

# РОЛЬ МАГНЕТИЗМА В ФОРМИРОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–КРЕМНИЙ

О. И. Горбатов<sup>a</sup>, А. Р. Кузнецов<sup>a,b</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>a,b</sup>, А. В. Рубан<sup>c\*</sup>,  
Н. В. Ершов<sup>b</sup>, В. А. Лукшина<sup>b\*\*</sup>, Ю. П. Черненко<sup>d</sup>, В. И. Федоров<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Институт квантового материаловедения  
620107, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup> Royal Institute of Technology (KTH)  
SE-10044, Stockholm, Sweden

<sup>d</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук  
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2010 г.

Формирование ближнего порядка в магнитомягких сплавах Fe–Si в зависимости от температуры отжига исследовано теоретически и экспериментально. Ближний порядок типа B2 наблюдается в образцах, закаленных от температур  $T > T_C$  ( $T_C$  — температура Кюри) с концентрацией  $c_{Si}$ , близкой к границе двухфазной области. Отжиг при температурах  $T < T_C$  и концентрации  $c_{Si} \geq 0.08$  приводит к увеличению относительной доли областей с ближним порядком DO<sub>3</sub>. Механизм формирования ближнего порядка в твердых растворах Fe–Si исследован моделированием методом Монте-Карло с использованием рассчитанных *ab initio* параметров межатомных взаимодействий. Показано, что энергия эффективного Si–Si-взаимодействия в ОЦК-железе существенно зависит от магнитного состояния матрицы. В результате, ближний порядок типа B2 формируется при  $T > T_C$  и фиксируется при закалке, в то время как в ферромагнитном состоянии равновесным является ближний порядок типа DO<sub>3</sub>. Полученные результаты выявляют определяющую роль магнетизма в формировании ближнего порядка в Fe–Si и позволяют объяснить наблюдаемые экспериментально структурные особенности сплава в зависимости от состава и температуры.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

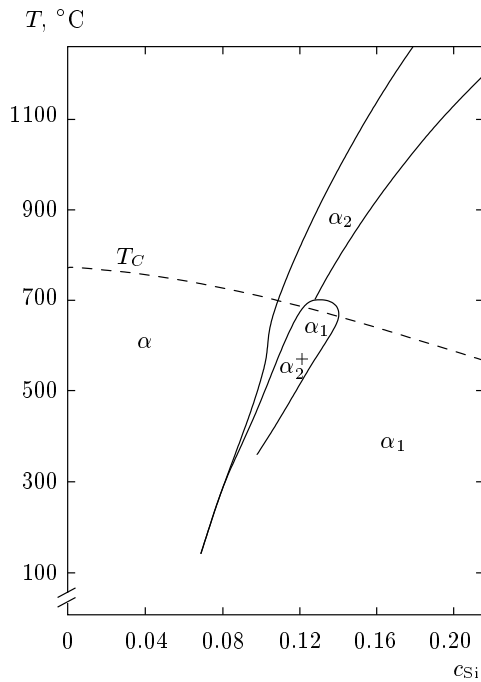
Магнитомягкие сплавы Fe–Si интенсивно исследуются на протяжении многих лет в связи с их широким практическим применением в электротехнике [1–3]. Особый интерес вызывают сплавы с концентрацией кремния, близкой к границе двухфазной области (6–10 ат. %), в которых термообработка в магнитном поле или под действием механических напряжений приводит к формированию состояния с наведенной магнитной анизотропии [4–6]. Существующие экспериментальные факты указывают на то, что наведенная внешним воздействием магнит-

ная анизотропия обусловлена особым типом ближнего порядка, формирующегося в сплаве при термо-механической или термомагнитной обработке [7–9]. Поэтому вопрос о формировании ближнего порядка в сплаве Fe–Si, его изменении с температурой или в процессе отжига оказывается ключевым для проблемы наведенной магнитной анизотропии. Однако механизм этого явления по-прежнему остается предметом дискуссий (см., например, работу [10]).

Известно, что сплав Fe–Si с содержанием кремния 6–10 ат. % может находиться в состоянии с ближним атомным порядком, которое с увеличением концентрации сменяется фазами с дальним порядком типа DO<sub>3</sub> при  $T < 600^\circ\text{C}$  или B2 при  $T > 700^\circ\text{C}$  (см. диаграмму на рис. 1 [11]). Так, в работе [12] мето-

\* A. V. Ruban

\*\* E-mail: lukshina@imp.uran.ru



**Рис. 1.** Богатая железом часть фазовой диаграммы сплавов Fe–Si (данные работы [11]),  $\gamma$ -фаза не показана. Штриховой линией отмечена температура Кюри —  $T_C$ . Фазы  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  соответствуют кристаллографическим структурам A2, DO<sub>3</sub>, B2

дом электронной просвечивающей микроскопии показано, что при содержании 8 ат. % кремния сплав представляет собой неупорядоченный твердый раствор, а в сплаве с 15.5 ат. % кремния во время отжига при температурах 550 °C и 650 °C формируются области с составом Fe<sub>3</sub>Si, имеющие структуру DO<sub>3</sub>. Области со сверхструктурой B2 появляются после отжига при температуре не менее 700 °C.

В работах [13, 14] методом дифракции нейтронов показано, что вплоть до  $T = 600$  °C в сплаве железа с 6.1 ат. % кремния реализуется ближний порядок типа DO<sub>3</sub>, а при концентрациях кремния  $c_{Si} \geq 7.6$  ат. % появляются домены упорядоченной DO<sub>3</sub>-фазы; порядок B2 не обнаружен ни в одном из образцов при всех исследованных значениях температур. Результаты мессбауэровской спектроскопии также свидетельствуют об образовании локально DO<sub>3</sub>-упорядоченных областей, которые сменяются на области с ближним порядком B2 при увеличении концентрации кремния от 7 до 10 ат. % [15]. Наблюдаемые особенности диффузного рассеяния указывают на то, что уже при 5–6 ат. % кремния [7, 8] в сплаве присутствуют кластеры размером 0.5–0.9 нм, сочетающие в себе химическое упорядочение

в B2-типа и локальный порядок атомных смещений. Методами ЯГР-спектроскопии и рентгеновской дифракции установлено [16, 17], что в закаленном от  $T = 850$  °C сплаве с концентрацией кремния 5–8 ат. %, присутствуют области с ближним порядком B2-типа. При этом ближнее расслоение сохраняется и после сильной пластической деформации (сдвиг под давлением) [16].

Тот факт, что смена типа химического порядка происходит при температуре, близкой к температуре Кюри  $T_C$ , указывает на существенную роль магнетизма в формировании структурного состояния сплава Fe–Si. Согласно существующим представлениям [18], учет обменного взаимодействия в свободной энергии сплава может привести к дополнительным особенностям на фазовой диаграмме. Однако не ясно, почему при повышенных температурах,  $T > T_C$ , реализуется состояние, в котором атомы кремния находятся в положении более близких соседей (сверхструктура B2), чем при  $T < T_C$  (сверхструктура DO<sub>3</sub>), и почему ближний порядок типа B2 сохраняется при охлаждении до комнатной температуры.

В работах [19–21] методами *ab initio* были исследованы фазовая стабильность, электронная и магнитная структура соединений Fe<sub>3</sub>Si, FeSi, FeSi<sub>2</sub>. Показано, что энтальпия образования возможных сверхструктур Fe–Si на основе ОЦК-решетки отрицательна и имеет наименьшее значение для FeSi B2-типа [20]. Такой результат согласуется с тем, что сверхструктура B2 на фазовой диаграмме реализуется в области более высоких температур, чем DO<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Si). Согласно [21] магнитная энергия играет определяющую роль в относительной предпочтительности B2- и DO<sub>3</sub>-структур, что позволяет объяснить смену типа упорядочения при повышении температуры выше точки Кюри.

Для выяснения фундаментальных механизмов формирования ближнего порядка в сплавах Fe–Si необходимы расчеты *ab initio* конфигураций атомов кремния, моделирующих разбавленные твердые растворы. Расчет решеточных деформаций и магнитного момента в окрестности изолированного атома кремния в решетке ферромагнитного ОЦК-железа предпринят в работах [22, 23], полнопотенциальным зонным методом (FP LAPW) и в рамках псевдопотенциального подхода [10]. Показано, что отдельный атом кремния в позиции замещения вызывает малые искажения решетки ОЦК-железа. В работе [10] впервые проведен расчет *ab initio* энергии парного взаимодействия между атомами кремния в матрице ферромагнитного ОЦК-железа. Полученные результа-

ты позволили заключить, что образование изолированных Si–Si-пар первых или вторых соседей в ферромагнитном ОЦК-железе маловероятно, поскольку сопровождается значительным проигрышем в энергии. Поэтому механизм формирования ближнего порядка является более сложным, чем это предполагалось в работе [4], где рассматривалось направленное упорядочение Si–Si-пар вторых соседей в магнитном поле в процессе отжига при  $T < T_C$ .

Результаты [10] получены для ферромагнитного состояния и не могут объяснить изменение ближнего порядка в сплавах Fe–Si в зависимости от температуры и, в частности, при переходе через температуру Кюри. Чтобы ответить на вопрос о механизме формирования ближнего порядка в сплавах Fe–Si, необходимо рассчитать эффективные потенциалы Si–Si-взаимодействия для различных магнитных состояний матрицы ОЦК-железа, моделирующих как ферро-, так и парамагнитное состояние.

В настоящей работе приводятся результаты измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и его изменения в процессе отжига для образцов сплава Fe–Si с содержанием кремния 5–8 ат. %. Механизм формирования ближнего порядка теоретически изучен в рамках комплексного подхода, включающего расчет эффективных кластерных взаимодействий между атомами кремния для различных состояний матрицы ОЦК-железа и Монте-Карло-моделирование структуры сплава при различных температурах. Полученные результаты позволяют заключить, что ближний порядок типа B2 формируется в парамагнитном состоянии и может фиксироваться при закалке, в то время как в ферромагнитном состоянии равновесным является ближний порядок типа DO<sub>3</sub>.

## 2. ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ В СПЛАВЕ Fe–Si ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ И ОТЖИГА

### 2.1. Образцы и техника эксперимента

Объектами структурного исследования служили монокристаллические образцы сплава Fe–Si с содержанием кремния 8 ат. %, которые были вырезаны в виде тонких дисков (толщина 0.3 мм, диаметр 8–9 мм) из кристалла, выращенного по методу Бриджмена. Плоскость диска ориентировалась параллельно кристаллографической плоскости (010) (кубическая текстура), две кристаллографические оси [100] и [001] лежат в плоскости образца.

Образцы предварительно были подвергнуты рафинирующему вакуумному отжигу при температу-

ре 1050–1300 °C в течение 2–6 ч, после которого содержание углерода не превышало 0.005 вес. %. Затем с целью получения разупорядоченного состояния один образец был подвергнут закалке в воду (скорость закалки 400 °C/c) после отжига в течение 10 мин при температуре разупорядочения равной 850 °C, превышающей температуру Кюри Fe–Si-сплава  $T_C = 680$  °C при содержании кремния 8 ат. % [24]. Второй образец был медленно охлажден после пяти минут отжига при температуре 450 °C, при которой в сплаве активируются диффузионные процессы [25]. После термообработок толщина образцов доводилась до оптимальной для рентгенодифракционных измерений величины 45–55 мкм механической и химической полировкой.

Рентгеновские дифрактограммы измерялись при комнатной температуре в геометрии «на просвет» с помощью четырехкружного лабораторного дифрактометра в ПИЯФ РАН. Характеристическое излучение  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.071$  нм) рентгеновской трубки с Mo-анодом выделялось с использованием монохроматора из пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось твердотельным энергодисперсионным Si(Li)-детектором [9].

### 2.2. Результаты эксперимента

На рис. 2 показаны результаты измерения интенсивности диффузного рассеяния при сканировании в направлении [111] монокристаллических образцов чистого железа и сплава с содержанием кремния 5, 6 и 8 ат. %. Данные для железа и сплава с содержанием кремния 5, 6 ат. % взяты из работы [17].

Если в дифрактограмме от монокристалла железа отмечаются только две особенности (широкие максимумы) от пересечений с плоскостями теплового диффузного рассеяния [26], то в дифрактограммах образцов сплава Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> при  $x = 0.06$  зафиксированы диффузные сверхструктурные пики ( $h + k + l$  — нечетное число), которые свидетельствуют о локальном упорядочении B2-типа. Например, на рис. 2 — это широкий пик (111). При  $x = 0.08$  в дифрактограммах дополнительно появляются тоже диффузные, но более узкие пики с полужелыми индексами (0.5, 0.5, 0.5), (1.5, 1.5, 1.5) и др., свидетельствующие о появлении областей с локальным порядком DO<sub>3</sub>-типа. После отжига в сплаве с содержанием кремния 8 ат. % интенсивность этих сверхструктурных пиков увеличивается и, следовательно, объемная доля областей с DO<sub>3</sub>-типом упорядочения растет.

На рис. 3 приведены профили диффузных пиков

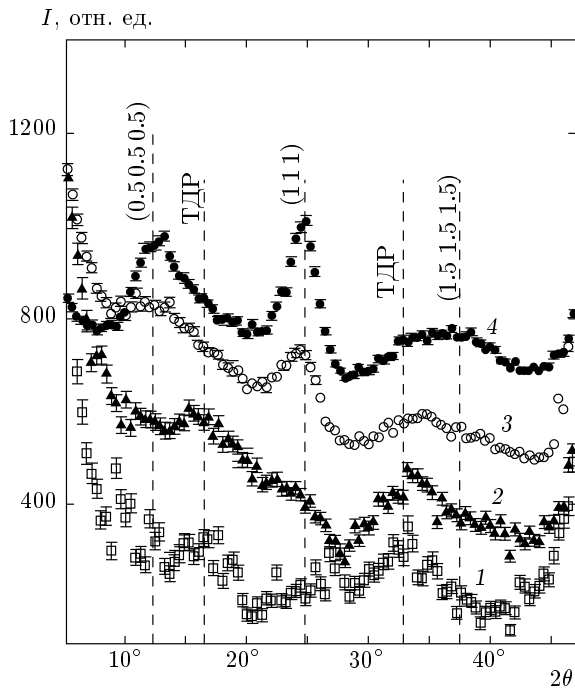


Рис. 2. Профили интенсивности рассеяния, зарегистрированные при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании в направлении [111] от монокристаллов: 1 —  $\alpha$ -железа и сплава железо-кремний, 2, 3 — закаленных образцов с содержанием кремния соответственно 6, 8 ат.%, 4 — отожженного образца с содержанием кремния 8 ат.%. Вертикальными штриховыми линиями показаны расчетные положения сверхструктурных максимумов и пересечений с плоскостями теплового диффузного рассеяния (ТДР)

(100) и (300), измеренные при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании в направлении [100] между брэгговскими (основными) рефлексами (000)-(200) и (200)-(400), от монокристаллических образцов с разным содержанием кремния. Если образцы с содержанием кремния 8 ат. % прошли разные термообработки, то образцы с содержанием кремния 5 и 6 ат. % подвергались закалке в воду от температуры разупорядочения  $T = 850^\circ\text{C}$  (данные из работы [17]).

Приведенные на рис. 3 дифрактограммы позволяют проследить изменения сверхструктурных рефлексов при увеличении концентрации кремния от 5 до 8 ат. % и влияние низкотемпературного отжига при  $c_{\text{Si}} = 8$  ат. %. Нижние кривые для  $c_{\text{Si}} = 5$  ат. % и  $c_{\text{Si}} = 6$  ат. % практически неотличимы за исключением незначительного повышения контрастности сверхструктурных пиков (100) и (300) при увеличении содержания кремния. При содержании кремния 8 ат. % структура пиков усложняется: пик (100) ста-

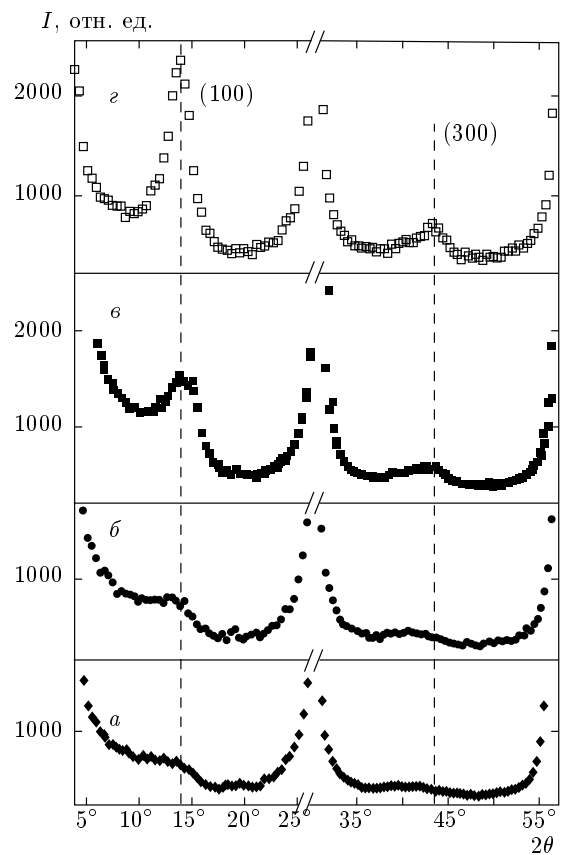


Рис. 3. Профили интенсивности рассеяния, зарегистрированные при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании в направлении [100], от монокристаллов сплава железо-кремний: а, б — закаленных образцов с содержанием кремния соответственно 5, 6 ат. %, в, г — закаленного и отожженного образцов с содержанием кремния 8 ат. %. Вертикальными штриховыми линиями показаны расчетные положения сверхструктурных максимумов

новится более интенсивным, на правой стороне широкого пика (300) появляется узкая особенность. Положение ее максимума совпадает с расчетной позицией для сверхструктурного пика (300). В образце, подвергнутом низкотемпературному отжигу, дополнительная сверхструктура становится более выраженной. Поскольку усложнение сверхструктурных пиков (100) и (300) сопровождается появлением и ростом пиков с полуцелыми индексами на дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль направления [111] и приведенных на рис. 2, дополнительные сверхструктурные пики следует интерпретировать как вклады от небольших областей с  $\text{DO}_3$ -упорядочением. Эти изменения происходят на фоне широких сверхструктурных рефлексов (100),

(111) и (300), характерных и для образцов сплава Fe–Si с меньшими концентрациями кремния, максимумы которых несколько смещены влево, в сторону меньших углов рассеяния.

Сверхструктурные пики с нечетной суммой индексов ( $h + k + l$ ) интерпретируются как вклад в рассеяние от кластеров с локальным порядком В2-типа. Смещение сверхструктурных пиков в направлении меньших углов рассеяния является признаком локальных деформаций ОЦК-решетки. Поэтому структура В2-кластера может быть представлена как две состыкованные грани В2-ячейки, окруженные растянутыми ячейками ОЦК-железа. В центре такого кластера находятся два атома кремния на расстоянии параметра ОЦК-решетки, т. е. эти атомы являются вторыми соседями друг друга. Эти кластеры имеют анизотропную форму — они более вытянуты вдоль одной из осей легкого намагничивания  $\langle 100 \rangle$  [8, 17]. Методом моделирования ЯГР-спектров и их сопоставления с экспериментальными данными от образцов сплавов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.05\text{--}0.08$ ) установлено, что значительная часть атомов кремния (около 1/3) не участвует в образовании пар Si–Si, ориентированных вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  [16]. В областях  $\text{DO}_3$ -фазы искажения решетки не отмечаются.

Анализ данных выполнялся методом наименьших квадратов (МНК) с аппроксимацией фона, брэгговских и диффузных пиков функциями нескольких параметров. Брэгговские рефлексы хорошо подгонялись функциями Лоренца, а диффузные пики — одинаково хорошо и функциями Гаусса, и функциями Лоренца. Наибольшую проблему представляет аппроксимация фона, так как небольшая неопределенность в его описании приводит к значительным изменениям параметров диффузных пиков, таких как интенсивность в максимуме,  $I_{max}$ , положение,  $2\theta_{max}$ , и ширина  $W$  на полувысоте. Приводимые здесь результаты МНК-разложения были получены с использованием линейной зависимости фона рассеяния от угла  $2\theta$ . Профили пиков (300) и (003), использованные для МНК-анализа, и результаты разложения показаны на рис. 4 для образцов сплава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.08$ ). Аналогичные разложения для закаленных образцов FeSi-сплавов с содержанием кремния 5 и 6 ат. % были приведены ранее [17]. Определенные в результате МНК-разложения параметры пиков и результаты оценки среднего размера упорядоченных областей (кластеров) приведены в табл. 1.

Для концентраций в диапазоне 5–8 ат. % кремния и при разных термообработках характерным общим свойством является положение и полуширина сверх-

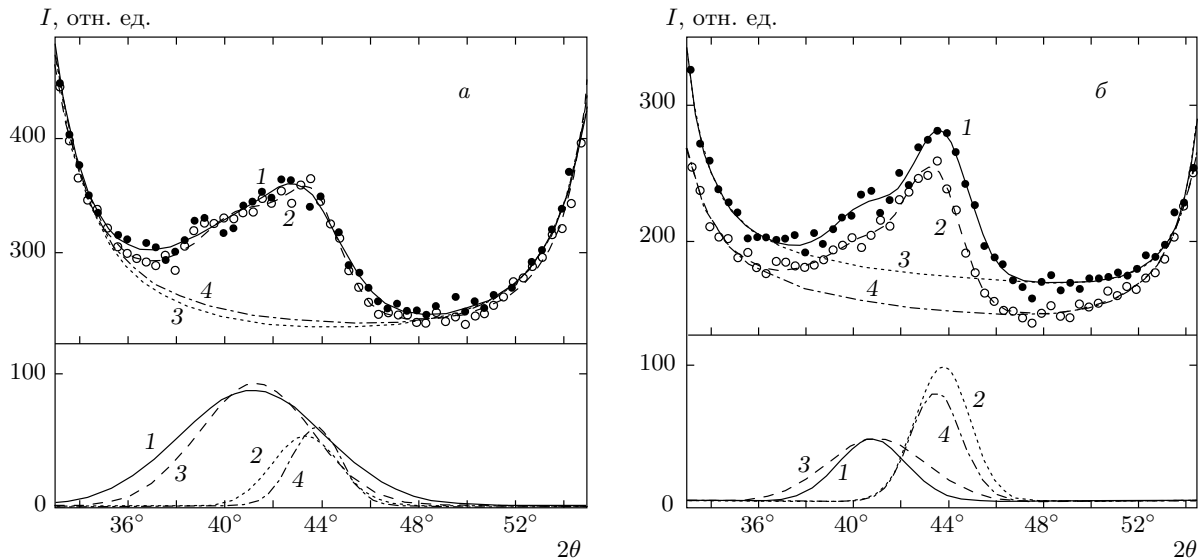
структурных пиков (300) от кластеров В2-фазы, которые изменяются в пределах, соотносимых с погрешностями измерений:  $2\theta_{max} \approx 41.4^\circ \pm 0.3^\circ$ ,  $W$  — от  $5.5^\circ$  до  $7^\circ$ . Ширина на полувысоте пика позволяет оценить средние размеры областей с соответствующим типом локального порядка [27]. Результаты такой оценки дают 0.6–0.75 нм или две–три ОЦК-ячейки для В2-кластеров и 1.3–2 нм для областей с ближним  $\text{DO}_3$ -порядком. Поскольку параметр  $\text{DO}_3$ -ячейки равен удвоенному параметру ОЦК-ячейки, средний размер  $\text{DO}_3$ -областей соответствует трем–четырем  $\text{DO}_3$ -ячейкам. При этом отмечаются рост объемной доли и небольшое увеличение размеров областей  $\text{DO}_3$ -фазы в результате отжига при  $T = 450^\circ\text{C}$ .

Таким образом, систематическое исследование ближнего порядка методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии [16, 28] показало, что в сплаве  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.08$ ), закаленном от  $T = 850^\circ\text{C}$ , области  $\text{DO}_3$ -типа появляются и существуют с кластерами В2. При этом отжиг при  $T = 450^\circ\text{C}$  увеличивает относительный объем областей  $\text{DO}_3$  (см. рис. 2 и 4) и долю пар атомов Si–Si, являющихся четвертыми соседями друг друга [28]. Увеличение температуры отжига приводит к уменьшению доли областей  $\text{DO}_3$ -фазы вплоть до их полного исчезновения при температурах, превышающих температуру Кюри. Наблюдаемое изменение структурного состояния сплава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.08$ ) в процессе отжига указывает на то, что ближний порядок  $\text{DO}_3$ -типа является равновесным состоянием сплава при пониженных температурах, в то время как ближний порядок В2-типа формируется в области высоких температур и сохраняется при охлаждении.

### 3. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВЕ Fe–Si

#### 3.1. Метод расчета эффективных взаимодействий и кластерных конфигураций

Расчет электронной структуры и полной энергии сплава Fe–Si проводился в рамках теории функционала электронной плотности (density-functional theory, DFT) [29] в приближении когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [30] с использованием функций Грина (GF), в рамках метода Корринги–Кона–Ростокера (Korringa–Kohn–Rostoker, KKR) [31] и приближения атомных сфер (atomic sphere approximation, ASA) [32]. Приближение CPA является наиболее точным из используемых в моделях неупорядоченного



**Рис. 4.** Профили сверхструктурных пиков (300) и (003) (соответственно темные и светлые точки) диффузного рассеяния от монокристаллов  $Fe_{1-x}Si_x$  ( $x = 0.08$ ): *a* — после закалки от  $T = 850$  °С, *b* — после отжига при  $T = 450$  °С, а также результаты МНК-аппроксимации профилей пиков (300), (003) — соответственно кривые 1, 2, для фона — соответственно 3, 4. В нижних частях показаны результаты разложения для вкладов упорядоченных областей В2 (кривые 1, 3) и  $DO_3$  (кривые 2, 4)

**Таблица 1.** Параметры пиков диффузного рассеяния от областей с В2- и  $DO_3$ -типами упорядочения, выделенные в результате МНК-анализа, и оценки средних размеров кластеров

$x$	Термообработка	$I_{max}$	$2\theta_{max}$	$W$	Фаза	Средний размер, нм
0.05	закалка	145(16)	41.5(3)	5.8(6)	В2	$0.70 \pm 0.07$
0.06	закалка	172(13)	41.2(2)	6.9(7)	В2	$0.59 \pm 0.06$
0.08	закалка	88	41.1(2)	7.0(2)	В2	$0.58 \pm 0.02$
		54	43.3(2)	3.2(2)	$DO_3$	$1.29 \pm 0.08$
		93	41.2(1)	5.5(1)	В2	$0.74 \pm 0.02$
		61	43.8(1)	2.4(1)	$DO_3$	$1.75 \pm 0.07$
0.08	отжиг	170	41.4(2)	5.4(1)	В2	$0.75 \pm 0.01$
		190	43.4(1)	2.1(1)	$DO_3$	$2.04 \pm 0.04$
		150	41.7(2)	5.4(2)	В2	$0.76 \pm 0.02$
		210	43.4(1)	2.3(1)	$DO_3$	$1.91 \pm 0.05$

сплава в одноузельном приближении, в ней реальное распределение атомов в сплаве заменяется эффективной средой с определяемыми самосогласованно параметрами рассеяния электронов. Обменно-корреляционная энергия определялась в обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation, GGA) [33]. Несферические поправки к одноэлектронному потенциалу и элект-

ростатической энергии Маделунга учитывались в приближении ASA+M [34].

Для определения эффективных взаимодействий использовался метод обобщенных возмущений с экранированным кулоновским взаимодействием (screened generalized perturbation method, SGPM) [35, 36]. Этот метод базируется на методе обобщенных возмущений (generalized perturbation method,

GPM) [37]. Вклад экранированных кулоновских взаимодействий в рамках одноузельного приближения учитывался в модели, предложенной в работе [38], как

$$E^{scr} = -\frac{\beta}{2} \sum_i c_i q_i V_i^{scr}, \quad V_i^{scr} = -e^2 \alpha_{scr} q_i / R_{WZ},$$

$\alpha_{scr}$  и  $\beta$  — параметры экранирования,  $q_i$  — общий заряд на координационной сфере  $i$ -го компонента,  $R_{WZ}$  — радиус Вигнера–Зейтца. Параметры экранирования были определены из сопоставления с результатами расчетов методом локально самосогласованных гриновских функций (locally self-consistent Green's function, LSGF) [39]. Для сплава Fe–Si имеет  $\alpha_{scr} = 0.63$  и  $\beta = 1.15$ .

Основная идея GPM-метода заключается в вычислении энергии специфических конфигураций атомных кластеров в неупорядоченном сплаве по теории возмущений [35]. Важным преимуществом этого подхода является то, что он не требует использования периодических граничных условий и позволяет получать информацию о взаимодействиях любого заданного типа. Это делает весьма привлекательным его использование при исследовании дефектов и расчете эффективных кластерных взаимодействий (включая многочастичные), определяющих энергию сплава. Другим важным достоинством GPM-метода является то, что он позволяет проводить расчет как для ферромагнитного, так и для парамагнитного состояния  $\alpha$ -Fe в приближении разупорядоченных локальных магнитных моментов (disordered local moment, DLM) [40].

Для расчета эффективных кластерных взаимодействий использовались экспериментальные значения параметра решетки. Оправданность использования экспериментального параметра решетки обсуждается в работе [35].

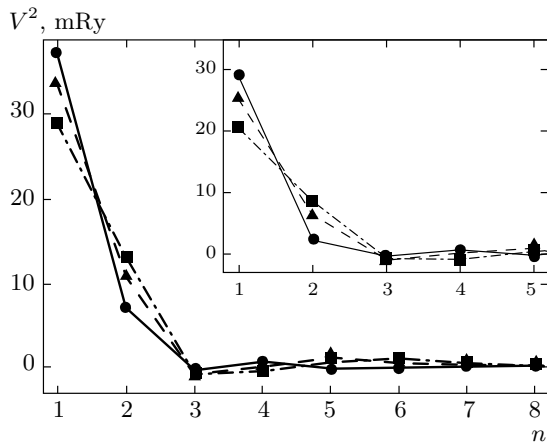
Для определения энергий фиксированных конфигураций примесных атомов и их взаимодействия с вакансиями использовался LSGF-метод, позволяющий точно учитывать перераспределение зарядовой плотности и проводить расчеты достаточно больших суперячеек благодаря линейному увеличению вычислительных затрат с ростом числа атомов. В этом методе каждый узел в суперячейке вместе с окружением вокруг него рассматривается самосогласованно в зоне локального взаимодействия (local interaction zone, LIZ), которая является вложенной в эффективную среду, имеющую ту же симметрию, что и исходная решетка. Параметры эффективной среды выбирались таким образом, чтобы они

в среднем описывали рассеивающие свойства системы. Чтобы исключить влияние граничных условий, в расчете использовалась достаточно большая суперячейка  $6 \times 6 \times 6(\times 2)$  (432 атома). Расчет функции Грина проводился с максимальной величиной орбитального квантового числа  $l_{max} = 3$ .

В рамках SGPM-подхода удается рассчитать только химический вклад в энергию эффективных кластерных взаимодействий. Для оценки вклада локальной атомной релаксации,  $\Delta V_d$ , в энергию парных эффективных взаимодействий (так называемая энергия деформационного взаимодействия) был использован метод спроектированных присоединенных плоских волн (PAW) [41], реализованный в пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package [42–44]). Чтобы избежать влияния периодических граничных условий, использовалась ячейка из 256 атомов, в которой два атома железа были замещены на атомы кремния; первый располагался в узле с координатами (0,0,0), а второй — в одном из узлов, принадлежащих  $n$ -й координационной сфере, на расстоянии  $R_n$  от начала координат.

Величина  $\Delta V_d(R_n)$  определялась как разность энергий релаксации  $\Delta E$  кристаллита с двумя атомами кремния на расстоянии  $R_n$  и удвоенной энергии релаксации одного атома кремния,  $\Delta V_d(R_n) = \Delta E^{2Si}(R_n) - 2\Delta E^{Si}$ . Вклад обменно-корреляционной энергии с обобщенными градиентными поправками (GGA) учитывался в форме, предложенной в работе [33] с параметризацией из работы [45]. Использовалась равномерная  $2 \times 2 \times 2$ -сетка  $k$  точек Монкроста–Пака, обрезание по кинетической энергии составляло 500 эВ.

Исследование формирования ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Fe–Si в зависимости от температуры и концентрации кремния проводилось прямым моделированием сплава методом Метрополис Монте-Карло (MMC) [46] с рассчитанными *ab initio* параметрами межатомных взаимодействий. Энергия сплава определялась в кластерном приближении с учетом вклада парных, трех- и четырехчастичных эффективных межатомных взаимодействий. При этом принимались во внимание конфигурации атомов кремния, расположенных не далее 11-й координационной сферы друг от друга. Моделирование проводилось для кристаллита размером  $20 \times 20 \times 20(\times 2)$  (всего 16000 атомов) с периодическими граничными условиями. Использовался алгоритм Метрополиса и проводился прямой обмен атомами, независимо от расстояния между ними; такой подход не в состоянии описать ранние стадии и кинетику превращения, однако позволяет получить



**Рис. 5.** Химический вклад в энергию эффективного парного взаимодействия между атомами кремния в зависимости от номера координационной сферы  $n$  для различных магнитных состояний ОЦК-железа:  $m = 0$  (●),  $m = 0.8$  (▲),  $m = 1$  (■). На вставке приведена энергия эффективного парного взаимодействия с учетом атомной релаксации

равновесное состояние сплава существенно быстрее, чем в схеме с обменом ближайшими соседями.

### 3.2. Энергия эффективного взаимодействия атомов кремния

На рис. 5 представлены энергии эффективных парных взаимодействий  $V(R_n)$ , рассчитанные SGPM-методом для различных магнитных состояний, различающихся величиной полного магнитного момента. Значения  $m$ , равные 1.0, 0, 0.8, соответствуют ферромагнитному, парамагнитному (в приближении DLM) и частично магнитно-разупорядоченному состояниям с величиной полного магнитного момента, составляющей 0.8 от максимального значения. Как видно на рис. 5, для всех магнитных состояний взаимодействие является короткодействующим (практически ограничено двумя координационными сферами) и соответствует эффективному отталкиванию между атомами кремния. Переход к парамагнитному состоянию сопровождается уменьшением энергии взаимодействия вторых Si-Si-соседей, в то время как энергия взаимодействия первых соседей растет.

Кроме эффективных парных взаимодействий были рассчитаны трех- и четырехчастичные взаимодействия. Их энергия составила менее 10% от вклада парных взаимодействий в энергию соответствующих кластеров. Поэтому влиянием многочастич-

**Таблица 2.** Энергия деформационного взаимодействия  $\Delta V_d(R_n)$  между атомами кремния для различных координационных сфер (КС) в ферромагнитном ОЦК-железе

КС	$\Delta V_d^{(n)}$ , mRy
1	-8.16
2	-4.41
3	+0.15
4	-0.33
5	0

ных взаимодействий на образование ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Fe-Si можно пренебречь. В то же время их вклад становится существенным при увеличении содержания кремния. Так, вклад трех- и четырехчастичных взаимодействий в энергию упорядочения для структуры DO<sub>3</sub> составляет около 35%. При этом различие между энергиями упорядочения в ферромагнитном состоянии, полученными в SGPM-приближении и путем прямого расчета LSGF-методом, не превышало 0.7 mRy, что свидетельствует о надежности рассчитанных эффективных кластерных взаимодействий.

Результаты расчета энергии деформационного взаимодействия  $\Delta V_d(R_n)$  атомов кремния на расстоянии  $R_n$  методом PAW-VASP для  $\Delta V_d$  (ферромагнитного состояния матрицы ОЦК-железа) приведены в табл. 2. Видно, что учет релаксации приводит к существенному понижению энергии парного взаимодействия (примерно на 30%) для первой и второй координационных сфер. Для парамагнитного DLM-состояния при прямом расчете энергии  $R_n$  необходимо обеспечить сохранение направления и величины магнитных моментов в большом кристаллите, что трудно реализовать в рамках PAW-VASP-подхода. Можно, однако, полагать, что величина  $\Delta V_d^{(n)}$  малочувствительна к изменению магнитного состояния железа, поскольку структурная релаксация контролируется гибридизацией  $p$ -орбитали кремния и  $d$ -орбитали железа, которая слабо меняет плотность электронных состояний, ответственных за магнитное поведение железа вблизи уровня Ферми. Поэтому далее мы принимаем одно и то же значение энергии деформационного взаимодействия  $\Delta V_d(R_n)$  для различных магнитных состояний матрицы, полученное для ферромагнитного состояния.



Энергия эффективных парных взаимодействий с учетом атомной релаксации  $V_{tot} = V + \Delta V_d$  показана на вставке рис. 5. Видно, что при переходе в парамагнитное состояние энергия взаимодействия  $V_{tot}$  существенно понижается для вторых соседей, возрастает для первых соседей и мало изменяется в остальных случаях. В результате, следует ожидать, что формирующийся в сплаве Fe–Si порядок в расположении атомов кремния в ферромагнитном и парамагнитном состояниях будет качественно различен.

### 3.3. Монте-Карло-моделирование ближнего порядка в сплаве Fe–Si

Моделирование сплава проводилось методом Метрополиса Монте-Карло для различных температур  $T = 0\text{--}900^\circ\text{C}$  с использованием параметров эффективных кластерных взаимодействий, соответствующих магнитному состоянию матрицы  $\alpha\text{-Fe}$  при данной температуре в интервале значений концентраций  $c_{\text{Si}} = 6\text{--}10\%$ . Для каждого полученного в результате моделирования распределения атомов вычислялись корреляционная функция  $P_n^{BB}$ , определяющая вероятность нахождения атома В в  $n$ -й координационной сфере другого атома В, а также параметр ближнего порядка Уоррена–Каули [47]

$$\alpha_n^{WC} = 1 - \frac{P_n^{AB}}{c_B}, \quad (1)$$

где  $P_n^{AB}$  — условная вероятность обнаружения атома сорта В в узле  $n$ -й координационной сферы при условии, что в центре рассматриваемой координационной сферы находится атом сорта А,  $c_B$  — концентрация атомов сорта В в данном сплаве. Величина  $\alpha_n^{WC}$  равна нулю для полностью неупорядоченного расположения атомов, а положительные или отрицательные значения характеризуют склонность сплава соответственно к распаду или образованию упорядоченного состояния.

Полученная в результате Монте-Карло-моделирования вероятность появления Si–Si-соседей  $P_n^{\text{SiSi}}$  на расстоянии  $R_n$  представлена на рис. 6 для температур ниже (а) и выше (б) температуры Кюри  $T_C$ . Видно, что при  $T < T_C$  атомы кремния избегают находиться в позициях первых и вторых соседей, а наиболее предпочтительными являются конфигурации третьих и четвертых соседей, для которых энергия взаимодействия  $\tilde{V}(R_n)$  минимальна (рис. 5). С ростом  $n$  величина  $P_n^{\text{SiSi}}$  стремится к значению средней концентрации  $c_{\text{Si}}$  в сплаве. Вероятность появления третьих и четвертых Si–Si-соседей оказалась

значительной даже при малом содержании кремния и растет с увеличением концентрации. Так, при содержании кремния 4 ат. % относительное превышение  $P_3^{\text{SiSi}}$  над средней концентрацией  $c_{\text{Si}}$  составляет 25 %, а при  $c_{\text{Si}} = 10\%$  — около 50 % (рис. 6а). Формирующийся в ферромагнитном состоянии ближний порядок с преобладанием третьих Si–Si-соседей характерен для сверхструктуры DO<sub>3</sub>. Кроме того, существенную долю составляют конфигурации, в которых атомы кремния находятся друг относительно друга в положении четвертых соседей. Увеличение доли пар атомов Si–Si, являющихся четвертыми соседями друг друга, действительно наблюдается в сплаве железа с содержанием кремния 8 ат. % после отжига при  $T = 450^\circ\text{C}$  [28].

Для температур  $T > T_C$  картина кардинально меняется (рис. 6б). При  $c_{\text{Si}} < 6\%$  распределение атомов кремния близко к случайному ( $P_n^{\text{SiSi}} \approx c_{\text{Si}}$  при  $n > 1$ ), а при увеличении содержания кремния предпочтительными становятся конфигурации, в которых атомы кремния находятся в положениях вторых, третьих и пятых соседей. При этом относительное превышение  $P_n^{\text{SiSi}}$  над средней концентрацией  $c_{\text{Si}}$  невелико (около  $c_{\text{Si}} = 30\%$  при  $c_{\text{Si}} = 10\%$ ). Формирующийся при  $T > T_C$  ближний порядок отвечает сверхструктуре В2, для которой характерно расположение атомов кремния в положении 2, 3, 5, 6, 8, 9-х и т. д. соседей.

Таким образом, результаты Монте-Карло-моделирования с рассчитанными взаимодействиями показывают, что ближний порядок в сплаве Fe–Si качественно изменяется с ростом температуры (рис. 7). Основной причиной этого является зависимость эффективной энергии взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК-железа. В результате, ближний порядок DO<sub>3</sub>-типа, отвечающий ферромагнитному состоянию, сменяется на ближний порядок В2-типа при повышении температуры и переходе в парамагнитное состояние.

Для появления пар вторых соседей и реализации ближнего порядка В2-типа при  $T > T_C$  требуется достаточно большая концентрация кремния, при которой большинство позиций, соответствующих более далеким Si–Si-соседствам, заполнены. Согласно результатам наших расчетов ближний порядок В2-типа формируется в интервале концентраций 8–10 ат. % кремния. При повышении содержания кремния до значений  $15\% < c_{\text{Si}} < 30\%$  ближний порядок переходит в дальний, соответствующий сверхструктурам В2 (при  $T > T_C$ ) или DO<sub>3</sub> (при  $T < T_C$ ). В этом случае величина  $P_n^{\text{SiSi}}$  близка к единице для значений  $n$ , отвечающих заполнению

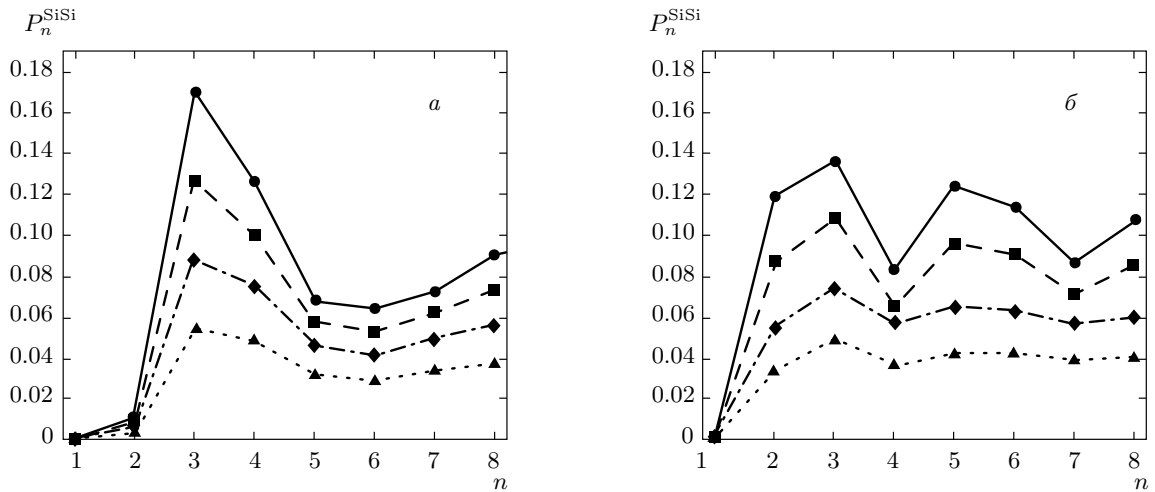


Рис. 6. Корреляционная функция  $P_n^{\text{SiSi}}$  в зависимости от номера координационной сферы  $n$  при температурах 300 °С (а) и 900 °С (б) для различных концентраций кремния: 4 ат. % ( $\blacktriangle$ ), 6 ат. % ( $\blacklozenge$ ), 8 ат. % ( $\blacksquare$ ), 10 ат. % ( $\bullet$ )

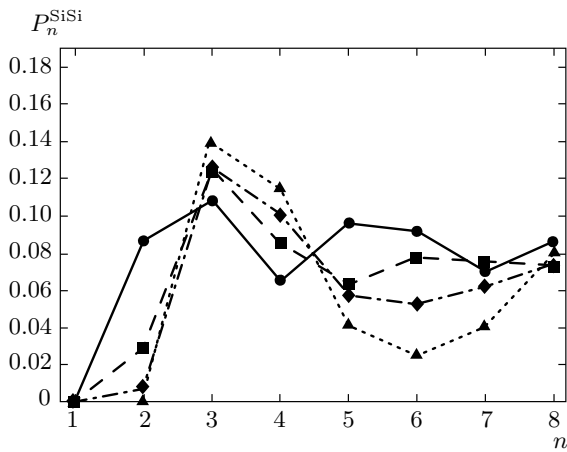


Рис. 7. Вероятность  $P_n^{\text{SiSi}}$  нахождения атома кремния в  $n$ -й координационной сфере от данного атома кремния в сплаве железа с содержанием кремния 8 ат. % для различных значений температуры: 0 °С ( $\blacktriangle$ ), 300 °С ( $\blacklozenge$ ), 600 °С ( $\blacksquare$ ), 900 °С ( $\bullet$ )

атомами кремния координационных сфер для соответствующих сверхструктур.

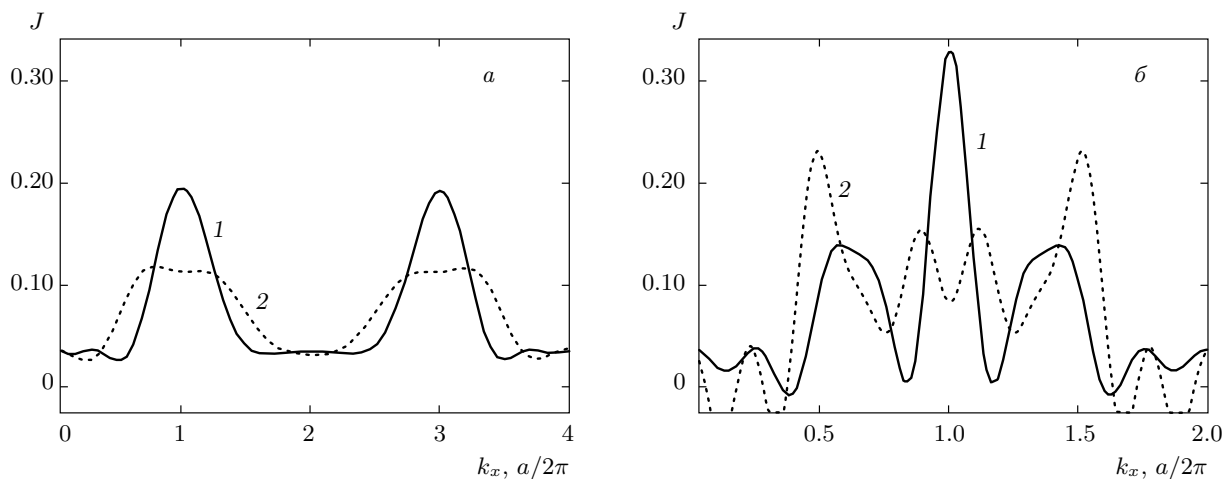
На рис. 8 представлены профили диффузного рассеяния вдоль заданного направления вектора  $\mathbf{k}$ , рассчитанные по формуле [18]

$$J(\mathbf{k}) \sim c(1 - c) \left( 1 + \sum_n Z_n \alpha_n^{WC} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \right) \quad (2)$$

с использованием параметров Уорена–Каули (1), полученных в результате моделирования Мон-

те-Карло. Отметим, что в выражении (2) не учитываются локальные деформации ОЦК-решетки вблизи примесных атомов и затухание интенсивности рассеяния, связанное с тепловыми колебаниями атомов. Как для парамагнитного ( $T > T_C$ ), так и для ферромагнитного ( $T < T_C$ ) состояний в направлении  $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$  получены сверхструктурные пики с индексами (100), (300), которые при пониженных температурах  $T < T_C$  (рис. 8а) становятся менее интенсивными, но более широкими. В направлении  $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$  в парамагнитном состоянии ( $T > T_C$ ) доминирует сверхструктурный пик (111), который в сочетании с другими пиками с нечетной суммой индексов ( $h + k + l$ ) соответствует ближнему порядку В2-типа. В ферромагнитном состоянии ( $T < T_C$ ) его интенсивность уменьшается. В то же время формируются пики с полуцелыми индексами, характерные для сверхструктуры  $\text{DO}_3$  (рис. 8б). Дополнительные особенности на кривых зависимости  $J(\mathbf{k})$  обусловлены вкладом пар четвертых (и более удаленных) соседей Si–Si, который в расчете без учета затухания существенно переоценен. Тем не менее, представленная на рис. 8 картина правильно воспроизводит основные черты экспериментально наблюдаемого диффузного рассеяния в сплаве Fe–Si (разд. 2).

Полученные результаты позволяют понять, почему на равновесной диаграмме состояний [11] фаза  $\text{DO}_3$  сменяется на В2 при повышении температуры выше точки Кюри. Для объяснения наблюдаемого при  $T < T_C$  ближнего порядка В2-типа следует предположить, что атомные кластеры, включаю-



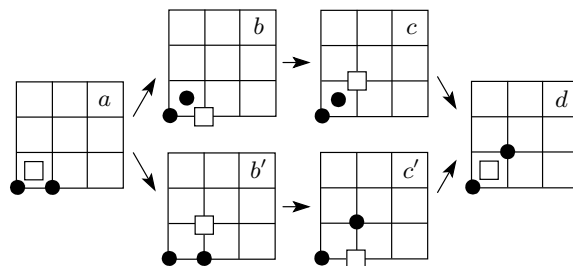
**Рис. 8.** Интенсивности диффузного рассеяния от модельного твердого раствора Fe–Si при  $c_{Si} = 8$  ат. %, рассчитанные вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  (а) и  $\langle 111 \rangle$  (б). Кривые 1 и 2 относятся соответственно к парамагнитному ( $T = 900$  °C) и ферромагнитному ( $T = 300$  °C) состояниям

щие Si–Si-пары вторых соседей, формируются при высоких температурах и сохраняются при быстром охлаждении. Изменение ближнего порядка в сплавах с содержанием кремния 5–8 ат. % после отжига при  $T = 450$  °C (рис. 3, 4) указывает на то, что разрушение таких конфигураций при охлаждении не происходит спонтанно, а развивается в процессе выдержки. Возможные причины устойчивости конфигураций, содержащих Si–Si-пары вторых соседей, рассматриваются в следующем разделе.

### 3.4. Образование комплексов кремний–вакансия и перестройка ближнего порядка B2 в DO<sub>3</sub> при отжиге

Изменение ближнего порядка B2 на DO<sub>3</sub>, которое наблюдается при отжиге закаленных образцов, требует перестройки Si–Si-пар вторых соседей в положение третьих соседей. Согласно результатам наших расчетов, такой процесс сопровождается понижением энергии. Однако он не может произойти спонтанно, поскольку включает диффузионное перемещение атомов, осуществляемое с участием вакансий. Поэтому для выяснения кинетики преобразования ближнего порядка B2 в DO<sub>3</sub> необходимо знать энергию связи (2Si+V)-комплексов, состоящих из двух атомов кремния и вакансии и имеющих конфигурации, отвечающие возможным путям перестройки Si–Si-пар вторых соседей в третьи.

Энергия связи вакансии с парой атомов крем-



**Рис. 9.** Конфигурации атомов кремния и вакансии, иллюстрирующие механизм перестройки ближнего порядка B2 → DO<sub>3</sub>. Показана проекция на плоскость {100}, где черными кружками обозначены атомы железа, светлым квадратом — вакансия, атомы железа располагаются в остальных узлах сетки. Вариант a–b–c–d включает образование первых Si–Si-соседей в качестве промежуточного шага, вариант a–b'–c'–d — перемещение вакансии из положения первых соседей в соседнюю свободную позицию

ния в (2Si+V)-комплексе,  $\Delta E_{2Si+V}$ , определялась как разность

$$\Delta E_{2Si+V} = E(2Si+V) - E(2Si;V), \quad (3)$$

где  $E(2Si+V)$  — энергия кристаллита, содержащего (2Si+V)-комплекс,  $E(2Si;V)$  — энергия кристаллита, содержащего два атома кремния в положении вторых соседей и вакансию на расстоянии, максимально удаленном от атомов кремния. Расчеты энергий были проведены LSGF-методом для ферромагнитно-

**Таблица 3.** Координаты атомов и энергии связи комплекса 2Si+V

	Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>	V	$\Delta E_{2Si+V}$ , mRy
<i>a</i>	[000]	[100]	[0.5, 0.5, 0.5]	-32.0
<i>b</i>	[000]	[0.5, 0.5, 0.5]	[100]	-8.4
<i>c</i>	[000]	[0.5, 0.5, 0.5]	[110]	3.6
<i>d</i>	[000]	[110]	[0.5, 0.5, 0.5]	-44.7
<i>b'</i>	[000]	[100]	[110]	-4.9
<i>c'</i>	[000]	[110]	[100]	-27.1

го состояния ОЦК-железа. Для используемой в расчетах  $6 \times 6 \times 6 (\times 2)$  сверхячейки максимальное расстояние между вакансией и атомами кремния составляло около  $5a$  ( $a$  — параметр решетки ОЦК-железа), так что вакансию и Si-Si-пару в этом положении можно считать независимыми. Конфигурации пары атомов кремния и вакансии, возникающие в процессе перестройки ближнего порядка  $B2 \rightarrow DO_3$ , показаны на рис. 9, а соответствующие энергии  $\Delta E_{2Si+V}$  приведены в табл. 3. Полученные значения  $\Delta E_{2Si+V}$  не учитывают вклада атомной релаксации, которая может быть значительной вблизи вакансии. Тем не менее, поскольку атомные радиусы кремния и железа весьма близки, так что искажения решетки вблизи атома кремния малы, можно ожидать, что химический вклад в Si-V-взаимодействие является доминирующим. Поэтому соотношение между рассчитанными величинами дает правильную оценку изменения энергии при перестройке (2Si+V)-комплекса.

Расчеты показали, что образование (2Si+V)-комплекса, состоящего из атомов кремния в положении вторых соседей и вакансии в первой координационной сфере каждого из атомов кремния (конфигурация *a*, рис. 9), сопровождается значительным выигрышем в энергии (табл. 3). Поэтому такая конфигурация рассматривалась в качестве начальной для перестройки ближнего порядка  $B2$  в  $DO_3$ . Верхний ряд на рис. 9 соответствует процессу перестройки, включающему образование Si-Si-пар первых соседей на промежуточном шаге, нижний ряд — преобразованию путем перемещения вакансии из положения первых соседей в соседнюю свободную позицию.

Как следует из табл. 3, для обоих вариантов образования промежуточной конфигурации (*b*, *c* или *b'*, *c'*) приводит к повышению энергии. В результа-

те, для перестройки (2Si+V)-комплекса требуется преодоление значительного барьера; его величина составляет 35 и 27 mRy (или 0.48 и 0.37 эВ) соответственно для первого и второго варианта. Таким образом, пары атомов кремния в положении вторых соседей, которые формируются в парамагнитном состоянии, будут сохраняться и при охлаждении в область температур  $T < T_C$ , поскольку их диффузионная перестройка включает скачок вакансии, сопровождающийся значительным увеличением энергии. В результате, энергия миграции вакансии увеличивается примерно на 50 % по сравнению с чистым ОЦК-железом. Поэтому перестройка ближнего порядка  $B2$  в  $DO_3$  не происходит спонтанно, а требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига при  $T < T_C$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное комплексное теоретическое и экспериментальное исследование позволило выявить механизмы и условия формирования ближнего порядка в твердом растворе  $Fe_{1-x}Si_x$ . Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии обнаружены области ближнего порядка  $B2$ - или  $DO_3$ -типа при концентрации кремния, приближающейся к границе двухфазной области (5–8 ат. %). При этом в закаленном от  $T = 850^\circ C$  сплаве ( $c_{Si} = 8$  ат. %) в диффузном рассеянии доминирует вклад областей с ближним порядком  $B2$ , а отжиг при  $T = 450^\circ C$  увеличивает долю областей с ближним порядком  $DO_3$ . Эти результаты позволяют заключить, что локальное упорядочение  $B2$ -типа формируется при высоких температурах (выше точки Кюри сплава  $T_C$ ) и фиксируется при охлаждении. При низкотемпературном отжиге (ниже  $T_C$ ) формируются небольшие области с  $DO_3$ -упорядочением, размеры и объемная доля которых увеличиваются с повышением концентрации кремния.

В согласии с результатами предыдущих расчетов [10], мы нашли, что в ферромагнитном ОЦК-железе сближение атомов кремния до положения первых или вторых соседей сопровождается значительным увеличением энергии. Это согласуется с широкой областью растворимости кремния в железе и указывает на то, что наблюдаемый ближний порядок не связан, как это предполагается в работах [4, 5], с образованием пар атомов кремния в процессе отжига при  $T < T_C$ . Результаты Монте-Карло-моделирования позволяют заключить, что при повышении концентрации кремния в ферромагнитном состоянии формируется ближний порядок типа  $DO_3$ .

Важной особенностью, обнаруженной в данной работе, оказалось существенное изменение эффективных Si–Si-взаимодействий при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние. При этом происходит понижение энергий парных взаимодействий между атомами кремния, так что предпочтительным становится формирование ближнего порядка В2-типа. Образующиеся в парамагнитном состоянии, характерные для ближнего порядка В2-типа, пары вторых соседей атомов кремния сохраняются при охлаждении, благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем. Таким образом, магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в сплаве Fe–Si; ближний порядок В2-типа формируется в парамагнитном состоянии и фиксируется при охлаждении, в то время как в ферромагнитном состоянии равновесным является ближний порядок DO<sub>3</sub>-типа.

Полученные результаты обосновывают представления работ [4, 5] о том, что наведенная магнитная анизотропия в сплавах Fe–Si обусловлена наличием Si–Si-пар и их упорядочением в магнитном поле или под внешней нагрузкой. Однако эти пары появляются не в процессе отжига при  $T < T_C$ , а наследуются при охлаждении из парамагнитного состояния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-02-100435) и Президиума Уро РАН (проект 09-П-2-1035).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1956).
2. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
3. G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mat.* **112**, 258 (1992).
4. L. Neel, *J. Phys. Radiat.* **15**, 225 (1954).
5. S. Taniguchi and M. Yamamoto, *Sci. Rep. RITU* **A6**, 330 (1954).
6. D. Mainhardt and O. Krisement, *Arch. Eisenhüttenwesen* **36**, 293 (1965).
7. Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, and N. V. Ershov, *Phys. Met. Metallogr.* **92**, 193 (2001).
8. Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, and N. V. Ershov, *J. Magn. Magn. Mat.* **254–255**, 346 (2003).
9. N. V. Ershov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, Yu. P. Chernenkov, and V. I. Fedorov, *Physica B* **372**, 152 (2006).
10. А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, *ФТТ* **49**, 2184 (2007).
11. O. Kubaschewski, *Phase Diagrams of Binary Fe-Based Systems*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg and Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1982), p. 135.
12. Y. Ustinovshikov and I. Sapegina, *J. Mater. Sci.* **39**, 1007 (2004).
13. K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, and E. Nembach, *Z. Metallkunde* **84**, 255 (1993).
14. K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, and E. Nembach, *Acta Metal. Mater.* **42**, 743 (1994).
15. D. Ruiza, T. Ros-Yanez, L. Vandebossche, L. Dupre, R. E. Vandenberghe, and Y. Houbaer, *J. Magn. Magn. Mat.* **290–291**, 1423 (2005).
16. Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, В. П. Пилюгин, В. В. Сериков, *ФТТ* **51**, 1165 (2009).
17. Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, *ФТТ* **51**, 417 (2009).
18. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
19. J. Kudrnovsky, N. E. Christensen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **43**, 5924 (1991).
20. E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **59**, 12860 (1999).
21. N. I. Kulikov, D. Fristot, J. Hugel, and A. V. Postnikov, *Phys. Rev. B* **66**, 014206 (2002).
22. A. K. Arzhnikov and L. V. Dobysheva, *Phys. Rev. B* **62**, 5324 (2000).
23. Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, *ФТТ* **49**, 64 (2007).
24. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by Т. В. Massalski, ASM International, Ohio (1990), Vol. 2, p. 1792.
25. С. В. Вонсовский, *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков*, Наука, Москва (1971).
26. Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов, *ФММ* **100**, 39 (2005).

27. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York (1969).
28. В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, Н. В. Ершов, *ФТТ* **52**, 316 (2010).
29. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
30. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967); D. W. Taylor, *Phys. Rev.* **156**, 1017 (1967); S. Kirkpatrick, B. Velicky, and H. Erenreich, *Phys. Rev. B* **1**, 3250 (1970).
31. J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947); W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
32. B. L. Gyorffy and G. M. Stocks, *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces*, ed. by P. Phariseau, B. L. Gyorffy, and L. Scheire, Plenum, New York (1978); D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Gyorffy, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2088 (1986); D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Gyorffy, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. B* **41**, 9701 (1990).
33. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
34. H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1991).
35. A. V. Ruban and I. A. Abrikosov, *Rep. Progr. Phys.* **71**, 046501 (2008).
36. A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **70**, 125115 (2004).
37. F. Ducastelle and F. Gautier, *J. Phys. F.: Met. Phys.* **6**, 2039 (1976); P. E. A. Turchi, G. M. Stocks, W. H. Butler, D. M. Nicholson, and A. Gonis, *Phys. Rev. B* **37**, 5982 (1988); P. P. Singh and A. Gonis, *Phys. Rev. B* **47**, 6744 (1993).
38. A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **66**, 024201 (2002); A. V. Ruban, S. I. Simak, P. A. Korzhavyi, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **66**, 024202 (2002).
39. I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4203 (1996); I. A. Abrikosov, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **56**, 9319 (1997).
40. B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. B. Stauton, G. M. Stocks, and H. Winter, *J. Phys. F* **15**, 1337 (1985); J. B. Stauton and B. L. Gyorffy, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 371 (1992).
41. P. T. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
42. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
43. G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
44. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
45. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canad. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
46. K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Springer, Berlin (1984).
47. J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **77**, 669 (1950); J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **120**, 1648 (1960).