

Композиционная зависимость низкотемпературного магнитного упорядочения и сверхтонкие взаимодействия в аустените Fe–N

А.Н. Тимошевский, Б.З. Янчицкий

Институт магнетизма, бульв. Вернадского-366, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: tim@imag.kiev.ua

А.С. Бакай

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2003 г.

Рассчитано электронное строение двух модельных структур стехиометрии Fe₈N с разным типом упорядочения атомов азота, используя *ab initio* метод FLAPW. В первом приближении эти структуры могут рассматриваться как прототип аустенита Fe–N. Исследовано влияние атомов азота на электронное строение и магнитные свойства γ -железа, а также на формирование компонентов мессбауэровского спектра, что позволяет производить детальную интерпретацию экспериментальных данных. Получена зависимость обменного интеграла от концентрации атомов азота, что позволяет прояснить влияние азота на магнитные свойства ГЦК железа. Используя *ab initio* метод FLAPW и технику кластерного разложения, рассчитаны эффективные потенциалы межатомного взаимодействия атомов азота в ГЦК железе в шести координационных сферах. На основе этих потенциалов методом Монте Карло исследована температурная зависимость ближнего порядка в системе Fe–N. Рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и параметров ближнего порядка. Установлено, что при 830 К наблюдается переход из неупорядоченного состояния в нитрид Fe₄N.

Обчислено електронну будову двох модельних структур стехіометрії Fe₈N з різним типом упорядкування атомів азоту, використовуючи *ab initio* метод FLAPW. В першому наближенні ці структури можуть розглядатися як прототип аустеніту Fe–N. Досліджено вплив атомів азоту на електронну будову та магнітні властивості γ -заліза, а також на формування компонентів мессбауєрівського спектру, що дозволяє проводити детальну інтерпретацію експериментальних даних. Отримано залежність обмінного інтеграла від концентрації атомів азоту, що дозволяє прояснити вплив азоту на магнітні властивості ГЦК заліза. Використовуючи *ab initio* метод FLAPW та техніку кластерного розкладу, розраховано ефективні потенціали міжатомної взаємодії атомів азоту в ГЦК залізі для шести координаційних сфер. На основі цих потенціалів методом Монте Карло досліджено температурну залежність ближнього порядку в системі Fe–N. Обчислено температурні залежності теплоємності та параметрів ближнього порядку. Установлено, що при 830 К спостерігається перехід з неупорядкованого стану в нітрид Fe₄N.

PACS: 61.43.Bn, 61.66.Dk, 64.60.Cn, 75.50.Bb

1. Введение

Исследование влияния азота на атомную структуру и физические свойства сплавов на основе железа с гранецентрированной кубической (ГЦК) решет-

кой является сложной и актуальной задачей. Это обусловлено тем, что азотистые аустенитные стали представляют собой класс перспективных конструкционных материалов, обладающих хорошими механическими свойствами и высокой прочностью при

низких температурах. Серьезные трудности при решении этой задачи возникают из-за того, что в настоящее время нет полного понимания магнитной структуры даже чистого γ -железа при низких температурах. Как известно, магнитный момент в $3d$ -ГЦК металлах и сплавах не обязательно является величиной, непрерывно изменяющейся с размером атома, а может изменяться скачкообразно в окрестности некоторого критического объема, проявляя нестабильность в зависимости от объема [1,2]. Расчеты полной энергии предсказывают существование такой нестабильности в инварных системах Fe–Ni и Fe–Pt, а также в чистых металлах, например, ГЦК, Mn, Fe и ОЦК Cr [3–6]. Состояния, характеризующие фазы с объемом больше критического, называют «высокоспиновым высокообъемным состоянием» (HS), с объемом меньше критического — «низкоспиновым низкообъемным состоянием» (LS). Как правило, такие состояния разделены по энергии на несколько мРидб. Экспериментально существование таких фаз было обнаружено при помощи низкотемпературных мессбауэровских измерений, проведенных под давлением для инварных сплавов Fe–Ni и Fe–Pt [7]. Примечательно, что, как показали выполненные для $T = 0$ расчеты, в отличие от инвара Fe–Ni, где основное состояние является высокообъемным ферромагнитным (ФМ), у γ -Fe основное состояние — низкообъемное антиферромагнитное (АФ), тогда как высокоспиновое ферромагнитное энергетически невыгодно [8]. Существование основного АФ и высокоспинового ФМ состояний подтверждено низкотемпературными мес-

сбауэровскими экспериментами на выделениях фазы γ -Fe в матрицах Cu, Cu–Al [9] и на тонких пленках γ -Fe, выращенных на Cu_3Au [10]. Более того, мессбауэровские исследования [11] и эксперименты по нейтронной дифракции [12] на выделениях фазы γ -Fe в матрице Cu подтвердили наличие антиферромагнитного порядка с температурой Нееля $T_N = 70$ К.

Введение атомов примеси внедрения в решетку γ -Fe приводит к увеличению объема ячейки и, следовательно, в этой системе с ростом концентрации азота можно ожидать проявления переходов типа LS–HS. Однако ситуация осложняется тем, что электронная структура системы Fe–N отличается от структуры чистого железа с тем же параметром решетки. Поэтому представляет интерес изучить микроскопическую природу влияния азота на электронную подсистему и ее макроскопические проявления в виде изменения структуры мессбауэровских спектров и модификации низкотемпературных магнитных состояний. Квантовомеханические расчеты из первых принципов представляют исключительные возможности для решения этой задачи. В настоящем сообщении приведены результаты таких расчетов.

2. Выбор модели и метода расчета

Для изучения влияния распределения атомов азота на электронное строение и сверхтонкие взаимодействия в аустенитных сплавах Fe–N была проведена серия расчетов электронного строения и полных энергий двух типов кристаллических структур

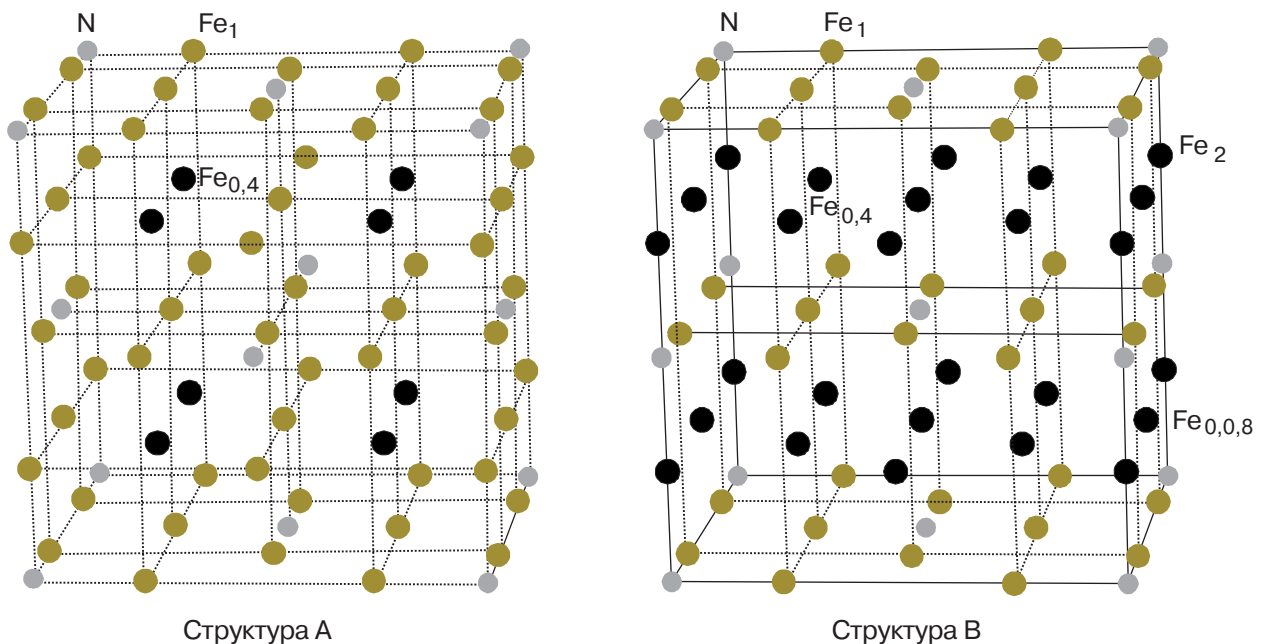


Рис. 1. Упорядоченные структуры стехиометрии Fe_8N с разным распределением атомов примеси, моделирующие сплав γ -Fe–N.

с различным типом упорядочения атомов азота (рис. 1).

Первая структура $Fe_8N(A)$ (рис. 1, структура A) содержит два типа атомов железа: $Fe_{0,4}$ (в первой координационной сфере отсутствуют атомы азота, а во второй находятся 4 атома) и Fe_1 (в первой координационной сфере содержится один атом азота); вторая структура $Fe_8N(B)$ (рис. 1, структура B) имеет дополнительно атом Fe_2 , в ближайшем окружении которого находятся два атома азота и атом $Fe_{0,8}$. Таким образом, во второй структуре содержится цепочка атомов $N-Fe_2-N$ — так называемая «гантельная» конфигурация атома железа и атомов азота. В структуре типа B атомы железа $Fe_{0,4}$ и $Fe_{0,8}$ также имеют несимметричное окружение по атомам железа. В случае, если реальный сплав $Fe-N$ хорошо моделируется структурой Fe_8N , в мессбауэровский спектр сплава должны давать вклад линии дублетов от ядер этих атомов.

Для расчета электронного строения мы использовали полнопотенциальный метод FLAPW [13], реализованный в пакете программ WIEN97 [14]. Обменно-корреляционный потенциал рассчитывался в градиентном приближении в соответствии с моделью Пердю — Бурке — Эрнзерхоф [15]. Радиусы атомных сфер выбирали из условия касания и составляли 1,9 и 1,6 а.е. для атомов железа и азота соответственно ($R_{min} = 1,6$ а.е.). В методе FLAPW точность результатов зависит от следующих основных параметров: числа K -точек в зоне Бриллюэна, числа LM -слагаемых и фурье-коэффициентов в разложении электронной плотности и потенциала, а также от числа плоских волн в межсферной области. Все эти параметры выбраны из условия сходимости результатов расчета. Проверка на сходимость позволила установить значение параметра $R_{min}K_{max} = 8,4$, что соответствует 190 плоским волнам на один атом в базисном наборе (K_{max} — наибольший модуль базисного вектора). Внутри атомной сферы разложение волновой функции проводилось до $L_{max} = 12$, а электронной плотности и потенциала — по базису кристаллических гармоник до $L_{max} = 6$. В межсферной области указанные величины раскладывали в ряд Фурье с параметром $G_{max} = 12$ Ридб^{1/2}. Расчет проведен для 3000 K -точек в зоне Бриллюэна. Выбранные параметры обеспечивали точность вычисления полной энергии 0,1 мРидб. Состояния $3s$ - и $3p$ -типа атома железа рассчитывали как полуостовные путем введения для них «локальных орбиталей» [16]. Аналогичная процедура была использована для $2s$ -состояний азота. Введение локальных орбиталей увеличивает гибкость базисного набора, повышает точность и улучшает сходимость результатов расчетов. Все расчеты выполнены в спин-поляризованном приближении.

3. Атомная структура двух фаз в системе γ -Fe-N

На начальном этапе мы провели расчеты зависимости полной энергии и магнитных моментов атомов от объема элементарной ячейки в γ - и α -Fe в ферромагнитном приближении. На рис. 2 приведены результаты этих расчетов. При увеличении объема в ГЦК железе наблюдается ярко выраженный переход (первого рода) от состояния с низким магнитным моментом к состоянию с высоким моментом. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными работы [8], в которой выполнены аналогичные исследования. В ферромагнитном приближении основное состояние γ -Fe является LS-состоянием. Результаты расчетов значений параметров решетки и магнитных моментов атомов железа в двух фазах приведены в табл. 1. Теоретически рассчитанный объем HS-фазы хорошо согласуется с экспериментальным. Согласие теоретических и экспериментальных объемов LS-фазы хуже, так как эксперимент проведен для основного низкообъемного

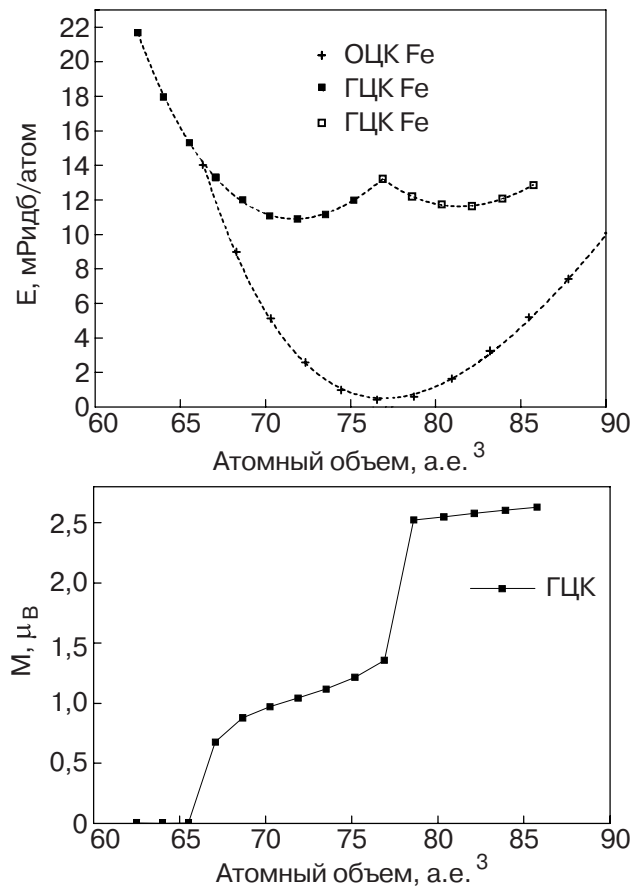


Рис. 2. Зависимость полной энергии E и величины магнитного момента M атома от объема элементарной ячейки для ГЦК и ОЦК железа в ферромагнитном приближении.

Структурные характеристики и магнитные моменты атомов Fe в структурах Fe₈N(A) и Fe₈N(B)

Структура	Тип атома Fe	Магнитный момент, μ_B	Расстояние Fe-N, а.е.	Параметры решетки, а.е.	Объем ячейки а.е. ³ /атом Fe
Fe (ГЦК) LS	Fe	1,04	—	$a = 6,595$	71,72
		(0,75 [17,18])		(6,731 [17,18])	(76,24 [17,18])
Fe (ГЦК) HS	Fe	2,56	—	$a = 6,880$	81,40
				(6,980 [17,18])	(81,78 [17])
Fe ₈ N(A) LS <i>Fm$\bar{3}m$</i>	Fe _{0,4}	2,38	5,89	$a = 13,598$	78,57
	Fe ₁	0,18	3,45	$a = b = c$	
Fe ₈ N(A) HS	Fe _{0,4}	2,75	6,03	$a = 13,914$	84,17
	Fe ₁	2,08	3,53		
Fe ₈ N (B) LS <i>P4/mmm</i>	Fe _{0,4}	2,31	5,93	$a = 13,279$	80,00
	Fe _{0,0,8}	-2,10	7,57	$c = 14,518$	
	Fe ₁	0,69	3,49	$a = b$	
	Fe ₂	2,04	3,63		
Fe ₈ N (B) HS	Fe _{0,4}	2,80	6,07	$a = 13,579$	85,55
	Fe _{0,0,8}	2,72	7,74	$c = 14,847$	
	Fe ₁	2,22	3,56		
	Fe ₂	2,19	3,71		

антиферромагнитного состояния, а расчет выполнен в ферромагнитном приближении.

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов для γ -Fe позволяет надеяться на получение надежных и достоверных результатов при исследовании системы Fe-N. Необходимо отметить, что в настоящее время отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о существовании низко- и высокообъемных LS- и HS-фаз в азотистом аустените.

Для оптимизации геометрии кристаллических структур проведен расчет оптимальных положений атомов в элементарной ячейке и параметров решетки в структурах Fe₈N(A) и Fe₈N(B). Оптимизацию проводили для высокоспиновой высокообъемной фазы. Результаты этих расчетов представлены в табл. 1. При упорядочении атомов азота в цепочки N-Fe₂-N и образовании структуры Fe₈N(B) происходит некоторое увеличение объема ячейки, происходящего на один атом, по сравнению с таким объемом в структуре Fe₈N(A) (табл. 1). При этом возникает существенное тетрагональное искажение. Расчеты показали, что высокоспиновая фаза структуры Fe₈N(B) на 0,01 эВ энергетически выгоднее

структуры Fe₈N(A). Это свидетельствует о преимуществе упорядочения атомов азота в цепочки N-Fe₂-N.

Зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки для структур Fe₈N(A) и Fe₈N(B) рассчитана в интервале значений от 72 до 90 а.е.³/атом Fe, при всестороннем сжатии ячейки. Было обнаружено, что обычный квадратичный характер зависимости полной энергии изменяется. В структуре Fe₈N(A) происходит дискретное изменение магнитных моментов на узлах Fe_{0,4} и Fe₁ при переходе от низкоспинового к высокоспиновому состоянию, что видно на рис. 3. При значении объема 79,5 а.е.³/атом Fe магнитный момент на узле Fe₁ испытывает скачок и изменяется от 0,18 μ_B до 1,9 μ_B , а на узле Fe_{0,4} испытывает меньший скачок и возрастает от 2,38 μ_B до 2,75 μ_B при теоретически равновесном объеме в высокоспиновой фазе (табл. 1). При дальнейшем увеличении объема магнитный момент медленно растет. Разница энергий между HS- и LS-фазами в структуре Fe₈N(A) составляет 0,024 эВ/атом Fe.

Таким образом, атомы азота в этой структуре стабилизируют HS-фазу с магнитными моментами на

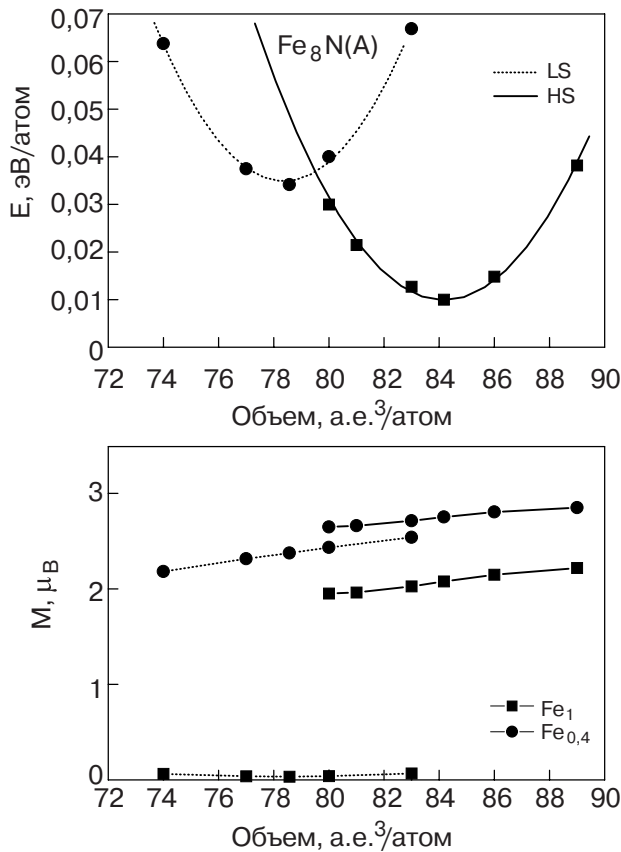


Рис. 3. Зависимость полной энергии E и величины магнитного момента M атомов железа в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(A)$ от объема элементарной ячейки.

атомах $\text{Fe}_{0,4}$ и Fe_1 соответственно $2,75\mu_B$ и $2,08\mu_B$ (табл. 1). Как следует из рис. 3, при переходе из LS- в HS-фазу магнитный момент на атоме $\text{Fe}_{0,4}$ изменяется скачком ($\Delta M = 0,37\mu_B$) в точке равенства объемов двух фаз. Исследование объемных зависимостей полной энергии и магнитных моментов всех типов атомов железа показало, что в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ высокоспиновая фаза еще более выгодна по сравнению со структурой $\text{Fe}_8\text{N}(A)$. Как следует из рис. 4, разница между HS- и LS-фазами составляет $0,03$ эВ. Можно предположить, что упорядочение атомов азота в цепочки $\text{N-Fe}_2\text{-N}$ приводит к стабилизации в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ высокообъемной HS-фазы. Следует отметить, что в отличие от структуры A в структуре B на некоторых узлах решетки возникает антиферромагнетизм. При переходе в низкообъемную фазу это происходит на узлах $\text{Fe}_{0,0,8}$. Магнитный момент атома $\text{Fe}_{0,0,8}$ в LS-фазе составляет $-2,1\mu_B$ и $2,72\mu_B$ — в HS-фазе. Как и в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(A)$, при переходе из LS- в HS-фазу наибольший скачок испытывает магнитный момент на узле Fe_1 (рис. 4). В LS-фазе магнитный момент атома Fe_1 равен $0,69\mu_B$ и $2,22\mu_B$ — в HS-фазе. Интересным фактом является слабая зависимость маг-

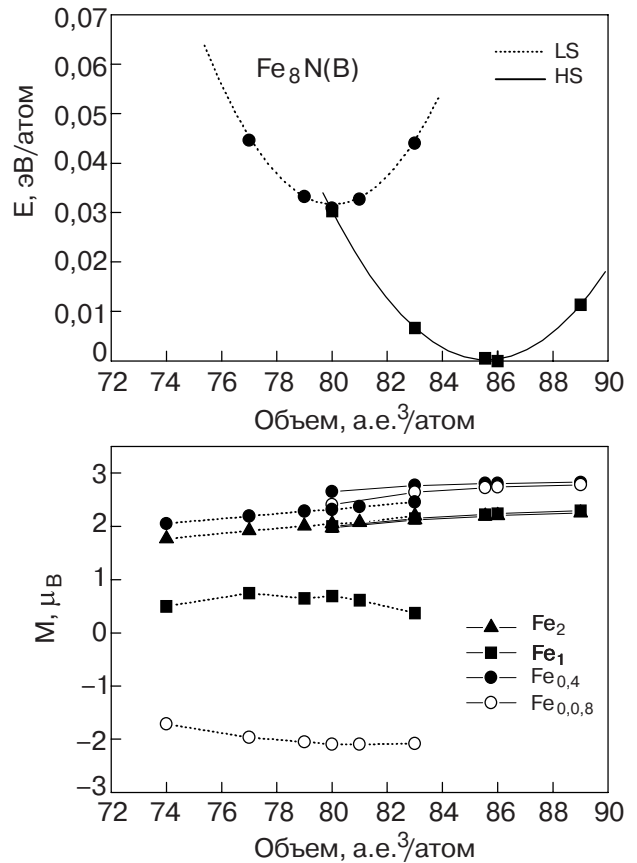


Рис. 4. Зависимость полной энергии E и величины магнитного момента M атомов железа в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ от объема элементарной ячейки.

нитного момента на узле Fe_2 от объема ячейки. В точке равенства объемов двух фаз магнитный момент на узле Fe_2 не испытывает скачка. Таким образом, появление в ГЦК решетке структурного элемента $\text{N-Fe}_2\text{-N}$ приводит к стабилизации магнитных моментов на узлах Fe_2 по отношению к изменению объема элементарной ячейки. В то же время зависимость от объема магнитного момента на узле $\text{Fe}_{0,4}$ практически не отличается от аналогичной для структуры $\text{Fe}_8\text{N}(A)$. Таким образом, внедрение атомов азота способствует стабилизации магнитного момента на этих узлах, не содержащих в первой координационной сфере атома примеси. Величины структурных параметров и магнитных моментов для всех типов атомов железа в структурах $\text{Fe}_8\text{N}(A)$ и (B) , рассчитанных при теоретически найденном равновесном объеме, приведены в табл. 1.

Упорядочение атомов азота в цепочки $\text{N-Fe}_2\text{-N}$ и формирование структуры $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ приводит к появлению тетрагонального искажения ГЦК решетки и стабилизации высокообъемной HS-фазы с параметрами решетки $a = 13,579$ а.е. и $c = 14,847$ а.е. Как уже отмечалось, энергетически HS-фаза в $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ выгоднее HS-фазы в $\text{Fe}_8\text{N}(A)$ на $0,01$ эВ и можно

сделать вывод об энергетической выгодности образования структурного элемента цепочек N–Fe₂–N в структуре Fe₈N. Таким образом, азотистый аустенит Fe–N, по-видимому, может быть в первом приближении представлен структурой Fe₈N(B). В реальном сплаве цепочки N–Fe₂–N разориентированы, что может объяснить отсутствие тетрагонального искажения ГЦК решетки в экспериментальных исследованиях. Экспериментальным подтверждением возможности существования дальнего порядка в аустените Fe–N являются эксперимент [19] по электронной микроскопии и результаты мессбауэровских исследований, которые обсуждаются ниже.

4. Электронная структура и квадрупольное расщепление в структуре Fe₈N

Несомненный интерес представляют исследования электронного строения двух кристаллических структур с разным типом упорядочения атомов азота, интерпретация большого числа данных, полученных методом мессбауэровской спектроскопии, и сравнение теоретических и экспериментальных результатов. На основе расчетов структурной оптимизации мы рассчитали оптимальные значения параметров решетки и координаты атомов в элементарной ячейке для обоих типов структур Fe₈N. С этими структурными данными были проведены расчеты электронного строения двух модификаций структуры Fe₈N. Три нижние энергетические зоны локализованы в узком энергетическом интервале и связаны с 2*p*-состояниями атома азота. При изменении типа упорядочения атомов азота и образовании цепочек N–Fe₂–N (структура Fe₈N(B)) 2*p*-зоны атома азота уширяются, пересекаясь с *d*-зонами атомов железа. Как уже упоминалось выше, появление структурных элементов N–Fe₂–N в виде цепочек приводит к возникновению большого числа неэквивалентных атомов железа: Fe_{0,4}; Fe_{0,8}; Fe₁; Fe₂ и тетрагональному искажению решетки. Это приводит к усложнению зонной структуры Fe₈N(B) вследствие понижения симметрии и расщепления зон.

Расчитанная зонная структура двух типов Fe₈N позволила построить полные и парциальные плотности электронных состояний в этих структурах. Упорядочение атомов азота в цепочки (и образование структуры Fe₈N(B)) сказывается, в первую очередь, на степени заполнения состояний со спином «вверх» и «вниз», что находит отражение в изменении локальных магнитных моментов атомов железа, а именно в довольно сильном изменении магнитного момента на атомах одинакового типа. Так, например, в структурах Fe₈N(A) и Fe₈N(B) магнитный момент на атоме Fe₁ равен соответствен-

но 2,08μ_B и 2,22μ_B (табл. 1). Для исследования влияния степени гибридизации электронных 3*d*-состояний атомов железа с 2*p*-состояниями атомов азота на величину локального магнитного момента атома железа для структуры Fe₈N(A) были рассчитаны вклады в магнитный момент *d*-орбиталей разной симметрии. Это позволило определить, что именно гибридизация *d*_{z²}-состояний атомов железа с *p*_z-состояниями атома азота резко понижает вклад *d*_{z²}-орбитали в суммарный магнитный момент атома Fe₁, содержащего в ближайшем окружении один атом азота (табл. 2).

Таблица 2

Вклады различных 3*d*-орбиталей в образование локальных магнитных моментов

Структура	Атом	<i>d</i> _{z²}	<i>d</i> _{x²-y²}	<i>d</i> _{xy}	<i>d</i> _{xz}	<i>d</i> _{yz}
Fe ₈ N(A)	Fe ₀	0,66	0,66	0,49	0,49	0,49
	Fe ₁	0,32	0,53	0,44	0,40	0,40

Следует заметить, что атомы железа, не содержащие в ближайшем окружении атомов примеси, имеют больший локальный магнитный момент. Таким образом, тип распределения атомов азота в ГЦК решетке железа и величина гибридизации *d*-состояний атомов железа и *p*-состояний атомов примеси являются важными факторами, влияющими на величину и упорядочение локальных магнитных моментов атомов в сплаве. Для того чтобы детально изучить пространственное распределение электронной плотности в системе Fe–N, в работе рассчитаны распределения электронной плотности в наиболее интересных плоскостях и направлениях. На рис. 5 представлено распределение 2*s*-, 2*p*-электронной плотности атома азота и 3*d*-электронной плотности атома железа для 2*s*-, 2*p*- и 3*d*-энергетических интервалов в направлении N–Fe₁ в структуре Fe₈N(B) (в плоскости [110]; рис. 1). Как следует из полученных результатов, 2*s*- и 2*p*-электроны атома азота создают некоторую электронную плотность на узле атома железа. В случае атома Fe₁ это распределение существенно анизотропно в направлении N–Fe₁ (рис. 5), что должно приводить к возникновению градиента электрического поля (EFG) на ядре атома железа. Гибридизационные эффекты проявляются в изменении формы распределения 2*p*-электронной плотности на узле атома Fe₂. Максимум распределения 3*d*-плотности и наплыв в распределении 2*p*-электронной плотности совпадают (рис. 6), что свидетельствует о *p*–*d*-гибридизации.

Поскольку в настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по мессбауэров-

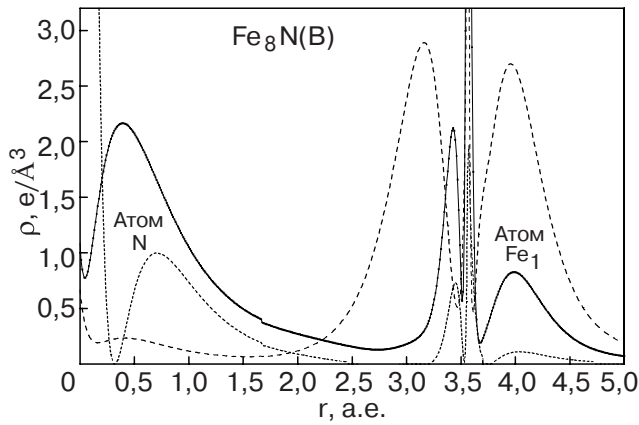


Рис. 5. Распределение электронной плотности ρ в направлении r между атомами N и Fe_1 для интервалов энергий $2s$ (\cdots), $2p$ -состояний (—) атома азота и $3d$ -состояний атома железа ($---$). Для наглядности значения $3d$ -состояний уменьшены в 3 раза.

ским исследованиям азотного аустенита, несомненный интерес представляет расчет сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов железа в структурах $Fe_8N(A)$ и (B) и сравнение теоретических и экспериментальных результатов. Мы рассчитали градиенты электрического поля на ядрах разных типов атомов железа, проявляющиеся в мессбауэровском спектре в виде квадрупольных расщеплений. По мнению многих авторов ([20–22]), в аустените $Fe-N$ мессбауэровский спектр формируется вкладом от атомов Fe_0 , Fe_1 и Fe_{2-180° (гантельная конфигурация). Величина квадрупольного расщепления соответствует расстоянию между максимумами в дублетной линии. В табл. 3 приведены результаты расчетов квадрупольных расщеплений, а также экс-

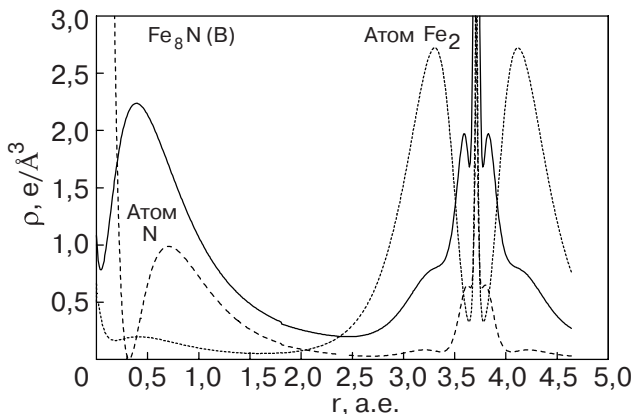


Рис. 6. Распределение электронной плотности в направлении между атомами N и Fe_2 для интервалов энергий $2s$ ($---$), $2p$ -состояний (—) атома азота и $3d$ -состояний атома железа (\cdots). Для наглядности значения $3d$ -состояний уменьшены в 3 раза.

периментальные данные для азотистых аустенитов, полученные разными группами исследователей.

Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные значения квадрупольного расщепления на ядрах атома железа в системе $Fe-N$

	Структура	Квадрупольное расщепление, мм/с			
		Fe_1	Fe_2	$Fe_{0,4}$	$Fe_{0,8}$
Теория	$Fe_8N(A)$	0,18	—	—	—
	$Fe_8N(B)$	0,28	0,17	0,27	0,48
	Fe_4N (модель) [24]	0,03	0,32	—	—
	Fe_4N (нитрид) [24]	—	0,50	—	—
Эксперимент	Fe_4N [23]	—	0,50	—	—
	$Fe_{10,2}N$ [21]	0,25	0,40	—	—
	$Fe_{10,2}N$ [22]	0,39	0,72	—	—
	$Fe_{11}N$ [20]	0,39	0,75	—	—

В расчетах квадрупольного расщепления Δ на ядре ^{57}Fe мы использовали значение для квадрупольного момента ядра $Q(^{57}Fe) = 0,16$ барн, которое применялось нами ранее для нитрида Fe_4N (фаза γ') [24]. Градиент электрического поля рассчитывается *ab initio* непосредственно из распределения электронной плотности с помощью метода, разработанного Влаха и др. [25]. Из расчетов следует, что вклад в V_{zz} , представляющий собой главный компонент тензора EFG от областей вне сфер (решеточный EFG), составляет 5% для структур $Fe_8N(A)$ и (B) . Таким образом, для понимания происхождения EFG основное внимание следует уделить его главной компоненте — валентному EFG, который обусловлен областью внутри атомных сфер. Детальный анализ формирования EFG на ядре атома Fe_1 для структур $Fe_8N(A)$ и $Fe_8C(A)$ проведен в работе [26].

Формирование градиента электрического поля на ядрах атомов железа разного типа в решетке ГЦК происходит существенно по-разному в присутствии примесных атомов азота. Это проявляется в величинах квадрупольного расщепления, регистрируемых в мессбауэровских спектрах. Расчеты показали, что величина квадрупольного расщепления на атоме железа Fe_1 в структуре $Fe_8N(A)$ составляет 0,18 мм/с. Это существенно меньше значений, полученных несколькими авторами для азотистого аустенита (табл. 3). В структуре $Fe_8N(A)$ отсутствуют атомы Fe_2 , которые, по мнению многих авторов, присутствуют в азотистом аустените. Все это

позволяет сделать вывод, что аустенит Fe–N, по-видимому, не может быть смоделирован структурой $\text{Fe}_8\text{N}(A)$. Рассмотрим результаты, полученные для структуры $\text{Fe}_8\text{N}(B)$. Отметим, что при образовании цепочек N–Fe₂–N в этой структуре кроме атомов Fe₂ появляются другие типы атомов железа, имеющие несимметричное окружение в первой координационной сфере. Это атомы Fe_{0,4} (в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(A)$ этот атом имел кубическое окружение из 12-ти атомов Fe₁) и Fe_{0,0,8}. Окружение атомов Fe_{0,4} состоит из восьми атомов Fe₁, двух атомов Fe₂ и двух атомов Fe_{0,0,8}. Окружение атомов Fe_{0,0,8} состоит из восьми атомов Fe₁ и четырех атомов Fe_{0,4}. Расчеты показали, что на ядрах этих атомов появляется градиент электрического поля, который приводит к величинам квадрупольного расщепления, сравнимым с квадрупольными расщеплениями на ядрах атомов Fe₁ и Fe₂ (табл. 3). Величина квадрупольного расщепления на ядре атома Fe_{0,0,8} составляет 0,48 мм/с, что больше величин квадрупольного расщепления на ядрах атомов Fe₁ (0,28 мм/с) и Fe₂ (0,17 мм/с). Таким образом, эти атомы должны давать существенный вклад в мессбауэровский спектр азотистого аустенита, так как количество этих атомов при концентрации азота $C_N \approx 0,1$ должно быть довольно велико. Для структуры $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ концентрация атомов Fe_{0,4} составляет 0,5, а атомов Fe_{0,0,8} – 0,25. При интерпретации мессбауэровских спектров вклад атомов такого типа авторы предыдущих работ не учитывали. В реальных сплавах Fe₁₀N концентрация атомов примеси меньше, чем в изученных нами структурах Fe₈N. При уменьшении концентрации атомов азота уменьшается количество атомов Fe₁ и Fe₂, что приводит к более симметричному окружению атомов Fe_{0,4} и появлению синглета в мессбауэровском спектре (как в структуре $\text{Fe}_8\text{N}(A)$).

Таким образом, на основе проведенных расчетов можно предположить, что структуру $\text{Fe}_8\text{N}(B)$, по-видимому, можно использовать в качестве модели азотистого аустенита. При этом вклад в мессбауэровский спектр дают не только атомы Fe₁ и Fe₂, но и атомы типа Fe_{0,0,8}. Сравнивая экспериментальные значения квадрупольных расщеплений для атомов железа в сплаве Fe_{10,2}N, полученные в работе [21], с нашими результатами, можно сделать вывод о хорошем согласии рассчитанного значения квадрупольного расщепления для атома Fe₁ (0,28 мм/с) и экспериментального значения 0,25 мм/с (табл. 3). Теоретическое значение квадрупольного расщепления на ядре атома Fe₂ составляет 0,17 мм/с и плохо согласуется с экспериментальной величиной 0,4 мм/с [21]. Еще хуже согласие с экспериментальными значениями, полученными в работах [20,22].

Однако следует заметить, что теоретическое значение квадрупольного расщепления на ядре атома Fe_{0,0,8} (0,48 мм/с) довольно хорошо коррелирует с экспериментальной величиной 0,4 мм/с из работы [21]. Таким образом, результаты расчетов приводят к выводу, что при интерпретации мессбауэровских спектров (разложения их на компоненты) необходимо учитывать четыре компоненты, формирующие спектр: синглетный вклад ядра атома Fe₀ и дублетные компоненты, связанные с атомами Fe₁, Fe₂ и Fe_{0,0,8}. Следует заметить, что экспериментальные величины квадрупольного расщепления на ядре атома Fe₂ (0,72 и 0,75 мм/с), приведенные соответственно в работах [20,22], кажутся несколько завышенными. Хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений квадрупольного расщепления на ядре атома Fe₂ (0,25 мм/с при $T < T_C$ и 0,50 мм/с при $T > T_C$), полученных нами ранее для нитрида железа Fe₄N [24], свидетельствует о надежности теоретических результатов для структуры $\text{Fe}_8\text{N}(B)$. Расчеты модельной структуры Fe₄N, в которой присутствуют структурные элементы, состоящие из двух пересекающихся цепочек N–Fe₂–N (в отличие от трех в нитриде), на ядре атома Fe₂ дают значение квадрупольного расщепления 0,32 мм/с [24], что меньше квадрупольного расщепления в нитриде – 0,50 мм/с (ввиду отсутствия магнетизма в аустените Fe–N мы сравниваем квадрупольные расщепления для нитрида и модельной структуры Fe₄N при $T > T_C$). В структуре $\text{Fe}_8\text{N}(B)$ имеются уже полностью непересекающиеся цепочки N–Fe₂–N, что приводит к уменьшению квадрупольного расщепления на атоме Fe₂ до величины 0,17 мм/с. Таким образом, наблюдается явная тенденция к уменьшению квадрупольного расщепления на атоме Fe₂ с разориентацией цепочек N–Fe₂–N. Поскольку в реальном Fe–N-аустените упорядочение цепочек не может быть выше, чем в нитриде железа Fe₄N, приведенные выше рассуждения подтверждают наше предположение о явной завышенности экспериментальных результатов для атома Fe₂ в силу, по-видимому, неоднозначности разложения экспериментального спектра на компоненты.

5. Магнитное упорядочение в системе Fe–N

Исследование электронного строения модельных структур $\text{Fe}_8\text{N}(A)$ и (B) позволяет качественно понять влияние атомов азота на магнитные свойства ГЦК железа. Как следует из анализа зависимостей полных энергий этих структур от объема элементарной ячейки (рис. 3, 4), при такой концентрации атомов азота ферромагнитная HS-фаза энергетически более выгодна по сравнению с LS-фазой. Таким об-

разом, внедрение азота приводит к усилению инварных свойств ГЦК железа. Для более детального понимания магнитных свойств железа с наличием примеси азота необходимо провести оценку обменного интеграла. Для этого мы использовали зависимости полной энергии двух фаз для структуры $Fe_8N(B)$, которая, на наш взгляд, описывает аустенит более реально, чем структура $Fe_8N(A)$. Следует отметить, что в структуре $Fe_8N(B)$ на атомах $Fe_{0,0,8}$ происходит изменение ориентации магнитного момента при переходе из HS- в LS-фазу, что лучше моделирует аустенит, чем LS-фаза структуры A (основное состояние ГЦК железа в приближении коллинеарных магнитных моментов можно считать антиферромагнитным). Учитывая магнитное взаимодействие только для ближайших соседей, мы рассчитали зависимость обменного интеграла от объема $J = (E_{LS} - E_{HS})/3$, где полные энергии двух фаз E_{HS} , E_{LS} отнесены к одному атому железа. Используя известные экспериментальные зависимости параметра решетки от концентрации азота [27], мы получили зависимость обменного интеграла от концентрации атомов азота (рис. 7,а). Как следует из результатов расчета, при концентрациях меньших 0,057 основное состояние аустенита должно быть антиферромагнитным, а при больших — ферромагнитным. Для вычисления температур фазовых переходов использованы приведенные в [28,29] следующие численные результаты для модели Изинга со взаимодействием ближайших соседей: $T_N \approx 1,7 J/k_B$, $T_C \approx 9,6 J/k_B$. Температуры фазовых переходов показаны на рис. 7,б. Значение $T_N = 170$ К для чистого железа почти в 2,5 раза больше экспериментально известной величины. Температура Кюри $T_C = 952$ К при $C_N = 0,1$ кажется завышенной даже по сравнению с известной температурой $T_C \approx 770$ К для нитрида Fe_4N [30]. Указанные несоответствия обусловлены, по-видимому, следующими причинами:

- 1) для корректного описания низкоспиновой фазы концентрация азота $C_N = 1/8$ слишком велика;
- 2) средний магнитный момент на атом железа в LS-фазе для структуры $Fe_8N(B)$ составляет $1,44\mu_B$, тогда как в ГЦК железе он существенно меньше ($0,7\mu_B$) [18];
- 3) замена обменных интегралов атомов железа с различной координацией атомов азота одним средним значением;
- 4) приближение взаимодействия ближайших соседей.

Отметим также, что, насколько известно авторам, все попытки *ab initio* описания низкоспинового состояния ГЦК железа с использованием коллинеарных конфигураций для магнитной подсистемы не

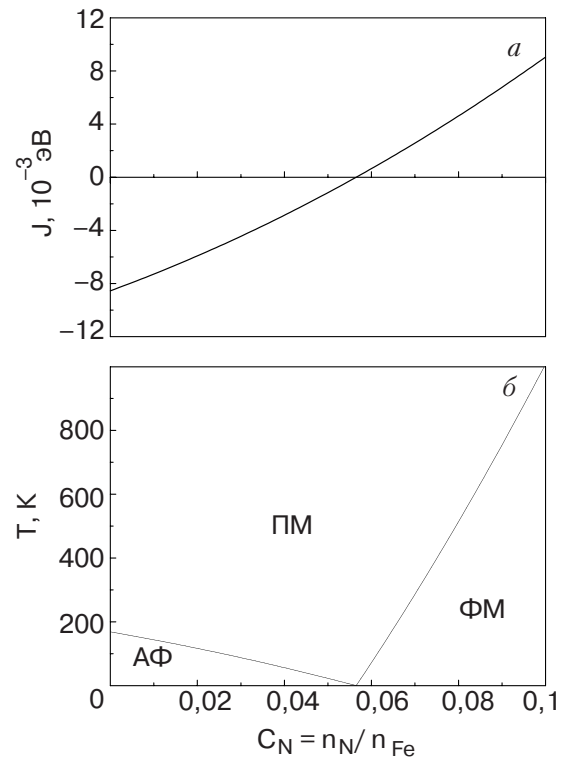


Рис. 7. Зависимость обменного интеграла атомов железа от концентрации атомов азота (а) и типы магнитного упорядочения для аустенита (б) (ПМ — парамагнетик).

дали хорошего согласия теории и эксперимента. Полученные в настоящей работе зависимости дают качественно правильное представление о влиянии азота на магнитные свойства железа, так как нитрид Fe_4N является ферромагнетиком, а аустенит при малых концентрациях должен быть антиферромагнетиком. Таким образом, должна существовать концентрация азота (наши оценки дают величину 0,057), при которой обменный интеграл становится равным нулю.

6. Композиционное упорядочение при конечных температурах

В фазе $Fe_8N(A)$ существуют три неэквивалентных подрешетки, которые могут занимать атомы азота. В равновесии только одна из них занята атомами азота. В фазе $Fe_8N(B)$ атомы азота цепочечно упорядочены по типу $N-Fe_2-N$, причем существуют четыре неэквивалентные подрешетки для азота. В фазе B энергия связи на атом железа, как показывают выполненные расчеты, оказывается на 0,01 эВ выше, чем в фазе A . Поэтому при низких температурах ($T \rightarrow 0$) равновесным стабильным состоянием является фаза B с одной полностью заполненной подрешеткой азота. С ростом температуры естественно ожидать образования полидоменной фазы B^* ,

в которой чередуются домены цепочечной фазы с различными заполненными подрешетками азота. При достаточно высоких температурах флуктуации $Fe_8N(B)$ будут появляться все чаще.

Возможны и другие типы ближнего упорядочения атомов азота. Замечая, что разница энергий, приходящихся на 8 атомов Fe в конфигурациях *A* и *B*, составляет $\Delta E \approx 0,08$ эВ, можно предположить, что при температуре $T_C \approx \Delta E/k_B$ (k_B – постоянная Больцмана) должно произойти разрушение упорядочения из-за сильных структурных флуктуаций. Можно было бы также предположить, что азотная подсистема при $T > T_C$ хорошо описывается в приближении идеального решеточного газа. Однако вблизи T_C благодаря существенным N–N взаимодействиям через электронную подсистему должны проявляться корреляционные эффекты. Общая картина азотной подсистемы вблизи T_C может быть представлена в виде перемежающихся ячеек с различным типом ближнего упорядочения атомов N.

Наряду с ближним порядком по типу *A* и *B* могут существовать и другие конфигурации. Чтобы найти температуру T_C и выяснить характер ближнего порядка вблизи этой температуры, можно воспользоваться методом Монте Карло, если известен эффективный многочастичный потенциал взаимодействия атомов азота в решетке железа. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует надежная информация о количественных значениях потенциалов взаимодействия атомов азота в аустените. С определенностью можно сказать, что взаимодействие не может быть ограничено ближайшими и следующими за ближайшими соседями, так как в растворах внедрения деформационное взаимодействие носит дальнедействующий характер. Для вычисления потенциалов взаимодействия в многокомпонентных системах мы воспользовались техникой кластерного разложения [31,32]. В связи с тем что исследуется система внедрения, а не замещения, мы несколько видоизменили метод кластерного разложения. Изменение состоит в переходе от решеточных переменных s_i , удобных при исследовании систем замещения ($s_i = 1$ для узла, занятого атомом A, $s_i = -1$ для узла,

занятого атомом B), к переменным $c_i = (1 + s_i)/2$ ($c_i = 0$ для пустого октаэдрического междуузлия и $c_i = 1$ для междуузлия, занятого атомом азота). В этом случае кластерное разложение имеет вид

$$E(c) = \sum W_\alpha Q_\alpha, \quad (1)$$

где W_α – эффективные потенциалы взаимодействия примесь – примесь; $Q_\alpha = c_{i_1} \dots c_{i_l}$ – произведение функций заполнения, заданных на кластере с узлами $\alpha = \{i_1, \dots, i_l\}$. При работе с c_i существенны только потенциалы взаимодействия примесь – примесь, а потенциалы примесь – пустое междуузлие и пустое междуузлие – пустое междуузлие можно не учитывать, так как для всех конфигураций с незанятым междуузлем $Q_\alpha = 0$.

Точность определения эффективного потенциала взаимодействия примесь – примесь зависит от того, сколько координационных сфер учитывается при расчетах. Мы выбрали 10 модельных структур, необходимых для нахождения потенциалов взаимодействия. Для каждой из этих структур методом FLAPW проведены расчеты минимизации полной энергии по позициям атомов и параметрам элементарной ячейки в данной кристаллографической сингонии. Все технические детали расчета совпадают с приведенными выше для расчета модельных структур $Fe_8N(A)$ и (B) . Используя кластерное разложение (1) и полные энергии всех структур, мы получили 9 параметров взаимодействия, соответствующих кластерам, показанным на рис. 8. Значения потенциалов взаимодействия приведены в табл. 4. Используемые обозначения имеют следующий смысл: w_0 – энергия атома железа; w_1^1 – энергия атома азота плюс энергия, необходимая для внедрения этого атома в аустенит с бесконечно малой концентрацией атомов азота; $w_1^2, w_2^2, w_3^2, w_4^2, w_5^2, w_6^2$ – энергии парного взаимодействия для шести координационных сфер; w_1^3 – трехчастичный потенциал. При подгонке методом наименьших квадратов максимальная невязка в полной энергии составляет 0,0036 эВ/атом Fe.

Таблица 4

Эффективные кластерные взаимодействия W_α , полученные методом наименьших квадратов для 10-ти структур с использованием 5- и 6-ти парных потенциалов

Количество параметров	Эффективные кластерные взаимодействия W_α , эВ								
	w_0	w_1^1	w_1^2	w_2^2	w_3^2	w_4^2	w_5^2	w_6^2	w_1^3
5	-34634,7004	-1490,8849	0,127	-0,041	0,027	0,018	0,032	–	-0,014
6	-34634,6996	-1490,9087	0,129	-0,034	0,028	0,022	0,031	-0,007	-0,014

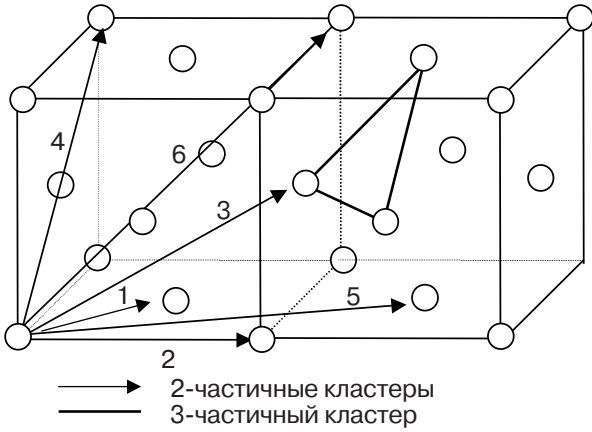


Рис. 8. Многочастичные кластеры, использованные для кластерного разложения. Кластер, состоящий из одиночного узла, не показан.

На основе рассчитанных потенциалов межатомного взаимодействия методом Монте Карло для канонического ансамбля были получены температурные зависимости количества атомов железа с разным типом окружения атомами азота. Эти зависимости для атомов Fe_0 , Fe_1 и Fe_2 при концентрации азота 0,1 приведены на рис. 9,а. Пунктирными линиями показано количество атомов указанных типов в отсутствие взаимодействия между атомами азота, что соответствует приближению идеального твердого раствора. По температурной зависимости долей атомов Fe_0 , Fe_1 и Fe_2 можно определить, что температура перехода лежит, как и ожидалось, вблизи $T \sim 800$ К. Как видно, взаимное притяжение атомов азота во второй координационной сфере приводит к увеличению числа атомов Fe_2 , что свидетельствует о существенном ближнем упорядочении атомов азота даже выше температуры перехода. О наличии этого ближнего порядка можно судить по форме мессбауэровских спектров [22].

На графиках зависимости теплоемкости (рис. 9,в) и параметров дальнего порядка (рис. 9,б) от температуры четко виден фазовый переход в окрестности 830 К из неупорядоченного состояния в нитрид Fe_4N , который при данной стехиометрии содержит максимальное число цепочек $N-Fe_2-N$. Сверхструктура, соответствующая нитриду Fe_4N , была расшифрована с помощью вычисления абсолютных значений фурье-компонент $|c(\mathbf{k})|$ функции распределения $c(\mathbf{r})$ для различных высокосимметричных точек зоны Бриллюэна. Величины $|c(\mathbf{k})|$ прямо связаны с параметрами дальнего порядка и структурными константами сверхструктуры [33]. В результате расчета получено, что ненулевыми оказываются только фурье-компоненты, соответствующие X-звезде, при этом абсолютные значения для трех векторов X-звезды ($X = (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)$) равны между со-

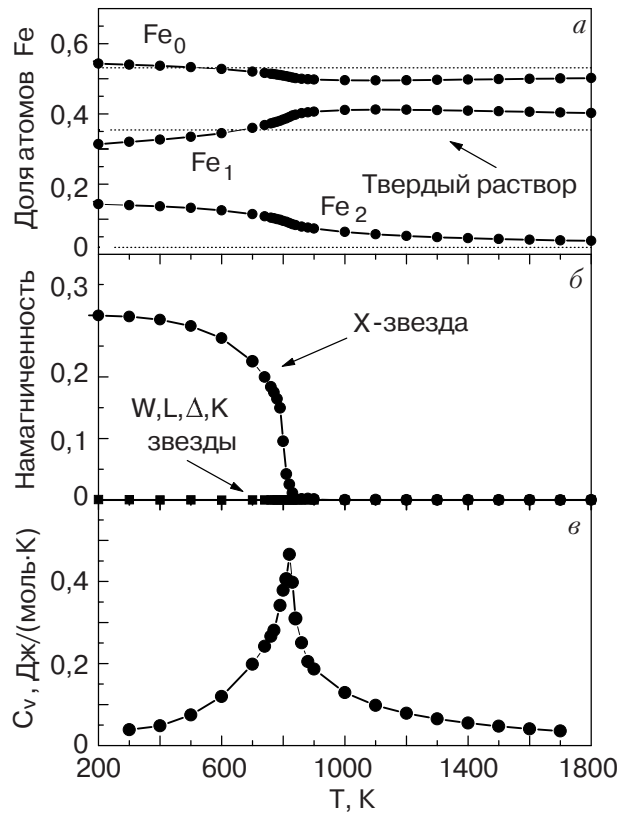


Рис. 9. Температурная зависимость количества атомов железа с различной координацией азота (а), параметров дальнего порядка (б) и теплоемкости (в) при концентрации азота $n_N/n_{Fe} = 0,1$.

бой, что свидетельствует об образовании нитрида Fe_4N .

Таким образом, в результате проведенных расчетов найдена не только температура T_C , но и установлен характер поведения ближнего упорядочения атомов азота вблизи этой температуры.

7. Обсуждение и выводы

В результате проведенного численного моделирования системы Fe-N с использованием *ab initio* метода FLAPW изучено влияние азота на формирование низкоспиновой и высокоспиновой фаз, различающихся по характеру низкотемпературного магнитного упорядочения и по сверхтонким взаимодействиям. Расчеты приходящейся на один атом железа полной энергии показывают, что в структуре $Fe_8N(A)$, где атомы азота образуют кубическую подрешетку и каждый атом N занимает октаэдрическую полость, эта энергия на 0,01 эВ ниже, чем в структуре $Fe_8N(B)$, где атомы азота цепочно упорядочены по типу $N-Fe_2-N$. Согласно нашим расчетам, в структуре $Fe_8N(B)$ появляется тетрагональность. Как уже отмечалось, экспериментально

тетрагональность этой структуры не наблюдается [27], что объясняется неупорядоченностью цепочек. Действительно, принимая во внимание существование четырех неэквивалентных подрешеток в B -фазе, можно сделать вывод, что при конечных температурах существует полидоменная структура B^* со взаимно неупорядоченными цепочками, причем при $T \rightarrow 0$ основным является состояние B со взаимно упорядоченными цепочками.

Исследование поведения ближнего композиционного и дальнего магнитного упорядочения показало, что даже при переходе в парамагнитное состояние сохраняется упорядочение атомов азота по типу B и A , что должно проявляться в характере сверхтонкой структуры.

Что касается сверхтонкой структуры, то для B -фазы нами рассчитаны градиенты электрического поля на ядрах атомов железа. Установлено, что на ядрах атомов железа, не содержащих атомы примеси в ближайшем окружении, может возникать градиент электрического поля, сравнимый по величине и даже превышающий градиенты поля на ядрах атомов Fe_1 и Fe_2 , имеющих соответственно один и два атома азота в ближайшем окружении. Таким образом, эти атомы могут давать существенный вклад в мессбауэровский спектр азотистого аустенита.

Из полученной зависимости обменного интеграла от концентрации азота следует, что, понижая энергию HS -фазы, азот усиливает ферромагнитные свойства ГЦК железа. Построенная диаграмма магнитного упорядочения позволяет судить о зависимости магнитного порядка от концентрации азота.

Авторы благодарят проф. В.Г. Гаврилюка за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технологического центра Украины, проект №120.

1. E.F. Wassermann, *Physica Scripta* **25**, 209 (1989).
2. E.F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 346 (1991).
3. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, and J. Kubler, *Phys. Rev.* **B39**, 6957 (1989).
4. V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, *J. Appl. Phys.* **64**, 5598 (1988).
5. M. Podgorny, *Phys. Rev.* **B43**, 11300 (1991).
6. P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz, and V.L. Moruzzi, *Phys. Rev.* **B47**, 8706 (1993).
7. R.D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune, and R.A. Brand, *Rhys. Rev. Lett.* **74**, 3053 (1995).
8. H.C. Herper, E. Hoffmann, and P. Entel, *Phys. Rev.* **B60**, 3339 (1999).
9. W. Keune, T. Ezawa, W.A.A. Macedo, U. Glos, K.P. Schletz, and U. Kirschbaum, *Physica* **B161**, 269 (1989).
10. C. Carbone, G.S. Sohal, E. Kisker, and E.F. Wassermann, *J. Appl. Phys.* **63**, 3499 (1988).

11. P. Ehrhart, B. Schonfeld, H.H. Ettwig, and W. Pepperhoff, *J. Magn. Magn. Mater.* **22**, 79 (1980).
12. Y. Tsunoda, Y. Nishioka, and R.M. Nicklow, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**, 133 (1993).
13. D. Singh, *Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method*, Kluwer Academic, Boston—Dordrecht—London (1994).
14. P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria (1999); ISBN 3-9501031-0-4
15. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. D. Singh, *Phys. Rev.* **B43**, 6388 (1991).
17. M. Acet, H. Zähres, E.F. Wassermann, and W. Pepperhoff, *Phys. Rev.* **49**, 6012 (1994).
18. S.C. Abrahams, L. Guttman, and J.S. Kasper, *Phys. Rev.* **127**, 2052 (1962).
19. А.В. Суязов, М.П. Усиков, Б.М. Могутнов, *ФММ* **42**, 755 (1976).
20. V.G. Gavriljuk, V.M. Nadutov, and O. Gladun, *Phys. Met. Metallogr.* **3**, 128 (1990).
21. J. Foct, P. Rochegude, and Hendry, *Acta Mater.* **36**, 501 (1988).
22. K. Oda, K. Umez, and H. Ino, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 10147 (1990).
23. P. Rochegude and J. Foct, *Phys. Status Solidi* **98**, 51 (1986).
24. A.N. Timoshevskii, V.A. Timoshevskii, B.Z. Yanchitsky, and V.A. Yavna, *Computational Materials Science* **22**, 99 (2001).
25. P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985).
26. A.N. Timoshevskii, V.A. Timoshevskii, and B.Z. Yanchitsky, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 1051 (2001).
27. Liu Cheng, A. Bottger, Th.H. de Keijser, and E.J. Mittemeijer, *Scr. Metall. Mater.* **24**, 509 (1990).
28. K. Binder, J.L. Lebowitz, M.K. Phani, and M.H. Kalos, *Acta Metall.* **29**, 1655 (1981).
29. J.M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev.* **B17**, 2926 (1978).
30. A. Burdese, *Ann. Chim. (Roma)* **49**, 1873 (1959).
31. J.M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica* **A128**, 334 (1984).
32. J.W.D. Connolly and A.R. Williams, *Phys. Rev.* **B27**, 5169 (1983).
33. A.G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, New York, John Willey&Sons (1983).

Composition dependence of low-temperature magnetic ordering and hyperfine interection in austenite Fe–N

A.N. Timoshevskii, B.Z. Yanchitsky, and A.S. Bakai

The electronic structure of two model structures of the Fe_8N stoichiometry with different

ordering of nitrogen atoms is calculated by using *ab initio* FLAPW method. As a first approximation, these structures can be considered as a prototype of austenite Fe–N. The influence of the nitrogen atoms on the electronic structure and magnetic properties of γ -iron and the influence of nitrogen on the Mössbauer spectrum components are investigated, which makes it possible to treat the experimental data in details. It is found that the exchange integral is dependent on nitrogen content. This clarifies the influence of nitrogen on the magnetic properties of fcc iron. Using *ab initio* the FLAPW method and cluster

expansion technique, we have calculated the effective potentials of interatomic interactions of the nitrogen atoms in fcc iron in six coordination spheres. Based on these potentials, the temperature dependence of the short-range order in the Fe–N system have been calculated by the Monte Carlo method. The temperature dependences of the heat capacity and short-range order parameters are calculated. It is found that at 830 K there occurs a transition from the disordered state to Fe₄N nitride.