

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.911

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ Al НА СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗ $D0_3$ И $L1_2$ В СПЛАВАХ $Fe_{73.44}(Ga, Al)_{26.56}$: *ab initio* РАСЧЕТ И МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. М. В. Матюнина^{a, *}, М. А. Загребин^{a, b}, В. В. Соколовский^{a, c}, В. Д. Бучельников^a

^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
просп. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^cНИТУ «МИСИС», Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: matunins.fam@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Исследовано влияния легирования Al на стабильность фаз $D0_3$ и $L1_2$ в магнитоэстрокионных сплавах Fe–Ga и Fe–Ga–Al с высоким содержанием немагнитных атомов ≈ 27 ат. %. С использованием методов теории функционала электронной плотности для исследуемых кристаллических структур $D0_3$ и $L1_2$ получены модули тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и температуры Дебая Θ_D . Показано, что замена 4.58 ат. % Ga атомами Al приводит к увеличению Θ_D и уменьшению значений C' . В рамках комбинированного подхода *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло были проведены расчеты свободных энергий, и определены температуры фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$. Показано, что добавка Al в систему Fe–Ga уменьшает разность энергий структур $D0_3$ и $L1_2$.

Ключевые слова: сплавы Fe–Ga, фазовые переходы, *ab initio* расчеты, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S001532302260126X, EDN: KQKUTU

ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженные в начале 2000-х гг. гигантские значения магнитоэстрокиции в сплавах Fe–Ga (галфенолы) позволяют рассматривать данные материалы в качестве альтернативы высокострокиционным редкоземельным магнетикам. При величине магнитоэстрокиции $\approx 350 \times 10^{-6}$ в магнитных полях насыщения $H < 250$ Э галфенолы демонстрируют высокий предел прочности, узкий магнитный гистерезис, хорошую пластичность, слабую зависимость магнитомеханических свойств в диапазоне температур от -20 до 80°C и высокую температуру Кюри [1–7]. Обнаруженные свойства способствовали расширению применимости магнитоэстрокиционных материалов, и, в частности, сплавов Fe–Ga, в электронных приборах в качестве датчиков, магнитоэстрокиционных приводов в микроэлектромеханических системах и сенсорных устройствах [8].

Основное внимание исследователей при изучении структурных и магнитных свойств сплавов Fe–Ga сфокусировано на исследовании особенностей фазового состава и фазовых превращений, а также их влияния на магнитоэстрокицию, упругие и магнитоупругие свойства [7, 9]. Как отмечается в обзорной статье [10], равновесные фазовые диа-

граммы сплавов Fe–Ga, представленные в ряде работ [11–17], характеризуются присутствием фаз A2 (структура типа α -Fe, $Im\bar{3}m$), B2 (структура типа CsCl, $Pm\bar{3}m$), $D0_3$ (структура типа BiF_3 , $Fm\bar{3}m$), $D0_{19}$ (структура типа $MgCd_3$, $P6_3/mmc$), $L1_2$ (структура Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$). На практике условия кристаллизации сплавов Fe–Ga в большей степени соответствуют образованию метастабильного фазового состояния, так как для получения равновесных фаз требуется длительный отжиг. При температурах ниже 923 К в широком интервале концентрации наряду с равновесной фазой $L1_2$ наблюдается присутствие фазы A2 и метастабильной фазы $D0_3$ [10]. Исследование влияния фазового состава на магнитоэстрокицию λ_{001} показало следующее: увеличение магнитоэстрокиции вплоть до первого пика в сплавах с содержанием Ga вблизи 18 ат. % связано с наличием однофазной области A2, тогда как последующее уменьшение λ_{001} обусловлено образованием структуры $D0_3$ и одновременным сосуществованием фаз A2 и $D0_3$; второй пик магнитоэстрокиции связан с наличием однофазной области $D0_3$ и существенным уменьшением величины модуля тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в композициях с содержанием

Ga около 27 ат. % [2, 7]. Стоит отметить, что в медленно охлажденных образцах $3/2\lambda_{001}$ меньше на величину $\approx 70 \times 10^{-6}$ в сравнении с закаленными образцами.

Исследования при помощи нейтронографии литых сплавов Fe–Ga в концентрационном диапазоне от 9 до 33 ат. % Ga [18] показали, что в образцах с концентрацией Ga 27–28 ат. % фазовые переходы происходят значительно интенсивнее по сравнению с композициями с содержанием Ga около 19 ат. %. Исходными фазами являются неупорядоченная A2 и упорядоченная метастабильная структура $D0_3$, и в процессе отжига или медленного охлаждения происходит переход метастабильной $D0_3$ в стабильную фазу $L1_2$, что оказывает существенное влияние на магнитоэлектрические свойства, так как равновесная фаза $L1_2$ имеет отрицательную магнитострикцию, и ее образование снижает магнитострикцию всего образца [19]. Оценка магнитострикции λ_{001} в кристаллической структуре $L1_2$, выполненная при помощи теории функционала плотности [20], показала, что при концентрации Ga 28,125 ат. % значение λ_{001} отрицательное, что согласуется с экспериментом.

Одним из направлений исследования сплавов Fe–Ga является попытка подавления образования структуры $L1_2$ путем легирования третьим элементом [10]. Электронные конфигурации химических элементов Al и Ga подобны друг другу, благодаря чему сплавы Fe–Al и Fe–Ga обладают схожими характеристиками. Добавка Al в α -Fe приводит к усилению магнитострикции до значений примерно 184×10^{-6} в композициях с содержанием немагнитных атомов ≈ 18 ат. % [21]. Влияние частичной замены атомов Ga атомами Al в сплавах Fe–Ga с содержанием немагнитных атомов не превышающим 18 ат. % исследовано в ряде работ [3, 21–23]. С одной стороны, магнитострикция сплавов Fe–Ga–Al уменьшается приблизительно пропорционально доле атомов Al, с другой стороны, отмечается повышение механических характеристик, включая обрабатываемость [23]. В работе [22] показано, что в сплавах $\text{Fe}_{82}(\text{Ga} + \text{Al})_{18}$ присутствие атомов Al приводит к стабилизации фазы $D0_3$. В отличие от систем Fe–Ga в сплавах Fe–Al не происходит формирование структуры $L1_2$ [24], и можно предположить, что определенная концентрация атомов Al в сплавах Fe–Ga с высоким содержанием немагнитных атомов незначительно повлияет на магнитоэлектрические свойства, при этом будет способствовать подавлению образования нежелательной для магнитоэлектрических свойств структуры $L1_2$.

Целью настоящей работы является исследование влияния небольшой добавки атомов Al ≈ 5 ат. % в сплав $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ на фазовый переход $D0_3$ – $L1_2$

при помощи комплексного подхода, основанного на сочетании первопринципных методов и метода Монте-Карло. Исследование фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$ представляет практический интерес, т.к. основные функциональные свойства сплавов Fe–Ga определяются наличием этих фаз в образцах.

II. ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ *ab initio* РАСЧЕТЫ

Ab initio расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности при температуре $T = 0$ K, реализованной в программных пакетах VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [25, 26] и SPR-KKR (Spin-Polarized Relativistic Korringa–Kohn–Rostoker code) [27]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента в формулировке PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [28]. Для моделирования расчетных структур $D0_3$ (пространственная группа симметрии № 225) и $L1_2$ (пространственная группа симметрии № 221) и задания необходимых концентраций легирующих элементов были выбраны 64-атомные суперячейки $\text{Fe}_{47}\text{Ga}_{17}$ и $\text{Fe}_{47}\text{Ga}_{14}\text{Al}_3$, соответствующие сплавам $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ и $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{21,88}\text{Al}_{4,68}$. В кристаллической решетке $D0_3$ стехиометрического состава ($\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$) атомы Fe располагаются на позициях Уайкова 8с с координатами $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$ и 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$, атомы Ga полностью занимают позиции 4a $(0, 0, 0)$ [8]. В случае структуры $L1_2$ атомы Fe занимают позиции 3с $(0, 1/2, 1/2)$, а атомы Ga – 1a $(0, 0, 0)$ [8]. Так как в выбранных композициях содержание немагнитных атомов выше, чем в сплаве стехиометрического состава, необходимо было определить позиции ионов для наиболее выгодного расположения избытка немагнитных атомов Ga (Ga и Al) на регулярных позициях Fe: 4b и 8с решетки $D0_3$ и 3с решетки $L1_2$. С этой целью был использован подход специальных квазислучайных структур (special quasirandom structures), реализованный в пакете ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) [29]. Геометрическая оптимизация структур и расчеты модулей тетрагонального сдвига были выполнены при помощи программного пакета VASP. Релаксация ионной структуры с фиксированными формой ячеек и степенями свободы ионов описывались при помощи метода проекционных присоединенных волн PAW (projector augmented wave) [26]. В рамках PAW псевдопотенциалов использовались следующие электронные конфигурации: Fe ($3p^6 3d^7 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) и Al ($3s^2 3p^1$). Энергия обрезания плоских волн составила 400 эВ, величина обрезания кинетической энергии зарядов – 800 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на

k -сетке размером $8 \times 8 \times 8$ точек, построенной по схеме Монхорст–Пака (Monkhorst-Pack) [30].

Расчет модулей тетрагонального сдвига C' , коэффициентов Пуассона ν и температуры Дебая Θ_D был проведен согласно выражениям, связывающим указанные величины с постоянными тензора упругой деформации для кубических (C_{11} , C_{12} , C_{44}) и тетрагональных (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) систем [31]. Непосредственно расчет постоянного тензора упругой деформации проводился путем вычисления полной энергии кристалла как функции приложенных к равновесной элементарной ячейке различных типов деформаций в диапазоне $\epsilon = \pm 3\%$ [31]. Температура Дебая определялась при помощи следующего соотношения:

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

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

где k_B – постоянная Больцмана, V_0 – объем недеформированной ячейки, n – количество атомов в элементарной ячейке, N_A – постоянная Авогадро, M – молярная масса соединения, а $f(\nu)$ – масштабирующая функция, зависящая от коэффициента Пуассона ν .

На основании оптимизированных параметров решетки исследуемых структур были вычислены параметры магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга J_{ij} с помощью метода функций Грина Корринги–Кона–Ростокера, реализованного в пакете SPR-KKR [27] в приближении РВЕ. Нестехиометрические композиции и структурный беспорядок задавались с помощью одноузельного приближения когерентного потенциала (single-site coherent potential approximation), которое позволяет построить усредненный потенциал для узла решетки, занятого несколькими типами атомов [27].

РАСЧЕТЫ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА

Для определения возможности фазового перехода или его отсутствия необходимо рассчитать свободные энергии исследуемых структур как функции температуры. Непосредственно температура фазового перехода может быть определена из пересечения кривых свободных энергий. Отметим, что аналогичная идея для описания перехода в сплаве Fe–Ga была предложена в работах [32, 33]. Свободная энергия каждой фазы может быть представлена суммой вкладов полной энергии основного состояния $E_{\min}$ при $T = 0$ К, энергии магнитной подсистемы $E_{\text{маг}}$, энергии нулевых коле-

баний в приближении Дебая $E_0(\Theta_D) = 9/8 k_B \Theta_D$ и энтропии:

$$F = E_{\min} + E_{\text{маг}} + E_0(\Theta_D) - T(S_{\text{маг}} + S_{\text{реш}}), \quad (3)$$

где $S_{\text{маг}}$ – энтропия магнитной части, связанная со спиновой системой магнетика, $S_{\text{реш}}$ – энтропия кристаллической решетки, связанная с колебаниями атомов. Для расчета магнитного и решеточного вкладов в энтропию использовались известные выражения [33]. Энергия магнитной подсистемы получена при конечной температуре при помощи метода Монте-Карло (МК) моделирования трехмерной классической модели Гейзенберга без учета магнитного поля и анизотропии:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad (4)$$

здесь $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$ – единичные векторы, задающие направления спинов, а J_{ij} – обменный интеграл магнитного взаимодействия между атомами, расположенными в узлах решетки i и j соответственно. Значения магнитных моментов атомов $|\mathbf{m}_i|$ и $|\mathbf{m}_j|$ учтены в J_{ij} [34] при проведении *ab initio* расчетов. Моделирование МК выполнено при помощи стандартного алгоритма Метрополиса [35] на трехмерных решетках с периодическими граничными условиями размером $N = L^3$, где L – количество элементарных кубических ячеек. Модельная решетка $D0_3$, содержащая 3456 атомов, задавалась набором $6 \times 6 \times 6$ 16-ти атомных ячеек, для фазы $L1_2$ был задан набор из 4-х атомных элементарных ячеек размером $11 \times 11 \times 11$ и содержал 5324 атома. Моделирование проводилось при повышении температуры в зависимости от количества шагов МК. Один шаг МК соответствовал N попыткам изменения спиновых переменных e_i , где N – количество атомов в решетке. Число шагов Монте-Карло, приходящихся на один шаг по температуре, составило 5×10^5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены основные структурные характеристики, полученные в результате *ab initio* вычислений. Геометрическая оптимизация кубических кристаллических структур $L1_2$ и $D0_3$ сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ (столбцы с индексом 2 табл. 1) показала, что фаза $L1_2$ наиболее энергетически выгодна, как и в случае бинарного сплава. Замена части атомов Ga атомами Al приводит к незначительному увеличению равновесного параметра решетки фазы $L1_2$ и уменьшению в фазе $D0_3$, при этом энергия основного состояния $E_{\min}$ систем Fe–Ga–Al больше по абсолютному значению. Можно отметить, что в тройных системах разность энергий $L1_2$ и $D0_3$ составляет 0.031 эВ/атом, а в случае сплава Fe–Ga – 0.035 эВ/атом. В систе-

мах Fe–Al в исследуемом концентрационном диапазоне наблюдается фаза $D0_3$, и не формируется фаза $L1_2$ [24]. Полученные результаты могут указывать на то, что большее содержание атомов Al приведет к стабилизации фазы $D0_3$. Модуль тетрагонального сдвига тройного сплава незначительно уменьшился и для структуры $D0_3$ $C' < 0$, что указывает на возможность развития перехода по типу мартенситного как и в сплаве $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$. Для дальнейшего удобства описания характеристик структуры $D0_3$ с учетом тетрагонального искажения введем обозначение $D0_{22}$. Степень тетрагонального искажения структуры $D0_3$, определенная ранее в работе [36], составляет 1.25. Проведенные расчеты зависимости энергии от степени тетрагонального искажения кубической структуры $D0_3$ сплава Fe–Ga–Al показали, что добавка Al уменьшает степень тетрагональности системы и c/a составляет 1.20. Для бинарных и тройных сплавов в фазе $D0_{22}$ были определены C' , коэффициент Пуассона ν и температуры Дебая Θ_D . Модуль тетрагонального сдвига существенно выше нуля, что указывает на устойчивость фазы $D0_{22}$. Как и в случае энергии основного состояния, значения температуры Дебая в фазе $L1_2$ наибольшие, и замена атомов Ga атомами Al приводит к увеличению значений Θ_D . Такое поведение указывает на более прочную химическую связь в структуре $L1_2$.

В табл. 1 представлены рассчитанные значения полного магнитного момента $\mu_{\text{полн}}$ и среднего магнитного момента атомов Fe $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$. Полученные значения $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными [37], согласно которым для сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ $\bar{\mu}_{\text{Fe}}^{D0_3} = 2.02 \mu_B/\text{атом}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}^{L1_2} = 2.36 \mu_B/\text{атом}$. Структура $L1_2$ обладает наибольшим магнитным моментом и добавка атомов Al приводит к незначительному увеличению $\mu_{\text{полн}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$. Данное изменение может быть обусловлено увеличением равновесного параметра решетки. В работе [38] было показано, что наибольшим магнитным моментом обладают атомы Fe, находящиеся на наибольшем расстоянии от атомов немагнитных элементов. В случае структуры $D0_{22}$, тетрагональное искажение решетки приводит к увеличению $\mu_{\text{полн}}$ на $\approx 0.1 \mu_B/\text{атом}$ в сплавах $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$, однако в тройных сплавах $\mu_{\text{полн}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ ниже.

Для более детальной оценки влияния атомов Al на систему Fe–Ga были проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС), представленные на рис. 1. Полученные профили ПЭС тройных сплавов практически повторяют профили бинарных сплавов, что объясняет незначительное влияние атомов Al на намагниченность. Данное поведение может быть связано с одинаковой валентностью атомов Ga и Al и невысоким

Таблица 1. Равновесный параметр решетки a_0 (Å), энергия основного состояния $E_{\text{мин}}$ (эВ/атом), модуль тетрагонального сдвига C' (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К), полный магнитный момент $\mu_{\text{полн}}$ ($\mu_B/\text{атом}$) и средний магнитный момент атомов Fe $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ ($\mu_B/\text{атом}$), рассчитанные при помощи теории функционала плотности для сплавов $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ (1) и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$ (2) в кубических кристаллических структурах $L1_2$ и $D0_3$ и в структуре $D0_{22}$ с тетрагональным искажением

	$L1_2$		$D0_3$		$D0_{22}$	
	1	2	1	2	1	2
a_0	3.648	3.650	5.751	5.747	5.381	5.435
c/a	1.00	1.00	1.00	1.00	1.25	1.20
$E_{\text{мин}}$	–6.958	–7.012	–6.923	–6.981	–6.930	–6.987
C'	25.970	23.911	–0.381	–0.750	68.235	51.172
ν	0.336	0.333	0.389	0.389	0.344	0.337
Θ_D	414	422	322	326	394	406
$\mu_{\text{полн}}$	1.696	1.698	1.523	1.496	1.636	1.616
$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$	2.356	2.358	2.017	1.967	2.171	2.139

содержанием Al в сплаве. Интересно отметить, что тетрагональные искажения структуры $D0_3$ приводят к изменению профилей ПЭС в состоянии спин-вниз как в валентной зоне, так и в зоне проводимости.

В целом, в $D0_{22}$ можно отметить уменьшение высоты пиков и сглаживание профилей ПЭС в валентной зоне в состояниях спин-вверх и спин-вниз. В зоне проводимости в $D0_3$ пик на уровне 1.5 эВ расщепляется на 2 пика в $D0_{22}$.

На рис. 2 представлены зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j , полученные при помощи программного пакета SPR-KKR для исследуемых кристаллических структур сплавов $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$. В фазах $D0_3$ и $D0_{22}$ можно выделить два типа атомов Fe: атомы Fe, расположенные на позициях Уайкова $8c$ – Fe_1 , и атомы Fe расположенные на позициях $4b$ – Fe_2 . Наибольшее ферромагнитное обменное взаимодействие ($J_{ij} > 0$) наблюдается в фазе $D0_3$ сплава $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ между парами атомов Fe_1 – Fe_2 и составляет 23.9 мэВ в первой координационной сфере (см. рис. 2б). Между атомами Fe_1 – Fe_1 величина $J_{ij} = 8.46$ мэВ, в то время как обменные взаимодействия пар атомов Fe_2 – Fe_2 составляют 0.65 мэВ. Замена атомов Ga атомами Al незначительно уменьшает величину взаимодействий Fe_1 – Fe_2 , Fe_1 – Fe_1 и Fe_2 – Fe_2 . Схожая ситуация наблюдается и для фазы $D0_{22}$ с той разницей, что J_{ij} несколько

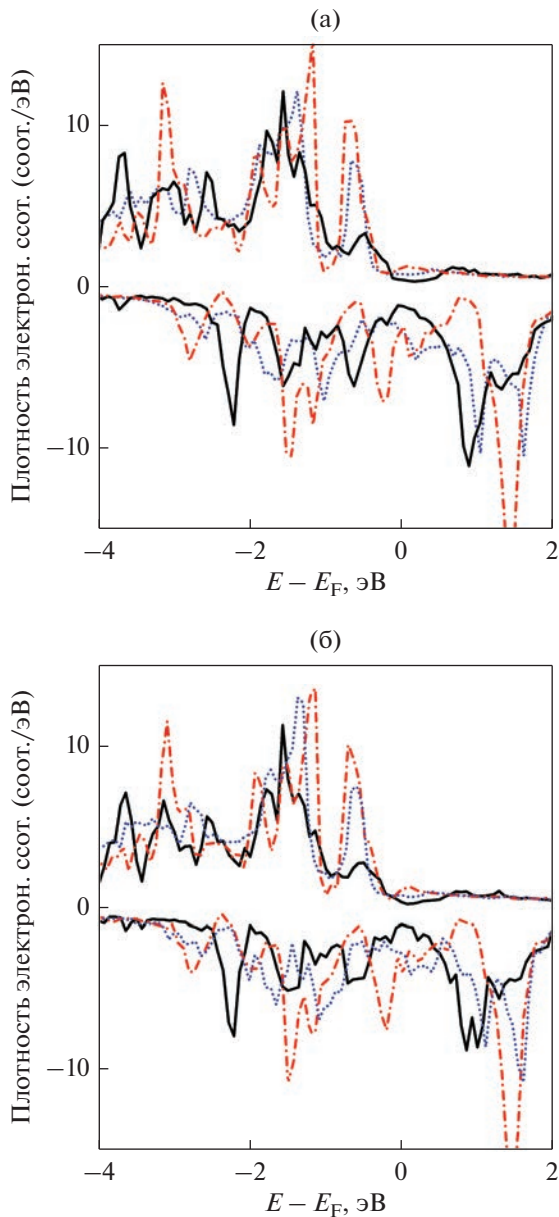


Рис. 1. Полная плотность электронных состояний сплавов: а) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и б) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ в кристаллических структурах $L1_2$ (сплошная линия), $D0_3$ (штрихпунктирная линия) и $D0_{22}$ (пунктирная линия).

больше для тройных сплавов (см. рис. 2в). Незначительное увеличение параметров обменного взаимодействия при добавлении атомов Al в систему Fe–Ga можно наблюдать и для структуры $L1_2$ (см. рис. 2а).

На завершающем этапе были исследованы температуры фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$ сплавов $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$. В соответствии с формулой (3) был проведен расчет свободных

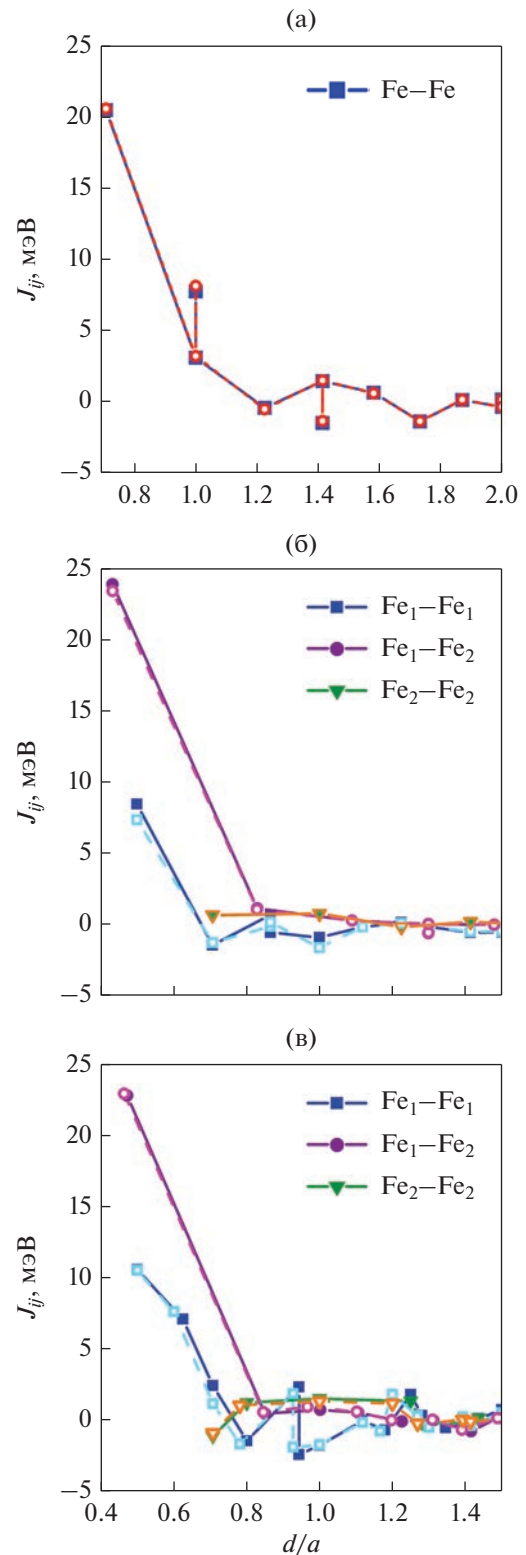


Рис. 2. Зависимость параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j кристаллических структур: а) $L1_2$, б) $D0_3$ и в) $D0_{22}$ сплавов $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ (закрашенные символы) и $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ (открытые символы)

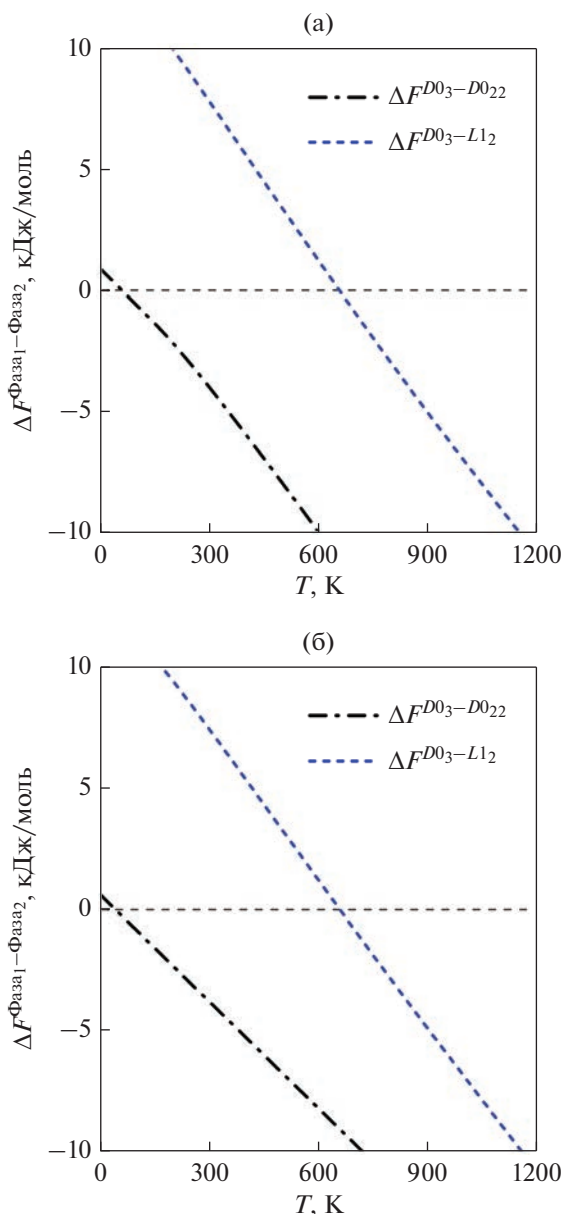


Рис. 3. Температурная зависимость разности свободных энергий рассматриваемых фаз $D0_3$, $D0_{22}$ и $L1_2$ сплавов: а) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и б) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$.

энергий исследуемых кристаллических структур. На рис. 3 представлены температурные зависимости разности свободных энергий $\Delta F_{D0_3-L1_2}$ и $\Delta F_{D0_3-D0_{22}}$. Для сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ температура фазового перехода между структурами $D0_3$ и $L1_2$ составила 658 К (см. рис. 3а). Согласно экспериментальным данным фазовый переход $D0_3 \rightarrow L1_2$ в сплавах $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ происходит в диапазоне температур 698–798 К [38]. Полученное расчетное значение 658 К близко к нижней границе экспериментального температурного интервала. В реальных сплавах в области фазового перехода имеет

место нарушение дальнего упорядочения рассматриваемых сплавов в следствие диффузионных процессов. В рамках выбранной схемы расчетов, при моделировании методом Монте-Карло не учитываются диффузионные смещения атомов с увеличением температуры. В частности, рассмотрение данных процессов возможно в рамках молекулярной динамики. Температура перехода $D0_3 \rightarrow L1_2$ в сплаве $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ изменилась незначительно и составила 659.5 К (см. рис. 3б). Как показано в табл. 1, структура $D0_3$ является неустойчивой к тетрагональным деформациям и наименее энергетически выгодная как в бинарных, так и тройных сплавах. Построенные температурные зависимости свободных энергий для структур с тетрагональным искажением не дали пересечения энергий $D0_{22}$ и $L1_2$. Одновременно с этим анализ разности энергий $\Delta F_{D0_3-D0_{22}}$ указывает на возможный переход $D0_{22} \rightarrow D0_3$ в области низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи теории функционала плотности в сочетании с моделированием методом Монте-Карло было проведено исследование влияния добавки атомов Al на структурные и магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ в кристаллических структурах $D0_3$ и $L1_2$. Замена 4.68 ат. % Ga атомами Al приводит к увеличению значений температуры Дебая и уменьшению модулей тетрагонального сдвига в структурах $D0_3$ и $L1_2$. Геометрическая оптимизация показала, что, как и в случае бинарных сплавов, наиболее энергетически выгодной является структура $L1_2$, при этом разность энергий структур $D0_3$ и $L1_2$ в тройных сплавах уменьшается. Рассчитанные значения модулей тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в фазе $D0_3$ сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ отрицательны, что, как и в случае бинарного сплава указывает на возможность развития перехода по типу мартенситного. Для кубической структуры $D0_3$ были проведены расчеты зависимости энергии от тетрагонального искажения, и в случае сплава $\text{Fe}-\text{Ga}-\text{Al}$ глобальный минимум энергии для $D0_{22}$ соответствует $c/a = 1.20$, в то время как в сплавах $\text{Fe}-\text{Ga}$ степень тетрагональности составила 1.25. В рамках комбинированного подхода *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло были проведены расчеты свободных энергий и определены температуры фазового перехода $D0_3-L1_2$, полученные путем пересечения свободных энергий исследуемых фаз. В сплаве $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ температура перехода составила 658 К, что близко к нижней границе температурного интервала, экспериментально обнаруженного для сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ [38]. В слу-

чае сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ температура перехода на 1.5 К выше и составляет 659.5 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-12-00179 (исследование сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$) и государственного задания Минобрнауки РФ № 075-01391-22-00 (исследование сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A., Wun-Fogle M., Restorff J., Lograsso T. Magnetostrictive Properties of Gallenol Alloys Under Compressive Stress // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 5. P. 881–886.
2. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J., Lograsso T.A., Keppens V., Petculescu G., Taylor R. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe–Ga alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 8621–8623.
3. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. № 5. P. 3238–3240.
4. Guruswamy S., Srisukhumbowornchai N., Clark A., Restorff J., Wun-Fogle M. Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe–Ga // Scripta Mater. 2000. V. 43. № 3. P. 239–244.
5. Kellogg R., Russell A., Lograsso T., Flatau A., Clark A., Wun-Fogle M. Tensile properties of magnetostrictive iron–gallium alloys // Acta Mater. 2004. V. 52. № 17. P. 5043–5050.
6. Kellogg R.A. Development and modeling of iron-gallium alloys. 2003.
7. Xing Q., Du Y., McQueeney R., Lograsso T. Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior // Acta Mater. 2008. V. 56. № 16. P. 4536–4546.
8. Handbook of magnetic materials / Ed. By K.H.J. Buschow. North Holland, 2012. V. 20.
9. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K. Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 347. № 1–2. P. 198–205.
10. Golovin I., Palacheva V., Mohamed A., Balagurov A. Structure and properties of Fe–Ga alloys as promising materials for electronics // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 9. P. 851–893.
11. Kubaschewski O. Iron-Binary phase diagrams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982.
12. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. I. Das Diagramm der raumzentrierten Phasen // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 582–589.
13. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. II. Ein Unterkühlungsdiagramm und Diagramme für die Vorgänge beim Anlassen ofengekühlter und abgeschreckter Legierungen // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 661–668.
14. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. III. Das Gleichgewichtsdiagramm // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 758–764.
15. Okamoto H. The Fe–Ga (iron–gallium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1990. V. 11. № 6. P. 576–581.
16. Dasarathy C. Order-Disorder Change in Fe–Ga Alloys // J. Iron Steel Institute. 1964. V. 202. № 1. P. 51.
17. Bras J., Couderc J., Fagot M., Ferre J. Transformation ordered-disordered solution in Fe–Ga // J. Acta Metal. 1977. V. 25. № 9. P. 1077–1084.
18. Golovin I., Balagurov A., Bobrikov I., Sumnikov S., Mohamed A. Cooling rate as a tool of tailoring structure of Fe–(9–33%) Ga alloys // Intermetallics. 2019. V. 114. P. 106610.
19. Palacheva V., Emdadi A., Emeis F., Bobrikov I., Balagurov A., Divinski S., Wilde G., Golovin I. Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe–Ga composites // Acta Mater. 2017. V. 130. P. 229–239.
20. Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Buchelnikov V. Magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys from first principles calculations // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 120–123.
21. Restorff J., Wun-Fogle M., Hathaway K., Clark A., Lograsso T.A., Petculescu G. Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al, and Fe–Ga–Ge alloys // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 2. P. 023905.
22. Golovin I., Palacheva V., Zadorozhnyy V.Y., Zhu J., Jiang H., Cifre J., Lograsso T.A. Influence of composition and heat treatment on damping and magnetostrictive properties of Fe–18% (Ga + Al) alloys // Acta Mater. 2014. V. 78. P. 93–102.
23. Liu Y., Li J., Gao X. Effect of Al substitution for Ga on the mechanical properties of directional solidified Fe–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 423. P. 245–249.
24. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis // International journal of materials research. 2007. V. 98. № 7. P. 580–588.
25. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
26. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
27. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR–Green’s function method—recent developments and applications // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. № 9. P. 096501.
28. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Letters. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
29. van de Walle A., Asta M., Ceder G. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide // Calphad. 2002. V. 26. № 4. P. 539–553.
30. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.

31. *Kart S.O., Cagin T.* Elastic properties of Ni_2MnGa from first-principles calculations // *J. Alloys Compounds*. 2010. V. 508. № 1. P. 177–183.
32. *Milyutin V., Kuznetsov A., Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Gornostyrev Y., Beaunon E., Balagurov A., Buchelnikov V., Golovin I.* Mechanism of high magnetic field effect on the $D0_3$ – $L1_2$ phase transition in Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compounds*. 2022. V. 919. P. 165818.
33. *Matyunina M.V., Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D.* Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Fe–Ga alloys // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. V. 5. № 4(2). P. 580–591.
34. *Körmann F., Dick A., Hickel T., Neugebauer J.* Pressure dependence of the Curie temperature in bcc iron studied by ab initio simulations // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 18. P. 184406.
35. *Landau D.P., Binder K.* A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. 2 edition. Cambridge University Press, 2005.
36. *Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Buchelnikov V.* Properties of Fe–Ga and Fe–Ga–V Alloys: Ab Initio Study // *Mater. Research Proceedings*. 2018. V. 9. P. 162–166.
37. *Kawamiya N., Adachi K., Nakamura Y.* Magnetic properties and Mössbauer investigations of Fe–Ga alloys // *J. Phys. Soc. Japan*. 1972. V. 33. № 5. P. 1318–1327.
38. *Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Pavlukhina O., Buchelnikov V., Balagurov A., Golovin I.* Phase diagram of magnetostrictive Fe–Ga alloys: insights from theory and experiment // *Phase Trans.* 2019. V. 92. № 2. P. 101–116.