

Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$

© Н.В. Ершов, А.К. Аржников*, Л.В. Добышева*, Ю.П. Черненко**,
В.И. Федоров**, В.А. Лукшина

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

** Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2006 г.)

Экспериментально методом рентгеновской дифракции и теоретически с помощью первопринципных расчетов исследовались искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x \approx 0.05\text{--}0.06$). Показано, что искажения имеют более сложный характер, чем можно было предположить из анализа экспериментальных данных. Смещения вокруг примеси не определяются ни концентрационным поведением среднего параметра решетки, ни различием ионных радиусов.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 03-51-4778) и РФФИ (гранты № 06-02-16179-а и 03-02-16185).

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Dd

1. Введение

Изучение структуры и ее влияния на магнитные свойства удобно проводить на кристаллических образцах, а затем использовать полученные результаты для объяснения закономерностей формирования свойств объектов с нарушенной кристаллической симметрией, таких как фантметы и металлические стекла. Хорошими модельными объектами для этого являются сплавы Fe–Si.

Сплавы на основе железа с малым содержанием (до 20 at.%) кремния давно являются объектами исследования ввиду их широкого практического применения. Впервые о пользе добавления кремния в железо для улучшения магнитных свойств сообщалось в 1900 г. [1]. В настоящее время с помощью современных технологий материалы на основе сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ получают в кристаллическом, нанокристаллическом или аморфном состояниях.

Фазовая диаграмма сплава Fe–Si в кристаллическом состоянии и ряд ее особенностей хорошо известны [2–6]. При низких и средних концентрациях атомы кремния замещают атомы железа в узлах ОЦК-решетки и в зависимости от температуры и концентрации кремния могут реализовываться три фазы: α – неупорядоченная фаза или фаза с ближним порядком $A2$, α_1 — фаза с дальним порядком типа $D0_3$, α_2 — фаза с порядком типа $B2$. Так, например, при комнатной температуре при содержании Si до 6–7 at.% реализуется α -фаза, а при больших концентрациях кремния — фаза α_1 [4]. С помощью нейтронографических исследований [6] было показано, что монокристалл $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ при $x = 0.061$ вплоть до 873 К может быть описан как сплав замещения с ближним порядком. Детализация особен-

ностей ближнего упорядочения, в том числе и изучение искажений ОЦК-решетки при концентрации Si менее 6 at.%, насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

Предварительные исследования локальной атомной структуры монокристаллов сплава железа с 5–6 at.% кремния методом рентгеновской дифракции проводились нами ранее [7–9]. Было показано, что имеет место локальное упорядочение типа $B2$ и отсутствуют признаки $D0_3$ -порядка — сверхструктурные пики с полуцелыми индексами. Одновременно были обнаружены искажения ОЦК-решетки вокруг атомов кремния. Они проявились в дифракции как смещения максимумов сверхструктурных диффузных рефлексов с нечетной суммой индексов (hkl) из расчетных положений для ОЦК-структуры в сторону меньших углов.

Настоящая работа посвящена детальному экспериментальному и теоретическому исследованию искажений ОЦК-решетки в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ вокруг атомов кремния при малых концентрациях x .

2. Эксперимент

Монокристаллические образцы сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ были приготовлены в виде тонких дисков двух типов: C с кубической текстурой, у которых плоскость образца совпадает с кристаллографической (010), и G с текстурой Госса — плоскость образца параллельна (110). Образцы с кубической текстурой ($x = 0.049$) вырезались из выращенного в лабораторных условиях монокристалла, а госсовские образцы ($x = 0.06$) — из крупного зерна прокатного листа электротехнической стали.

Все образцы изначально имели диаметр 8–10 mm, толщину 0.3–0.35 mm. Исходные образцы подвергались следующим обработкам.

1) Рафинирующий отжиг при температуре 1150°C в течение 2–5 h, после которого уменьшалось содержание примесей внедрения (например, содержание углерода не превышало 0.005 wt.%).

2) Разупорядочивающий отжиг при температуре 850°C и последующая закалка в воду; скорость охлаждения оценивалась как 400 deg/s (образцы C_0 и G_0).

3) Упорядочивающий отжиг в течение нескольких минут при температуре 450°C (образцы C_1 и G_1).

Одновременно был приготовлен монокристаллический образец железа в виде тонкой пластинки с плоскостью, близкой к кристаллографической плоскости (113). Содержание углерода в нем не превосходило 0.06 wt.%. Результаты измерения диффузного рассеяния от монокристалла Fe использовались для сравнения с данными, полученными от образцов сплава, и выделения в них вклада, обусловленного химическим упорядочением атомов Si в образцах C_0 , C_1 , G_0 и G_1 .

Для проведения рентгенодифракционных исследований каждый образец был сошлифован до толщины 100 μm и затем химически отполирован до толщины 40–50 μm , которая является оптимальной для MoK_α -излучения ($\lambda = 0.071 \text{ nm}$). Измерения проводились при комнатной температуре на четырехкружном рентгеновском дифрактометре. Для монохроматизации характеристического излучения рентгеновской трубки использовался монокристалл пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось полупроводниковым Si(Li)-детектором. Высокое напряжение на рентгеновской трубке было ниже порога возбуждения излучения с длиной волны $\lambda/2$ в белом спектре, тем самым исключался его вклад в измеряемую интенсивность. Поскольку интенсивность диффузного рассеяния на три-пять порядков слабее, чем у основных ОЦК-отражений, ее измерения проводились на пучке диаметром 2 mm с расходимостью $\leq 0.5^\circ$ в геометрии на прохождение. Это несколько ослабило интенсивность, но позволило проводить измерения в широкой области обратного пространства, в частности той, где вектор рассеяния лежит в плоскости образца.

На образцах C_0 и C_1 были измерены профили отражений типа $(h00)$ и $(00l)$ с $h, l = 2, 4, 6$, а на образцах G_0 и G_1 — типа $(hh0)$ с $h = 1, 2, 3, 4$ и $(00l)$ с $l = 2, 4, 6$. Из угловых положений этих отражений был определен параметр элементарной ячейки a_α , который для C_0 и C_1 (4.9 at.% Si) оказался равным 0.2863 (1) nm, а для G_0 и G_1 (6.0 at.% Si) — 0.2862 (1) nm.

Как сообщалось ранее [7,8], для всех образцов были обнаружены широкие диффузные пики, локализованные вблизи узлов с нечетной суммой индексов $h + k + l$. Для ОЦК-решетки рефлексы в этих узлах формируются вследствие разницы рассеяния двумя простыми кубическими подрешетками, образующими ОЦК-решетку. В случае упорядоченного по типу B2 сплава в этих узлах

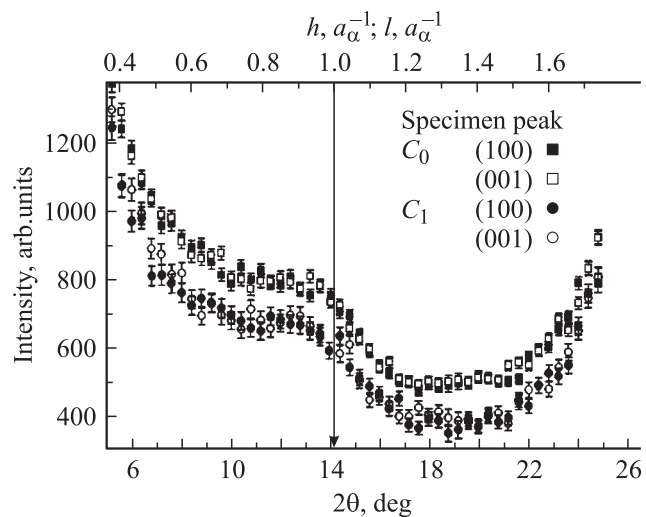


Рис. 1. Профили сверхструктурных пиков (100) и (001) для образцов C_0 и C_1 с кубической ориентацией. Расчетное положение сверхструктурных пиков для неискаженной ОЦК-решетки отмечено стрелкой.

возникают узкие сверхструктурные рефлексы, так как атомы кремния находятся только в одной подрешетке. Наличие только диффузных пиков свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в расположении атомов кремния. На рис. 1 приведены профили сверхструктурных пиков (100) и (001) для образцов C_0 и C_1 с кубической текстурой, а на рис. 2 — (300), (003) для всех образцов (C_0 , C_1 и G_0 , G_1). На рис. 2 сплошными линиями показан результат их аппроксимации функциями Гаусса, выполненной методом наименьших квадратов, из которой были определены положение, высота и ширина пика на половине высоты [9]. Стрелками отмечены расчетные положения максимумов сверхструктурных пиков. Профиль пика (111) для образца с госсовской текстурой приведен на рис. 3. Там же для сравнения приведен профиль пика (111), снятый при повышенном напряжении на рентгеновской трубке (30 kV), когда из-за присутствия $\lambda/2 = 0.035 \text{ nm}$ виден вклад от (222), максимум интенсивности которого находится в расчетном положении $l = 1.0$. Как видно, все наблюдаемые диффузные пики смещены из расчетных позиций в сторону меньших углов рассеяния. Положения их максимумов приведены в табл. 1. Ширина пиков связана с линейным размером областей упорядочения сплава и может, таким образом, характеризовать степень порядка. Для всех исследованных образцов ширина пиков примерно одинакова и соответствует линейному размеру областей с упорядочением атомов Fe и Si в трех-четыре элементарных ячейках.

Сдвиг максимумов диффузных пиков из расчетных положений для неискаженной решетки свидетельствует о том, что локальное упорядочение атомов B2-типа сопровождается их смещением из узлов идеальной ОЦК-решетки. Естественно предположить, что в результате замещения атомов железа атомами кремния с меньшим

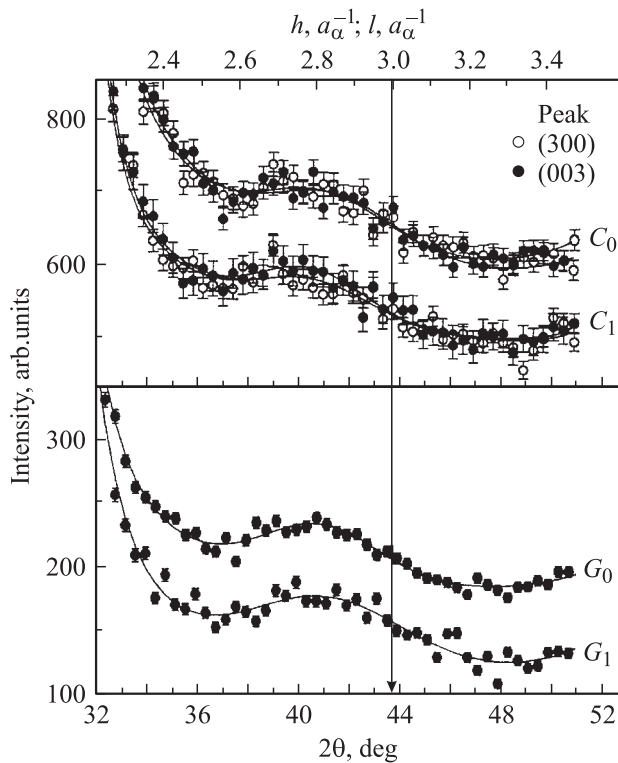


Рис. 2. Профили пиков (300) и (003) для образцов C_0 и C_1 с кубической ориентацией и пика (003) для образцов G_0 и G_1 с госсовской ориентацией. Расчетные положения сверхструктурных отражений ($h, l = 3.0$) для неискаженной структуры, отмечены стрелкой. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации методом наименьших квадратов.

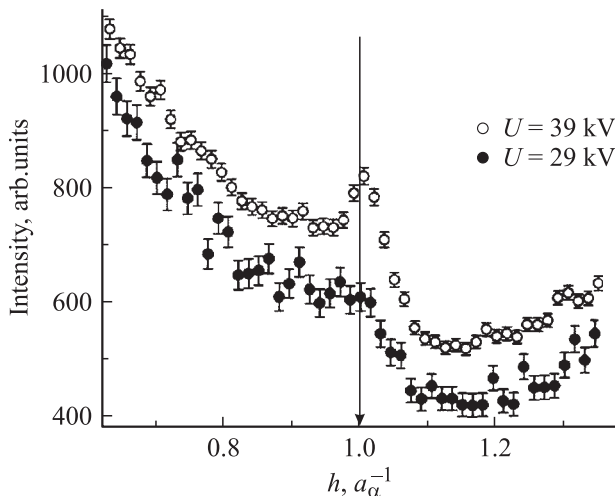


Рис. 3. Профили пика (111) для образца G_0 между узлами (000) и (222) обратного пространства, измеренные при разных ускоряющих напряжениях U рентгеновской трубки.

ионным радиусом имеют место смещения ближайших к примесному атому Si атомов Fe. Поэтому в работе [8] было сделано предположение о том, что сдвиги пиков в меньшие углы рассеяния объясняются в рамках простой модели, которую будем называть феноменологической.

Мы предполагали, что, если в решетке чистого железа с параметром a_{Fe} атом Fe, имеющий атомный радиус $r_{Fe} = 0.126$ nm, замещается атомом кремния с радиусом $r_{Si} = 0.110$ nm [10], восемь ближайших соседей смещаются в сторону атома Si, образуя ячейку типа $B2$ (структура CsCl) с параметром $a = 0.2725$ nm, меньшим a_{Fe} . При этом 26 соседних ОЦК-ячеек окажутся растянутыми, т.е. их средний параметр больше a_{Fe} , что соответствует смещению пиков в сторону меньших углов рассеяния. В дифракции такие локальные искажения решетки проявляются как широкие пики с нечетной суммой индексов Миллера $h + k + l$. Интенсивность этих пиков будет складываться из двух вкладов: от малых областей когерентного рассеяния, упорядоченных по типу $B2$, и от окружающих атом кремния 26 искаженных ячеек ОЦК-решетки. Грубые оценки показали, что вклады сопоставимы по величине. Именно наличие второго вклада является причиной сдвигов диффузных пиков.

Наблюдаемое в эксперименте смещение максимумов диффузных пиков в направлении меньших углов рассеяния от расчетных положений для ОЦК-структуры соответствует увеличению параметра элементарной ячейки до $a_s = 0.298$ nm. Оно объясняется вкладом в интенсивность диффузного рассеяния от областей ОЦК-решетки, локально деформированных вокруг атомов кремния. Что касается усредненного параметра решетки $Fe_{1-x}Si_x$, то его величина уменьшается с ростом x [11], а на локальном уровне она может и увеличиваться, если, как мы предполагали, ближайшие к Si атомы Fe смещаются в сторону атомов Si. Тогда у ближайших ОЦК-ячеек, окружающих одну $B2$ -ячейку, длина ребра будет больше, чем у тех, которые находятся вне области локальной деформации. Следует отметить, что картина смещений ближайших к атому Si и следующих за ними атомов Fe может оказаться сложнее, чем предложенная здесь, если принимать во внимание такой фактор, как несколько большая электроотрицательность Si по отношению к Fe [12].

Положение максимума, ширина и интенсивность сверхструктурных диффузных отражений содержат в себе информацию, из которой можно восстанавливать особенности локальных искажений кристаллической решетки. Диффузные отражения на три–пять порядков слабее рефлексов от основной структуры, но они надежно

Таблица 1. Положения (в единицах a_α^{-1}) сверхструктурных пиков диффузного рассеяния

Образец	Пик				
	(111)	(100)	(001)	(300)	(003)
C_0	–	0.90(1)	0.90(1)	2.84(3)	2.86(3)
C_1	–	0.92(1)	0.91(1)	2.83(3)	2.80(3)
G_0	0.954(6)	–	0.89(1)	–	2.84(3)
G_1	–	–	0.90(1)	–	2.82(3)

измеряются [7–9] на специально переоборудованном для этих целей четырехкружном рентгеновском дифрактометре в ПИЯФ РАН.

В то же время интерпретация положения диффузных пиков в зависимости от искажений ОЦК-решетки вокруг примесей является неоднозначной и требует теоретического обоснования на основе квантово-механических расчетов.

3. Теоретические расчеты

Первопринципные расчеты проводились полнопотенциальным методом линейаризованных плоских волн FP LAPW (пакет программ WIEN2k [13]).

Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении локальной плотности (LDA) [14] и в обобщенном градиентном приближении (GGA) [15]. Как показано в [16], LDA и GGA во многих случаях дают одинаковые результаты, если их отмасштабировать на величину магнитного момента. Известно, что для железа GGA дает более близкие к экспериментальным значениям параметр решетки и магнитный момент.

В методе FP LAPW волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагаются по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах радиуса R_{MT} и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Базисный набор функций был расщеплен на валентную и остовную (от электронов внутренних уровней) части; $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -уровни железа и $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровни кремния рассматривались как остовные. Эти состояния рассчитываются в приближении сферического потенциала; предполагается, что они имеют сферически-симметричную зарядовую плотность, почти полностью заключенную внутри muffin-tin сферы радиуса R_{MT} . Радиус сфер был выбран $R_{\text{MT}} = 2.25$ а.е. для всех атомов. Разложение волновых функций для валентных электронов внутри атомных сфер ограничено $l_{\text{max}} = 10$, они рассчитывались в потенциале, разложенном по сферическим гармоникам до $l = 4$. Мы использовали APW + 1o-базис [17] с дополнительными локальными орбиталями для Fe $3p$ -состояний. Волновые функции в междоузлии раскладываются по плоским волнам с вектором обрезания K_{max} , определяемым соотношением $RKm = R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7.0$. RKm — один из основных параметров, влияющих на точность вычислений; $RKm = 7.0$ считается достаточным для расчетов таких систем с использованием APW + 1o-базиса. Для проверки сходимости по этому параметру системы Fe_{31}Si и Fe_{53}Si рассчитывались дополнительно с $RKm = 8.0$. Зарядовая плотность разложена в ряд Фурье до $G_{\text{max}} = 20$. Сетка из 10 k -точек выбиралась в неприводимой части зоны Бриллюэна для системы Fe_{53}Si , из 29 k -точек — для Fe_{31}Si (для проверки сходимости по числу k -точек оно было увеличено после нахождения минимума системы до 165), из 18 k -точек — для $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$. Практика показывает, что такой выбор параметров обеспечивает

необходимую точность вычислений для исследуемых систем.

Релаксация атомов внутри ячейки проводилась до обращения в нуль сил, действующих на атомы. Расчеты выполнялись для экспериментального и найденного из условия минимума полной энергии равновесного (далее e_{ex} и e_{eq} соответственно) параметров решетки.

Поскольку экспериментальные данные по рентгеновской дифракции указывают на то, что решетка сплавов Fe–Si при исследуемых концентрациях кремния остается ОЦК, сплавы моделировались на ОЦК-решетке.

Ранее в [18] теоретически исследовалась система Fe_{15}Si , в которой из шестнадцати атомов элементарной ячейки (восемь атомов, расположенных в вершинах куба, и восемь атомов, сдвинутых относительно них на вектор трансляции ОЦК-решетки в центр куба) пятнадцать атомов железа и один атом кремния. Из-за высокой симметрии системы атомы железа только одной координационной сферы, ближайшей к кремнию, могли сдвигаться. Проведенный расчет релаксации этой системы показал, что расстояние от кремния до ближайших соседей уменьшается по сравнению с нерелаксированной структурой.

В настоящей работе проведены расчеты упорядоченных сплавов Fe_{31}Si , Fe_{53}Si и $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$, а также выполнены более точные расчеты системы Fe_{15}Si .

1) Система Fe_{31}Si (3.1 at.% Si) построена из ячеек Fe_{15}Si и Fe_{15}Fe , расставленных в шахматном порядке. В этой модели атомы кремния располагаются на максимальном расстоянии друг от друга при достаточно малом размере элементарной ячейки. В целом, систему можно описать как 32 ГЦК-подрешетки, вложенные друг в друга, с параметром решетки, в 4 раза большим среднего параметра сплава Fe–3.1 at.% Si. При этом одна из таких подрешеток состоит из атомов кремния, а остальные — из атомов железа. В этой системе первый, второй и четвертый соседи кремния могут независимо сдвигаться. Остальные неэквивалентные (т.е. различающиеся окружением) атомы железа, расположенные в третьей, пятой и шестой координационных сферах, находятся в структурно-симметричных положениях, и действующие на них силы равны нулю.

2) Система Fe_{53}Si (1.9 at.% Si) построена из ОЦК-ячеек железа с двумя атомами, транслированных 3 раза по трем направлениям (кубик $3 \times 3 \times 3$: размер элементарной ячейки соответственно в 3 раза больше, чем у железа), и в этой сверхъячейке один атом железа замещен атомом кремния. Атомы кремния расположены относительно друг друга в соответствии с симметрией простой кубической решетки. В такой структуре семь неэквивалентных атомов железа; все они, кроме наиболее удаленного от атомов кремния, расположенного на диагонали от них, могут сдвигаться.

3) Система $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$ (6.3 at.% Si) построена из двух периодически транслированных смежных ячеек Fe_{15}Fe заменой двух атомов железа атомами кремния таким

Таблица 2. Сдвиги (в nm) атомов железа первой–четвертой координационных сфер атома кремния (Fe I–Fe IV) относительно положений в неискаженной системе с экспериментальным (exp) или равновесным (eq) параметром решетки a (в круглых скобках приведена разница расстояния Fe–Si и расстояния до соответствующей координационной сферы в чистом железе)

	Fe ₅₃ Si		Fe ₃₁ Si		Fe ₃₀ Si ₂ *				Fe ₁₅ Si
	(1.9 at.% Si)		(3.1 at.% Si)		(6.3 at.% Si)				(6.3 at.% Si)
a	0.28591(exp)		0.28581(exp)	0.27570(eq)	0.28556(exp)				0.28556(exp)
RKm	8.0		7.0	8.0	7.0				8.0
Потенциал	GGA	LDA	GGA	LDA	LDA				GGA
Fe I	0.00077 (0.0006)	0.0014 (0.0013)	0.0011 (0.0009)	0.0015 (0.0013)	0.0010 [1002]	0.0021 [1002]	0.0027 [1102]		–0.0006
Fe II	–0.00083	–0.0016	–0.0018	–0.0014	–0.0029 [1102]	–0.0028 [0101]	–0.0005 [0201]	0.0005 [0201]	0.0
Fe III	–0.00012	0.00004	0	0					0.0
Fe IV	–0.00011	–0.00009	0.0001	0.0001					0.0

*Для системы Fe₃₀Si₂ приведены сдвиги только в некоторых характерных конфигурациях, в том числе максимальный и минимальный сдвиги для данной сферы.

образом, чтобы существовала конфигурация атома железа с одним атомом кремния в первой и другим атомом кремния во второй координационной сфере, при этом атомы кремния относительно друг друга находятся на максимальном для такой структуры расстоянии — в шестой сфере. Отметим, что, хотя эта система по концентрации кремния одинакова с Fe₁₅Si, ее структура иная. В ней одиннадцать неэквивалентных атомов железа, и все атомы могут сдвигаться, при этом восемь ближайших соседей кремния не являются эквивалентными, как в других системах, и сдвигаются на разное расстояние; то же справедливо для шести атомов второй сферы. Эта система обладает меньшей по сравнению с двумя предыдущими симметрией, и ее расчет позволяет проверить, что полученная закономерность сдвигов не связана с периодичностью или симметрией системы.

В табл. 2 приведены сдвиги атомов железа первой — четвертой координационных сфер атома кремния относительно положений в неискаженной системе. В этой таблице и далее по тексту обозначим различные конфигурации окружения атома железа символом $[nmk\dots]$, где n — число атомов кремния в первой, m — во второй координационной сфере, и т. д.

Неожиданно для нас расчеты релаксации в системах Fe₃₁Si, Fe₅₃Si и Fe₃₀Si₂ показали, что расстояние между Si и ближайшим атомом Fe больше, чем в нерелаксированных системах, и даже больше, чем расстояние между ближайшими соседями в чистом железе (см. данные для Fe I в табл. 2), хотя уменьшение параметра решетки с ростом содержания кремния, казалось бы, предполагает обратную ситуацию. В то же время расстояние между кремнием и атомом Fe второй координационной сферы подчиняется обратной закономерности, т. е. это расстояние меньше в релаксированной системе по сравнению с нерелаксированной.

В системе Fe₃₀Si₂ атомы железа Fe I в конфигурации [1102], у которых и во второй сфере есть атом кремния, отодвигаются максимально (0.0027) от ближайшего атома кремния (по сравнению с атомами Fe I в другом окружении), так как оба соседних атома кремния действуют в одном направлении. Сдвиг относительно атома кремния во второй сфере тоже максимален (атом Fe II [1102] в табл. 2). Атом Fe II [0101], у которого кремний только во второй сфере, сдвигается на чуть меньшую величину. Сдвиг атомов с окружением [0201] мал, так как они расположены между двумя атомами кремния во второй сфере и их действия частично компенсируют друг друга.

Известно, что расчетная величина постоянной решетки сплава обычно отличается от экспериментальной, и действующие на атомы силы, которые использовались для релаксации системы, могут быть различны для этих двух параметров. Но полученные результаты справедливы для систем, рассчитанных как с экспериментальным, так и с равновесным параметром решетки. Подтверждением этого служат расчеты системы Fe₃₁Si при экспериментальном и равновесном параметрах решетки в приближении LDA обменно-корреляционного потенциала (табл. 2). Заметим, что для Fe₃₁Si найденный равновесный параметр решетки на 0.0002 nm меньше равновесного параметра для чистого железа, рассчитанного с такой же элементарной ячейкой (Fe₃₁Fe). Эта величина соответствует экспериментальному различию параметров решетки, хотя сами значения равновесного параметра решетки при этих двух концентрациях кремния ниже экспериментальных на 3.6%. Практика расчета этих систем показывает, что приближение GGA обменно-корреляционного потенциала дает более близкий к экспериментальному равновесный параметр решетки, чем LDA.

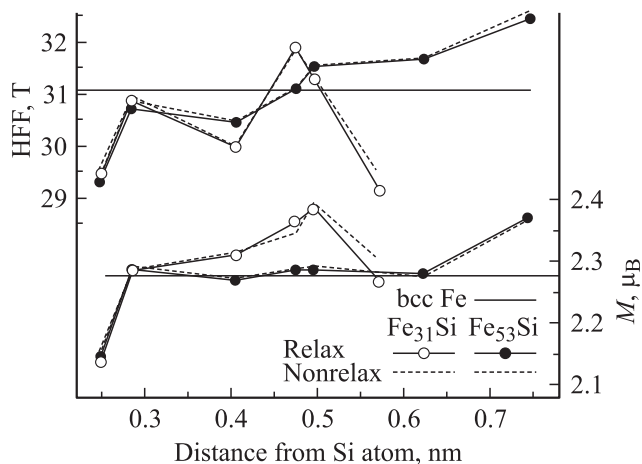


Рис. 4. Сверхтонкое поле (HFF) и локальный магнитный момент M атомов железа в зависимости от расстояния до ближайшего атома кремния, рассчитанные для релаксированных и нерелаксированных систем Fe_{31}Si (шесть неэквивалентных атомов Fe) и Fe_{53}Si (семь неэквивалентных атомов Fe). Горизонтальными линиями показаны соответствующие значения для ОЦК-железа.

Таким образом, искажения решетки вокруг атома примеси имеют сложный характер, зависящий от конфигурации атомного окружения и концентрации примесей. Изменения расстояния между кремнием и ближайшими атомами железа при релаксации систем не определяются ни концентрационным поведением среднего параметра решетки, ни соотношением ионных радиусов.

Необходимо отметить, что, согласно расчетам, влияние таких искажений решетки на магнитный момент и сверхтонкое поле в этой системе невелико (рис. 4) и не может быть надежно подтверждено имеющимися данными магнитных и мессбауэровских экспериментов.

Характер смещений также зависит и от типа примеси. Наши расчеты сплава железо–фосфор Fe_{31}P , которые также правильно описывают концентрационное поведение среднего параметра решетки (более быстрое по сравнению с Fe–Si уменьшение параметра с концентрацией), показывают, что атом фосфора вызывает вокруг себя иные искажения: атомы первой сферы сдвигаются в сторону фосфора, а второй — от него.

В [19] теоретические расчеты предсказывают уменьшение параметра решетки для сплавов железа с Mo, Tc и Ru (это d -элементы в отличие от кремния и фосфора), хотя расстояние между атомами примеси и ближайшими соседями в релаксированной системе, так же как и в данной работе, больше, чем в нерелаксированной системе и даже в чистом железе. К сожалению, авторы оставили полученные данные без комментариев.

Следует отметить, что наши расчеты систем Fe–Si и Fe–P подтверждают также и вывод работ [19,20] о том, что для оценки окончательных смещений можно использовать величины сил, действующих на атомах в нерелаксированных системах.

4. Результаты моделирования диффузного рассеяния, сравнение с экспериментальными данными

Расчеты интенсивности диффузного рассеяния от искаженной структуры, образовавшейся вокруг примесного атома кремния в решетке железа, были выполнены с помощью программы DISCUS [21]. Они проводились следующим образом: из ОЦК-ячеек размером $4 \times 4 \times 4$ был построен куб, содержащий 128 атомов железа; один атом железа в узле (000) заменен на кремний. Были рассчитаны две картины интенсивности диффузного рассеяния в плоскости $(1\bar{1}0)$. В первой модели атомы железа из первой, второй и третьей сфер кремния сдвигались по направлению к кремнию в соответствии с экспериментальным уменьшением параметра решетки с концентрацией и с ионными радиусами (относительные значения „феноменологических“ сдвигов для первой, второй и третьей сфер $\Delta_1 = -0.002$, $\Delta_2 = -0.004$, $\Delta_3 = -0.004$ соответственно). Во второй модели использовались сдвиги, полученные в расчетах из первых принципов: атомы первой сферы сдвигались от кремния, второй — по направлению к кремнию („теоретические“ сдвиги $\Delta_1 = 0.005$, $\Delta_2 = -0.005$, $\Delta_3 = 0$). Эти два распределения интенсивности диффузного рассеяния приведены на рис. 5 и 6.

Обе картины качественно описывают профили интенсивности диффузного рассеяния вдоль экспериментальных сканов в направлениях $[001]$ и $[111]$. Сверхструктурные пики (001) и (003) наблюдаются при сканировании по вертикали (вдоль оси l) и смещены по l на 0.2–0.3 к началу координат. Максимум пика (111) тоже находится не на пересечении вертикали, проходящей через узел (110), и прямой, параллельной оси $[110]$ и проходящей через (001), а сдвинут в сторону (000) примерно по направлению $[111]$. Наибольшее различие в распределении рассеянной интенсивности наблюдается в непосредственной близости от узлов с четной суммой индексов: феноменологические смещения атомов дают здесь диффузные максимумы более интенсивные, чем полученные вблизи сверхструктурных узлов, а теоретически рассчитанные смещения — монотонно изменяющаяся интенсивность рассеяния. Напомним, что в узлах с четной суммой индексов Миллера $h + k + l$ находятся сильные брэгговские рефлексы, которые мешают регистрировать интенсивность диффузного рассеяния в них и их ближайшем окружении при имеющемся экспериментальном разрешении. Поэтому мы не можем достоверно оценить отсутствие или, наоборот, присутствие диффузного рассеяния вблизи основных узлов обратного пространства, например вблизи пиков (002) или (110). По-видимому, необходимы дополнительные измерения с лучшим разрешением, чтобы однозначно определить, какой из двух наборов модельных сдвигов реализуется в сплавах Fe–Si в исследуемом диапазоне концентраций.

Существующие независимые эксперименты по исследованию ближнего порядка проводились методом EXAFS в сплавах Fe–Si при больших концентрациях кремния (начиная с 15 at.%) [22]. Эти результаты сравнивались с данными рентгеновской дифракции, т.е. со средними расстояниями; было получено, что расстояние от примеси как до первой, так и до второй координационной сферы меньше, чем соответствующие расстояния, определяемые средним параметром решетки ($\Delta R_{\text{FeI-Si}} = -0.0041 \text{ nm}$, $\Delta R_{\text{FeII-Si}} = -0.0008 \text{ nm}$). Отметим, что в работе [22] получены фактически некие усредненные величины расстояний Fe–Si в первой и второй сфере. Концентрации 15 at.% соответствует сравнительно близкое расположение атомов кремния. Обычно в сплавах с такими концентрациями кремния возникает дальний порядок типа $D0_3$ [4–6]; исследуемый в работе [22] сплав благодаря механической обработке упорядочен по типу A2. Вероятности конфигураций ближайшего окружения атома железа, найденные из усло-

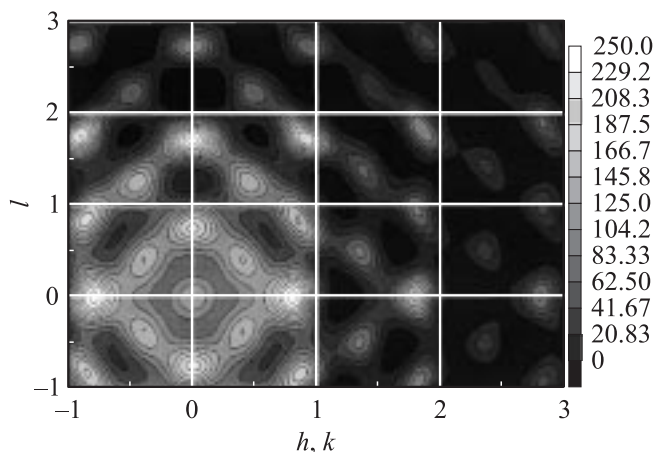


Рис. 5. Распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскости $(1\bar{1}0)$ обратного пространства, рассчитанное для „феноменологических“ величин смещений атомов трех первых координационных сфер.

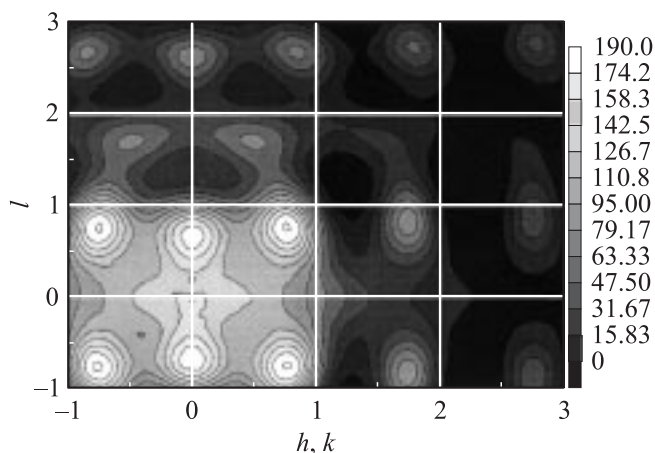


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для набора теоретических величин смещений.

Таблица 3. Вероятности разных конфигураций ближайшего окружения атома железа, найденные из условий статистического распределения атомов по узлам решетки

Конфигурация	Вероятность
[10]	0.20
[11]	0.21
[12]	0.09
[13]	0.02
[20]	0.12
[21]	0.13
[22]	0.06
[23]	0.01
[30]	0.04
[31]	0.05
[32]	0.02
[40]	0.01
[41]	0.01

Примечание. Символом $[nm]$ обозначены различные конфигурации окружения атома железа: n — число атомов кремния в первой координационной сфере, m — во второй.

вий статистического распределения атомов по узлам решетки и наличия хотя бы одного атома кремния в ближайшем окружении, приведены в табл. 3. Вероятность конфигураций, в которых на расстояние между атомами кремния и железа влияют другие близко расположенные атомы кремния (это все конфигурации, кроме [10]), велика и составляет 80%. Если при моделировании EXAFS-спектра учесть конфигурации ближайших соседей с увеличенным согласно нашим данным расстоянием Fe–Si с вероятностью 20% и конфигурации с уменьшенным расстоянием (из работы [22]) с вероятностью 80%, то полученный спектр с точностью до ошибок эксперимента совпадает со спектром, описанным в работе [22].

5. Заключение

Наблюдаемые малоугловые сдвиги максимумов диффузных пиков из расчетных положений для неискаженной ОЦК-решетки объясняются смещениями атомов железа, ближайших к примесным атомам кремния.

Первопринципные расчеты атомной релаксации вокруг примеси Si показывают, что искажения ведут себя сложным образом и зависят от конфигурации кластеров и концентраций. В принципе смещения вокруг примеси не определяются ни концентрационным поведением среднего параметра решетки, ни различием ионных радиусов. Полученное в эксперименте распределение интенсивности диффузного рассеяния не позволяют сделать однозначный выбор между двумя наборами смещений (полученными в первопринципных расчетах и в рамках феноменологической модели). Различия в распределении интенсивности диффузного рассеяния (рис. 5 и 6), которые свидетельствовали бы в пользу только одного из наборов атомных смещений, имеются

лишь вблизи основных брэгговских пиков. Поэтому требуются дополнительные исследования на рентгеновских установках с более высоким разрешением, что позволит увидеть эти различия.

Авторы выражают благодарность Е.В. Ворониной за моделирование EXAFS-спектров.

Список литературы

- [1] W.F. Barrett, W. Brown, R.A. Hadfield. *Sci. Trans. R. Dublin Soc.* **7**, 67 (1900).
- [2] O. Kubaschewski. *Iron binary phase diagrams*. Springer, Berlin (1982). 136 p.
- [3] A.R. Buchner. *Arch. Eisenhüttenwes* **53**, 189 (1982).
- [4] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärf, E. Nembach. *Scripta Met. Mater.* **24**, 39 (1990).
- [5] K. Hilfrich, O. Schärf, E. Nembach. *J. Appl. Phys.* **74**, 2354 (1993).
- [6] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärf, E. Nembach. *Acta Met. Mater.* **42**, 743 (1994).
- [7] Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, N.V. Ershov. *Phys. Met. Metallogr.* **92**, 193 (2001).
- [8] Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, N.V. Ershov. *J. Magn. Magn. Mater.* **254–255**, 346 (2003).
- [9] В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ФТТ* **48**, 297 (2006).
- [10] J.C. Slater. *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- [11] Р. Бозорт. *Ферромагнетизм*. ИЛ, М. (1956). 784 с.
- [12] Z. Liu, S. Sugata, K. Yuge, M. Nagasono, K. Tanaka, J. Kawai. *Phys. Rev. B* **69**, 035106 (2004).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Karlheinz Schwarz*. Tachn. Universität Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] S. Cottenier, B. De Vries, J. Meersschant, M. Rots. *J. Phys.: Cond. Matter.* **14**, 3275 (2002).
- [17] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjøstedt, L. Nordstrom. *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [18] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva. *Phys. Rev. B* **62**, 5324 (2000).
- [19] S. Cottenier, H. Haas. *Phys. Rev. B* **62**, 461 (2000).
- [20] T. Korhonen, A. Settels, N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **62**, 452 (2000).
- [21] Th. Proffén, R.B. Neder. *J. Appl. Cryst.* **30**, 171 (1997).
- [22] Е.В. Воронина, В.М. Фомин, Ю.А. Бабанов, Е.П. Елсуков. *ФММ* **89**, 1, 75 (2000).