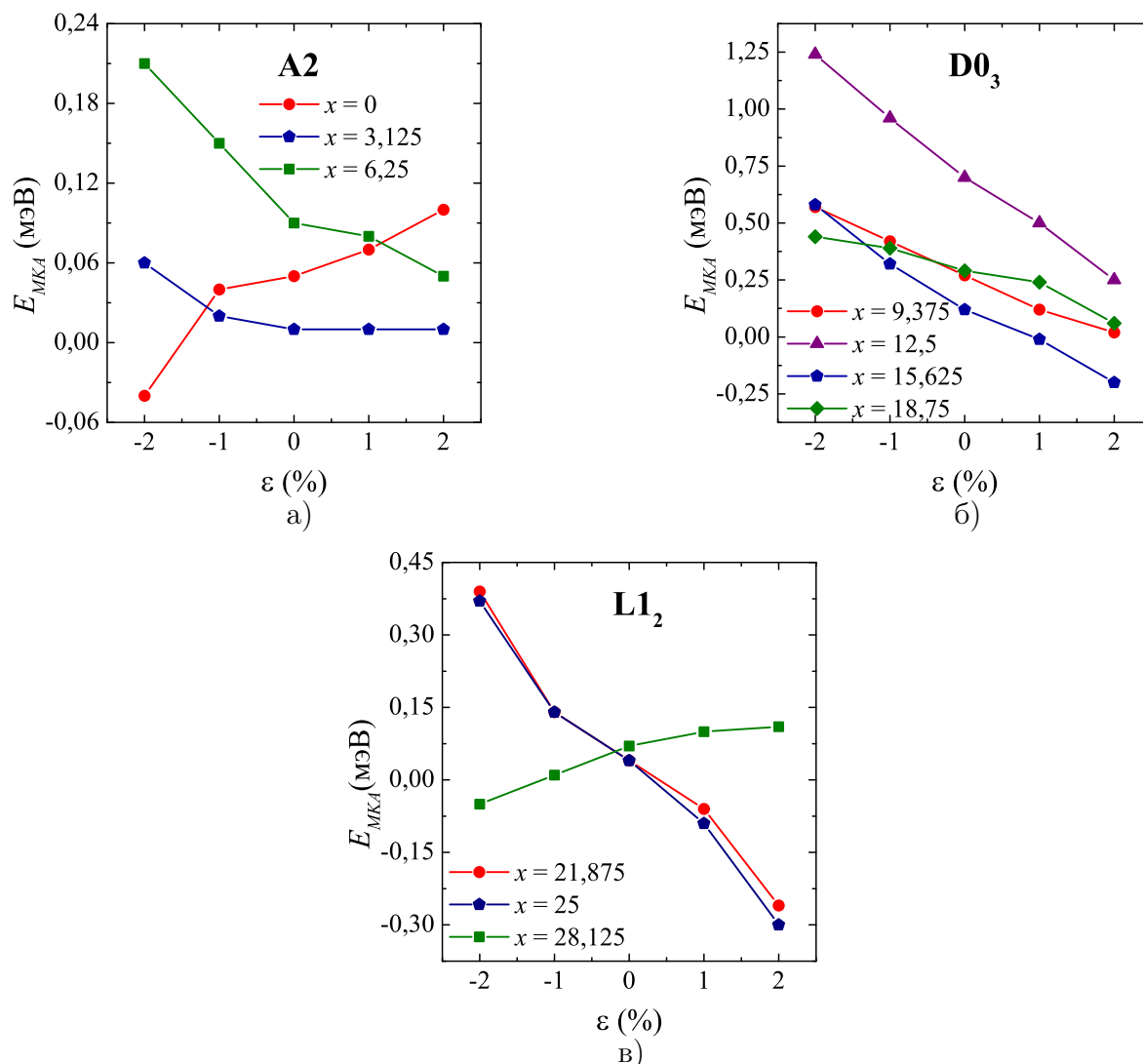


Рис. 3. Зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии E_{MKA} от степени малых деформаций ε в сплавах $Fe_{100-x}Ga_x$ для кристаллических структур: а) A2, б) D0₃ и в) L1₂

температуре. Кроме того, экспериментальные образцы могут быть многофазными, в то время как расчеты выполнены для случая однофазных монокристаллов.

Заключение

В настоящей работе проведено моделирование из первых принципов ромбоэдрической магнитострикции в сплавах $Fe_{100-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 28,125$) для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂. Показано, что зависимость $E_{MKA}(\varepsilon)$ имеет отрицательный наклон в диапазоне концентраций $3,125 \leq x \leq 25$ ат.%, и достигает максимального значения в фазе D0₃ при $x = 12,5$ ат.% и $\varepsilon = -2\%$. Рассчитанные значения модуля упругости имеют хорошее согласие с экспериментальными данными для сплавов с содержанием Ga $x \geq 12,5$ ат.%. Постоянная ромбоэдрической магнитострикции λ_{111} в диапазоне $3,125 \leq x \leq 25$ ат.% имеет отрицательные значения. При концентрации атомов Ga $x = 12,5$ ат.% ромбоэдрическая магнитострикция достигает максимально-

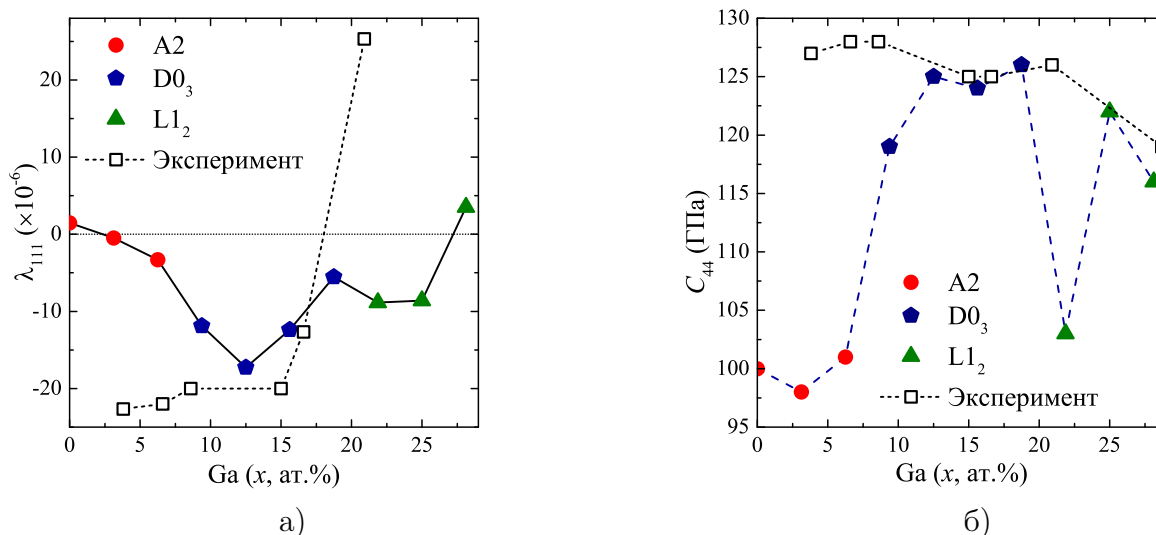


Рис. 4. Зависимость а) ромбоэдрической магнитострикции и б) модуля упругости сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ для кристаллических структур A2, D0₃ и L1₂ от концентрации атомов Ga

го (по модулю) значения. В фазе L1₂ при $x = 28, 125$ ат.% λ_{111} становится положительной. В фазе D0₃, полученные значения магнитострикции хорошо согласуются с экспериментальными данными

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда, гранты № 18-12-00283 (расчеты модулей упругости), № 17-72-20022 (расчеты ромбоэдрической магнитострикции).

Литература / References

1. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M. Extraordinary Magnetoelasticity and Lattice Softening in Bcc Fe–Ga Alloys. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, pp. 8621–8623. DOI: 10.1063/1.1540130
2. Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B. et al. Tetragonal Magnetostriction and Magnetoelastic Coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al, and Fe–Ga–Ge Alloys. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, p. 023905. DOI: 10.1063/1.3674318
3. Qingsong Xing, Yingzhou Du, McQueeney R.J., Lograsso T.A. Structural Investigations of Fe–Ga Alloys: Phase Relations and Magnetostrictive Behavior. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, pp. 4536–4546. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.05.011
4. Yanning Zhang, Hui Wang, Ruqian Wu. First Principles Determination of the Rhombohedral Magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ and $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ Alloys. *Physical Review B*, 2012, vol. 86, p. 224410. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.224410
5. Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism*. New York, Oxford University Press, 1997.
6. Kresse G., Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review*, 1996, vol. 54, pp. 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
7. Kresse G., Joubert D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review*, 1999, vol. 59, pp. 1758–1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758

8. Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
9. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review*, 1976, vol. 13, pp. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
10. Matyunina M.V., Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Pavlukhina O.O., Buchelnikov V.D., Balagurov A.M., Golovin I.S. Phase Diagram of Magnetostrictive Fe–Ga Alloys: Insights from Theory and Experiment. *Phase Transitions*, 2019, vol. 92, pp. 101–116. DOI: 10.1080/01411594.2018.1556268

Мария Викторовна Матюнина, аспирант, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), matunins.fam@mail.ru.

Михаил Александрович Загребин, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация); кафедра уравнений математической физики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), miczag@mail.ru.

Владимир Владимирович Соколовский, доктор физико-математических наук, доцент, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), vsokolovsky84@mail.ru.

Василий Дмитриевич Бучельников, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), buche@csu.ru.

Поступила в редакцию 28 марта 2019 г.

MSC 65Z05

DOI: 10.14529/mmp190214

MODELLING OF RHOMBOHEDRAL MAGNETOSTRICTION IN Fe–Ga ALLOYS

*M. V. Matyunina*¹, *M. A. Zagrebin*^{1,2}, *V. V. Sokolovskiy*¹, *V. D. Buchelnikov*¹

¹Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

²South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mails: matunins.fam@mail.ru, miczag@mail.ru, vsokolovsky84@mail.ru, buche@csu.ru

The paper presents the results of modelling of rhombohedral magnetostriction for Fe–Ga alloys in the cubic crystal structures. The results are obtained with the help of the theory of density functional. We show that the energy of magnetic crystalline anisotropy is a decreasing function of the small deformation in the concentration range from 3,125 to 25 at.%. Magnetic crystalline anisotropy changes the sign, if the deformation is more than 1% for alloys with Ga 15,625, 21,875 and 25 at.%. Rhombohedral magnetostriction constant agrees well with the experiment results for alloys with Ga concentration at 12,5 – 18,75 at.%.

Keywords: magnetocrystalline anisotropy energy; ab initio calculations; rhombohedral magnetostriction.

Received March 28, 2019