

УДК: 29.19.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОСТРИКЦИИ В ДОПИРОВАННОМ СПЛАВЕ FeGa

Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Абуова А.У., Жагыпар Н., Сатанова Б.

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан**E-mail: fatika_82@mail.ru*

Электронная структура сплава FeGa теоретически исследована методами теории функционала плотности. Работа направлена на объяснение различия в изменении магнитострикционных свойств материала при использовании различных типов легирующих элементов. Интересующий эффект объясняется изменением характера химической связи между атомами железа первой и второй координационных сфер вокруг примесного атома из-за допанта. Усиление связывающей природы электронных орбиталей между этими атомами приводит к уменьшению магнитострикционного эффекта, а его ослабление – к обратному эффекту.

Ключевые слова: теория функционала плотности, сплав FeGa, легирующие элементы, магнитострикционный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы с большой магнитострикцией широко используются в качестве датчиков магнитного поля и магнитомеханических приводов, а также для сбора энергии [1]. Важен большой (и часто также желательно линейный) отклик магнитного поля [2]. Сплав Терфенол-Д на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) – один из самых успешных магнитострикционных материалов, демонстрирующих большие деформации, вызванные магнитным полем [3]. Но, несмотря на это, Терфенол-Д имеет ряд недостатков, таких как хрупкость и нехватка материалов, содержащих РЗЭ, которые вдохновляют междисциплинарные усилия по поиску более устойчивых, но хорошо работающих магнитострикционных материалов.

Бинарные сплавы $Fe_{1-x}Ga_x$ (галфенол) сочетают в себе многочисленные преимущества, такие как большой тетрагональный коэффициент магнитострикции, низкое магнитное поле насыщения, отличную пластичность и низкую стоимость [4–7]. Константа магнитострикции в ориентации $\langle 100 \rangle$ λ_{100} сплава Fe-Ga меньше, чем у $TbFe_2$ и терфенола-D [3, 8]. Таким образом, представляет интерес контроль магнитострикционных свойств сплава Fe-Ga.

Экспериментальные исследования $Fe_{1-x}Ga_x$ показали, что коэффициент λ_{100} в диапазоне концентраций $0 < x < 0,35$ демонстрирует двухпиковое поведение вблизи $x = 0,19$ и $x = 0,27$. Наибольшие значения магнитострикции связаны с однородными структурами A2 и $D0_3$, а резкие перепады λ_{100} связаны с сосуществованием нескольких фаз [9]. Сплавы с приблизительно 19 ат. % Ga имеют при комнатной температуре структуру либо A2, либо $D0_3$ в зависимости от скорости их охлаждения. [9–12] Также было обнаружено присутствие доменов $D0_3$, равномерно диспергированных в матрице A2. Сплавы с содержанием Ga около 27 ат. % после литья имеют структуру $D0_3$. При нагревании в сплаве $Fe_{1-x}Ga_x$ наблюдается необратимый фазовый переход первого рода из метастабильной фазы $D0_3$ в равновесную фазу $L2_1$ [9–11, 13].

Однофазный A2 сплав демонстрирует монотонный рост λ_{100} с добавлением Ga в медленно охлаждаемых или закаленных сплавах. Смесь фаз (A2 + $D0_3$) приводит к быстрому падению λ_{100} после первого максимума, а сплавы с 22,5–28 ат. % Ga являются однофазными $D0_3$ структурами, которые также демонстрируют монотонный рост с увеличением содержания Ga [9]. Дальнейшее уменьшение λ_{100} связано с образованием смеси фаз ($D0_3 + B2$). Магнитострикция фаз $D0_3$ и $L1_2$ имеет противоположный знак: положительный для $D0_3$ и отрицательный для $L1_2$ [13].

Легирование Fe-Ga третьим элементом, как известно, модифицирует магнитострикцию [14], но только недавно было показано, что следы нерастворимых РЗЭ Tb или Dy могут повышать поперечную магнитострикцию до значений, приближающихся к значениям терфенола-D. Эффект приписывают либо взаимодействию поля редкоземельного кристалла, либо его влиянию на направленное затвердевание [15–18].

Практически во всех случаях тройные добавки элементов переходных металлов снижали значения магнитострикции бинарного сплава Fe-Ga. Известно, что большинство тройных добавок стабилизируют химический порядок $D0_3$ и могут вносить основной вклад в наблюдаемое снижение магнитострикции. Изменение электронной структуры за счет добавления элементов с валентными электронами больше или меньше Fe не приводит к систематическим изменениям магнитострикции [14].

В данной работе представлены результаты первопринципного моделирования электронных свойств сплава FeGa, легированного третьим элементом. Атомы Ni (*d*-элемент) и Nd (*f*-элемент) были выбраны в качестве легирующей примеси для выяснения различных эффектов добавления элементов этого типа на магнитострикционные свойства галфенола.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методы исследования

Первопринципные расчеты структурных и магнитных свойств систем сплава Fe-Ga были выполнены с помощью VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [19, 20] с использованием подхода суперячейки. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался с помощью приближения обобщенного градиента (GGA) в форме Пердью-Берка-Эрзенхофа (PBE) [21]. Сетка из k точек была построена по схеме Монкхорста-Пака [23] с сеткой из $4 \times 4 \times 4$ точек. Для описания электрон-ионных взаимодействий были применены псевдопотенциалы PAW [20, 21] и задана валентно-электронная конфигурация Fe ($3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), Ni ($3d^8 4s^2$) и Nd ($5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^3$). Значение энергии отсечки плоской волны составляет 500 эВ. Эффекты сильной корреляции, вносимые 4f-электронами Nd, были обработаны в PBE с поправкой Хаббарда U, сформулированной Дурадевым и др. [22]. Все расчеты проводились при нулевой температуре ($T = 0$ К). Пакет LOBSTER использовался для анализа взаимодействия химических связей [23–25].

Кубическая суперячейка $4 \times 4 \times 4$ (128 атомов / ячейка) использовалась для моделирования сплавов $Fe_{1-x}Ga_xM$. При выборе модельной ячейки руководствовались результатами работы [26]. С помощью моделирования неэмпирической молекулярной динамики было показано, что в сплаве Fe-Ga вероятность обнаружения атомов галлия в соседних узлах пренебрежимо мала, а их расположение в узлах решетки повторяет мотивы структуры $D0_3$ с некоторым вкладом упорядочения B2. Элементарная ячейка модели представлена на рисунке 1. Для легирования исходного сплава $Fe_{1-x}Ga_x$ был выбран один атом железа, ближайшими соседями которого также являются атомы железа. Этот атом был последовательно заменен на Ni и Nd. Мы также рассмотрели Ga как легирующую добавку, чтобы оценить влияние третьего элемента на магнитоэлектрические свойства по сравнению с простым изменением концентрации галлия.

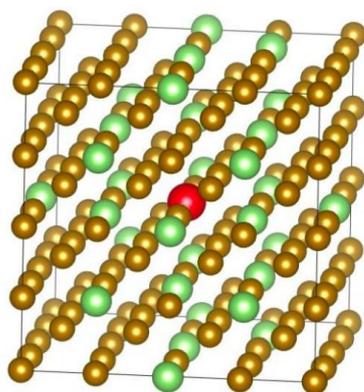


Рисунок 1. Суперячейка $4 \times 4 \times 4$, используемая для плавки сплава $Fe_{1-x}Ga_xM$. Желтые, зеленые и красные шары представляют собой атомы Fe, Ga и M соответственно

Чтобы определить коэффициент тетрагональной магнитоэлектрики, модельные суперячейки были деформированы из их оптимизированной геометрии вдоль z -оси с режимом постоянного объема ($\epsilon_x = \epsilon_y = -1/2\epsilon_z$). λ_{100} была рассчитана на основе общей энергии E_{tot} , зависящей от ϵ_z , и энергии магнитокристаллической анизотропии E_{MCA} по формуле:

$$\lambda_{001} = \frac{2dE_{MCA}/d\epsilon_z}{3d^2E_{tot}/d\epsilon_z^2} = -\frac{b_1}{3c'}$$

где $b_1 = -\frac{2}{3V_0} \frac{dE_{MCA}}{d\epsilon_z}$ – константа магнитоупругой

связи и $c' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \frac{1}{3V_0} \frac{d^2E_{tot}}{d\epsilon_z^2}$ – упругий модуль тетрагонального сдвига.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь была определена точность вычислений. Для этого были оценены значения c' , E_{MCA} и λ_{001} для всех рассмотренных структур. Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

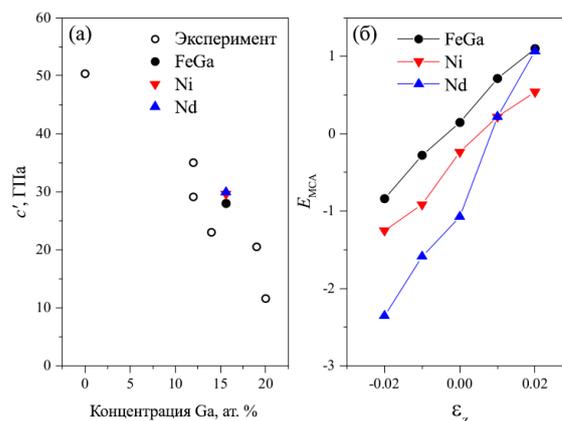


Рисунок 2. Расчетные значения модуля упругости c' для чистого сплава FeGa, легированного Ni и Nd, в сравнении с экспериментальными данными (а). Зависимая от деформации энергия магнитокристаллической анизотропии [27, 28] (б)

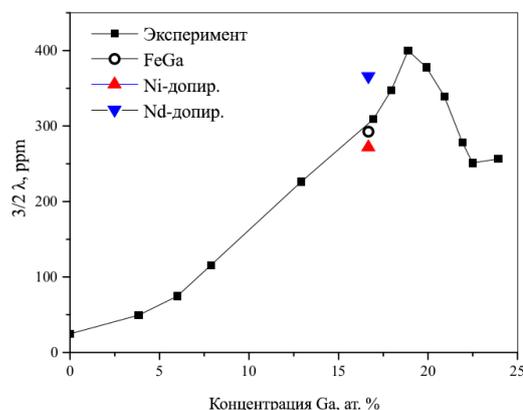


Рисунок 3. Расчетное значение $3/2 \lambda_{001}$ для рассматриваемых соединений в сравнении с экспериментальными данными для сплава $Fe_{1-x}Ga_x$ [4]

Для сплава FeGa было получено хорошее согласие между теорией и экспериментом как по модулю упругости, так и по коэффициенту магнитострикции [27, 28]. Для соединений, легированных Ni и Nd, как и ожидалось, влияние примесей приводит к минимальному изменению модулей упругости. Наклон E_{MAE} в зависимости от ε_z зависит от легирующего элемента. В результате, поскольку $dE_{MAE}/d\varepsilon_z$ для сплава, легированного Ni, уменьшается, это приводит к уменьшению значения λ_{001} , что качественно согласуется с экспериментальными результатами. В случае легирования атомами Nd значение $dE_{MAE}/d\varepsilon_z$ увеличивается, что приводит к увеличению λ_{001} . Объяснение данному эффекту будет дано ниже.

Предыдущие исследования показали, что усиление магнитострикционного эффекта в сплавах FeGa определяется увеличением количества разрыхляющих d-состояний на атомах железа для состояний со спином вниз (β -электроны). Для чистого ОЦК-железа гибридизация электронных состояний со спином вверх (α -электроны) имеет разрыхляющий характер. Напротив, гибридизация d-состояний β -электронов приводит к появлению связывающих орбиталей [29]. В сплаве FeGa присутствие атомов галлия приводит к увеличению количества разрыхляющих орбиталей, что увеличивает значение EMCA. Эти состояния имеют функции d_{xz} и d_{yz} [26, 30, 31]. Таким образом, для определения влияния допантов на магнитострикционные свойства сплава FeGa необходимо изучить изменение характера вызываемой ими гибридизации электронных состояний.

По этой причине проведен анализ населенности кристаллических орбиталей Гамильтона (СОНР). [24, 25] Согласно этому формализму, образование разрыхляющих орбиталей происходит, когда значение СОНР, взятое с противоположным знаком, становится отрицательным. Проведен соответствующий анализ для орбиталей, образованных атомами примеси и ближайшими атомами железа.

Результаты СОНР d-состояний атомов Fe примесей (f-орбитали для атомов Nd и d-орбитали для атомов Ni) представлены на рисунке 4. В результате гибридизации d-состояний атомов Ga и Fe со спином вверх образуются разрыхляющие орбитали, что и приводит к усилению магнитострикционного эффекта по сравнению с этим эффектом в железе. В то же время для данных атомов состояния со спином вниз не проявляют выраженных связывающих или разрыхляющих свойств. Данный факт объясняет уменьшение тетрагонального модуля сдвига сплава FeGa с ростом концентрации Ga, как это уже было показано на рисунке 2.

Связь d-d электронов железа и никеля со спином вверх не носят выраженного разрыхляющего или связывающего характера, тогда как состояния со спином вниз формируют связывающие состояния. Это указывает на то, что сплав никеля и железа не влияет на магнитострикционные свойства. Таким образом, расчеты показывают, что характер связи α -электронов атомов примеси с ближайшими атомами железа существенно не меняется или приводит к некоторому снижению магнитострикционного эффекта.

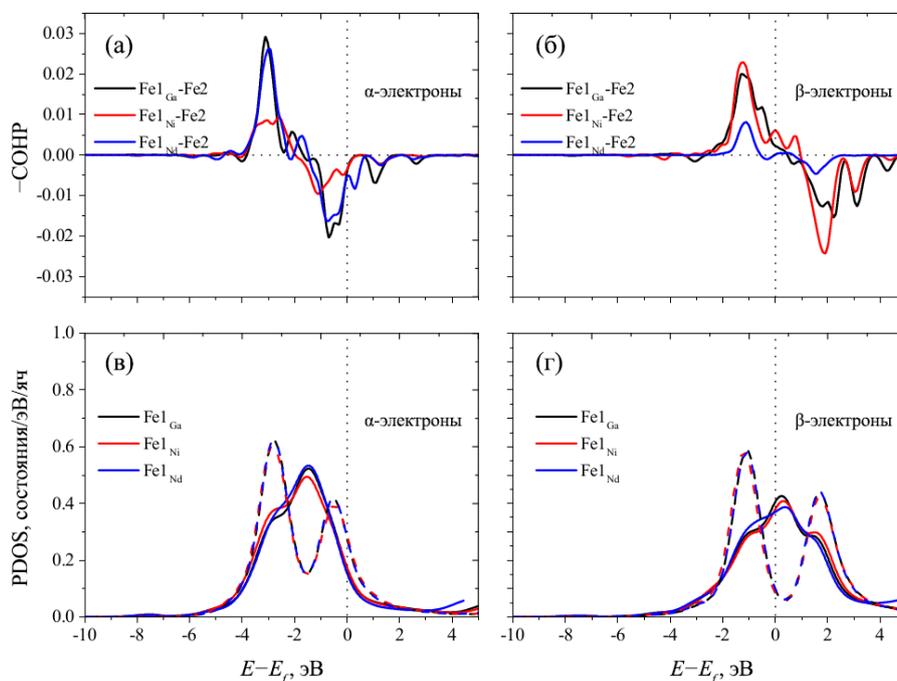


Рисунок 4. Величины СОНР для состояний со спином вверх (а) и спином вниз (б) d_{xz} и d_{yz} на Fe1 и Fe2 для соединений, допированных Ga, Ni и Nd. Соответствующие PDOS – (в) и (г)

Гибридизация орбиталей Nd и Fe (гибридизация f-d орбиталей со спином вверх) вблизи уровня везде носит ярко выраженный разрыхляющий характер. Таким образом, основной вклад в усиление магнитострикционного эффекта будет вносить усиление разрыхляющего характера связи между α -электронами атомов Fe и атома Nd. Гибридизация орбиталей Nd-Fe со спином вниз отсутствует, ввиду того, что по правилу Хунда все f-электроны имеют ориентацию спинов вверх. Данный анализ объясняет зависимость производной dE_{MAE}/dc_z от типа легирующего элемента, показанную на рисунке 2-б.

ВЫВОДЫ

В данной работе мы провели компьютерное моделирование с использованием теории функционала плотности магнитострикционных свойств Ni и Nd модифициро-

ванного сплава FeGa. Показано, что наблюдаемое экспериментально уменьшение (увеличение) коэффициента λ_{001} при добавлении легирующих примесей Ni (Nd) связано с усилением (уменьшением) разрыхляющего характера химической связи между атомами железа и легирующего атома по сравнению с ситуацией, когда для усиления магнитострикционного эффекта использовался галлий. В случае легирования атомами Nd эффект f-d-гибридизации приводит к образованию разрыхляющей связью, что усиливает магнитострикционный эффект.

Данная работа выполнена в рамках грантового проекта AP08855879 «Компьютерный дизайн эффективных магнитострикционных материалов для практических применений» на 2020–2022 гг. МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Clark and K. B. Hathaway, in A. E. Clark and K. B. Hathaway, ed. G. Engdahl, Academic, San Diego – 2000. – Vol. 1. – P. 1–48.
2. E. du Trémolet de Lacheisserie, in E. du Trémolet de Lacheisserie, ed. E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux and M. Schlenker, Springer-Verlag, New York. – 2005. – P. 213–234.
3. F. Jerems, C. M. Mahon, A. G. Jenner and R. D. Greenough // *Ferroelectrics* – 1999. – Vol. 228. – P. 333–341.
4. J. Atulasimha and A. B. Flatau // *Smart Materials and Structures*. – 2011. – Vol. 20. – P. 043001.
5. A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Petculescu and R. A. Taylor // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 8621–8623.
6. A. E. Clark, J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, T. A. Lograsso and D. L. Schlagel, *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2000. – Vol. 36. – P. 3238–3240.
7. PRICM-4: Int. Symp. on Smart Materials-Fundamentals and System Applications, Pacific Rim Conf. on Advanced Materials and Processing, Honolulu, Hawaii – 2001.
8. A. E. Clark, in A. E. Clark, ed. W. E. P., Academic, North-Holland, Amsterdam. – 1980. – Vol. 1. – P. 531–589.
9. Q. Xing, Y. Du, R. McQueeney and T. Lograsso // *ActaMaterialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 4536–4546.
10. I. Golovin, A. Balagurov, I. Bobrikov, S. Sumnikov and A. Mohamed // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 114. – P. 106610.
11. M. V. Matyunina, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, O. O. Pavlukhina, V. D. Buchelnikov, A. M. Balagurov and I. S. Golovin // *Phase Transitions*. – 2019. – Vol. 92. – P. 101–116.
12. A. A. Emdadi, J. Cifre, O. Y. Dementeva and I. S. Golovin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 619. – P. 58–65.
13. I. Golovin, A. Balagurov, V. Palacheva, A. Emdadi, I. Bobrikov, V. Cheverikin, A. Prosviryakov and S. Jalilzadeh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 751. – P. 364–369.
14. Summers E. M., Lograsso T. A. and Wun-Fogle M. // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 9582–9594.
15. Y. He, C. Jiang, W. Wu, B. Wang, H. Duan, H. Wang, T. Zhang, J. Wang, J. Liu, Z. Zhang, P. Stamenov, J. Coey and H. Xu // *ActaMaterialia*. – 2016. – Vol. 109. – P. 177–186.
16. V. Milyutin, I. Gervasyeva, E. Volkova, A. Alexandrov, V. Cheverikin, Y. Mansouri, V. Palacheva and I. Golovin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 816. – P. 153283.
17. L. Zhao, X. Tian, Z. Yao, X. Zhao, R. Wang, O. Hamt, L. Jiang and V. G. Harris // *Journal of Rare Earths*. – 2020. – Vol. 38. – P. 257–264.
18. S. Fujieda, R. Ukai, Y. Onuki, S. Suzuki and T. Fukuda, *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1649. – P. 27–31.
19. G. Kresse and D. Joubert // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758–1775.
20. G. Kresse and J. Furthmüller // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169–11186.
21. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78. – P. 1396–1396.
22. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton // *Phys. Rev. B*. – 1998. – Vol. 57. – P. 1505–1509.
23. R. Dronskowski and P. E. Blochl // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – P. 8617–8624.
24. V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski // *The Journal of Physical Chemistry A*-2011. – Vol. 115. – P. 5461–5466.
25. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski // *Journal of Computational Chemistry*-2016. – Vol. 37. – P. 1030–1035.
26. H. Wang, Y. N. Zhang, R. Q. Wu, L. Z. Sun, D. S. Xu and Z. D. Zhang, *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. P. 3521.
27. G. Petculescu, K. B. Hathaway, T. A. Lograsso, M. Wun-Fogle and A. E. Clark // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – P. 302–215.
28. M. Wuttig, L. Dai and J. Cullen // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80. – P. 1135–1137.
29. G. A. Landrum and R. Dronskowski // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38. – P. 1389–1393.
30. R. Wu and A. Freeman // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 200. – P. 498–514.
31. Y. N. Zhang, J. X. Cao and R. Q. Wu // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – P. 062508.

МАГНИТОСТРИКЦИЯНЫ FeGa ҚОСЫЛҒАН ҚҰЙМАМЕН МОДЕЛЬДЕУ

Т.М. Инербаев, Ф.У. Абуова, А.У. Абуова, Н. Жағыпар, Б. Сатанова

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Бұл жұмыста біз Ni және Nd модификацияланған FeGa қорытпасының магнитоотрикативті қасиеттерінің тығыздықтың функционалды теориясын қолдана отырып компьютерлік модельдеу жүргіздік. Ni (Nd) допандарын қосқанда λ_{001} коэффициентінің эксперименттік түрде байқалатын төмендеуі (жоғарылауы) магнитоотрикативті әсерді күшейту үшін жағдайға қарағанда допант атомының бірінші және екінші координациялық сфераларындағы темір атомдары арасындағы химиялық байланыстың антибонды сипатының жоғарылауымен (төмендеуімен) байланысты екендігі көрсетілген. галлий қолданылды. FeGa қорытпасының электрондық құрылымы теориялық тұрғыдан тығыздықтың функционалды теориясының әдістерін қолдана отырып зерттеледі. Жұмыс легірлеуші элементтердің әртүрлі типтерін қолдану кезінде материалдың магнитоотрикативті қасиеттерінің өзгеруіндегі айырмашылықты түсіндіруге бағытталған. Қызығушылықтың әсері қоспа атомының айналасындағы бірінші және екінші координациялық сфералардың темір атомдары арасындағы химиялық байланыс сипатының допант әсерінен өзгеруімен түсіндіріледі. Осы атомдар арасындағы электрондар орбитальдарының байланыс сипатының жоғарылауы магнитоотрикативті эффекттің төмендеуіне, ал оның әлсіреуі кері әсерге әкеледі.

Түйінді сөздер: тығыздықтың функционалды теориясы, FeGa қорытпасы, легірлеуші элементтер, магнитоотрикативті эффект.

MODELING OF MAGNETOSTRICTION IN DOPED ALLOY FeGa

T.M. Inerbaev, F.U. Abuova, A.U. Abuova, N. Zhagypar, B. Satanova

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

In this work, we have carried out computer simulation using the density functional theory of the magnetostrictive properties of Ni and Nd modified FeGa alloy. It is shown that the experimentally observed decrease (increase) in the coefficient λ_{001} upon the addition of Ni (Nd) dopants is associated with an increase (decrease) in the antibonding character of the chemical bond between iron atoms in the first and second coordination spheres of the dopant atom as compared to the situation when, to enhance the magnetostrictive effect gallium was used. The electronic structure of the FeGa alloy is theoretically investigated by the methods of density functional theory. The work is aimed at explaining the difference in the change in the magnetostrictive properties of the material when using different types of alloying elements. The effect of interest is explained by the change in the nature of the chemical bond between the iron atoms of the first and second coordination spheres around the impurity atom due to the dopant. An increase in the bonding nature of the electron orbitals between these atoms leads to a decrease in the magnetostrictive effect, and its weakening leads to the opposite effect.

Keywords: density functional theory (DFT), FeGa alloy, alloying elements, magnetostriction effect.