

# ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ТРОЙНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn)

Е. В. Воронина<sup>a\*</sup>, А. Ф. Абдуллин<sup>a</sup>, А. Г. Иванова<sup>a</sup>, Л. В. Добышева<sup>b</sup>, А. В. Королёв<sup>c</sup>,  
А. К. Аржеников<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, Казань, Россия

<sup>b</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук  
426000, Ижевск, Россия

<sup>c</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2022 г.,  
после переработки 31 июля 2022 г.  
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований синтеза, а также структурных и магнитных характеристик тройных нестехиометрических соединений  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $\text{M}_y = \text{Ga}, \text{B}, \text{Sn}$ ;  $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$ ;  $x = 3, 5, 10$  ат.%). Квантово-механические расчеты энергий образования и электронной структуры объясняют характерные особенности фазовых превращений в процессе синтеза и описывают экспериментально наблюдаемые изменения магнитных параметров для различных вариаций примесных элементов.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума  
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010133  
EDN: NOKOWF

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные соединения на основе системы Fe–Al до сих пор представляют интерес, как с точки зрения разработки практических приложений, так и как модель для изучения магнитных явлений в сильно коррелированных электронных системах. Имеется большое количество экспериментальной информации об электронных, магнитных, механических и других свойствах бинарных сплавов Fe–Al [1]. Материалы на основе Fe–Al с добавками галлия или бора важны для технических приложений благодаря своим магнитоупругим свойствам и хорошей механической прочности [2, 3]. Такие сплавы перспективны в качестве материалов для сенсо-

ров и преобразователей, так как, помимо высокой магнитострикции, они дешевы и поддаются механической обработке. Ряд соединений на основе  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  проявляет высокие термоэлектрические характеристики [4]. Небольшое добавление третьего элемента в бинарные соединения значительно улучшает их функциональные свойства, и понимание влияния такой добавки на фазообразование и физические свойства тройной системы очень важно.

Упорядоченные сплавы Fe–Al с содержанием Al более 30 ат.% оказались хорошими модельными объектами для изучения возникновения и стабилизации магнитных нанонеоднородностей, в частности, несоизмерных волн спиновой плотности или спиновых спиральных волн [5]. Число систем с наблюдаемыми несоизмерными спиральными спиновыми волнами постоянно растет [6], имеющиеся экспериментальные данные дополняются новыми результатами. Однако термодинамика (температурное и полево-

\* E-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru

ведение) таких систем неясна, и идентификация таких структур остается сложной экспериментальной проблемой. В нашей работе предполагалось выяснить: как влияет на структурно-фазовое состояние и магнитную микроструктуру двойной системы Fe–Al замещение алюминия изоэлектронными аналогами — галлием или бором; как изменяется магнитное состояние в зависимости от числа электронов в  $d$ -зоне, например, при добавлении в двойной сплав  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  ванадия или марганца. Для этого синтезировались двойной сплав  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  и тройные соединения  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $M_y = \text{Ga, V, Sn}$ ;  $M_x = \text{V, Mn}$ ;  $x = 3, 5, 10$  ат.%) путем двухстадийного процесса с использованием материалов, механосплавленных из элементарных компонентов. Изучение структурно-фазового перехода в процессе синтеза трехкомпонентных интерметаллидов показало [7], что системы Fe–V–Al, Fe–Al–Ga, Fe–Mn–Al переходят из однофазного состояния неупорядоченного твердого раствора в однофазное упорядоченное состояние нестехиометрического соединения в условиях, согласующихся с равновесной диаграммой состояний двойной системы Fe–Al [8]. В то же время системы Fe–Al–V и Fe–Al–Sn проявляли ярко выраженную тенденцию к расслоению на несколько фаз, т. е. к многофазному упорядоченному состоянию. Кроме того, в ряду полученных тройных соединений наблюдались выраженные различия магнитных характеристик [9]. В связи с этим, задачей настоящего исследования является объяснение характерных особенностей экспериментальной картины фазовых превращений в процессе синтеза тройных соединений  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $M_y = \text{Ga, V}$ ;  $M_x = \text{V, Mn}$ ) и изменений магнитных параметров (магнитный момент и сверхтонкое магнитное поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ , СТМП) на основе квантово-механических расчетов энергии образования и электронной структуры [10, 11].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

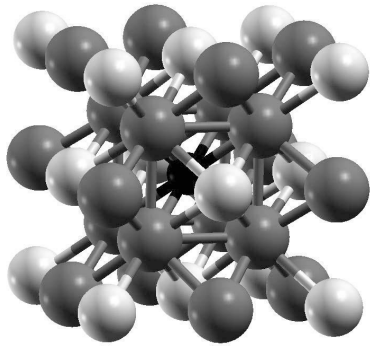
Нанокристаллические метастабильные тройные твердые растворы  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{M}_x$  и  $\text{Fe}_{65-y}\text{Al}_{35}\text{M}_y$  с  $x, y = 0, 3, 5, 10$  ат.% и  $M = \text{V, Ga, Sn, V}$  и  $\text{Mn}$  были получены механическим сплавлением элементарных составляющих в шаровой планетарной мельнице. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые Fe и Al (99.98 мас.%). Далее порошки в метастабильном неупорядоченном состоянии использовались в качестве прекурсоров для получения упорядоченных соединений с помо-

щью последующей термической обработки. Процедура синтеза была детально описана в [7, 12]. Образцы были аттестованы на каждом этапе синтеза: определялся элементный (вторичная ионная масс-спектрометрия MC7201 и атомная эмиссионная спектроскопия и Spectroflame-Modula D) и фазовый состав (рентгеновская дифракция ДРОН-3М и SMARTLAB, Rigaku и мессбауэровская спектроскопия – синхротронный мессбауэровский источник ID18 ESRF), кристаллическая структура, локальная атомная структура и магнитные характеристики (СКВИД-магнитометр MPMS-XL5, Quantum Design).

Для квантово-механических расчетов электронной структуры использовался метод APW+lo (augmented plane wave plus local orbitals), реализованный в пакете программ WIEN2k [10, 11]. Обменно-корреляционный потенциал брался в обобщенно-градиентном приближении (GGA) в PBE-параметризации [13]. В данном методе волновые функции, зарядовая плотность и потенциал раскладывались по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах *muffin-tin* радиуса  $R_{MT}$  и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Радиусы сфер для атомов олова были выбраны  $R_{MT} = 2.35$  ат. ед. и 2.00 ат. ед. для всех остальных атомов. Разложение волновых функций для валентных электронов внутри атомных сфер было ограничено  $l_{max} = 10$ , они рассчитывались в потенциале, разложенном по сферическим гармоникам до  $l = 4$ . Волновые функции в междоузлии раскладывались по плоским волнам с вектором обрезания  $K_{max}$ , определяемым соотношением  $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$ . Зарядовая плотность была разложена в ряд Фурье до  $G_{max} = 20$ . В неприводимой части зоны Бриллюэна количество  $k$ -точек выбиралось из требования необходимой точности полной энергии ячейки в 0.1 мэВ. В частности, для 16-ти атомной ячейки (рис. 1) выбиралась сетка из  $16 \times 16 \times 16$   $k$ -точек. При необходимости проводилась релаксация межатомных расстояний внутри ячейки до равенства нулю действующих на атомы сил.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе в результате механического сплавления были получены однофазные материалы в неупорядоченном метастабильном нанокристаллическом состоянии [7, 12]. Исключением являлся образец  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$ , в котором кроме доминирующей трехкомпонентной фазы было обнаружено неболь-



**Рис. 1.** Элементарная ячейка  $Fe_{11}Al_4M$  периодической структуры. В центре чёрным цветом изображён M-атом замещения

шое количество  $\alpha$ -Fe. Исходя из равновесной фазовой диаграммы состояния Fe–Al [8, 14], для сплавов с концентрацией от 25 до 35 ат. % Al, при температурах отжига от 500 до 800 °C возможно образование сверхструктур, упорядоченных по D0<sub>3</sub>- или B2-типу. На втором этапе синтеза выполнялся длительный отжиг от 700 и 800 °C с последующей закалкой. Ряд сплавов, а именно Fe–Al, Fe–Al–Ga, Fe–V–Al, Fe–Mn–Al, с помощью такой термообработки удалось зафиксировать в состоянии со сверхструктурой типа B2 либо D0<sub>3</sub>. Сплавы Fe–Al–B и Fe–Al–Sn в результате отжига при высокой температуре претерпевали распад на несколько фаз, типы и доли которых по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии приведены в табл. 1. Поэтому для получения этих сплавов в однофазном упорядоченном состоянии подбирался другой режим термообработки. Для системы Fe–Al–B структурно-однородное состояние было достигнуто для одного состава с 5 ат. % B в результате длительного отжига при температуре 400 °C. В образцах с составом Fe<sub>65</sub>Al<sub>30</sub>Sn<sub>5</sub> детектировалось многофазное состояние в результате всех проведенных отжигов, в том числе и при низких температурах. Сравнительный анализ данных рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии показал, что метастабильные неупорядоченные порошки систем Fe–Al–B и Fe–Al–Sn при термообработке проявляли выраженную тенденцию к разделению на несколько фаз, т. е. к многофазному упорядоченному состоянию. В то же время, двойной сплав Fe–Al, и тройные системы с Ga, V и Mn сравнительно легко трансформировались из однофазного состояния неупорядоченного твердого раствора в однофазное упорядоченное состояние нестехиометрического соединения. Для понимания отмеченных особенностей

экспериментальной картины фазовых превращений в процессе синтеза упорядоченных тройных нестехиометрических сплавов были выполнены расчеты энтальпии тройных систем Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn) в рамках теории функционала плотности.

Один из наиболее «физичных», объективных, подходов к пониманию и прогнозированию направления механохимических превращений в двойных системах основывается на значениях энтальпий, энергий когезии основных фаз и особенностях равновесной фазовой диаграммы. Известны несколько подходов (вариантов) вычисления энергии образования двойных соединений переходных металлов с алюминием. Для оценки фазовой стабильности сплавов с равной концентрацией элементов была вычислена теплота (энергия) образования, которая является непосредственной мерой атомной когезии [15] и определяется как

$$H(TM-Al) = E(TM-Al) - E(TM) - E(Al), \quad (1)$$

где TM — переходный элемент и Al находятся в состояниях с самой низкой энергией при комнатной температуре: Al — с ГЦК-структурой, Fe — с ОЦК-структурой. В работах [16, 17] расчет полной энергии B2-соединения FeAl выполнялся в терминах химической связи. Структура соединения представлялась в виде двух взаимопроникающих подрешеток, одна из которых образована атомами Fe, а другая — атомами Al. Таким способом рассматривалось три вида связи: Fe–Al, Fe–Fe и Al–Al. В частности, энергия взаимодействия между атомами Fe и Al в B2-сверхструктуре —  $E(Fe-Al)$ , определялась следующим образом:

$$E(Fe-Al) = E_{sublattice}(Fe) + E_{sublattice}(Al) - E_{tot}(FeAl). \quad (2)$$

В этом уравнении  $E_{sublattice}(Fe)$ ,  $E_{sublattice}(Al)$  и  $E_{tot}(FeAl)$  являются полными энергиями атомов Fe в первой подрешетке B2-сверхструктуры (без атомов Al), атомов Al во второй подрешетке (без атома Fe), и соединения FeAl с B2-сверхструктурой соответственно. Для структуры трехкомпонентных сплавов FeAlX была предложена модель трех подрешеток: Fe–Al, Fe–X и Al–X (при этом парные взаимодействия Fe–Fe, Al–Al, X–X не учитывались). В этом случае B2-сверхструктура представляется состоящей из трех взаимопроникающих подрешеток: одна содержит атомы Fe (без Al и X), вторая — атомы Al (без Fe и X), третья — только атомы X. Энергии связи  $E(Fe-Al)$ ,  $E(Fe-X)$  и  $E(Al-X)$  определялись путем исключения вкладов от подрешеток

**Таблица 1.** Фазовый состав порошков  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$  и  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$  после отжига: тип структуры и доля фазы по данным рентгеноструктурных исследований

Сплав	Температура и длительность отжига	Структурный тип	Доля фазы, мол. % ( $\pm 0.1$ )			
			FeAl (B2)	Fe <sub>2</sub> B	FeB	
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$	800 °C 1ч	FeAl(B2)	86.8	12.4	0.8	
		Fe <sub>2</sub> B (I4/mcm, CuAl <sub>2</sub> )				
		FeB (I4 <sub>1</sub> /amd)				
			Fe <sub>65</sub> Al <sub>30</sub> Sn <sub>x</sub>	FeSn	FeSn <sub>2</sub>	Sn
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$	500 °C 2ч	Fe <sub>65</sub> Al <sub>30</sub> Sn <sub>x</sub> (B2)	94.8	4.5	0.7	-
		FeSn (B35)				
		FeSn <sub>2</sub> (C16)				
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$	800 °C 2ч	Fe <sub>65</sub> Al <sub>30</sub> Sn <sub>x</sub> (B2)	95.5	-	2.3	2.2
		Sn (A5, β-Sn)				
		FeSn <sub>2</sub> (C16)				

X, Al и Fe поочередно. Три подрешетки формируют суперъячейку с энергией

$$E(\text{Fe}-\text{Al}-\text{X}) = E(\text{Fe}) + E(\text{Al}) + E(\text{X}) - E_{tot}(\text{FeAlX}), \quad (3)$$

здесь  $E_{tot}(\text{FeAlX})$  — полная энергия B2-сверхрешетки FeAlX. Эта разность энергий может быть использована для сравнения с энергией образования B2-интерметаллида FeAl, определенной в (2). Расчет энергии образования дефекта-примеси атомов бора в интерметаллиде FeAl [18] выполнялся по методике, описанной в [19]. При этом энергия образования атомами бора дефектов типа внедрения и замещения определялась как

$$E_{form} = E_{\text{FeAl+B}}^{sol} - E_{\text{FeAl}}^{sol} - E_{\text{B}}^{sol},$$

$$E_{form} = E_{\text{FeAl+B}}^{sol} - E_{\text{FeAl}}^{sol} - E_{\text{B}}^{sol} + E_{\text{Fe or Al}}^{sol}, \quad (4)$$

здесь  $E_{\text{FeAl+B}}^{sol}$  — энергия сверхструктуры FeAl с одним атомом бора (ячейка из 16 или 54 атомов, включая атом бора),  $E_{\text{FeAl}}^{sol}$  — энергия ячейки идеальной сверхструктуры без дефектов,  $E_{\text{B}}^{sol}$  — энергия одного атома бора в тригональной решетке R $\bar{3}m$ ,  $E_{\text{Fe or Al}}^{sol}$  — это энергия одного атома Fe или Al в зависимости от того, какой атом заменен (принимается, что ячейка из чистых Al или Fe имеет один атом). В работах [20] структурная стабильность сплавов CuTe<sub>2</sub> и Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub> исследовалась с помощью расчета энергии когезии ( $E_{coh}$ ) кристалла, состав которого описывается химической формулой  $A_xB_y$  согласно

$$E_{coh} = E_{tot} - (xE_A + yE_B), \quad (5)$$

где  $E_{tot}$  — полная энергия элементарной ячейки кристалла  $A_xB_y$ ,  $E_A$  и  $E_B$  — энергии изолированных атомов A и B. Термодинамическая стабильность бинарных соединений системы Fe–Al в работе [21] оценивалась с помощью вычислений энтальпии и энергии когезии по формулам

$$E_{coh}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) = \frac{E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) - xE_{\text{Fe}}^{is} - yE_{\text{Al}}^{is}}{x + y}, \quad (6)$$

$$\Delta H(\text{Fe}_x\text{Al}_y) = \frac{E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) - xE_{\text{Fe}}^{cr} - yE_{\text{Al}}^{cr}}{x + y}, \quad (7)$$

где  $\Delta H(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$  и  $E_{coh}(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$  — соответственно энтальпия и энергия когезии  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  на атом. Для системы соответственно:  $E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$  — полная энергия ячейки,  $E^{is}$  — полная энергия изолированных, единичных атомов Fe или Al,  $E^{cr}$  — энергия когезии кристаллов Fe или Al. В качестве характеристики, иллюстрирующей влияние типа структуры на энергию сплава Гейслера Fe<sub>2</sub>VAl [22], также использовалась энергия когезии  $E^{coh}$ , которая рассчитывалась по формуле

$$E_{coh} = \frac{(E_{\text{Fe}_2\text{VAl}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}} - N_{\text{V}}E_{\text{V}} - N_{\text{Al}}E_{\text{Al}})}{N_{fu}}, \quad (8)$$

где  $E_{\text{Fe}_2\text{VAl}}$  — полная энергия соединения, приходящаяся на одну элементарную ячейку или сверхъячейку,  $E_{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{V}}$  и  $E_{\text{Al}}$  — полные энергии отдельных

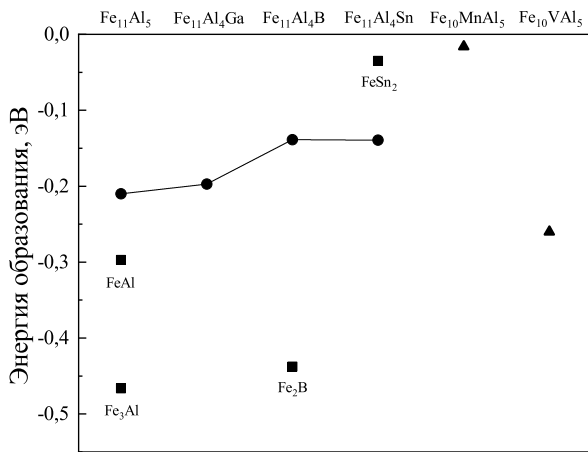


Рис. 2. Диаграмма расчётных энергий образования двойных систем (квадраты); тройных систем на основе Fe–Al с примесями *sp*-элементов (круги) и *d*-элементов (треугольники)

атомов Fe, V и Al соответственно,  $N_{Fe}$ ,  $N_V$  и  $N_{Al}$  — количества этих атомов в ячейке или сверхъячейке,  $N_{fu}$  — количество формульных единиц (fu – formula unit) в ячейке.

Таким образом, в литературе значения энтальпии  $\Delta H$  рассматриваются в качестве характеристики химической связи, интенсивности межатомного взаимодействия и структурной стабильности в сравнительном анализе рассматриваемого ряда тройных соединений.

Для модельных периодических структур была выбрана суперъячейка, содержащая  $(11 - y)$  Fe,  $(5 - x)$  Al,  $(x, y)$  M;  $x, y = 1$ ;  $M_{x,y} = Ga, B, Sn, V, Mn$  (рис. 1) и рассчитана полная энергия  $E_{tot}$  (табл. 2) на основе теории спин-поляризованного функционала плотности методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW). В аналогичных условиях была вычислена полная энергия двухкомпонентных соединений FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>2</sub>B, FeSn<sub>2</sub>, кристаллов  $E_{Fe}$ ,  $E_{Al}$  и третьего элемента —  $E_M$ . Далее, для вычисления  $\Delta H$  из отношения  $E_{tot}$  к числу атомов в ячейке вычиталась сумма парциальных энергий  $E_{Fe}$ ,  $E_{Al}$  и  $E_M$ . С помощью полученных значений полной энергии суперъячейки, зависящей от энергии Ферми  $E_F$ , была рассчитана энергия образования (энтальпия)  $\Delta H$  двух- и трехкомпонентных кристаллов в соответствии с выражением (7) (табл. 2, рис. 2). Расчеты проводились для двух значений параметра кристаллической решетки: экспериментальное и равновесное (условие минимума энергии, приходящейся на одну ячейку); для раз-

личных позиций атома M в ячейке Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>B; а также без релаксации межатомных расстояний внутри суперъячейки. Анализ полученных значений показал, что

1. Полная энергия  $E_{tot}$  существенно не зависит от позиции M-атома в элементарной ячейке для периодической структуры D0<sub>3</sub> типа Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>B. Аналогичные результаты мы ожидаем и для других систем.

2. Наименьшая энтальпия (и наибольшая работа по удалению на бесконечно большое расстояние друг от друга взаимно-притягивающихся атомов  $E_{coh}$ ) соответствует периодическим структурам (рис. 2): Fe<sub>10</sub>VAl<sub>5</sub>, Fe<sub>11</sub>Al<sub>5</sub>, Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>1</sub>. Следовательно, можно ожидать, что эти системы при отжиге из метастабильного неупорядоченного состояния непосредственно сразу после механосинтеза будут релаксировать с образованием B2-типа соединений нестехиометрического состава. Тройные соединения Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>B и Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub> характеризуются заметно большей энтальпией, являются менее стабильными и их образование является энергетически менее выгодным. Вывод, сделанный на основе теоретических расчетов, качественно соответствует картине получения равновесных соединений из механосинтезированных сплавов. А именно, тройные сплавы Fe–V–Al, Fe–Al–Ga в процессе синтеза не показали (не обнаружили) тенденцию к расслоению и образованию многофазного состояния. В тройных системах Fe–Al–Sn и Fe–Al–B, напротив, в процессе термообработки, т. е. в условиях, обеспечивающих движение системы к равновесному состоянию, кроме доминирующей трехкомпонентной фазы наблюдалось образование фаз FeSn<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>B соответственно.

Энтальпия  $\Delta H$  фазы Fe<sub>2</sub>B составляет около  $-0.437$  эВ, т. е. образование этой фазы является энергетически чрезвычайно выгодным. Даже небольшая ( $\sim 10\%$  из табл. 1) в молярном отношении примесь этой фазы наряду с фазой тройного состава Fe–Al–B,  $\Delta H$  которой составляет для экспериментального значения параметра решетки примерно  $-0.124$  эВ, эффективно понижает общую энергию системы:

$$\Delta H^{(Fe_{11}Al_4B)+(Fe_2B)} = (f_{(Fe_{11}Al_4B)}\Delta H^{Fe_{11}Al_4B} + f_{(Fe_2B)}\Delta H^{Fe_2B}) < \Delta H^{Fe_{11}Al_4B}, \quad (9)$$

здесь  $f_{(Fe_{11}Al_4B)}$  и  $f_{(Fe_2B)}$  — соответственно доли фаз Fe<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>B и Fe<sub>2</sub>B в конечном сплаве. Этот результат объясняет поведение системы Fe–Al–B в процессах синтеза тройной упорядоченной фазы (интерметаллида) нестехиометрического состава.

**Таблица 2.** Исходные данные и результаты расчета полной энергии трехкомпонентных Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn) и двухкомпонентных Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, Fe<sub>2</sub>B, FeSn<sub>2</sub> периодических структур: *a* — равновесная постоянная решетки (координаты M-атома в элементарной ячейке), *a<sub>exp</sub>* — экспериментальное значение постоянной решетки, *E<sub>tot</sub>/атом* — приведенная полная энергия ячейки на 1 атом, *E<sub>Fe</sub>* — вклад атомов Fe (*E<sub>Fe</sub><sup>cr</sup>*), *E<sub>Al</sub>* — вклад атомов Al (*E<sub>Al</sub><sup>cr</sup>*), *E<sub>M</sub>* — вклад M-атомов (*E<sub>M</sub><sup>cr</sup>*),  $\Delta H$  — энтальпия образования равновесной системы,  $\Delta H_{nrel}$  — системы, рассчитанной без релаксации действующих на атомы сил,  $\Delta H_{exp}$  — с периодом решетки, полученным из эксперимента.

Система	<i>a</i> , нм	<i>E<sub>tot</sub></i> /атом, эВ	<i>E<sub>Fe</sub></i> + <i>E<sub>Al</sub></i> , эВ	$\Delta H$ , эВ
Двойные системы				
Fe <sub>11</sub> Al <sub>5</sub>	0.2879/0.2894 <sub>exp</sub>	-25870.65945	-25870.4494	-0.210/-0.210 <sub>nrel</sub> /-0.209 <sub>exp</sub>
Fe <sub>3</sub> Al	0.5776	-27622.2311	-27621.7650	-0.466
FeAl	0.2877	-20621.3701	-20621.0729	-0.297
Fe <sub>2</sub> B	0.4161	-23315.5737	-23315.1361	-0.437
FeSn <sub>2</sub>	0.5356	-123639.9218	-123639.887	-0.035
Тройные системы				
Система	<i>a</i> , нм	<i>E<sub>tot</sub></i> /атом, эВ	<i>E<sub>Fe</sub></i> + <i>E<sub>Al</sub></i> <i>E<sub>M</sub></i> , эВ	$\Delta H$ , эВ
Fe <sub>11</sub> Al <sub>4</sub> B	0, 2844 <sub>(0,0,0)</sub> / 0.2896 <sub>exp</sub>	-25499.97996	-25499.83754	-0.142/-0.094 <sub>nrel</sub> /-0.124 <sub>exp</sub>
	0.2844 <sub>(0.5,0.5,0.5)</sub>	-25499.9762		-0.139
Fe <sub>11</sub> Al <sub>4</sub> Ga	0.2883/0.2897 <sub>exp</sub>	-28763.84804	-28763.6716	-0.197/-0.176 <sub>nrel</sub> /-0.175 <sub>exp</sub>
Fe <sub>11</sub> Al <sub>4</sub> Sn	0.2921/0.2901 <sub>exp</sub>	-35965.7707	-35965,63125	-0.139/-0.123 <sub>nrel</sub> /-0.138 <sub>exp</sub>
Fe <sub>10</sub> VAl <sub>5</sub>	0.2871/0.2891 <sub>exp</sub>	-25320.605	-25320.3448	-0.260/-0.260 <sub>nrel</sub> /-0.249 <sub>exp</sub>
Fe <sub>10</sub> MnAl <sub>5</sub>	0.2884/0.2896 <sub>exp</sub>	-25676.7771	-25676.76108	-0.016

Для системы Fe–Al–Sn ситуация несколько отличается: формирование фазы FeSn<sub>2</sub> с энергией около  $-0.035$  эВ не дает выигрыша в энергии связи по сравнению с фазой тройного состава с  $-0.12 \div -0.14$  эВ. При невысоком содержании атомов третьего компонента состоянию с меньшей энергией будет отвечать уравнение

$$\Delta H^{(Fe_{11}Al_5)+(FeSn_2)} = (f_{(Fe_{11}Al_5)}\Delta H^{Fe_{11}Al_5} + f_{(FeSn_2)}\Delta H^{FeSn_2}) < \Delta H^{Fe_{11}Al_4Sn}, \quad (10)$$

здесь  $f_{(Fe_{11}Al_5)}$ , и  $f_{(FeSn_2)}$  — доли фаз, соответствующих периодическим структурам Fe<sub>11</sub>Al<sub>5</sub> и FeSn<sub>2</sub>. Таким образом, для данной системы энергетически выгодным является фазовое расслоение трехкомпонентной системы на две фазы двухкомпонентного состава, что и обнаруживается экспериментально.

Не претендуя на точное количественное совпадение значений энтальпий с данными других авторов, рассчитанными для ряда систем (Fe–Al, Fe–Al–B, Fe–V–Al, Fe–Mn–Al) различными *ab initio*-методами, проведенное выше рассмотрение качественно адекватно описывает главные экспериментально наблюдаемые особенности синтеза тройных интерметаллидов из механосплавленных твердых растворов.

В цикле магнитометрических исследований синтезированных упорядоченных однофазных сплавов проводились следующие измерения: первичных кривых намагничивания  $\sigma(H_{ext})$ , петель гистерезиса, термомагнитных кривых ZFC и FC, температурных зависимостей восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$ . Из первичных кривых намагничивания  $\sigma(H_{ext})$  (рис. 3а) была получена оценка среднего магнитного момента сплава на атом Fe, определена температура магнитного перехода в парамагнитное состояние. Анализ данных магнитных измерений показал, что только сплав Fe<sub>65</sub>Al<sub>30</sub>B<sub>5</sub> проявляет (демонстрирует) магнитное поведение, характерное для ферромагнетика. Для всех остальных упорядоченных систем характерно отсутствие насыщения в магнитных полях вплоть до 5 Тл, кривые ZFC–FC проявляют термомагнитный гистерезис в низких магнитных полях, а температурные зависимости  $\sigma(T)$  и  $\chi(T)$  — немонотонное поведение. Наблюдается увеличение интегральных магнитных характеристик: температуры магнитного перехода  $T_C$ , намагниченности насыщения и магнитного момента  $\langle m_{Fe} \rangle$  от  $0.3\text{--}0.4 \mu_B/\text{ат. Fe}$  в Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub>,  $0.7\text{--}0.8 \mu_B/\text{ат. Fe}$  в Fe<sub>65</sub>Al<sub>30</sub>Ga<sub>5</sub> (и  $0.47 \mu_B/\text{fu}$  в Fe<sub>62</sub>Mn<sub>3</sub>Al<sub>35</sub>) до

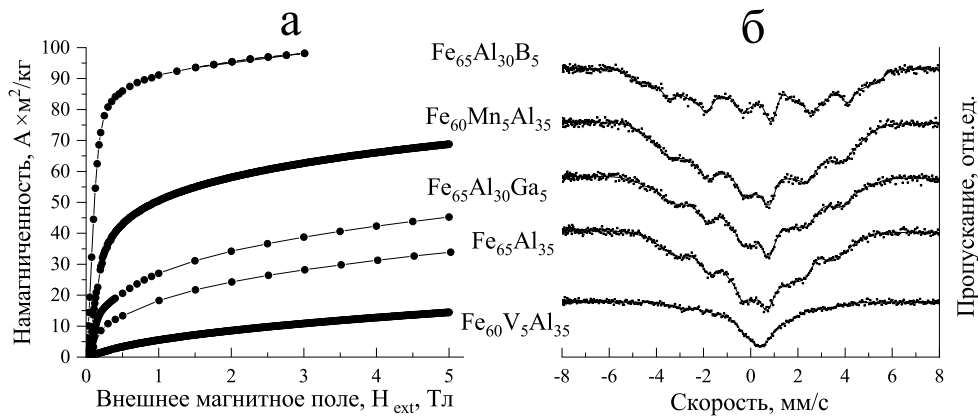


Рис. 3. а) Первичные кривые намагничивания  $\sigma(H_{ext})$  однофазных упорядоченных двойного Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и тройных сплавов Fe<sub>65-x</sub>Al<sub>35-y</sub>M<sub>x,y</sub> (M<sub>y</sub> = Ga, B; M<sub>x</sub> = V, Mn; x, y = 5 ат. %), T<sub>meas</sub> = 5 К. б) Мессбауэровские спектры двойного Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и тройных упорядоченных сплавов Fe<sub>65-x</sub>Al<sub>35-y</sub>M<sub>x,y</sub> (M<sub>y</sub> = Ga, B; M<sub>x</sub> = V, Mn; x, y = 5 ат. %), T<sub>meas</sub> = 4.2 К

1.1 μ<sub>B</sub>/ат. Fe для Fe<sub>65</sub>Al<sub>30</sub>B<sub>5</sub> (рис. 4). Для систем с добавкой ванадия, напротив, имеет место резкое уменьшение всех перечисленных параметров T<sub>C</sub> до 40 К и ⟨m<sub>Fe</sub>⟩ до 0.04 μ<sub>B</sub>/fu.

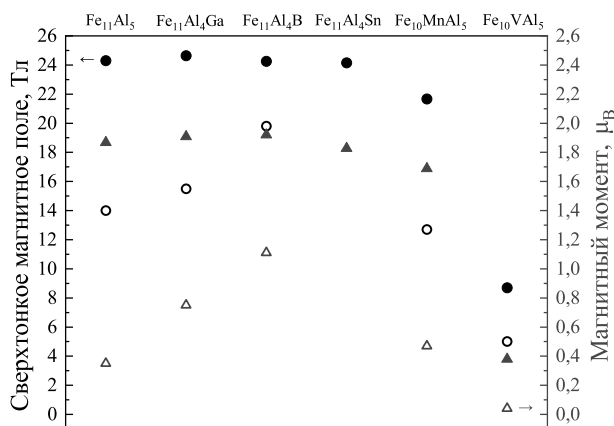


Рис. 4. Диаграмма СТМП (левая шкала) и магнитных моментов (правая шкала) атомов железа в исследуемых системах. Заполненные круги и треугольники соответствуют расчётному значению среднего СТМП и среднему магнитному моменту атомов железа в элементарных ячейках, указанных на верхней шкале. Полые круги и треугольники — экспериментальные значения <sup>57</sup>Fe СТМП и магнитного момента соответственно из мессбауэровских измерений и по данным магнитометрии

Низкотемпературные мессбауэровские спектры тройных упорядоченных сплавов Fe<sub>65-x</sub>Al<sub>35-y</sub>M<sub>x,y</sub> (M<sub>y</sub> = Ga, B; M<sub>x</sub> = V, Mn; x, y = 0, 5 ат. %), представлены на рис. 3 б. На основе анализа мессбауэровских спектров были выделены следующие отличительные особенности изменения параметров сверх-

тонких взаимодействий (СТВ) при добавлении элементов sp (Ga, B) и 3d (V, Mn) в двойной упорядоченный сплав Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub>. Добавка Ga к исходному бинарному сплаву приводит к небольшому росту <sup>57</sup>Fe СТМП ⟨B<sub>hf</sub><sup>Fe</sup>⟩ на 1.5 Тл. Добавка 5 ат. % бора к исходному сплаву Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> существенно увеличивает среднее СТМП <sup>57</sup>Fe (T=5K) с 14.0 до 19.8 Тл. Введение в исходный сплав атомов Mn приводит к росту сверхтонкого магнитного расщепления и исчезновению немагнитной компоненты. Замена железа ванадием в тройных сплавах Fe<sub>60</sub>V<sub>5</sub>Al<sub>35</sub> приводит к коллапсу сверхтонкого магнитного расщепления до 6.2 Тл (T<sub>meas</sub> = 5 К).

Вид спектров характерен для кристаллов с широким набором плавно меняющихся параметров СТВ. С одной стороны, это вызвано вариациями ближайшего окружения резонансных атомов, поскольку содержание Al — 35 ат. % исходного сплава является промежуточным между стехиометрическими концентрациями для D0<sub>3</sub>- и B2-сверхструктур: соответственно 25 и 50 ат. % Al. С другой стороны, магнитная микроструктура и магнитное поведение этих структурно-однофазных соединений нетривиальны [5, 9]. Нейтронографические исследования двойных упорядоченных сплавов Fe–Al [5] показали, что при низких температурах магнитное состояние существенно определяется вкладом статических несоизмерных волн спиновой плотности. При высоких температурах эти сплавы представляют собой суперпарамагнитные материалы со сложным распределением магнитных кластеров по их размерам [23, 24]. Аномалии магнитотранспортных свойств двойных сплавов были объяснены в рамках двухфазной магнитной

микроструктуры [25]. На основе анализа низкотемпературных мессбауэровских спектров и данных магнитометрии для двух систем  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  и  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Ga}_5$  была предложена модель магнитной микроструктуры, состоящей из двух пространственно-разделенных магнитных фаз: ферромагнитного типа и волны спиновой плотности [9]. Принятые модельные представления позволили интерпретировать наблюдаемое поведение этих сплавов во внешнем магнитном поле как результат изменения пространственного распределения и долей магнитных фаз. Однако физические причины наблюдаемых изменений интегральных магнитных характеристик ( $\langle m_{\text{Fe}} \rangle$ ,  $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$ ,  $T_C$ ) в тройных системах на основе  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  с Ga, B, V и Mn, так же как и причины формирования их неоднородной магнитной структуры, остались невыясненным и мотивировали их дальнейшее теоретическое изучение.

Для модельных тройных систем на основе Fe–Al были проведены квантово-механические расчеты постоянной решетки, магнитных моментов и СТМП на основе теории спин-поляризованного функционала плотности. Наблюдаемое в эксперименте увеличение  $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$  при замене атомов Al на Ga подтверждается расчетами (рис. 4) и объясняется увеличением расстояний между атомами железа, которое ведет к росту локальных магнитных моментов (внутри сферы *muffin-tin*), что, в свою очередь, влечет за собой увеличение вклада в СТМП от остовных (внутренних) электронов за счет спиновой поляризации внутренних *s*-уровней *d*-электронами.

Значительное увеличение  $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$  и  $\langle m_{\text{Fe}} \rangle$ , наблюдающееся экспериментально для системы  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$ ,  $x = 5, 10$  ат.%, не воспроизводится теоретическими расчетами. В приведенных результатах не была учтена возможность заселения атомами бора междоузлий. Однако дополнительные расчеты показали увеличение локальных магнитных характеристик для некоторых атомов железа (с 19.6 до 22.3 Тл), в системе Fe–Al–B, в которой атомы бора занимают позиции в междоузлиях. Таким образом, для исследуемых систем требуется уточнение модели и дальнейшее теоретическое изучение магнитной микроструктуры.

Уменьшение среднего СТМП в тройных сплавах Fe–V–Al по сравнению с двойной системой Fe–Al так же наблюдается в *ab initio*-расчетах. При этом была обнаружена стабильная энергетически выгодная магнитная конфигурация, имеющая две неэквивалентные позиции атомов железа с магнитными моментами  $m_{\text{Fe}}$  2.15 и 0.01  $\mu_B$ . Анализ плотно-

сти *3d*-электронных состояний атомов железа показал, что при замене Fe на V изменяется соотношение заселенностей электронных состояний со спином «вверх» и «вниз» в сторону роста последних, что, в свою очередь, приводит к уменьшению локальных магнитных моментов атомов железа. Расчеты также показывают, что эти изменения не связаны с уменьшением параметра решетки, а являются следствием изменений в *d*-зоне.

В системе Fe–Mn–Al было обнаружено два стабильных магнитных состояния: ферро- и антиферромагнитное. При этом структура, в которой магнитные моменты атомов Mn и Fe расположены антипараллельно, является энергетически менее выгодной (разница составляет 6 мэВ/атом).

Следует отметить, что приведенные на рис. 4 теоретические значения  $B_{hf}^{\text{Fe}}$  и  $m_{\text{Fe}}$  рассчитаны для бесконечной периодической структуры, соответствующей одной (единственной) сверхъячейке. Приведенные же здесь экспериментальные значения  $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$  и  $\langle m_{\text{Fe}} \rangle$  являются усредненными по всем конфигурациям атомов Fe, возможным в исследуемых интерметаллидах нестехиометрического состава. Тем не менее, несмотря на численное несоответствие полученных в расчётах и в эксперименте значений СТМП и магнитных моментов, наблюдается схожий характер изменения магнитных характеристик в зависимости от атома замещения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности синтеза тройных нестехиометрических интерметаллидов  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $M_y = \text{Ga, B, Sn}$ ;  $M_x = \text{V, Mn}$ ;  $x = 0, 3, 5, 10$  ат.%) из состояния механосплавленного метастабильного твердого раствора рассмотрены с точки зрения энергии образования. Установлено, что для тройных интерметаллидов Fe–Al–B и Fe–Al–Sn энтальпия заметно растет по сравнению с ее значением для двойной системы  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ . Структурно-фазовая эволюция этих систем (в процессе термообработки) развивается в направлении двойных соединений с наименьшей энтальпией:  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{Fe}_3\text{Al}$  — для системы Fe–Al–B, и Fe–Al ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  и/или  $\text{FeAl}$ ) — для системы Fe–Al–Sn. Наиболее отрицательные значения энергии образования получены для систем Fe–Al–V и Fe–Al–Ga, что соответствует образованию однофазного состояния нестехиометрического интерметаллида в «стандартных» согласующихся с равновесной фазовой диаграммой состояний двойной системы Fe–Al условиях.



Наблюдаемые в магнитных и мессбауэровских исследованиях изменения магнитных характеристик (магнитного момента на атоме Fe и сверхтонкого магнитного поля на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ) однофазных тройных интерметаллидов  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $\text{M}_y = \text{Ga}, \text{B}, \text{Sn}$ ;  $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$ ;  $x = 0, 3, 5, 10$  ат.%) находятся в соответствии с результатами квантово-механических расчетов этих параметров. Для системы Fe–Al–B необходимо уточнение модели и дальнейшее теоретическое изучение магнитной микроструктуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Morris, *Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloy*, Intermetallics. Special Iss. **13**, 1255 (2005).
2. J. B. Restorff et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 023905-1 (2012).
3. C. Bormio-Nunes and O. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 404 (2015).
4. B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poneder et al., *Nature* **576**, 85 (2019).
5. D. R. Noakes, A. S. Arrott, M. G. Belk et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 217201-1 (2003).
6. E. E. Rodriguez, C. Stock, K. L. Krycka et al., *Phys. Rev. B* **83**, 134438 (2011).
7. Е. В. Воронина, А. К. Аль-Саеди, А. Г. Иванова и др., *ФММ* **120**, 1314 (2019).
8. О. Кубашевски, *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*, Металлургия, Москва (1985).
9. E. V. Voronina, A. K. Arzhnikov, A. I. Chumakov et al., *Advances Cond. Mat. Phys.* **18**, 1 (2018).
10. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
11. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität Wien, Austria (2018).
12. A. K. AlSaedi, A. G. Ivanova, E. V. Voronina et al., *Metal. Mater. Trans. A* **51A**, 5365 (2020).
13. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
14. Е. П. Елсуков, Е. В. Воронина, А. С. Шуравин, *ФММ* **102**, 733 (2006).
15. J. Zou and C. L. Fu, *Phys. Rev. B* **51**, 2115 (1995).
16. A. Kellou, H. I. Feraoun, T. Grosdidier et al., *Acta materialia* **14**, 142 (2006).
17. A. Kellou, T. Grosdidier, and H. Aourag, *Intermetallics* **14**, 142 (2006).
18. J. M. Raulot, A. Fraczkiewicz, T. Cordonnier et al., *J. Mater. Sci.* **43**, 3867 (2008).
19. S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
20. J. Feng, B. Xiao, J. C. Chen, and C. T. Zhou, *Sol. St. Sci.* **11**, 259 (2009).
21. Y. Liu, X. Chong, Y. Jiang et al., *Physica B: Cond. Mat.* **506**, 1 (2017).
22. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, Е. И. Шредер, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 128 (2018).
23. Е. П. Елсуков, Е. В. Воронина, А. В. Королев и др., *ФММ* **98**, 30 (2004).
24. Е. В. Воронина, Е. П. Елсуков, С. К. Годовиков и др., *ФММ* **109**, 453 (2010).
25. А. Е. Елсукова, Н. С. Перов, В. Н. Прудников и др., *ФТТ* **50**, 1028 (2008).