

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ СПЛАВОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛМТО

М.М. Ялалов, А.А. Мирзоев

В работе рассматриваются основные проблемы, возникающие при расчете электронной структуры, магнитных свойств и энергетических характеристик металлических сплавов методом ТВ-LMTO-ASA. Расчет выполнен на примере сплавов системы $Fe_{1-x}Cr_x$.

В теории конденсированного состояния существует много проблем, которые можно разрешить только с помощью прямых вычислений. Но эти вычисления очень трудоемки, и поэтому в абсолютном большинстве случаев решение задачи перекладывается на вычислительные машины. Но даже машина имеет ограниченный объем памяти и конечное время выполнения программ, поэтому алгоритмы оптимизируются или запускаются с такими параметрами, при которых компьютеру не потребуются больших ресурсов. Зачастую это ведет к ухудшению точности расчета, и задача расчетчика заключается в оптимальном подборе таких параметров расчета, таких алгоритмов вычисления, при которых необходимая точность будет достигнута с приемлемыми затратами машинных ресурсов.

Для расчета электронной структуры веществ из первых принципов уже создано и опробовано большое количество методов. Среди них можно выделить такие, как метод когерентного потенциала, высокоэффективные линейные зонные методы (метод линейных «маффин-тин» орбиталей (LMTO), метод ячеек, метод присоединенных плоских волн (APW), метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера (KKR), метод ортогонализированных плоских волн (OPW), метод линейных комбинаций атомных орбиталей (LКАО) и другие, а также различные их комбинации в представлении сильной связи (ТВ), в приближении атомных сфер (ASA) и т. д.), кластерные методы расчета электронной и атомной структур в прямом пространстве (например, метод рекурсии Хайдока) [1]. Здесь рассмотрим один из самых быстрых и нетребовательных методов расчета электронной структуры веществ – метод ЛМТО, а точнее, его программную реализацию ТВ-LMTO-ASA, версия 4.7, созданную в институте Макса Планка под руководством Оле Крога Андерсена, на примере расчета сплавов системы железо–хром при различных значениях концентрации хрома в твердом растворе замещения.

Метод линеаризованных «маффин-тин» орбиталей (LMTO) [2, 3] является зонным первопринципным методом расчета электронной структуры упорядоченных веществ (кристаллов), хотя может применяться и для расчета неупорядоченных веществ, для чего используют метод суперячейки. Его модификация, использующая представление сильной связи и приближение атомных сфер, лучше всего работает в применении к веществам с плотноупакованной решеткой (ОЦК, ГЦК и другие). Этот метод с успехом используется в физике конденсированного состояния уже много лет.

Параметры расчета

Метод ТВ-LMTO-ASA был применен к расчету электронной структуры и магнитных свойств сплавов системы $Fe_{1-x}Cr_x$, где x – атомная концентрация хрома в твердом растворе замещения железа. Для моделирования различных концентраций была выбрана суперячейка из 16 атомов железа в правильной ОЦК-решетке, некоторые из которых случайным образом заменялись на атомы хрома. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием хрома от 0 до 100 ат. % с шагом 6,25% (всего 17 точек). При расчете чистых компонентов использовалась элементарная ячейка, содержащая 1 атом. Малые значения концентрации хрома, не достижимые в ячейке

из 16 атомов (1,85% и 3,7%), рассчитаны в ячейке из 54 атомов. Была рассмотрена зависимость полной энергии системы и энергии смешения сплава, которая рассчитывалась по следующей схеме. Для начала вычисляется энергия связи сплава (*cohesive energy*):

$$E_{coh} = E_{tot} - x \cdot E_{free}^{Fe} - (1-x) \cdot E_{free}^{Cr}, \quad (1)$$

где E_{free}^{Fe} и E_{free}^{Cr} – энергии одного свободного атома соответствующего химического элемента.

Они определяются при проведении расчета, в котором радиус «маффин-тин» сфер принимается равным 30 радиусам Бора. Энергию связи можно представить как сумму двух энергий: механической смеси двух веществ, которая представляет собой просто линейный переход от энергии формирования чистого железа до энергии чистого хрома, и той самой энергии смешения, в которую дают вклад упорядочение, магнетизм, образование химических связей и так далее. Таким образом, вычитая из энергии формирования линейную составляющую (с условием, что энергия смешения чистых элементов равна нулю), мы получаем энергию смешения сплава при каждом значении концентрации хрома. Полная энергия системы железо–хром (на один атом) измеряется величинами порядка нескольких тысяч ридбергов, а энергия смешения, которая нас интересует, – величинами порядка нескольких миллиридбергов, но метод расчета построен таким образом, что при вычитании погрешности, связанные с методом расчета основных составляющих (энергии электронов нижних оболочек, например), компенсируются, и мы получаем достаточно точные значения.

Ниже проводится подробный разбор основных трудностей, с которыми мы столкнулись в процессе вычисления электронной структуры рассматриваемых сплавов.

Релаксация решетки

Расчеты показали, что изменение постоянной решетки сплава имеет эффект, не значительный для полной энергии, но существенно искажающий энергию смешения. Полная энергия имеет порядок нескольких тысяч ридбергов, линейно изменяется с ростом концентрации хрома и слабо реагирует на небольшие (~1%) изменения параметра решетки. Совсем другое поведение демонстрирует энергия смешения. Первоначально расчет этой величины был проведен при значении параметра решетки, равном 2,868 Å (экспериментальное значение параметра решетки железа). Полученные в таком расчете значения оказались сильно отличающимися от данных других исследователей [4, 5] После приведения постоянных решетки при каждом значении концентрации в соответствие с экспериментальными значениями (почти линейная зависимость от 5,4153 а.е.

для чистого железа до 5,4498 а.е для чистого хрома) были получены значения, приведенные на рис.1. Рассчитанная концентрационная зависимость энергии смешения находится в достаточно хорошем согласии с имеющимися литературными данными. Значения магнитных моментов при этом не претерпели значительных изменений.

После этого была проверена также гипотеза о возможном влиянии пространственных сдвигов атомов вокруг положений равновесия (узлов решетки ОЦК). Эти сдвиги могут происходить, например, в результате несимметричности потенциала, действующего на различные атомы суперячейки (на атом железа могут действовать как атомы железа, так и

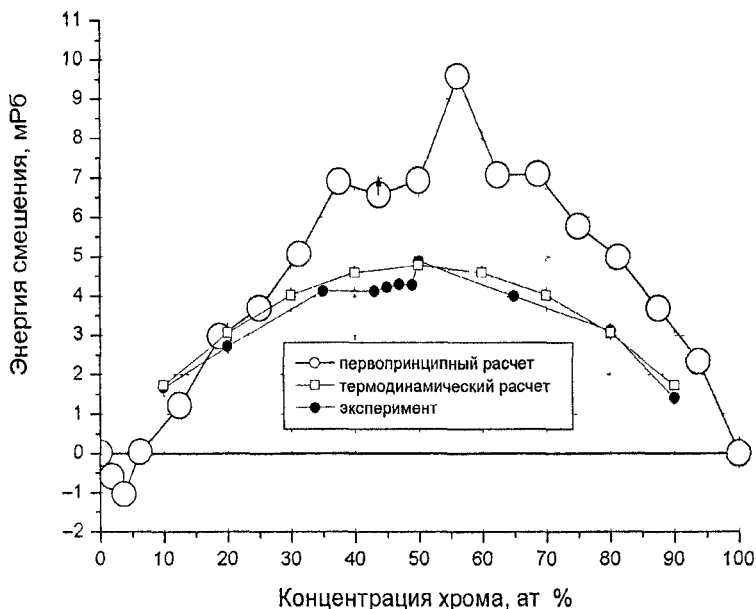


Рис. 1. Энергия смешения твердого раствора замещения Fe–Cr в зависимости от атомной концентрации хрома

атомы хрома). Проверка производилась в двух вариантах: в первом при концентрации 43,75% один из атомов железа был сдвинут в случайном направлении примерно на 0,1 а.е. для проверки реакции системы на деформацию упорядоченной структуры. Произошло повышение энергии смешения на 0,46 мРб/атом, что показано на рис. 1 стрелкой, оно не является значащим для наших расчетов. Второй случай был смоделирован при 6,25% (1 атом Cr, 15 атомов Fe), где восемь атомов железа, составлявших две первые координационные сферы атома хрома были сдвинуты сначала от него, потом к нему примерно на 0,01 а.е. Изменение энергии не превысило 0,37 мРб. Изменение является в обоих случаях положительным, хотя и не симметричным, что указывает на возможность отклонений атомов от положения равновесия. Но это отклонение не превышает 0,01 а.е. Изменения магнитных моментов были таковы, что при данной точности расчета не были заметны.

Отсюда видно, что естественные деформации, вызываемые примесями элемента, который имеет почти такую же кристаллическую структуру, что и основной, не оказывают большого эффекта даже на такие точные величины, как энергия смешения.

Параметр решетки в реальном сплаве формируется под воздействием некоего реального потенциала, действующего на атомы. В расчетах используется лишь приближение этого потенциала и вполне естественным является отличие параметра решетки, формирующегося под воздействием расчетного потенциала, от реального. Поэтому было принято решение рассчитать для некоторых значений концентрации равновесный параметр решетки. В результате для энергии смешения получился график, изображенный на рис. 2.

Для суперячейки из 54 атомов, при использовании которой можно было бы рассчитать точки в 1,85% и 3,7%, расчеты на определение равновесного параметра решетки еще не проводились. Для чистых веществ равновесный параметр решетки тоже был найден.

Видно, что энергия смешения сплава изменилась в некоторых точках в несколько раз, а согласование с экспериментом стало намного лучше. Это указывает на то, что отличие по энергии расчетного потенциала от реального является эффектом порядка величины энергии смешения, но не оказывает влияния на качественные особенности зависимости энергии смешения от химической структуры сплава.

Однако ниже приведена табл. 1, в которой показаны изменения среднего магнитного момента на один атом системы.

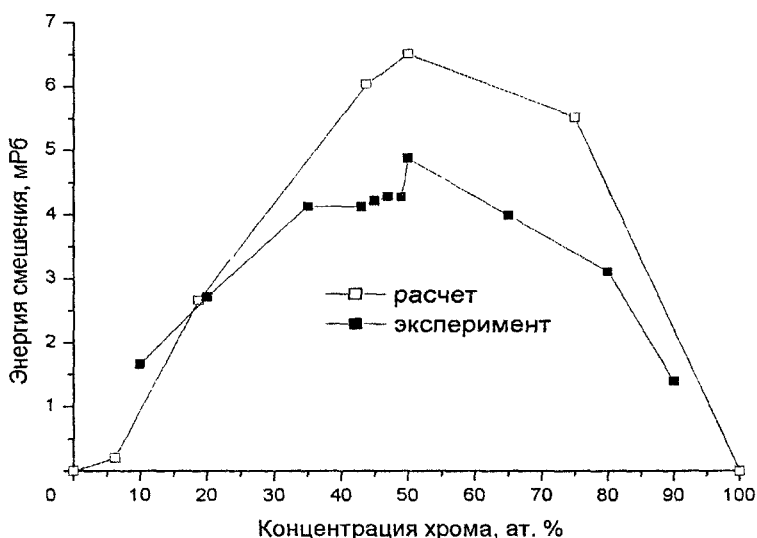


Рис. 2. Энергия смешения при равновесных параметрах решетки

Изменение среднего магнитного момента при изменении параметра решетки

Таблица 1

Концентрация хрома, ат. %	Средний магнитный момент, μ_B	
	экспериментальный параметр решетки	равновесный параметр решетки
6,25	-2,03934278	-1,94698540
18,75	-1,64185136	-1,60116198
43,75	-1,13343510	-1,08911481
50	-1,01040671	-0,97052720
75	-0,49364792	-0,46552988

Как видно из табл. 1, изменение параметра решетки понижает магнитный момент на один атом системы в среднем на 4%. В отличие от других факторов, приводящих к погрешности рас-

чета, разница между равновесным параметром решетки и реальным представляет собой фактор одинакового порядка как для среднего магнитного момента, так и для такой малой величины, как энергия смещения. Поэтому его полезно учитывать при расчетах электронной структуры и магнитных свойств любых сплавов.

Тип используемого потенциала

Для того, чтобы корректно рассчитать энергию смещения, необходимо, чтобы параметры чистых веществ находились в согласии с экспериментальными значениями. Однако в случае представления чистого хрома ферромагнетиком магнитный момент на атомах отсутствовал. Тогда в качестве начальных условий расчета были взяты два типа атомов (Cr1 и Cr2), которые были расставлены в суперячейке из 16 атомов таким образом, чтобы моделировать две вложенные друг в друга кубические подрешетки хрома с противоположным направлением магнитного момента. Расчет был произведен в антиферромагнитном режиме работы программного пакета.

Рассчитанный магнитный момент на один атом оказался меньше экспериментального значения ($0,6 \mu_B$) примерно в два раза. Было сделано предположение, что в случае антиферромагнетизма обменно-корреляционный потенциал Барта–Хедина неправильно описывает взаимодействие между атомами. Пакет TB-LMTO-ASA предоставляет возможность использовать четыре различных потенциала – Барта–Хедина, Педью–Вонга, Лангрета–Мела–Ху и Воско–Уилка–Назэйра (Barth–Hedin, Perdew–Wang, Langreth–Mehl–Hu, Vosko–Wilk–Nusair). При рассмотрении каждого из них оказалось, что только последний (VWN) дает экспериментальное значение магнитного момента на экспериментальном значении постоянной решетки. При этом было замечено, что учет нелокальных магнитных поправок (Педью–Вонг и Лангрет–Мел–Ху) завышает магнитный момент ($0,8 \mu_B$ и $0,9 \mu_B$ соответственно).

Таким образом, можно заключить, что потенциал VWN лучше учитывает антиферромагнитные явления, чем потенциал Барта–Хедина. Обменно-корреляционные потенциалы Педью–Вонга и Лангрета–Мела–Ху реагируют на антиферромагнитное расположение магнитных моментов соседних атомов, но нелокальные магнитные поправки несколько завышают различие между электронными плотностями соответствующих спинов.

Статистический анализ результатов

Формируя образец для расчета сплава при определенной концентрации, мы учитываем только одно случайное расположение атомов хрома из всех возможных. Для того, чтобы оценить влияние на конечные результаты топологической неупорядоченности атомов, для значения концентрации 12,5% был проведен расчет всех возможных положений двух атомов хрома в суперячейке из 16 атомов (4 варианта). Разброс значений энергии смещения составил около 0,4 мРб, что не является существенным для рассматривавшихся явлений. Разброс значений магнитных моментов в отношении к их значениям составил около 10^{-4} (не более 0,01%). Из этого был сделан вывод о том, что для остальных значений концентрации подобные расчеты проводить не имеет смысла.

Тем не менее, был отмечен характер зависимости полной энергии сплава от расстояния между этими атомами хрома. Он представляет собой кривую, с большой точностью аппроксимирующуюся параболой. Положение минимума позволяет говорить о среднем расстоянии, на котором находятся атомы хрома в сплаве $Fe_{14}Cr_2$. Нет сомнений, что для других значений концентрации можно провести такой же анализ.

Разбиение обратной ячейки

В процессе вычислений была замечена следующая особенность метода – при изменении количества точек, на которые разбивалась ячейка в обратном пространстве расчет чистого железа сходил к двум стабильным вариантам – магнитному ($\mu = 2,24 \mu_B$, $E_{tot} = -2542,0094$ Рб) и немагнитному ($\mu = 0$, $E_{tot} = -2541,9847$ Рб). Расчет проводился для суперячейки из 1, 2 и 16 атомов, результаты представлены в табл. 2.

Разница в энергии между немагнитными вариантами, приведенными в табл. 2, составила 0,05 мРб, между магнитными – менее 0,01 мРб. Видно, что при любом количестве атомов в су-

теряется количество k -точек можно было повысить до такого уровня, при котором достигался магнитный вариант.

Так как энергии, соответствующие вариантам, различаются примерно на 25 мРб, законным кажется вопрос о точности расчета энергии смешения для различных значений концентрации хрома. Были произведены вычисления для значения

концентрации 6,25 ат. % (1 атом хрома, 15 атомов железа). Разница энергий смешения для двух вариантов точности ($12 \times 12 \times 12$ и $48 \times 48 \times 48$) составила 0,34 мРб. Таким образом, этот фактор был сочтен несущественным и для остальных значений концентрации.

Стоит отметить, что при расчете зависимости энергии смешения от концентрации хрома в качестве энергий чистых веществ использовались точные (магнитные) варианты.

Выводы

На примере системы Fe–Cr показано, что в рамках метода ЛМТО возможен расчет энергии смешения и магнитных моментов неупорядоченных сплавов замещения 3d-переходных металлов. Обнаружено, что точность используемого метода достаточна для получения энергии смешения с количественной точностью. Однако указанная величина весьма чувствительна к величине параметра решетки, а также к виду используемого обменно-корреляционного потенциала и плотности сетки интегрирования в обратном k -пространстве. Таким образом для надежного определения энергии смешения сплава необходимы знание точного значения параметра решетки и тщательный выбор параметров, используемых при расчете.

Литература

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1979. – 423 с.
2. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory // Phys. Rev. Lett., 53. – 1984. – С. 2571–2574.
3. Tank R.W., Arcangeli C. An Introduction to the Third-Generation LMTO Method // Phys. stat. sol. (b), 217. – 2000. – С. 89.
4. Herper H.C., Hoffman E., Entel P. Ab initio study of iron and Cr/Fe (001) // Theoretical Low-Temperature Physics – Duisburg, Gerhard Merkatator University.
5. Moroni E.G., Jarlborg T. Electronic structure, ordering effects, phase stability, and magnetism in $Fe_{1-x}Cr_x$ systems // Phys. Rev. B, 47. – 1993. – С. 3255–3267.

Поступила в редакцию 21 апреля 2003 года

Таблица 2
Результат расчета в зависимости от количества k -точек

Количество атомов	Количество k -точек	Результат
1	$12 \times 12 \times 12$	магнитный
2	$12 \times 12 \times 12$	немагнитный
2	$24 \times 24 \times 24$	магнитный
16	$12 \times 12 \times 12$	немагнитный
16	$24 \times 24 \times 24$	немагнитный
16	$48 \times 48 \times 48$	магнитный