

01,08

## Влияние атомов углерода на магнитный момент в системе Fe—C: расчет из первых принципов

© А.А. Мирзоев, Я.М. Ридный, Н.С. Дюрягина<sup>†</sup>, А.В. Верховых

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

<sup>†</sup> E-mail: diuriaginans@susu.ru

Поступила в Редакцию 13 марта 2023 г.

В окончательной редакции 13 марта 2023 г.

Принята к публикации 21 марта 2023 г.

Из первых принципов было оценено влияние содержания углерода на магнитный момент ОЦК- и ОЦТ-систем Fe-C. Были рассмотрены системы Fe-0.40C, Fe-0.79C и Fe-1.19C mass%. Показано, что тетрагональность системы Fe—C линейно возрастает с ростом содержания углерода и хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Средний магнитный момент на атомах Fe также линейно растет с увеличением содержания углерода. При этом магнитный момент атомов Fe, находящихся в ближайшем соседстве с атомами углерода, меньше, чем в чистом железе, а у атомов второй координационной сферы, наоборот, больше. Показано, что это в первую очередь обусловлено магнитообъемным эффектом, тогда как эффект тетрагонального искажения решетки является вторичным.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, Fe—C, магнитный момент, тетрагональность, магнитообъемный эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55488.33

### 1. Введение

Углеродистые стали являются важнейшими конструкционными материалами. Одним из способов обеспечения высоких прочностных свойств сталей является закалка ГЦК-фазы системы Fe—C, содержащей до 10 at.% углерода. При резком охлаждении происходит мартенситный переход, приводящий к образованию особой слаботетрагональной структуры (ОЦТ), которую можно рассматривать как слегка растянутую вдоль одной оси решетку ОЦК-железа [1]. Углерод при этом образует пересыщенный раствор, который, однако, устойчив при комнатной температуре продолжительное время. Тетрагональность оказывает заметное влияние на прочность и механические свойства сталей. При концентрациях углерода более 10% начинается выделение карбидов Fe<sub>3</sub>C. Таким образом область существования ОЦК- и ОЦТ-растворов C в железе допускает концентрацию до 10 at.%.

Изучение связи между магнитными свойствами и тетрагональностью ОЦК-сплавов Fe-C представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, определение магнитных характеристик является одним из основных способов определения процессов  $\gamma$ - $\alpha$  превращения в сталях. Во-вторых, доступные, экологически чистые и дешевые тонкие пленки железо-углерод представляют огромный интерес благодаря высокой прочности и выраженным магнитным свойствам. В то же время, теоретическое исследование магнитных свойств таких пленок практически отсутствует [2,3].

Хорошо известно [2,4], что добавка углерода увеличивает магнитный момент Fe, но механизм увеличения

магнитного момента в настоящее время недостаточно ясен. В работе [5] была предпринята попытка исследования этой проблемы методами первопринципного компьютерного моделирования с помощью программного пакета VASP. Однако рассматривались суперъячейки, содержащие один и два атома примеси углерода. В настоящей работе был проведен более детальный анализ данной проблемы с увеличением числа атомов углерода в суперъячейке до трех и использованием более точного полнопотенциального пакета WIEN-2k.

### 2. Методика расчетов

Все расчеты проводились полнопотенциальным методом FP-LAPW с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN-2k [6]. Это наиболее точный метод, используемый в рамках теории функционала плотности [7]. Исследование выполнено с использованием ресурсов суперкомпьютера Южно-Уральского государственного университета [8].

В качестве модели была выбрана суперъячейка ОЦК, содержащая 54 атома железа с параметрами моделирования:  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 6$  (10 для систем без углерода),  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2.00$  a.u.,  $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1.20$  a.u.,  $E_{\text{cut}} = -7$  Ry (340 eV). Для интегрирования по обратному пространству и расчета электронной плотности зоны Бриллюэна использовалась схема Монкхорста-Пака с сеткой  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -точек. Критерием сходимости во всех случаях являлась погрешность полной энергии системы, заряда и силы взаимодействия между двумя атомами не более  $10^{-4}$  Ry,  $10^{-3}$  e<sup>-</sup> и 1 mRy/a.u. (0.025 eV/Å) со-

Количество  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов с различным направлением спина на атомах чистого железа в суперъячейке Fe54C и атомах железа, соседствующих с примесью углерода в ячейке Fe54C, где  $N^{\uparrow(\downarrow)}$  — число электронов с разным направлением спина

Тип	Fe54		Fe54C			
	Произвольный атом		Ближайший сосед		Атом второго окружения	
Спин	$N^{\uparrow}$	$N^{\downarrow}$	$N^{\uparrow}$	$N^{\downarrow}$	$N^{\uparrow}$	$N^{\downarrow}$
$s$	1.12	1.11	1.13	1.12	1.11	1.11
$p$	3.08	3.09	3.10	3.12	3.08	3.09
$d$	3.97	1.72	3.74	2.02	3.97	1.73
$d-e_g$	1.68	0.46	1.52	0.71	1.66	0.49
$d-t_{2g}$	2.29	1.24	2.22	1.31	2.31	1.24

ответственно. Приведенные параметры моделирования обеспечивали погрешность расчета энергии системы не более 0.01 eV.

### 3. Результаты расчетов. Влияние углерода на магнитный момент атомов железа

Результаты расчетов полной энергии суперъячейки ОЦК-железа, содержащей в октапорах внедрения один и два атома углерода были опубликованы ранее в работе [9]. В таблице приведен анализ изменений числа  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов с различным направлением спина на соседствующих с примесью углерода атомах железа (суперъячейка Fe54C) по сравнению с чистым железом (суперъячейка Fe54).

Из таблицы следует, что при растворении углерода число  $s$ -,  $p$ -электронов на атомах железа меняется незначительно; а число  $d$ -электронов со спином вверх во втором окружении не менялось, а в первом — значительно уменьшилось, в то время как число  $d$ -электронов со спином вниз во втором окружении осталось постоянным, а в первом — заметно увеличилось. По этой причине магнитный момент на ближайших соседях внедренного атома углерода существенно уменьшился, а на соседей второй координационной сферы наличие углерода практически не влияет.

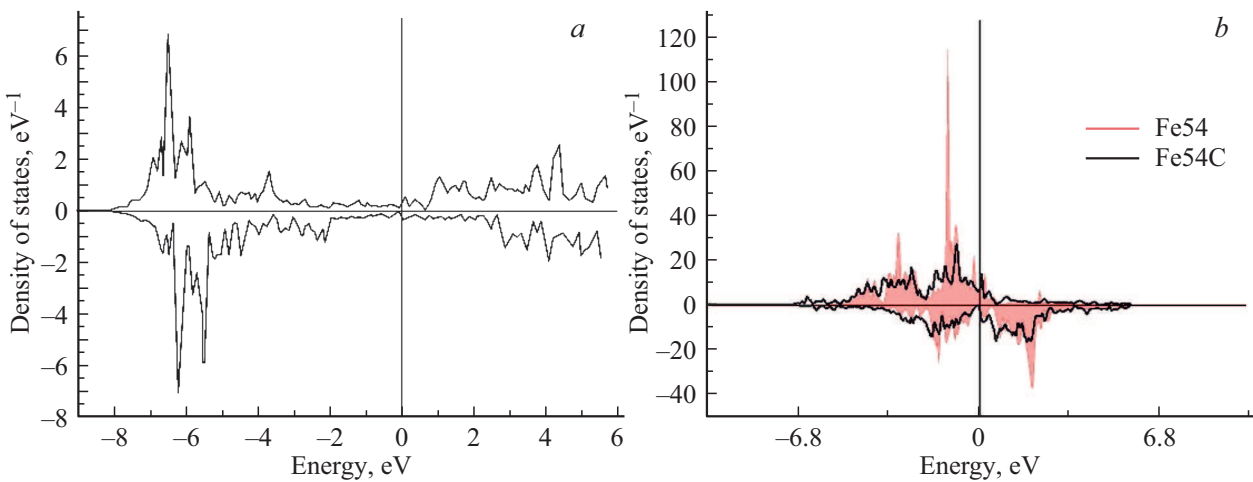
Физическое объяснение этого явления несложно и близко к механизму, предложенному в работах [10], для объяснения магнитных свойств непереходных примесей в переходных металлах. При смешивании  $p$ -орбиталей атома углерода с  $d$ -орбиталями атомов железа образуются низколежащее связанное и более высокое по энергии антисвязывающее состояния. В соответствии с принципом Паули полная волновая функция этих состояний с учетом спина должна быть антисимметричной по отношению к перестановке координат электронов. Так как координатная функция связывающего состояния симметрична, то антисимметричной будет спиновая

функция, т.е. электроны, в нем находящиеся должны иметь антипараллельные спины.

На рис. 1 приведены результаты расчетов локальной плотности электронных состояний на примесном атоме углерода и на атоме Fe, в первой координационной сфере для атома C, в суперъячейке Fe54C. Как видно из рис. 1,  $a$ , смешивание  $p$ -орбиталей углерода в основном происходит с  $d$ -орбиталями спин-вверх полосы, поэтому в связывающем состоянии участвуют  $p$ -электроны со спином вниз. Координатная волновая функция антисвязывающего состояния антисимметрична. Следовательно, спиновая волновая функция должна быть симметричной, т.е. спины электронов в ней участвующих параллельны. Следовательно, в этом состоянии, которое сдвинуто по энергии вверх, будут в основном участвовать  $p$ -электроны со спином вверх. Таким образом, локальная электронная плотность  $p$ -электронов со спином вниз смещается вниз, а со спином вверх — приподнимается, что приводит к суммарному увеличению  $N^{\downarrow}$  и снижению  $N^{\uparrow}$ . По этой причине момент на атоме углерода направлен противоположно моменту железа.

Увеличение числа  $N^{\downarrow}$  на примеси происходит в основном за счет перехода  $d$ -электронов со спином вверх от ближайших к примеси атомов железа (рис. 1,  $b$ ). Это в свою очередь вызывает на них дефицит электронов, что нарушает условие электронейтральности. Возникший дефицит на соседних с примесью атомах Fe экранируется  $d$ -электронами со спином вниз. В результате магнитный момент на ближайших атомах железа снижается, что и было получено в данной работе. Указанное поведение приводит к возникновению спадающей с расстоянием от примеси углерода осцилляции локального магнитного момента, экранирующего примесь электронного газа, теоретически описанной Фриделем [11].

На рис. 2 показаны магнитные моменты атомов Fe в зависимости от расстояния до атома углерода в структуре Fe54C. Расчетный магнитный момент атома Fe в ОЦК-Fe54 равен 2.23  $\mu_B$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Магнитный момент атома железа в первой координационной сфере для

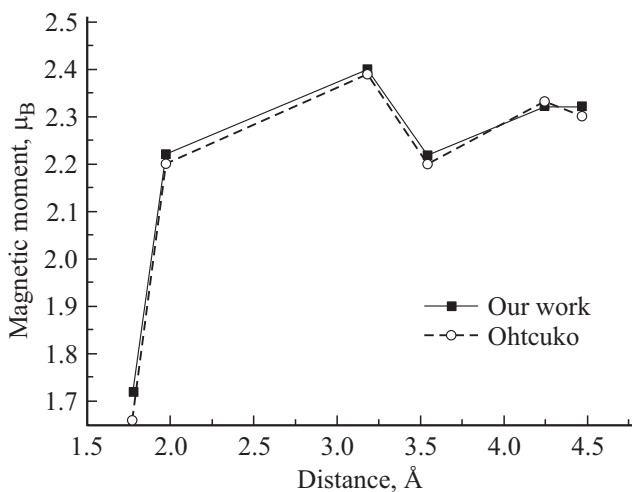


**Рис. 1.** Локальная плотность: *a* — *p*-состояний примеси углерода в системе Fe54C; *b-d*-состояний на атомах железа в первой координационной сфере углерода в системе Fe54C в сравнении с локальной плотностью для тех же атомов Fe в чистом ОЦК.

атома углерода значительно меньше, чем магнитный момент атома чистого железа (Fe54). С увеличением расстояния между атомами углерода и железа магнитный момент последнего возрастает, а затем колеблется около значения  $2.3 \mu_B$ .

Как видно из рис. 2, наблюдается спадающая с расстоянием от примеси углерода осцилляция магнитного момента на атомах Fe, которая согласуется с предсказанием теории Фриделя [11] о поведении локального магнитного момента электронного газа, экранирующего примесь.

При моделировании суперъячеек Fe54C2 и Fe54C3, содержащих 2 и 3 внедренных в октапоры атомов углерода были получены различные значения степени полной энергии суперъячейки и тетрагональности в зависимости от конфигурации октапор, занимаемых атомами углерода. Если атомы занимают октапоры разных



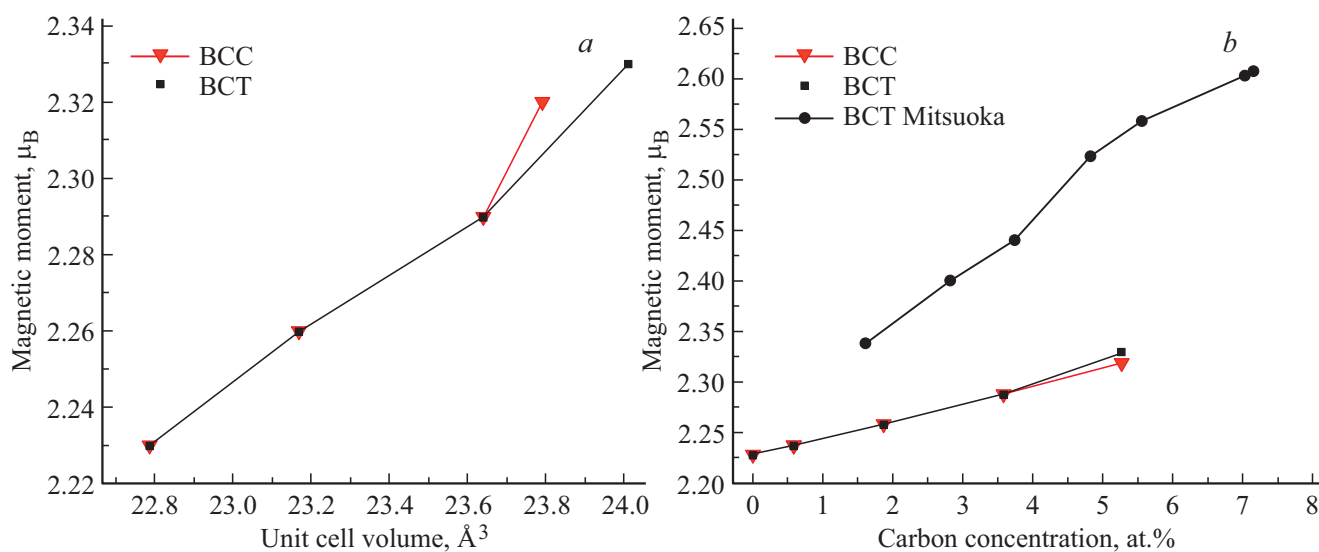
**Рис. 2.** Зависимость магнитного момента на атоме железа от расстояния до атома углерода в тетрагональной суперъячейке Fe54C в сравнении с работой Оцука [4].

типов (например, *x* и *y*, или *x, y, z*, то тетрагональность невелика. Если же атомы углерода заполняют октапоры одного типа, то тетрагональность существенно возрастает, а полная энергия снижается, в соответствии с теорией мартенситного перехода, развитой Хачатуряном [12]. Более подробно эти данные были обсуждены ранее в работе [13]. Наименьшей энергии отвечали конфигурации со следующими степенями тетрагональности  $c/a = 1.03; 1.042$  и  $1.02$  для 3, 2 и 1 атома углерода, соответственно.

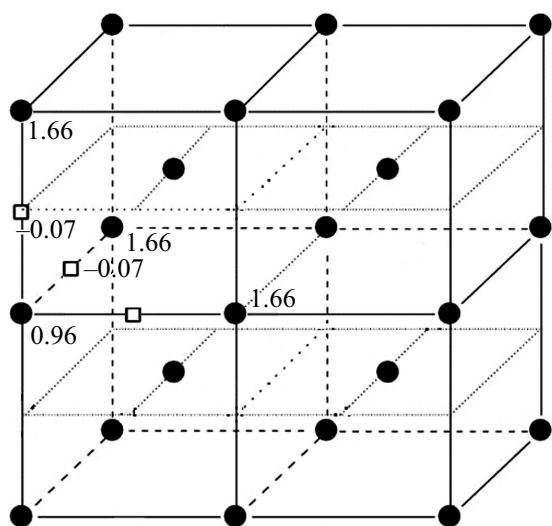
На рис. 3 приведена зависимость рассчитанного среднего магнитного момента атомов Fe в зависимости от содержания углерода и объема элементарной ячейки соответственно.

Как следует из рис. 3 наблюдается линейная зависимость среднего магнитного момента от концентрации углерода, которая связана с магнитообъемным эффектом и наличием тетрагонального искажения решетки. Данный вывод находится в согласии с работой [5] и приведенным в ней эмпирическим уравнением Шлосера, а также с экспериментальной работой Мицука [4]. Однако, найденные нами значения среднего магнитного момента Fe несколько меньше значения, чем экспериментальные данные [4]. Это может быть связано с тем, что в работе [4] использовалось предположение о нулевом магнитном моменте на атомах C, тогда как полученные результаты свидетельствуют о наличии на атомах углерода отрицательного магнитного момента величиной  $-0.09 \mu_B$ .

Также из рис. 3, *b* следует, что наиболее значимым фактором является магнитообъемный эффект [14,15], тогда как влияние тетрагональности слабо. Полученный результат отличается от вывода, сделанного в работе [5], где указывалось на существенное влияние степени тетрагональности решетки. Отметим также, что, как видно из экспериментальных данных работы [4], при даль-



**Рис. 3.** Зависимость среднего магнитного момента на атомах железа в ОЦК и ОЦТ: *a* — от объема элементарной ячейки, *b* — от концентрации углерода.



**Рис. 4.** Магнитные моменты на атомах для суперячейки  $\text{Fe}_{54}\text{C}_3$ : черные кружки — атомы железа, полые квадраты — атомы углерода.

нейшем росте концентрации углерода темп увеличения среднего магнитного момента существенно снижается.

Известно, что карбиды железа при кристаллизации образуют гексагональные или орторомбические структуры [16]. Поэтому нет данных о поведении магнитных моментов железа при более высоких содержаниях углерода. Однако существует ряд косвенных данных, показывающих, что при более высоких содержаниях углерода магнитный момент на атомах железа, напротив, стал бы уменьшаться. Так, например, в работе [3], где были изучены магнитные свойства аморфных пленок  $\text{Fe}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0.75 > x > 0.50$ ) и показано, что начиная с 30 at.%C

средний магнитный момент на атомах железа монотонно и почти линейно падает с ростом содержания углерода. Этот результат косвенно согласуется с данными статьи [17], где измерялась величина магнитных моментов в нитриде железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  с ОЦК-структурой, которая оказалась равной  $2.14 \mu_B$ , что ниже чем у чистого железа. Примеси азота во многих случаях ведут себя подобно примесям углерода, поэтому данный результат может указывать на снижение магнитного момента железа и для примесей углерода при концентрации около 25 at.%. Причиной снижения значения магнитных моментов на атомах железа при таких концентрациях является рост числа атомов железа, находящихся в ближнем соседстве с атомами углерода, у которых, как видно из рис. 2, магнитный момент падает от  $2.23$  до  $1.72 \mu_B$ . Более того, для атомов железа, которые соседствуют одновременно с 2 и более атомами углерода, магнитный момент может падать ниже, поскольку рассмотренный выше механизм влияния примесей приводит к синергетическому эффекту.

Для иллюстрации приводим расчетные значения магнитных моментов на атомах железа для конфигурации суперячейки  $\text{Fe}_{54}\text{C}_3$ , представленной на рис. 4.

Видно, что для атома Fe, являющегося ближайшим соседом сразу трех атомов углерода, магнитный момент падает до рекордно низкого значения  $0.96 \mu_B$ . Данный эффект объясняет наблюдаемое экспериментально снижение магнитных моментов на атомах железа в аморфных сплавах Fe-C, содержащих более 30 at.%C.

#### 4. Выводы

Исследование влияния различных конфигураций примесей углерода на магнитные свойства систем Fe-C было

выполнено из первых принципов. Получены следующие результаты.

1. Средний магнитный момент на атомах Fe линейно растёт с увеличением содержания углерода до 5 at.%C, что хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными [4,5].

2. Показано, что магнитные моменты атомов Fe слабо зависят от тетрагональности решетки, но наблюдается линейная зависимость магнитного момента от равновесного объема элементарной ячейки при различном содержании углерода. Таким образом, можно утверждать, что причиной роста магнитного момента является магнитообъемный эффект. Данный результат отличается от вывода, сделанного в работе [5], где указывалось на существенное влияние степени тетрагональности решетки.

3. Магнитный момент атомов Fe, являющихся ближайшими соседями атома углерода, существенно ниже, чем у чистого железа и составляет примерно  $1.72 \mu_B$ . Если атом Fe одновременно является ближайшим соседом двух и более атомов углерода, то его магнитный момент падает еще ниже, опускаясь до  $0.96 \mu_B$ , это связано с синергетическим эффектом.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0013 (2023013ГЗ)).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. Превращения в железе и стали. Наука, М. (1977). 236 с.
- [2] P. Kumar, O. Leupold, I. Sergueev, H.-C. Wille, M. Gupta. Appl. Surf. Sci. **597**, 153611 (2022).
- [3] N. Kazama, N. Heiman, R.L. White. J. Appl. Phys. **49**, 3, 1706 (1978).
- [4] K. Mitsuoka, H. Miyajima, H. Ino, S. Chikazumi. J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 7, 2381 (1984).
- [5] H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno, K. Tsuzaki, K. Tsuchiya, R. Sahara, H. Kitazawa, T. Nakamura. ISIJ Int. **55**, 11, 2483 (2015).
- [6] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. Comp. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
- [7] R.M. Martin. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press (2004). 624 p.
- [8] P. Kostenetskiy, P. Semenikhina. GloSIC. IEEE 1 (2018).
- [9] Y.M. Ridnyi, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzaev, V.M. Schastilivtsev. Phys. Met. Metallogr. **119**, 6, 576 (2018).
- [10] J. Kanamori, K. Terakura. J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 5, 1433 (2001).
- [11] W.A. Harrison. Solid State Theory. Dover Publications (1979). 554 p.
- [12] A.G. Khachaturyan. Theory of structural transformations in solids. Wiley (1983). 592 p.
- [13] A.A. Mirzoev, Y.M. Ridnyi. J. Alloys Compd. **883**, 160850 (2021).
- [14] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus. Phys. Rev. B **38**, 1613 (1988).
- [15] P. Mohn. Magnetism in the Solid State: An Introduction. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer (2003). 229 p.
- [16] C.M. Fang, M.H.F. Sluiter, M.A. van Huis, C.K. Ande, H.W. Zandbergen. Phys. Rev. Lett. **105**, 5, 055503 (2010).
- [17] S.K. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, Y.F. Hsieh, E.M. Gyorgy, D.W. Johnson. J. Appl. Phys. **70**, 10, 6247 (1991).

Редактор К.В. Емцев