

УДК 538.915:669.018

©1993

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Ni-W

Ю.Х.Векилов, А.В.Рубан, С.И.Симаков

Для неупорядоченных сплавов системы Ni-W выявлено аномальное поведение объемного модуля и коэффициента термического расширения при содержании W от 14 до 15 ат.%. Анализ проводился методом ЛМТО-функций Грина в приближении когерентного потенциала. Наблюдающиеся особенности объяснены происходящим в узком концентрационном интервале электронным топологическим переходом.

Исследования целого ряда неупорядоченных металлических сплавов обнаруживают, что в узких концентрационных интервалах существуют особенности в физических свойствах [1]. Природа этих особенностей, как правило, связывается с изменениями электронной структуры, в частности с электронными топологическими переходами. Для системы Ni-W экспериментальные данные ограничены лишь несколькими измерениями при малых концентрациях вольфрама, что не позволяет предсказывать поведение физических свойств при больших концентрациях. Вместе с тем с повышением содержания вольфрама в данной системе можно ожидать интересные эффекты, обусловленные как заполнением узкой *d*-зоны никеля, так и возможными электронными топологическими переходами. Теоретическое исследование электронной структуры и термодинамических свойств неупорядоченных концентрированных сплавов Ni-W осуществлено в настоящей работе.

1. Методика расчета

Для анализа электронной структуры и термодинамических свойств неупорядоченных концентрированных сплавов Ni-W использовался метод линейризованных МТ-орбиталей (ЛМТО) в рамках приближения когерентного потенциала (ПКП) [2]. В ПКП реальный неупорядоченный сплав заменяется периодической решеткой эффективных рассеивателей («эффективной средой»), каждый узел которой характеризуется эффективным когерентным потенциалом. Параметры эффективных рассеивателей выбираются таким образом, чтобы случайное распределение примесей различных сортов на решетке в среднем не давало вклада в рассеяние на эффективной среде. В одноузельном приближении условие ПКП имеет вид

$$\sum_i c_i g^i(E) = \tilde{g}(E), \quad (1)$$

где c_i — концентрация атомов сорта i ; E — энергия; $g^i(E)$ — «малая» функция Грина для атомов сорта i , имеющая смысл оператора

пути рассеяния; $\tilde{g}(E)$ — функция Грина эффективной среды, которая в ЛМТО-ПКП [2] представляется в виде

$$\tilde{g}_{LL}(E) = \frac{\Omega^{-1}}{8\pi^3} \int_{\Omega} dk \left[\tilde{P}(E) - S(k) \right]_{LL}^{-1}. \quad (2)$$

Здесь индекс $L = (l, m)$ обозначает орбитальное и магнитное квантовые числа, Ω — объем зоны Бриллюэна, $\tilde{P}(E)$ — когерентная потенциальная функция, $S(k)$ — структурные константы.

При решении уравнения (1) для интегрирования функции Грина (2) был применен метод, использующий равномерное распределение k -точек в зоне Бриллюэна, что позволило одновременно с нахождением значения интеграла определять параметры эффективной среды [3]. Для каждого значения энергии интеграл (2) вычислялся только один раз, причем требуемая сходимость интеграла достигалась при использовании 500 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Несмотря на высокую эффективность, полностью самосогласованные расчеты в рамках функционала электронной плотности для систем типа Ni-W, состоящих из существенно различных переходных металлов, становятся слишком трудоемкими. Это связано с необходимостью учета f -электронов, вследствие чего требуется свыше ста итераций для достижения точности по энергии сплава порядка 0.01 мРу. Поэтому в настоящей работе был использован функционал Харриса, хорошо зарекомендовавший себя в вычислениях различных свойств димеров, чистых металлов и соединений [4,5], но ранее не использовавшийся в рамках ПКП. Функционал Харриса позволяет рассчитывать полную энергию сплава, используя лишь входную электронную плотность. При этом самосогласования не требуется.

Для неупорядоченных сплавов в приближении атомных сфер (ПАС) в ПКП функционал Харриса можно представить в виде

$$E_{\text{tot}} = \sum_i c_i E_i^{\text{H}}, \quad (3)$$

где E_{tot} — полная энергия, а локальный энергетический вклад E_i^{H} определяется как (в Ридбергах)

$$E_i^{\text{H}} = \int d\varepsilon N_i(\varepsilon) \varepsilon - \int_{S_i} d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \left[\int_{S_i} d\mathbf{r}' \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}[\rho_i] + V_i^{\text{Mad}} \right] + E_{xc}[\rho] + V_i^{\text{Mad}} \Delta q_i, \quad (4)$$

где $N_i(\varepsilon)$ — локальная плотность состояний i -го элемента, $\rho_i(r)$ — входная плотность, $\mu_{xc}[\rho_i]$ — обменно-корреляционный потенциал, $E_{xc}[\rho]$ — обменно-корреляционная энергия, s_i — радиус атомной сферы i -го компонента, $V_i^{\text{Mad}} = 2\Delta q_i / R_1$ — маделунговский потенциал i -го компонента в сплаве, Δq_i — перенесенный заряд на i -й атомной сфере, R_1 — кратчайшее межатомное расстояние.

Обычно в одноузельном ПКП и в ПАС V_i^{Mad} предполагается равным нулю из-за электронейтральности эффективной среды ($\sum_i c_i \Delta q_i = 0$). Од-

нако учет флуктуаций зарядовой плотности в сплаве в предположении полного экранирования перенесенного заряда атомами первой координационной сферы приводит к появлению ненулевого электростатического вклада в полную энергию. Это подтверждается результатами расчетов электронной структуры точечных дефектов в металлических системах методом ККР-функций Грина с учетом перенормировки на нескольких координационных сферах [6,7]. Наши расчеты для различных систем (см., например, [8]) доказывают, что учет эффектов экранирования чрезвычайно важен для получения результатов, согласующихся с экспериментальными данными.

В настоящей работе входные плотности $\rho_i(\mathbf{r})$ были сконструированы из перекрывающихся сферических атомных плотностей компонентов сплава в приближении среднего поля. Перенесенный заряд в каждой атомной сфере Δq_i определялся как разница между числом электронов в свободном атоме и соответствующей атомной сфере в сплаве.

Расчеты электронной структуры исследуемой системы проводились в приближении локальной плотности. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с помощью аппроксимационной формулы Педью и Цунгера [9]. Основные состояния были учтены посредством перерасчета одноэлектронных основных энергий для входного потенциала. При нахождении электронной плотности и точного значения энергии Ферми вместо интегрирования по вещественной оси энергий мнимая часть функции Грина интегрировалась по контуру, лежащему в комплексной плоскости [2]. В расчетах был использован полукруглый контур, содержащий 16 точек, распределенных в логарифмической шкале.

Для каждого состава сплава было рассчитано по семь значений полной энергии для различных радиусов Вигнера-Зейтца (r). Чтобы избежать ошибки в интерполяции кривых полной энергии для сплавов различной концентрации с одинаковым r , была использована универсальная функция Роуза-Смита в виде, предложенном в [10]

$$E_{\text{tot}}(a^*) = \begin{cases} E_{\infty} + E_s(1 + a^*) \exp(-a^*), & a^* > 0, \\ E_{\infty} + E_s \left(1 + \frac{a^*}{(1 + \lambda a^*)^2} + 2\lambda a^{*2} \right) \exp(-a^*), & a^* < 0, \end{cases} \quad (5)$$

$$a^* = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{r}{r_0} - 1 \right], \quad \lambda = \left[\frac{-E_s}{9B_0V_0} \right]^{1/2},$$

где r_0 , B_0 , V_0 и E_s суть равновесный радиус Вигнера-Зейтца, объемный модуль, равновесный атомный объем и энергия связи соответственно; E_{∞} — энергия системы, состоящей из атомов, бесконечно удаленных друг от друга.

Эта функция удобна, так как она однозначно определяется равновесными параметрами основного состояния и позволяет легко их рассчитывать.

Термодинамические свойства при комнатной температуре были вычислены в модели Лебая-Грюнайзена согласно [11]. Коэффициенты тер-

мического расширения $\alpha(T)$ рассчитывались по формуле

$$\alpha(T) = (1/r_0)dr_0/dT. \quad (6)$$

Из зависимости равновесных энергий при $r = r_0$ от концентрации $E(c_{Ni})$ путем экстраполяции ее на чистые компоненты, составляющие неупорядоченный сплав, вычислялись энергии смешения ΔE

$$\Delta E(c_{Ni}) = E(c_{Ni}) - [c_{Ni}E_{Ni} + c_W E_W], \quad (7)$$

где E_{Ni} и E_W — интерполяционные значения равновесных энергий для чистых компонентов.

Для получения детальной картины концентрационной зависимости термодинамических свойств в области существования твердого раствора Ni-W было исследовано 12 составов (0–18 ат. % W) и 6 дополнительных составов для вычисления энергии смешения.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты для энергии смешения неупорядоченных сплавов Ni-W во всем концентрационном интервале. Хотя не существует доступных экспериментальных данных, по двум причинам можно считать, что корректно воспроизведено по крайней мере качественное поведение указанной величины. Во-первых, очень похожая кривая получена недавно экспериментально для системы Ni-Cr [12]. Так как вольфрам и хром являются элементами одной группы периодической системы, их химическое взаимодействие с никелем должно иметь общие особенности. Во-вторых, область отрицательных величин энергии смешения очень хорошо согласуется с низкотемпературной областью однофазного твердого раствора в никелевом углу фазовой диаграммы [13].

Вычисленные параметры решетки, объемные модули и коэффициенты термического расширения при комнатной температуре для неупорядоченных сплавов, богатых никелем, представлены на рис. 2. Следует

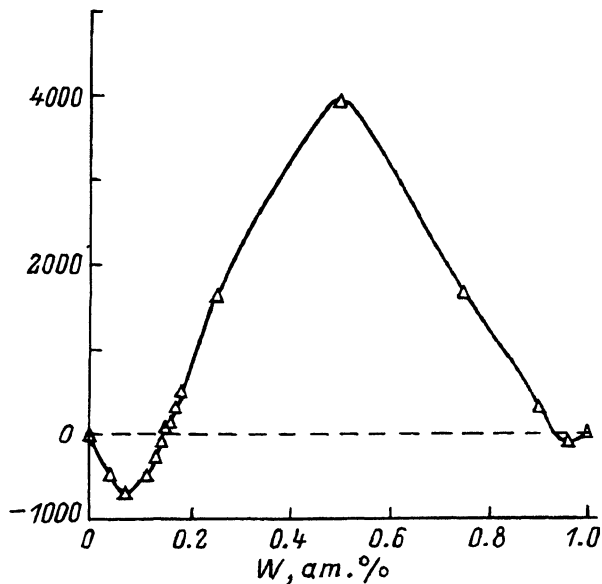


Рис. 1. Энергия смешения (кал/моль) неупорядоченных ГЦК-сплавов Ni-W.

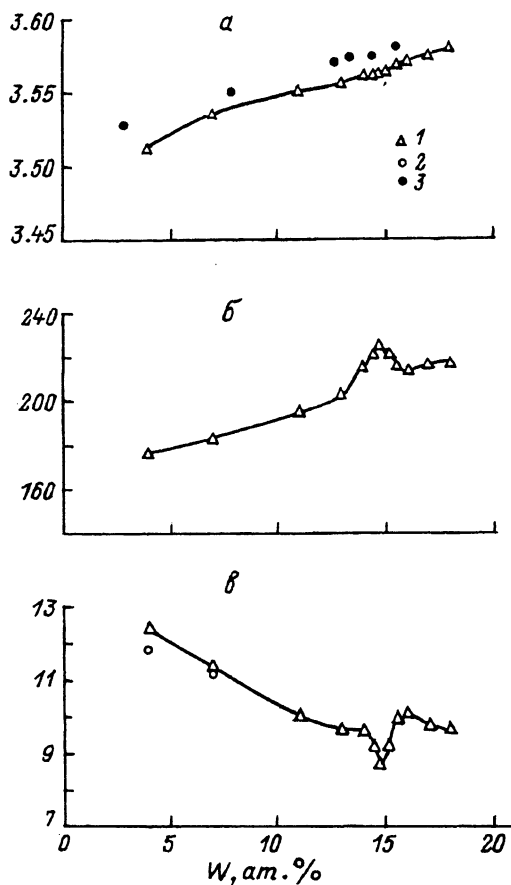


Рис. 2. Термодинамические свойства неупорядоченных ГЦК-сплавов Ni-W при комнатной температуре.

a — параметры решетки (Å),
 b — объемные модули ГПа,
 c — коэффициенты термического расширения (K^{-1}).
 1 — расчет; 2, 3 — эксперимент [13] и [14] соответственно.

отметить хорошее согласие между экспериментальными [14] и теоретическими значениями для параметров решетки. Однако куда более интересные эффекты наблюдаются для концентрационных зависимостей объ-

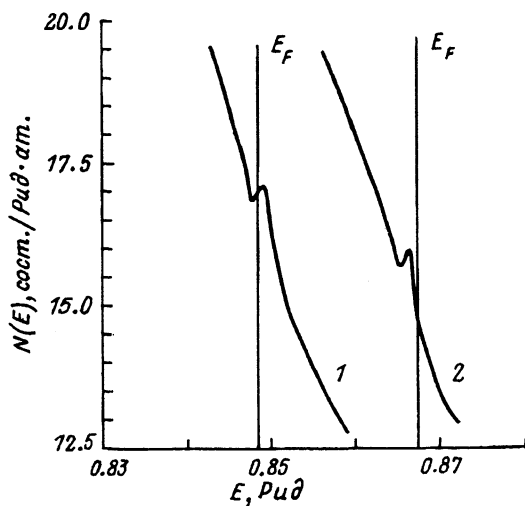


Рис. 3. Сдвиг уровня Ферми относительно пика в полной плотности электронных состояний при увеличении концентрации W. Пик связан с t_{2g} -состоянием Ni. 1 — 14, 2 — 16 ат.% W.

емных модулей и коэффициентов термического расширения. Во-первых, вольфрам сильно влияет на оба этих свойства, увеличивая объемный модуль и уменьшая коэффициент термического расширения. Кроме того, для указанных свойств наблюдаются значительные особенности в узком концентрационном интервале около 14.7 ат.% W. При таком составе и объемный модуль, и коэффициент термического расширения отклоняются до 10 % от гладкой кривой и достигают своих экстремальных значений. Интересно, что при этой концентрации для сплавов Ni-W также достигается максимум температуры перехода солидус-ликвидус [13].

Общее поведение объемных модулей и коэффициентов термического расширения соответствует теории электронных топологических переходов Лифшица [1,15]. В настоящей работе не строилась поверхность Ферми ввиду несамосогласованности вычислений, однако наши вычисления плотности состояний для составов около 14.7 ат.% показывают, что с увеличением содержания вольфрама с 14 до 15 ат.% уровень Ферми сплава пересекает тонкий пик, связанный с t_{2g} -состояниями никеля (рис. 3). Кроме того, направление движения уровня Ферми показывает, что в этом случае происходит заполнение d -зоны никеля. Таким образом, можно ожидать, что похожие особенности будут наблюдаться при меньших концентрациях при легировании никеля элементами с большим числом валентных электронов. Наши предварительные расчеты для системы Ni-Re подтверждают это предположение. В этой системе особенность в объемном модуле и коэффициенте термического расширения наблюдается около 11 ат.% Re.

Авторы статьи благодарны А.Л. Удовскому и П.А. Коржавому за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Varlamov A.A., Egorov V.S., Pantsulaya A.V. // Adv. Phys. 1990. V. 38. P. 469-544.
- [2] Abrikosov I.A., Vekilov Yu.H., Ruban A.V. // Phys. Lett. A. 1991. V. 154. N 7-8. P. 407-412.
- [3] Akai H. // J. Phys.: Cond. Matt. 1989. V. 1. N 43. P. 8045-8063.
- [4] Harris J. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 4. P. 1770-1779.
- [5] Polatoglou H.M., Methfessel M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 9. P. 5898-5903.
- [6] Zeller R. // J. Phys. F. 1987. V. 17. N 9. P. 2123-2135.
- [7] Stefanou N., Zeller R., Dederichs P.H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 4. P. 2705-2712.
- [8] Abrikosov I.A., Vekilov Yu.H., Korzhavyi P.A., Ruban A.V., Shilkrot L.E. // Solid State Comm. 1992. V. 83. N 11. P. 867-870.
- [9] Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048-5079.
- [10] Abrikosov I.A., Ruban A.V., Katz D.Ya., Vekilov Yu.H. // J. Phys.: Cond. Matt. 1993. V. 5. N 6. P. 1271-1276.
- [11] Moruzzi V.L., Janak J.F., Schwarz K. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 2. P. 790-799.
- [12] Udovsky A.L., Kozodaeva E.A. // CALPHAD. 1993. V. 17. P. 17-22.
- [13] Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio: American society for metals, 1973. 1435 p.
- [14] Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys. London: Perg. Press, 1967. 1044 p.
- [15] Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. P. 1569-1576.

Московский институт стали и сплавов

Поступило в Редакцию
27 мая 1993 г.