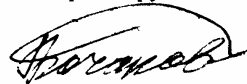


На правах рукописи



Бочаров Павел Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ Al-Mn И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Mn
В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ МЕТОДАМИ
ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

Специальность:

01.04.07 Физика конденсированного состояния

05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2012

Работа выполнена в Калужском филиале федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Научные руководители

доктор технических наук, профессор
Крапошин Валентин Сидорович

кандидат физико-математических наук
Бажанов Дмитрий Игоревич

Официальные оппоненты

Лилеев Алексей Сергеевич
доктор физико-математических наук, профессор,
Московский институт стали и сплавов
профессор кафедры физического
материаловедения

Зайцев Александр Иванович
доктор физико-математических наук,
Центр физической химии, материаловедения,
биметаллов и специальных видов коррозии
ЦНИИ Черной металлургии им. И.П. Бардина,
директор

Ведущая организация

Институт химии твердого тела Уральского
Отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 20 июня 2012 года в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Автореферат разослан «__» мая 2012 г.

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1997162

Бочаров П.В. Моделирование

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Лоскутов С. А.

24.8.12

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Металлические материалы, применяемые на практике в качестве конструкционных или функциональных (в частности магнитных, электропроводящих), всегда находятся в далеком от термодинамического равновесия состоянии, зачастую метастабильном. Такие состояния достигаются фиксацией некоторого однородного высокотемпературного состояния при нормальных температуре и давлении и последующим частичным возвратом в сторону равновесия при отогреве (традиционная схема закалки с отпуском). В таких состояниях используются стали, дисперсионно-твердеющие сплавы, в том числе жаропрочные, сплавы для постоянных магнитов (литые и спеченные), резистивные сплавы (нихромы), магнитомягкие сплавы систем железо-никель и железо-кремний, нанокристаллические сплавы типа Файнмет. Понятно, что управление свойствами существующих материалов и создание новых материалов с новыми повышенными свойствами или ранее недостижимой комбинацией свойств невозможно без подробного знания их структуры, в том числе и структуры на атомном уровне. Фиксируемыми при комнатной температуре неравновесными состояниями являются: пересыщенные твердые растворы (мартенсит в случае протекания при закалке полиморфного превращения), аморфные и квазикристаллические фазы. Эти состояния являются стартовыми при последующем формировании свойств на стадии отпуска. Однако, локальное атомное строение конденсированных фаз именно на этих стадиях исследовано в наименьшей степени.

Несмотря на гигантское число исследований распада пересыщенных твердых растворов на зонной стадии старения, локальное атомное строение самих зон Гинье-Престона (Г-П) неизвестно, имеются лишь весьма упрощенные, фактически одномерные модели их строения не для конкретных сплавов. Понятно поэтому, что существование, например, зон Гинье-Престона с октаэдрической огранкой, вообще не имеет объяснения. Известна лишь связь усредненной формы зоны Гинье-Престона (сфера, диск, стержень) с уровнем энергии искажений из-за разницы атомных радиусов растворителя и растворенного компонента. Понятно, что из анализа энергии упругих искажений получить объяснение октаэдрической огранки невозможно. Многочисленные экспериментальные данные показывают в то же время, что состояние полностью однородного твердого раствора практически не достигается. В некоторых системах даже в области однофазного твердого раствора (нихром Ni-20%Cr, сплав с вертикальной магнитной памятью Co-20%Cr) сильные аномалии электрических и магнитных свойств в комбинации с эффектами диффузного рассеяния ясно указывают на существование неоднородностей твердого раствора. Локальное строение этих неоднородностей неизвестно, непонятно даже, откуда можно получить информацию о строении этих неоднородностей.

Подобная ситуация существует и в отношении квазикристаллов, т. е. объектов с некристаллографической икосаэдрической симметрией картин точечной дифракции электронов. Они были открыты в 1984 в сплавах системы алюминий-марганец после закалки из жидкого состояния. С тех пор диапазон систем сплавов, образующих квазикристаллические фазы, значительно расширился, он включает в себя сплавы на основе титана, циркония, магния, палладия, галлия и др. До сих пор проблема атомного строения квазикристаллических фаз остается нерешенной проблемой физики конденсированного состояния. Наиболее распространенным методом описания структур квазикристаллических фаз остается т. н. метод срезов и проекций 6-мерных кубических решеток. Этот чисто формальный математический прием позволяет объяснить происхождение икосаэдрической симметрии точечных картин дифракции электронов, но не дает реальных атомных позиций в структуре. Как ни странно, икосаэдрические квазикристаллы системы Al-Mn имеют нечто общее с обычными кристаллическими твердыми растворами, а именно в квазикристаллах $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ и $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ обнаружены эффекты т. н. гигантского магнитного момента — ГММ (магнитный момент на ион марганца составляет 9—10 моментов изолированного иона) и поведения спинового стекла, когда указанные гигантские моменты при некоторой низкой температуре «замораживаются» в случайных ориентациях. Но эффекты гигантского момента и спинового стекла обнаружены в 70х годах прошлого века в обычных кристаллических твердых растворах *3d*-переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni) в благородных металлах (Au, Ag, Pd, Cu), причем в области концентраций магнитной примеси, соответствующей однофазному твердому раствору (т. е. даже не пересыщенному закалкой состоянию). общепринятое объяснение поведения спинового стекла основано исключительно на эффектах магнитной поляризации *s*-электронов проводимости и косвенном обменном взаимодействии магнитных ионов между собой через поляризованные электроны проводимости (взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосида). Другими словами, причиной эффектов гигантского момента и спинового являются взаимодействия исключительно в электронной подсистеме на фоне обычной бездефектной кристаллической решетки. Однако, в эксперименте параметры спинового стекла в квазикристаллах оказались зависимыми от симметрии квазикристалла (икосаэдрической или декагональной), что указывает на возможную связь эффекта гигантского магнитного момента со строением ближнего атомного окружения. Поэтому можно предположить, что и в твердых растворах на основе благородных металлов явления гигантского момента и спинового стекла могут быть связаны с атомными неоднородностями, и эти твердые растворы лишь номинально можно считать однородными. В 90-годы прошлого века появилась иерархическая модель атомного строения квазикристалла, в которой квазикристалл собран из атомных кластеров, включающих скопления (кластеры) атомов марганца, находящихся

в непосредственном контакте между собой. Модель хорошо согласуется с дифракционными данными, не использует формальных представлений о срезах 6-мерной кубической решетки и использует давно установленные факты существования тетраэдрических и треугольных кластеров марганца, хрома, кобальта и других металлов в кристаллических структурах многих интерметаллидов. Например, тетраэдрические кластеры меди существуют в структуре γ -латуни, и этому соединению соответствует максимум концентрационной зависимости диамагнитного момента и константы Холла в системе Cu-Zn.

Поэтому цель диссертационной работы заключается в решении важной задачи — проверке высказанного выше предположения о происхождении гигантского магнитного момента квазикристаллов Al-Mn благодаря присутствию в их структуре треугольных и/или тетраэдрических кластеров марганца, и о присутствии подобных кластеров в номинально однородных кристаллических твердых растворах, проявляющих эффект гигантского магнитного момента. Основным инструментом проверки были выбраны компьютерные расчёты электронной плотности и магнитного момента указанных объектов в рамках теории функционала плотности.

Основные задачи, решаемые в рамках данной работы:

- разработать методику компьютерного расчёта электронной структуры треугольных и тетраэдрических кластеров переходных металлов (Mn и Co), находящихся в икосаэдрической алюминиевой оболочке;
- выполнить расчёты электронной структуры и магнитного момента кластеров переходных металлов с алюминием;
- выполнить расчёты магнитного момента объединений треугольных и тетраэдрических кластеров, формирующих иерархическую структуру икосаэдрического и декагонального квазикристаллов Al-Mn;
- выполнить расчёты электронной структуры и магнитного момента в некоторых кристаллических растворах с эффектом спинового стекла (Pd-Mn, Cu-Mn) с учетом присутствия в их структуре не только изолированных магнитных ионов, а также димеров (гантелей), треугольников и тетраэдров магнитного иона;
- провести сравнение с экспериментом полученных результатов;
- в случае подтверждения высказанного предположения разработать вероятные модели атомного строения зон Гинье-Престона с основных форм, наблюдаемых в эксперименте (сфера, диск, стержень, октаэдр).
- **Научная новизна работы** заключается в том, что:
- впервые в рамках теории функционала плотности выполнены компьютерные расчёты электронного строения и магнитного момента кластеров 3d-переходного металла (Mn и Co) в икосаэдрической оболочке алюминия, объединений этих кластеров в структуру квазикристалла, и в кристаллических твердых растворах с ГЦК-решеткой на основе палладия и меди;

- явление гигантского магнитного момента икосаэдрических и декагональных квазикристаллов впервые объяснено присутствием в их структуре треугольных и тетраэдрических кластеров переходного металла (марганца) и объединением кластеров в иерархические стержни;
- впервые показано, что явление гигантского магнитного момента в твердых растворах марганца в палладии и меди обусловлено не только особенностями электронного строения, но и присутствием в их структуре энергетически стабильных кластеров магнитного иона, и исследованные номинально твердые растворы могут считаться твердыми коллоидными растворами;
- впервые построены модели внутреннего атомного строения зон Гинье-Престона, соответствующие основным наблюдаемым в эксперименте внешним формам этих зон (сфера, диск, стержень), а также ранее не объясненной форме зоны с октаэдрической огранкой.

Практическая ценность работы определяется разработкой в ней структурных моделей образующихся в технически важных сплавах состояний: неоднородного твердого раствора, внутреннего строения зон Гинье-Престона и подтверждением модели иерархического строения квазикристаллических фаз, а также условий возникновения и/или изменения намагниченности в металлических фазах. Полученные модели указывают на возможность получения новых материалов с атомными кластерами и их иерархическими объединениями структуры и являются составной частью научных основ строения наноматериалов.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты компьютерных расчётов электронного строения и магнитных моментов икосаэдрических кластеров, образующих структуру квазикристаллов, и объясняющих происхождение в квазикристаллах магнитного момента.
2. Результаты компьютерных расчётов электронного строения и магнитных моментов кристаллических твердых растворов на основе палладия и меди, содержащих кластеры $3d$ -металла (марганца), указывающие на неоднородный (коллоидный) характер этих растворов и связь явления гигантского магнитного момента с атомным строением твердого раствора.
3. Геометрическая модель внутреннего строения зон Гинье-Престона разных форм (сферической, дискообразной, стержневидной, октаэдрической).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК № 16.523.11.3010 по теме «Создание комплекса вакуумных и ионно-вакуумных технологий химико-термической обработки деталей машин с получением наноструктурированного состояния диффузионных слоёв», а также при финансовой поддержке РФФИ

(проекты 08-02-01177, 10-02-00602, 11-02-00296). Компьютерные вычисления выполнены на суперкомпьютерах Межведомственного Суперкомпьютерного Центра (МСЦ), Москва, РФ.

Достоверность результатов исследований. Работа выполнена на современном научно-техническом уровне с использованием прогрессивных компьютерных методов исследования — трёхмерного моделирования и расчётов свойств реальных твердых тел из первых принципов, позволяющих получать хорошие результаты практически без подгоночных параметров для достаточно сложных объектов. Выводы опираются на проведенные автором оригинальные и теоретически обоснованные исследования, которые отличающиеся убедительной достоверностью и воспроизводимостью.

Личный вклад автора. В диссертационной работе обобщены результаты исследований, выполненных автором самостоятельно, а также в сотрудничестве с научными руководителями. Автор принимал непосредственное участие в получении и интерпретации результатов, их обобщении и формулировке научных выводов.

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведенные в диссертации, представлялись и докладывались на следующих конференциях:

- «Научоёмкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в ВУЗе», Калуга, 2008;
- «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-Х)», Обнинск, 2009;
- «The 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals», Рим, 2010;
- «Кристаллофизика XXI века», Москва, 2010;
- «Наноинженерия», Калуга—Москва, 2011.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 научных работах, из них 2 статьи в журналах по списку ВАК и 4 статьи в сборниках трудов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации 168 страниц машинописного текста. Работа включает в себя 69 рисунков и 1 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, отмечены практическая значимость и научная новизна полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы некоторые нерешенные проблемы строения дисперсионно-твердеющих (стареющих) сплавов, которые также широко применяются в технике, поскольку обладают исключительно высокими свойствами. Эти свойства формируются на ранних стадиях распада

пересыщенного твердого раствора, включая т. н. зонную стадию, когда в сплаве после закалки из однофазной области формируются области размером порядка десятков нанометров, представляющие скопления растворенного компонента. Несмотря на большое число исследований структурных особенностей ранних (зонных) стадий распада пересыщенных твердых растворов внутреннее атомное строение зон остается неизвестным.

Второй вопрос, рассмотренный в первой главе — это эффект гигантского магнитного момента, который наблюдается в том числе и в системах твердых растворов на основе простых, в частности благородных металлов.

Третий вопрос первой главы связан со структурой и свойствами квазикристаллов. Подробно описана их структура, большое внимание уделено их некристаллографической симметрии (оси 5, 8, 10 и 12). Описаны физические свойства, которые проявляют значительные аномалии и поэтому представляют большой интерес для физики конденсированного состояния. Особое внимание уделено магнитным свойствам и явлению гигантского магнитного момента в квазикристаллах.

Во второй главе излагается методика проведения исследования. Дается обзор современных групп методов расчёта структуры и свойств кластеров и периодических структур: эмпирических, полуэмпирических и *ab initio* (первопринципных). Делается обоснованный выбор группы методов, наиболее подходящих к исследуемым в данной работе объектам и позволяющих получить результат с максимально возможной точностью, также учитывается доступная материально-техническая база.

Далее подробно описывается применяемый в данной работе метод расчёта структур из первых принципов — теория функционала плотности, основной целью которой является замена многоэлектронной волновой функции электронной плотностью, что позволяет значительно сократить сложность вычислений. Также описывается приближение локальной плотности и его уточнение — приближение обобщённого градиента, используемое в наших расчётах.

Вторая глава заканчивается описанием особенностей подготовки данных к расчёту, применяемых для этого программных средств и среды моделирования Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). А так же приводится метод, позволяющий обойти программные ограничения и вести расчёт изолированных кластеров.

В третьей главе выдвинуто предположение о том, что классическое представление эффекта спинового стекла в твердых растворах магнитных металлов является неполным. Считается, что основным явлением, обеспечивающим появление эффекта спинового стекла в твердых растворах магнитных металлов, считается обменное взаимодействие Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) локализованных магнитных моментов через посредство электронов проводимости. Т. е. замораживание магнитных моментов объясняется исключительно особенностями электронной подсистемы,

проявляющимися на фоне обычной атомной ГЦК-структуры. Этим представлениям противоречит наблюдение D.P. Yang *et al* эффекта спинового стекла в квазикристаллических сплавах Al-Mn.

Была рассмотрена система Al-Mn, в которой квазикристаллические фазы существуют в интервале 17—22 ат.% Mn. При увеличении содержания марганца икосаэдрическая квазикристаллическая фаза постепенно замещается декагональной. Показано, что обе квазикристаллические фазы проявляют поведение спинового стекла, при этом значения температуры замораживания и эффективного магнитного момента оказались зависящими от симметрии фазы. Эти данные указывают на связь явления спинового стекла с деталями атомного строения, а не только с особенностями электронной подсистемы.

В расчётах используется модель атомного строения икосаэдрической и декагональной фаз в системе Al-Mn, в которой структуры квазикристаллических фаз представлены как иерархические объединения фрагментов трехмерных проекций четырехмерных аналогов икосаэдра и додекаэдра (политопов $\{3,3,5\}$ и $\{5,3,3\}$). Эта модель не противоречит распространенному описанию структуры икосаэдрических квазикристаллов в терминах трехмерной проекции шестимерной кубической решетки D_6 . Принципиальным отличием модели икосаэдрического квазикристалла, является использование в качестве стартового атомного кластера не единичного икосаэдра, а двух разных кластеров, представляющих собой взаимное пересечение трех и четырех икосаэдров. Строение этих кластеров показано на рис. 1.

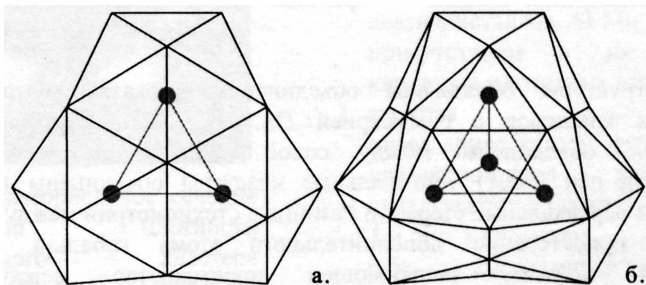


Рис. 1. Икосаэдрические кластеры Al-Mn образованные атомами алюминия и переходного 3d-металла (обозначены серыми кружками).

а. тригональный кластер (симметрия D_{3h}), образован взаимным пересечением 3 икосаэдров;

б. тетраэдрический кластер (симметрия T_d), образован взаимным пересечением 4 икосаэдров

Расположение носителей магнитного момента внутри алюминиевой оболочки показанных кластеров позволяет предположить, что гигантский магнитный момент квазикристаллов системы Al-Mn обусловлен в том числе

ближним взаимодействием Mn-Mn, поскольку атомы марганца находятся в непосредственном контакте. С целью проверки этого предположения предпринят первопринципный расчёт электронной структуры показанных на рис. 1 кластеров и их объединений.

При помощи методов теории функционала плотности рассчитаны магнитные моменты соединений $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$, Al_5Co_2 и $\text{Al}_{13}\text{Mn}_4\text{Si}_4$ (изоморфного $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$). На рис. 2 показана экваториальная проекция гексагональных структур соединений $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ и Al_5Co_2 на плоскость (0001).

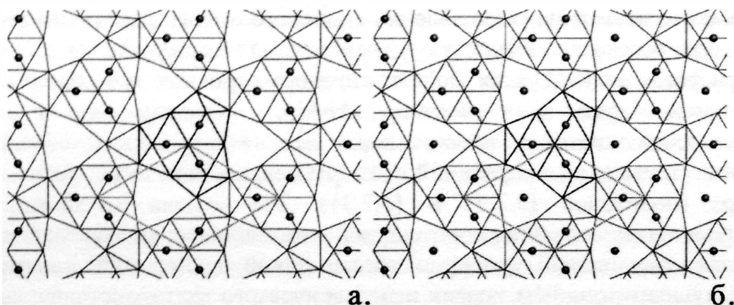


Рис. 2. Проекции гексагональных кристаллических структур интерметаллидов $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ (а) и Al_5Co_2 (б) на плоскость (0001). Позиции, заселенные атомами алюминия, обозначены вершинами фигур; позиции, заселенными атомами 3d-металла, показаны кружками. Пунктиром показаны границы элементарной ячейки, а утолщённой линией — границы тригональных икосаэдрических кластеров

Обе структуры образованы объединением показанных на рис. 1а тригональных кластеров с симметрией D_{3h} . В гексагональной плоскости эти кластеры объединены между собой общими вершинами, вдоль гексагональной оси [0001] тригональные кластеры объединены по общим гексациклам в вертикальные стержни. Разница в стехиометрии между 10:3 и 5:2 обусловлена присутствием дополнительного атома кобальта в центре тригональной призмы, заполняющей пространство между тремя тригональными кластерами. Для оценки возможной роли этого дополнительного магнитного атома с тригональной координацией также были проведены расчёты для виртуальных соединений $\text{Al}_{10}\text{Co}_3$ и Al_5Mn_2 .

На рис. 3 показано полученное расчётным путем распределение плотности энергии для тригонального кластера симметрии D_{3h} интерметаллида $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$. Восстановленная по срезам проекций модель электронной структуры данного кластера приведена на рис. 4. Результаты расчётов магнитного момента кластеров интерметаллидов, исследованных в данной работе, приведены далее в таблице.

Результаты расчёта магнитных моментов

Соединение	Симметрия кластера Al-TM	Конфигурация кластера TM	Магнитный момент соединения, μ_B	Магнитный момент изолированного кластера Al-TM, μ_B
$Al_{10}Mn_3$	D_{3h}	треугольник	4,6	4,4
Al_5Co_2	D_{3h}	треугольник	0	0
$Al_{10}Co_3$	D_{3h}	треугольник	0	0
Al_5Mn_2	D_{3h}	треугольник	12,6	12,6
$Al_{13}Mn_4Si_4$	T_d	тетраэдр	-	15,5

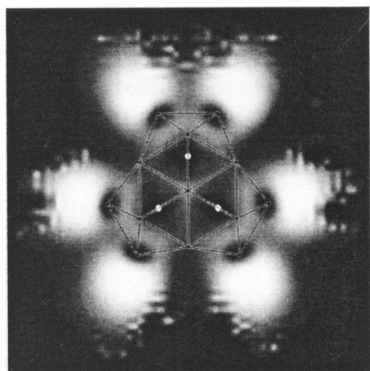


Рис. 3. Экваториальное сечение электронной плотности тригонального кластера структуры $Al_{10}Mn_3$ в плоскости Mn. Белый цвет — максимальная плотность, а чёрный — минимальная

Обнаруженный в экспериментально наблюдаемых тригональном и тетраэдрическом кластерах алюминия с марганцем эффект увеличения магнитного момента позволяет проверить две гипотезы:

1. гигантский магнитный момент квазикристаллов Al-Mn обусловлен присутствием в их структуре кластеров магнитных атомов;
2. атомная структура икосаэдрического и декагонального квазикристаллов складывается из показанных на рис. 1 и рис. 5 кластеров.

Обе высказанные гипотезы взаимозависимы: если верна вторая, то подтверждается первая.

Для проверки обеих гипотез были выполнены расчёты магнитного момента фрагментов додекаэдрического

кластера (рис. 5), представляющие собой объединения кластеров с симметриями D_{3h} и T_d .

Расчёт магнитного момента иерархического стержня (рис. 5), представляющий собой объединение кластеров T_d - D_{3h} - T_d , дал величину 20,5 магнетонов Бора. Видно, что рассчитанные магнитные моменты

тетраэдрического кластера (см. табл.) и стержня хорошо согласуются с наблюдавшимися D.P. Yang *et al* гигантскими магнитными моментами квазикристаллов Al-Mn.

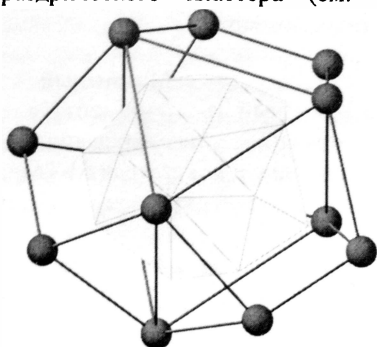


Рис. 4. Расположение максимумов электронной плотности (серые сферы) вокруг тригонального кластера структуры $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ в плоскости треугольника Mn

В показанном на рис. 5 иерархическом додекаэдре содержится $20 \cdot 4 + 30 \cdot 3 = 170$ атомов марганца. Наблюдаемые в квазикристаллических фазах гигантские магнитные моменты соответствуют кластерам из 116 (икосаэдрическая фаза) и 126 (декагональная фаза) магнитных моментов. Другими словами, можно считать, что проведенные нами расчёты дают подтверждение обеим высказанным гипотезам.

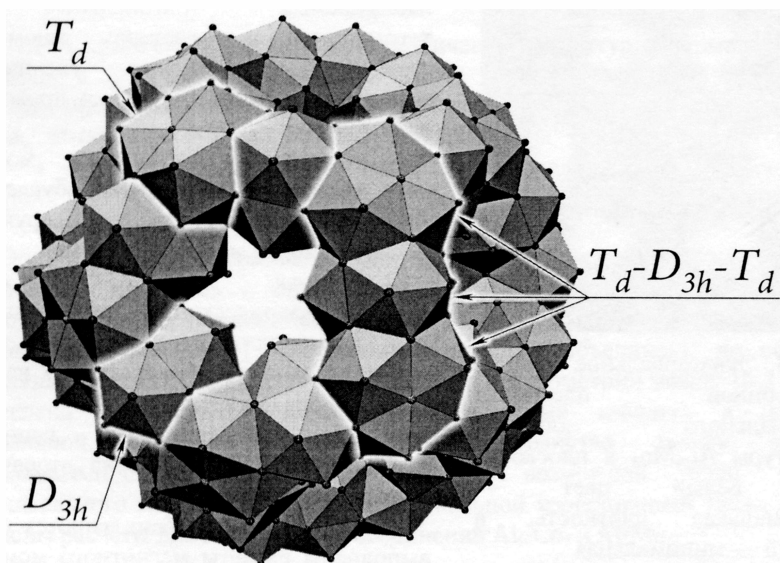


Рис. 5. Иерархический додекаэдр, порождаемый объединением 30 тригональных и 20 тетраэдрических кластеров (рис. 1) по гексациклам

В четвёртой главе делается переход от «непериодических» квазикристаллов, рассмотренных ранее в главе 3, к «обычным» твёрдым

растворам. В качестве объекта исследования выбрана система Pd-Mn. Это обусловлено большим числом исследований явлений спинового стекла и гигантского магнитного момента в ней.

Несмотря на то, что в кристаллических твердых растворах типа Pd-Mn, Cu-Mn и многих других гигантский момент наблюдается в однофазной области твердого раствора на основе благородного металла, вполне логично предположить, что и в этом случае появление эффектов гигантского магнитного момента и спинового стекла может быть обусловлено существованием кластеров магнитного иона в номинально однофазном твердом растворе. Аномалии физических свойств в однофазном (по рентгеновским данным) твердом растворе давно известны. Гинье показал, что полностью однородных твердых растворов не существует, поскольку однородное распределение в обратном пространстве интенсивности рассеяния Лауэ не наблюдалось никогда.

Исследуемая система Pd-Mn является твёрдым раствором замещения. Полагаем, что атомы растворённого элемента распределяются по решётке растворителя не равномерно, а замещают атомы палладия группами по 2, 3 или 4 атома, образуя скопления (кластеры). Их форма и размеры продиктованы геометрией ГЦК решётки палладия: гантель, треугольник и тетраэдр. Итого 9 вариантов геометрии кластера (рис. 6).

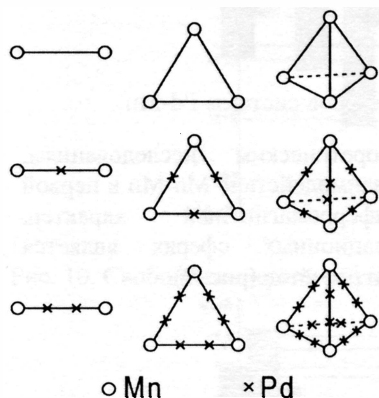


Рис. 6. Pd-Mn конфигурации

Исходя из доступных вычислительных возможностей для расчётов был выбран размер суперячейки $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячейки (108 атомов), что позволяет получить концентрацию марганца в палладии примерно 1—4 ат.%. Максимально большим объектом, который можно построить в данной суперячейке, является тетраэдр, в котором марганец располагается через 2 атома палладия.

Расчётное распределение электронной плотности в решетке Pd для единичного иона марганца показано на рис. 7. Расчёты свободной энергии (при 0 K) показали, что во всех случаях образование кластеров марганца

стабилизирует систему по сравнению с растворением единичного иона (рис. 8). Причём даже при некотором удалении ионов примеси энергетический выигрыш от образования кластеров примерно одинаков и для непосредственного контакта между ионами марганца, и при образовании связей Mn-Pd-Mn и Mn-Pd-Pd-Mn, причем для всех конфигураций.

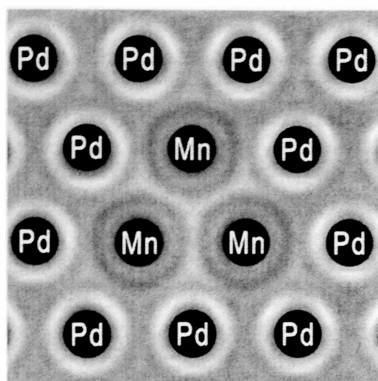


Рис. 7. Распределение электронной плотности в плоскости проходящей через треугольник Mn, находящийся в решетке Pd

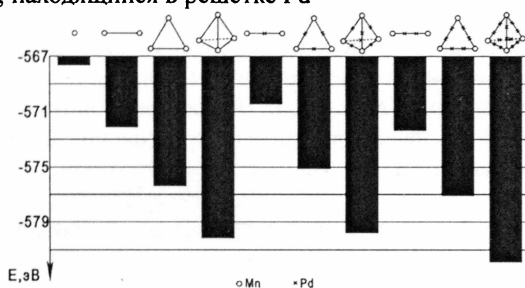


Рис. 8. Свободная энергия (E , эВ) различных кластеров системы Pd-Mn

Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям, в спиновых стеклах системы Pd-Mn обменное взаимодействие Mn-Mn в первой координационной сфере носит антиферромагнитный характер, а взаимодействие в следующих координационных сферах является ферромагнитным. Это согласуется с результатами расчётов (рис. 9).

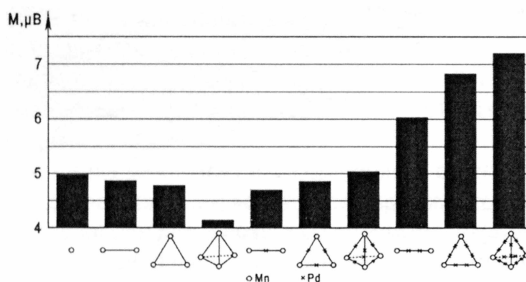


Рис. 9. Величина магнитного момента (M , магнетоны Бора) на ион марганца различных кластеров системы Pd-Mn

Как видно, эффект гигантского магнитного момента наблюдается уже для единичного иона марганца в узле решетки палладия (для изолированного иона марганца магнитный момент составляет $1,3 \mu_B$). Кластеры с ближайшим соседством ионов марганца подавляют суммарный момент, и этот эффект усиливается с увеличением числа ионов марганца в кластере: момент снижается от 5 до $4,2 \mu_B$. Это проявление антиферромагнитного взаимодействия между ионами марганца. При удалении ионов марганца в кластере величина магнитного момента постепенно растет и уже в тетраэдрическом кластере, построенном на связях Mn-Pd-Mn, величина магнитного момента такая же, как у единичного иона марганца. Интересно, что в кластерах на связях Mn-Pd-Pd-Mn эффект гигантского момента усиливается, и у тетраэдрического кластера, построенного на связях Mn-Pd-Pd-Mn, величина момента на ион марганца уже значительно превышает момент для изолированного иона примеси, достигая величины $7,2 \mu_B$.

На рис. 10 и 11 показаны результаты аналогичных расчётов свободной энергии и магнитного момента, выполненных для растворов Cu-Mn, проявляющих эффект спинового стекла.

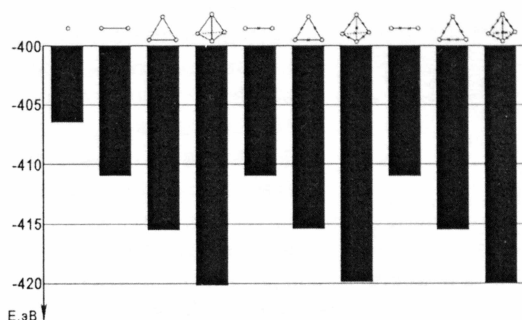


Рис. 10. Свободная энергия (E, эВ) различных кластеров системы Pd-Mn

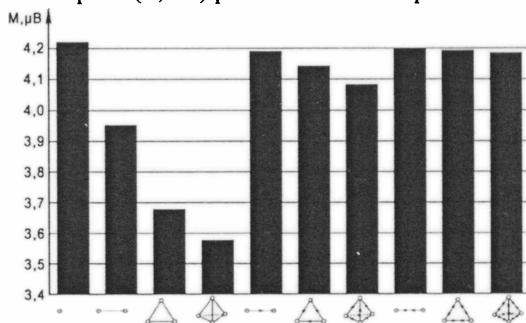


Рис. 11. Величина магнитного момента (M, магнетоны Бора) на ион марганца различных кластеров системы Cu-Mn

Расчёты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет сделать вывод, что явление ГМ обусловлено не только деталями электронной структуры, но и структурой атомного ближнего порядка. Атомные неоднородности в несколько атомов оказались энергетически выгодными, так что твердый раствор с подобными аномалиями магнетизма можно считать неоднородным твердым раствором, и даже назвать коллоидным раствором.

В пятой главе проводится построение зон Гинье-Престона, основанное на результатах расчётов свободной энергии и магнитного момента для гипотетических кластеров примеси в твердых растворах Pd-Mn и Cu-Mn, показавших возможность присутствия тетраэдрических, треугольных и гантелевых кластеров в номинально однородном твёрдом растворе.

Была уточнена модель Герольда, состоящая из кластеров D_{3h} (рис. 12).

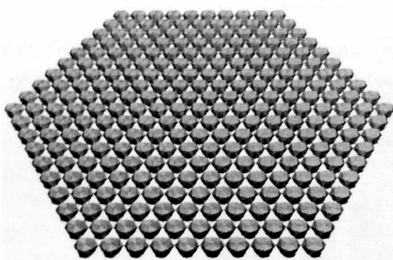


Рис. 12. Модель строения дискообразной зоны Гинье-Престона. Диаметр зоны около 15 нм, толщина 0,5 — 1 нм

Строение кластеров позволяет собрать из них не только диски и сплюснутые эллипсоиды, стержни (вытянутые эллипсоиды) и сферы, но и тетраэдры и октаэдры, т.е. объяснить экспериментальное наблюдение не только дисков, игла и сфер, но также и октаэдрических зон Г-П. Таким образом, предлагаемый подход позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты, ранее не имевшие объяснения, и тем самым расширяет наши представления о строении зон Гинье-Престона.

ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ

1. В рамках теории функционала плотности выполнены компьютерные расчёты электронной структуры и магнитного момента атомных кластеров, образуемых алюминием, палладием или медью с $3d$ -переходными металлами, и составляющих структуры кристаллических интерметаллидов, икосаэдрических и декагональных квазикристаллов, а также неоднородных твердых растворов с гранецентрированной кубической решеткой.
2. Расчёты магнитного момента икосаэдрических кластеров, содержащихся в кристаллических структурах интерметаллидов $Al_{10}Mn_3$, Al_8Mn_5 , $Al_{13}(Cr,Mn)_4Si_4$, показали усиление магнитного момента: магнитный момент кластера с тригональной симметрией D_{3h} соответствует трем магнитным моментам единичного иона марганца ($4,4 \mu_B$), момент кластера с тетраэдрической симметрией T_d равен приблизительно 12 магнитным моментами единичного иона марганца ($15,5 \mu_B$). Полученные значения магнитных моментов соответствуют треугольной и

тетраэдрической конфигурациям марганцевых кластеров с непосредственными контактами Mn-Mn внутри икосаэдрической оболочки алюминия.

3. Магнитный момент икосаэдрических кластеров Al-Co с той же конфигурацией (интерметаллиды Al_5Co_2 , $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$) равен нулю.
4. Магнитный момент стержня, составленного из икосаэдрических кластеров в последовательности $T_d - D_{3h} - T_d$, согласно компьютерным расчётам оказался равным 20,5 μ_B . Эта величина позволяет объяснить явление гигантского магнитного момента икосаэдрических и декагональных квазикристаллов системы Al-Mn и в то же время подтверждает иерархическую модель сборки структуры квазикристаллов из кластеров с симметрией D_{3h} и T_d .
5. Компьютерные расчёты электронной структуры ГЦК-твёрдых растворов Cu-Mn и Pd-Mn, содержащих наряду с единичными ионами кластеры из 2, 3 и 4 ионов марганца, показали, что эффект гигантского магнитного момента, наблюдаемый в этих системах, обусловлен не только косвенным обменным взаимодействием магнитных ионов и s - d -поляризацией, но и геометрическим строением скоплений магнитных ионов растворённого компонента. При этом ионы кластеров марганца занимают позиции в узлах решетки растворителя.
6. В обеих системах (Cu-Mn и Pd-Mn) образованию кластеров примеси соответствует их энергетическая стабилизация, и по мере увеличения числа ионов марганца в кластере (димер, треугольник, тетраэдр) энергетический выигрыш возрастает.
7. В обеих системах магнитный момент единичного иона марганца составляет 3—4 момента изолированного иона марганца (4,2 μ_B для Cu и 5 μ_B для Pd), что соответствует экспериментальным данным по явлению гигантского момента в этих системах и подтверждает его общепринятые теоретические объяснения на основе косвенного обменного взаимодействия через поляризацию s -электронов проводимости.
8. В отношении магнитного момента системы Cu-Mn и Pd-Mn реагируют на образование кластеров по-разному. В димерах, треугольниках и тетраэдрах с прямыми контактами Mn-Mn величина магнитного момента на ион примеси снижается с увеличением числа атомов в кластере. В кластерах с промежуточным ионом растворителя в ребре (Mn-Pd-Mn, Mn-Cu-Mn, Mn-Pd-Pd-Mn и т.д.) магнитный момент на ион марганца растёт с увеличением числа ионов в кластере в системе Pd-Mn и снижается в системе Cu-Mn. При этом момент на ион марганца в тетраэдре с ребром Mn-Pd-Pd-Mn больше, чем в тетраэдре с ребром Mn-Pd-Mn (7,2 и 5,05 μ_B соответственно). Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным по магнитному поведению растворов Cu-Mn и Pd-Mn и объясняют наблюдаемую зависимость эффектов гигантского магнитного момента и спинового стекла для этих

систем от концентрации, деформации и отжига.

9. Энергетическая стабильность кластеров марганца и соответствующий им магнитный момент позволяет считать, что эффекты гигантского магнитного момента и спинового стекла, наблюдаемые в однофазных областях твердого раствора диаграмм состояния Cu-Mn и Pd-Mn, являются проявлением состояния коллоидного твердого раствора этих номинально однородных твердых растворов.
10. Обнаруженная энергетическая стабилизация кластеров примеси позволила собрать трехмерные модели зон Гинье Престона любой из наблюдаемых форм, в том числе и зон с октаэдрической огранкой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Журналы по списку ВАК:

1. Kraposhin V. S., Bazhanov D. I., Bocharov P. V. On the origin of the giant magnetic moment of the Al-Mn quasicrystals // Eur. Phys. J. Web of Conferences. 2011. V.15. Art. 3012.
2. Бочаров П. В., Крапошин В. С. Бажанов Д. И. Первопринципные расчеты электронного строения спиновых стекол Pd-Mn и Cu-Mn: кластеры марганца и гигантский магнитный момент // Наука и образование: электронное научно-техническое издание. URL: <http://technomag.edu.ru/doc/342193.html> (дата обращения 1.04.2012).

Статьи в сборниках трудов конференций:

1. Бочаров П. В., Крапошин В. С. Исследование электронной структуры палладия методом теории функционала плотности // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Сборник трудов конференции. Калуга, 2008. Том 1. С. 214-215.
2. Бочаров П. В., Крапошин В. С. Исследование методом ТФП электронной структуры икосаэдрических кластеров в интерметаллидах алюминия с переходными металлами // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Сборник трудов конференции. Калуга, 2008. Том 1. С. 216-217.
3. Бочаров П. В., Крапошин В. С. Магнитные свойства нанокластеров переходных металлов // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Сборник трудов конференции. Калуга, 2008. Том 2. С. 139-140.
4. Бочаров П. В. Природа гигантского магнитного момента в Al-Mn квазикристаллах // Нанотехнологии: Сборник трудов четвертой всероссийской школы-семинара молодых ученых. М., 2011. С. 4-6.