

УДК 546.72'621'26/538.22/548:53

©1994

КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ  $Fe_{4-y}Al_yC_x$ 

В.А.Андрющенко, В.И.Моравецкий, Л.М.Шелудченко

Методом  $X_\alpha$ -РВ проведен расчет электронной структуры двух двадцатидесятиатомных кластеров карбидной фазы системы Fe-Al-C в отсутствие спиновой поляризации. Построены полные и парциальные плотности электронных состояний для кластеров с различным количеством атомов алюминия и железа, изображены карты электронной плотности в плоскостях (100) и (011). Это позволило обнаружить увеличение гибридизации между  $p$ -электронами алюминия и  $d$ -электронами железа при увеличении концентрации алюминия и, как следствие, усиление химической связи между атомами Fe и Al в кластере. Показано, что увеличение количества атомов алюминия ведет к усилению взаимодействия в «гантельной» конфигурации C-Fe-C. Рассчитанные значения мессбауэровских сдвигов коррелируют с экспериментальными данными.

Склонность атомов алюминия и углерода к упорядочению во многом предопределяет физические свойства твердого раствора сплавов системы Fe-Al-C. В широком концентрационном и температурном интервалах он состоит из аустенитной фазы с ГЦК кристаллической решеткой ( $\gamma$ -фазы), карбида переменного состава типа перовскитов  $Fe_{4-y}Al_yC_x$  ( $K$ -фазы), тетрагонального  $\alpha$ -мартенсита и алюминиевого феррита с ОЦК кристаллической решеткой [1]. В процессе закалки сплавов от высоких температур (1000–1250 °С) в воду в ГЦК кристаллической решетке  $\gamma$ -фазы вдоль кристаллографических направлений [100] образуются субмикрообъемы (0.2–1.5 нм) с более высоким содержанием легирующих элементов и более высокой степенью атомного порядка. ГЦК кристаллическая решетка этих субмикрообъемов имеет больший параметр элементарной ячейки (0.372–0.378 нм), чем элементарная ячейка матричной ГЦК решетки  $\gamma$ -фазы (0.366–0.367 нм) [2]. Обе ГЦК решетки одинаково ориентированы и когерентны между собой.

При увеличении концентрации алюминия в сплаве, а также при дополнительной термической обработке упорядоченные субмикрообъемы увеличиваются, когерентность между двумя ГЦК решетками  $\gamma$ - и  $K$ -фаз нарушается и объемы с упорядоченной ГЦК решеткой обособляются в частицы (5.0 и более нм)  $K$ -фазы без изменения кристаллической ориентации [3].

Попытки не допустить атомного упорядочения в процессе закалки и получить сплавы Fe-Al-C в аморфном состоянии не привели к положительным результатам. После скоростной закалки из расплава на быстровращающийся металлический барабан упорядоченная  $K$ -фаза

фиксируется в широких концентрационных интервалах по алюминию и углероду [4,5]. Более того, оказалось, что рентгенодифракционным методом даже в жидком состоянии (при 1550 °С) обнаруживаются микрогруппировки с ближним атомным порядком по типу *K*-фазы, количество которых увеличивается с ростом содержания алюминия в расплаве Fe-Al-C [6].

В расплавах, содержащих до 8% Al включительно, *K*-фаза парамагнитна. Однако при увеличении концентрации алюминия более 8% значительно увеличивается степень атомного и магнитного порядка в ней. *K*-фаза становится ферромагнитной, а степень ее дальнего атомного порядка приближается к единице [7].

В работе [8] показано, что изменение магнитных свойств *K*-фазы существенно влияет на изменение магнитных свойств сплавов системы Fe-Al-C в целом. Исследовано также в широком температурном интервале изменение магнитных свойств *K*-фазы, экстрагированной из твердого раствора. Установлено, что *K*-фаза может существовать в одном или нескольких субструктурных состояниях, которые обусловлены разными химическим составом и степенями атомного порядка. Этим состояниям соответствуют три точки Кюри:  $\Theta_1 = -100$ ,  $\Theta_2 = 0$  и  $\Theta_3 = 240$  °С, наличие которых объяснено тем, что атомы железа находятся в *K*-фазе в трех конфигурационных состояниях с разным ближайшим атомным окружением.

В работе [9] сделана попытка смоделировать электронную структуру двух разных по химическому составу четырнадцатиатомных кластеров карбидной фазы  $Fe_{4-y}Al_yC_x$  в пара- и ферромагнитном состояниях методом многократно рассеянных волн. При этом расчет проводился для неполяризованных спинов. Получены парциальные (*s*, *p*, *d*) плотности состояний атомов железа, алюминия и углерода и полные плотности электронных состояний двух кластеров, а также распределение электронной плотности для волновых функций вблизи энергии Ферми для различных атомных плоскостей (100), (110) и (111).

Графическое представление распределения электронной плотности в модельных кластерах позволило сделать качественное предположение о том, что при увеличении концентрации атомов алюминия в *K*-фазе происходит сильная *pd*-гибридизация химических связей железа в первой координационной сфере и алюминия во второй. Это вызывает большую делокализацию *d*-электронов железа в пространстве кластера, и в соответствии с критерием Стонера увеличивается парамагнитная неустойчивость такой конфигурации. Выполненные нами дополнительные расчеты с учетом спиновой поляризации электронов привели к аналогичным в работе [9] выводам.

В работе [10] описаны три типа атомов железа с различным ближайшим атомным окружением:  $Fe^{(1)}$  — атомы железа, расположенные в центрах граней ячеек *K*-фазы, образующие с двумя атомами углерода на осях (100) «гантельные» конфигурации C-Fe-C;  $Fe^{(2)}$  — атомы железа, расположенные также в центрах граней карбида, но соседствующие лишь с одним атомом углерода;  $Fe^{(3)}$  — атомы железа, находящиеся в вершинах куба вместо атомов алюминия из-за его дефицита в *K*-фазе. Эти атомы железа не имеют атомов углерода в первой координационной сфере междоузлий.

В работе [9] нами были учтены только два из них  $Fe^{(2)}$  и  $Fe^{(3)}$ . Третий тип атомов ( $Fe^{(1)}$ ) в расчете не учитывался ввиду малости выбранной нами модельной конфигурации кластеров с различным содержанием алюминия.

Задача настоящей работы состояла в моделировании и расчета таких кластеров  $K$ -фазы, которые содержали бы все три типа атомов железа, фиксируемых мессбауэровским методом, и в последующем сравнении расчетных результатов с экспериментальными данными.

## 1. Методика расчета

Расчет проводился для двух кластеров одной геометрической конфигурации. Первый кластер представлен на рис. 1. Второй кластер отличался тем, что часть атомов железа (все  $Fe^{(5)}$ ) заменили атомами алюминия  $Al^{(2)}$ . При этом параметр элементарной ячейки кристаллической решетки  $K$ -фазы для обоих случаев выбрали одинаковым  $a = 3.75 \text{ \AA}$ , чтобы анализировать влияние только химической концентрации алюминия на изменение электронной структуры. Расчет производили кластерным методом многократно-рассеянных волн ( $X_\alpha$ -SW) [11] с обменно-корреляционным потенциалом Хедина-Лундквиста [12] в отсутствие спиновой поляризации. Радиусы muffin-tin сфер (MT-сфер) для атомов следующие ( $\text{\AA}$ ): углерода — 0.96, железа — 0.92, алюминия — 1.73, сферы Ватсона — 6.33. Стартовые волновые функции для атомов вычисляли по методике Германа-Скиллмана [13].

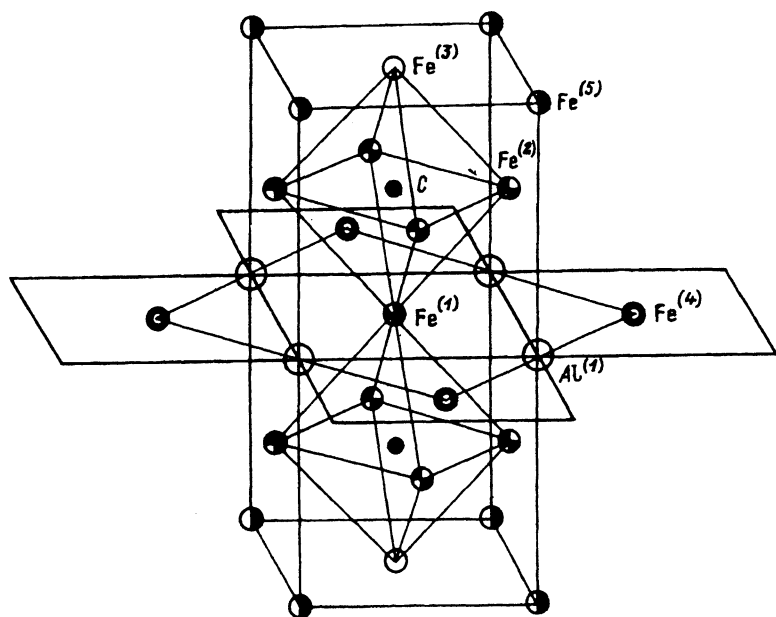


Рис. 1. Один из кластеров, использовавшихся при расчете. Второй отличается от этого заменой  $Fe^{(5)}$  на  $Al^{(2)}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

В результате самосогласованного расчета получили дискретные уровни энергии. Эти уровни размывали с помощью гауссиана с параметром  $\sigma = 0.2$  eV [14]. Суммарные плотности электронных состояний обоих кластеров представлены на рис. 2. Область состояний вблизи  $-19$  eV соответствует  $p$ -электронам углерода и  $s$ -электронам алюминия. Электронные состояния с энергией около  $-15$  eV заселены в основном  $p$ -электронами алюминия. Узкая полоса вблизи энергии Ферми формируется  $d$ -электронами железа. Сравнение электронных спектров двух кластеров позволяет обнаружить усиление гибридизации  $p$ - $d$ -электронов между атомами Al и Fe в кластере с большим числом атомов алюминия.

Для последующего анализа переноса электронных зарядов между атомами и формирования химической связи в кластере рассчитали парциальные ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) и полные электронные заряды в МТ-сферах атомов (табл. 1). Из этой таблицы видно, что при замене атомов Fe<sup>(5)</sup> на атомы Al<sup>(2)</sup> не заметно значительного изменения электронного заряда в МТ-сферах Fe<sup>(1)</sup>, C, Fe<sup>(2)</sup> и Al<sup>(1)</sup>. Однако для атомов Fe<sup>(3)</sup> и Fe<sup>(4)</sup> электронный заряд меньше на 0.2. При этом электронный заряд в МТ-сферах замещенных атомов Al<sup>(2)</sup> также меньше. Это свидетельствует об увеличении электронного заряда в межсферном пространстве и усилении химической связи между атомами Fe<sup>(3)</sup>, Fe<sup>(4)</sup> и Al<sup>(2)</sup>. Анализ парциальных вкладов позволяет заключить, что это происходит в основном за счет  $p$ -электронов алюминия и  $d$ -электронов железа.

Для наглядного представления распределения электронной плотности были построены карты электронной плотности для уровней энергии с наибольшей степенью гибридизации между  $p$ -электронами углерода и  $d$ -электронами железа. Плоскость (100), проходящая через центр кластеров, оказалась наиболее показательной для уровня энергии симметрии  $3a_{1g}$ , формирующего «гантельную» конфигурацию C-Fe-C (рис. 2). Очевидно, что увеличение количества атомов алюминия приводит к усилению взаимодействия в «гантели» C-Fe-C.

Также были рассчитаны карты электронной плотности в плоскости (110). На рис. 3 представлена одна из многих карт электронной плотности в плоскости (110), подтверждающих усиление химических

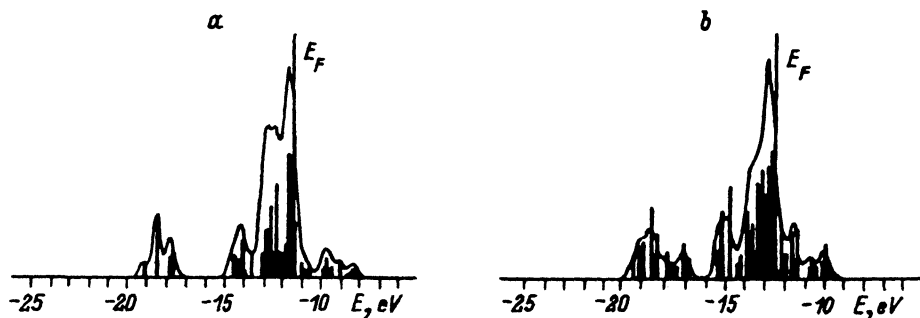


Рис. 2. Суммарные плотности электронных состояний кластеров.

$a$  —  $C_2Fe_{23}Al_4$ ,  $b$  —  $C_2Fe_{15}Al_{12}$ .

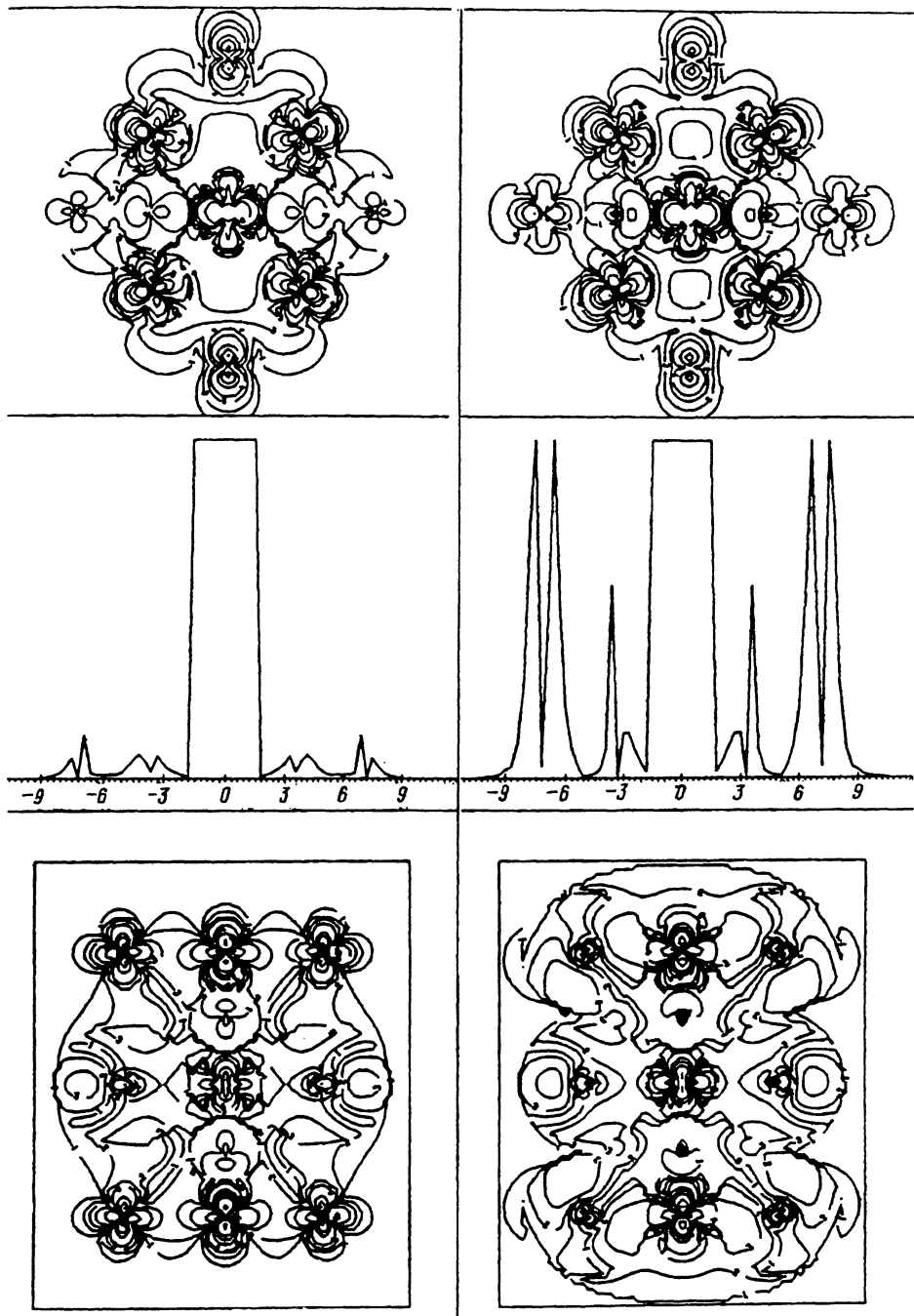


Рис. 3. Распределение электронной плотности для волновых функций в плоскостях (100) и (011). Слева — для кластера  $C_2Fe_{23}Al_4$ , справа — для кластера  $C_2Fe_{15}Al_{12}$ . Средняя пара представляет собой профиль электронной плотности вдоль связи C-Fe-C.

Парциальное распределение зарядов валентных электронов в МТ-сферах кластеров  $C_2Fe_{23}Al_4$  и  $C_2Fe_{15}Al_{12}$

	Атом						
	Fe <sup>(1)</sup>	C	Fe <sup>(2)</sup>	Fe <sup>(3)</sup>	Al <sup>(1)</sup>	Fe <sup>(4)</sup>	Fe <sup>(5)</sup>
	Кластер $C_2Fe_{23}Al_4$						
<i>s</i>	0.080	1.470	0.057	0.039	1.567	0.032	0.007
<i>p</i>	0.098	3.398	0.047	0.031	2.549	0.016	0.003
<i>d</i>	6.547	0.000	6.449	6.710	0.000	5.636	6.092
сум.вал. заряд	24.725	6.868	24.552	24.780	14.516	23.684	24.102
	Кластер $C_2Fe_{15}Al_{12}$						
	Fe <sup>(1)</sup>	C	Fe <sup>(2)</sup>	Fe <sup>(3)</sup>	Al <sup>(1)</sup>	Fe <sup>(4)</sup>	Al <sup>(2)</sup>
<i>s</i>	0.079	1.492	0.054	0.053	1.653	0.019	1.693
<i>p</i>	0.091	3.387	0.048	0.036	2.499	0.013	0.815
<i>d</i>	6.603	0.000	6.437	6.470	0.000	5.458	0.000
сум.вал. заряд	24.773	6.879	24.539	24.559	14.152	23.490	12.508

связей в результате гибридизации между *p*-электронами алюминия и *d*-электронами железа.

Увеличение электронного взаимодействия в гангельной конфигурации C-Fe-C и *p-d*-гибридизации между атомами алюминия и железа, по-видимому, является причиной возникновения парамагнитной неустойчивости *K'*-фазы и перехода ее в ферромагнитное состояние при увеличении концентрации алюминия в сплавах системы Fe-Al-C [9].

В работе [9] были рассчитаны кластеры, содержащие атомы железа, которые в ближайшей координационной сфере имели или атомы железа, или один атом углерода. Вычисленные значения *s*-плотности на ядре для этих атомов представлены в табл. 2. Значения мессбауэровского сдвига вычисляли как разницу между величинами *s*-плотности

Таблица 2

Значения *s*-плотности на ядрах атомов железа кластеров  $CFe_{10}Al_4$  и  $CFe_6Al_8$  и их разница по отношению к атому железа Fe<sup>(2)</sup> (а.у.)

	$CFe_{10}Al_4$		$CFe_6Al_8$
	Fe <sup>(1)</sup>	Fe <sup>(2)</sup>	Fe <sup>(1)</sup>
Плотность	11850.886	11851.305	11850.729
Разница	-0.421	0.000	-0.576
Мессбауэровский сдвиг, мм/с			
вычисленный	0.084	0.000	0.115
экспериментальный	0.09	-	0.09

Таблица 3

Значения  $\delta$ -плотности на ядрах атомов железа кластеров  $C_2Fe_{23}Al_4$  и  $C_2Fe_{15}Al_{12}$  и их разница по отношению к атому железа  $Fe^{(4)}$  (а.у.)

	Атом			
	$Fe^{(1)}$	$Fe^{(2)}$	$Fe^{(3)}$	$Fe^{(4)}$
	Кластер $C_2Fe_{23}Al_4$			
Плотность	11850.726	11849.894	11848.182	11852.284
Разница	-1.558	-2.390	-4.102	0.000
Мессбауэровский сдвиг, мм/с				
вычисленный	0.311	0.478	0.820	0.000
экспериментальный	0.13	0.09	0.9	-
	Кластер $C_2Fe_{15}Al_{12}$			
Плотность	11848.139	11850.141	11849.951	11850.921
Разница	-2.782	-0.780	-0.970	0.000
Мессбауэровский сдвиг, мм/с				
вычисленный	0.556	0.156	0.194	0.000
экспериментальный	0.13	0.09	0.09	-

на ядрах атомов  $Fe^{(2)}$  и  $Fe^{(1)}$ , умноженную на калибровочную постоянную  $a = -0.2a_0^3$  мм/с [15]. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [10].

Однако из экспериментальных данных работы [10] следует, что в исследуемом карбиде существуют три типа атомов железа с различным ближайшим окружением. Основная линия мессбауэровских спектров соответствует атомам железа без примесей в ближайшей координационной сфере, вторая линия (дублет с величиной квадрупольного расщепления  $2\epsilon_d = 1.35$  мм/с) — атому железа с одним атомом углерода вблизи, третья линия (дублет с величиной квадрупольного расщепления  $2\epsilon_d = 1.0$  мм/с) — атому железа с двумя атомами углерода («гантельная» конфигурация).

Кластеры, рассчитанные в настоящей работе, содержат все три типа атомов железа, идентифицируемых по экспериментальным данным. Расчетные значения  $\delta$ -плотностей на ядрах атомов железа приведены в табл. 3. Мессбауэровские сдвиги вычисляли как разницу между  $\delta$ -плотностью на ядрах атомов железа, имеющих в ближайшем окружении один ( $Fe^{(2)}$  и  $Fe^{(3)}$ ) или два ( $Fe^{(1)}$ ) атома углерода, и  $\delta$ -плотностью на ядре атома железа ( $Fe^{(4)}$ ), не имеющего в ближайшем окружении атомов внедрения, умноженную на вышеприведенную калибровочную постоянную. Приведенные в табл. 3 расчетные значения и экспериментальные данные одного порядка. Разброс между ними может быть, по-видимому, устранен учетом изменения постоянной кристаллической решетки  $K$ -фазы [7,10] при различной концентрации алюминия и углерода в сплавах.

Расчет двух двадцатидевятиатомных кластеров  $K$ -фазы показал, что атомы алюминия существенно влияют на распределение электронной плотности в окрестностях атомов железа. Увеличение числа атомов алюминия в кластере приводит к усилению гибридизации между  $p$ -электронами алюминия и  $d$ -электронами железа. Вследствие этого происходит усиление химических связей между атомами замещения, а также усиление электронного взаимодействия в «гангельной» конфигурации  $S-Fe-S$ . Эти качественные изменения наглядно видны на картах распределения электронных плотностей в кристаллографических плоскостях кластера  $[100]$  и  $[011]$ .

Рассчитанные значения мессбауэровских сдвигов коррелируют с экспериментальными данными работы [10].

### Список литературы

- [1] Nishida Keiso // Bull. Fac. Eng. 1968. V. 24. P. 71.
- [2] Тяпкин Ю.Д., Гуляев А.А., Георгиева И.Я. // ФММ. 1977. Т. 43. № 6. С. 1297.
- [3] Гуляев А.А., Тяпкин Ю.Д. // МиТОМ. 1982. Т. 4. С. 9.
- [4] Inoue A., Minemura T., Kitamura A., Masumoto T. // Met. Trans. 1981. V. 12. N 6. P. 1041.
- [5] Георгиева И.Я., Матюшенко Л.А., Суязов А.В., Макаров В.А., Хандаров А.П. // ФММ. 1990. № 10. С. 155.
- [6] Михайлова Л.Е., Христенко Т.М., Романова А.В., Андриющенко В.А., Николайчук Е.И. // Металлофизика. 1992. Т. 14. № 2. С. 46.
- [7] Lyssak L.I., Drachinskaya A.G., Andryushchenko V.A. // XI Conference on Applied Crystallography. Kozubnik, Silesia Univ. Katowice, Poland, 1984. P. 104.
- [8] Андриющенко В.А., Драчинская Л.Г., Ефимова Т.И., Левантович С.В., Николайчук Е.И., Палатнюк В.В. // УФЖ. 1992. Т. 37. № 7. С. 1057.
- [9] Андриющенко В.А., Моравецкий В.И., Шелудченко Л.М. // УФЖ. 1992. Т. 37. № 9. С. 1406.
- [10] Андриющенко В.А., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 683.
- [11] Slater J.C. The Calculation of Molecular Orbitals. New York: John-Wiley, 1979.
- [12] Barth U., Hedin L. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 13. P. 1629.
- [13] Herman F., Skillman S. // Atomic Structure Calculations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N.J. 1963.
- [14] Yang C.Y., Johnson K.H., Salahub D.R., Kaspar J., Messmer R.P. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 5673.
- [15] Dannon J., IAEA Panel on the Applications of the Mossbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics (International Atomic Energy Agency, Vienna). 1966. P. 89.

Институт металлофизики АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
4 февраля 1994 г.