

УДК 539.2:530.145

©1995

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕТКИ ЖЕЛЕЗА

С.А.Останин, Е.И.Саламатов, В.Г.Чудинов

Удмуртский научный центр физико-технического института
Уральского отделения Российской академии наук,
426001, Ижевск, Россия
(Поступила в Редакцию 3 ноября 1994 г.)

Проведен теоретический анализ динамических и упругих свойств кристаллической решетки железа в квазигармоническом приближении с модельным потенциалом межатомного взаимодействия, построенном в псевдопотенциальном подходе. Получены расчетные значения модулей упругости и частот нормальных колебаний, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Воспроизведены две динамически устойчивые (α, γ) и одна неустойчивая (δ) фазы диаграммы состояний чистого железа.

Мартенситные фазовые переходы из-за своего фундаментального и прикладного значения являются предметом интенсивных исследований. Обширный материал, полученный в экспериментах с использованием калориметрии, нейтронной и электронной дифракции, электронной микроскопии и ядерного магнитного резонанса, хотя и не дает полного понимания микроскопического механизма мартенситных переходов, но обеспечивает достаточное количество информации, требующейся при теоретическом изучении мартенситных фазовых переходов с целью описания модели таких переходов.

В настоящее время можно выделить три основных подхода при теоретическом описании мартенситных фазовых переходов. Первый из них основан на анализе особенностей электронных состояний в кристаллах [1-6]. Второй подход связан с исследованием особенностей динамики решетки, обусловленных ангармоническими эффектами, которые наиболее сильно проявляются вблизи мартенситных переходов и плавления [7-9]. К третьему подходу можно отнести первопринципный метод молекулярной динамики [10-12]. Отметим, что последовательное применение последнего метода представляет собой синтез первых двух, поскольку первопринципное нахождение потенциала межатомного взаимодействия опирается на электронную структуру кристалла, а ангармонизм системы учитывается явно при решении уравнений движения.

Вычисление сил межатомного взаимодействия вызывает большие затруднения. К сожалению, первопринципная молекулярно-динамическая методика Кара и Паринелло [5,6] в настоящее время ограничена рассмотрением систем, состоящих из нескольких десятков атомов. Что

касается парных потенциалов, восстановленных по энергии когезии на основе первопринципного расчета электронных состояний в кристалле [13], то они не могут удовлетворительно описывать сложные системы, находящиеся под воздействием внешних нагрузок. То же самое можно сказать о ранее использовавшихся полуэмпирических потенциалах, параметры которых подгоняются под равновесные характеристики материала. За последние годы получен ряд новых результатов в последовательной модели, основу которой составляет расчет электронного спектра методом сильной связи [14]. Однако свобода применения такой модели ограничивается изучением равновесных систем.

Псевдопотенциальная схема построения потенциала межатомного взаимодействия представляется нам наиболее простой. Рассчитанный в псевдопотенциальной схеме потенциал [15,16] межионного взаимодействия имеет осцилляции, которые обеспечиваются косвенным взаимодействием ионов через электроны проводимости [17]. Как показывает опыт, применение таким образом построенных парных потенциалов обеспечивает стабильность решетки при последующем компьютерном моделировании [18]. Заметим, что к построенному в этой схеме парному потенциалу следует относиться как к модельному, а полученные в ходе моделирования результаты могут претендовать только на качественное согласие с экспериментом. До сих пор многие проблемы, исследуемые методом молекулярной динамики, удается решить только при использовании парных центральных потенциалов.

Другая сложность, возникающая при изучении устойчивости кристаллической решетки методом молекулярной динамики, связана с интерпретацией результатов. Стандартного набора характеристик, получаемых при молекулярно-динамическом моделировании (функция радиального распределения, плотность колебательных состояний, мгновенная конфигурация атомов), явно недостаточно для понимания механизма фазовых превращений на атомарном уровне.

Дополнительную информацию о микроскопических механизмах фазовых превращений в твердых телах, на наш взгляд, можно получить, проводя теоретическое исследование динамических и упругих свойств рассматриваемой системы. Поэтому в данной работе мы изучали динамические и упругие свойства решетки железа, взаимодействие между атомами которого определялось парным потенциалом, полученным в псевдопотенциальной схеме [15]. Представляемые расчеты проводились в квазигармоническом приближении [19], т.е. постоянная решетки считалась свободным параметром. Зависимость динамических свойств системы (фононных частот, модулей упругости) от этого параметра исследовалась в гармоническом приближении.

1. Формализм и методика расчета

Основные выражения для описания динамических свойств кристаллической решетки в гармоническом приближении хорошо известны (см., например, [20]). В случае центрального парного взаимодействия между атомами решетки все интересующие нас характеристики выражаются через параметры потенциала $U(R)$

$$f^i = U(R_i), \quad f_1^i = \left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R=R_i}, \quad f_2^i = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R=R_i}, \quad (1)$$

где R_i — расстояние до i -й координационной сферы. В обозначениях (1) получаем для энергии основного состояния выражения

$$E = \frac{1}{2} \sum_i n_i f^i, \quad (2)$$

где n_i — координационное число, а для упругих постоянных (в случае центрального потенциала в кубическом кристалле имеем два независимых модуля упругости) выражения

$$C_{11} = \frac{1}{2V_c} \sum_i \frac{(f_2^i - f_1^i)}{R_i^2} \sum_{j=1}^{n_i} X_j^4, \quad (3a)$$

$$C_{12} = C_{44} = \frac{1}{2V_c} \sum_i \frac{(f_2^i - f_1^i)}{R_i^2} \sum_{j=1}^{n_i} X_j^2 Y_j^2. \quad (3b)$$

Элементы динамической матрицы, собственные значения и собственные векторы которой определяют энергию и вектор поляризации фона, могут быть записаны в виде

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi_{\mathbf{R}}^{\alpha\beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad (4)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{R}}^{\alpha\beta} = \frac{-1}{R^2} \left[f_2 R_\alpha R_\beta + f_1 (\delta_{\alpha\beta} R^2 - R_\alpha R_\beta) \right]. \quad (5)$$

С использованием выражений (3)–(5) исследовалась устойчивость решетки при заданном потенциале (1). Устойчивость кристаллической решетки определяется жесткостью, и для стабилизации структуры должны выполняться неравенства $C_{ij} > 0$. Это условие эквивалентно неотрицательности собственных значений динамической матрицы в точке Γ зоны Бриллюэна $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Более сильное условие стабильности решетки — неотрицательность собственных частот в любой точке $\omega^2(\mathbf{k}) \geq 0$.

Собственные частоты $\omega^2(\mathbf{k})$ вычислялись диагонализацией динамической матрицы (4) методом Якоби. Оба изучаемых типа кристаллической решетки железа (ОЦК и ГЦК) обладают кубической симметрией, точечной группой которой является кубическая группа O_h . Соответствующая зона Бриллюэна в пространстве квазиимпульсов также обладает полной кубической симметрией, и собственные частоты $\omega(\mathbf{k})$ являются инвариантом 48 преобразований, входящих в O_h . Достаточно ограничиться в расчетах основным многогранником зоны Бриллюэна, составляющим ее 1/48 часть. Расчет проводился в узлах равномерной сетки основного многогранника: в 55 и 89 точках \mathbf{k} для ОЦК- и ГЦК-решеток соответственно. Плотность фоновых состояний вычислялась затем методом тетраэдров [21].

2. Обсуждение результатов

Для удобства заменим в качестве свободного параметра решеточную постоянную на r — радиус сферы Вигнера-Зейтца, объем которой равен объему ячейки. Поведение потенциальной энергии кристалла, приходящейся на один атом железа для ГЦК- и ОЦК-структур в зависимости от параметра r , изображено на рис. 1. Согласно расчетам, минимальная энергия основного состояния ГЦК-железа $E(r_f)$ больше соответствующего значения ОЦК-структуры на $\Delta E = 0.013$ eV. При промежуточных значениях r (рис. 1) энергетически выгодна ГЦК-структура, в остальной исследуемой области меньшей энергией обладает ОЦК-решетка. Формально связывая со значениями параметра r температурную шкалу, можно говорить о воспроизведении теоретической моделью α -, γ - и δ -фаз железа. Исследована динамическая устойчивость фаз и определены границы динамической устойчивости α - и γ -фаз, тогда как δ -фаза является динамически неустойчивой. Обратим внимание на то, что динамическая устойчивость γ -фазы расположена на оси r правее точки минимума энергии соответствующего данной фазе типа структуры. Это связано с устойчивостью γ -фазы при высоких температурах и метастабильностью ее при низких температурах. Область устойчивости α -фазы при малых значениях r левее минимума в функции $E(r_b)$ будем связывать с действием гидростатического сжатия.

Проанализируем причины динамической неустойчивости в системе. Верхние границы устойчивости r_{b2} и r_{f2} определяются тем значением параметра r , при котором модули сдвига обращаются в нуль. Отметим, что численные значения модулей упругости $C_{11} = 2.33$ и $C_{12} = 1.45(10^{12} \text{ din/cm}^2)$ в области α -фазы достаточно хорошо согласуются с экспериментом [22]. Поскольку для обеих фаз характерно монотонное уменьшение модулей упругости с увеличением параметра r , можно предположить, что переход $\alpha - \gamma$ идет через «плавление»

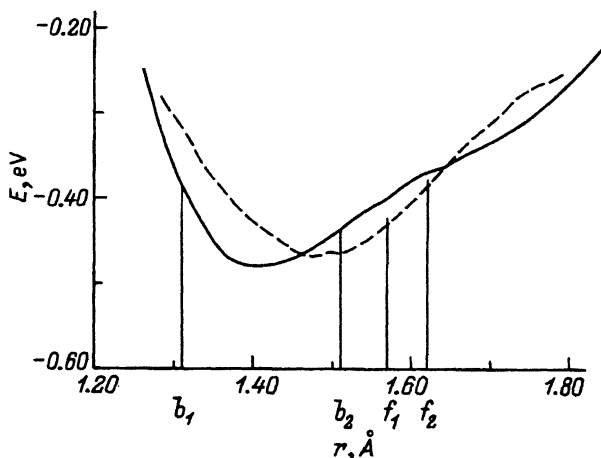


Рис. 1. Потенциальная энергия E , приходящаяся на один атом железа в зависимости от радиуса сферы Вигнера-Зейтца r .

Сплошная кривая — ОЦК-структура, b_1, b_2 — границы ее устойчивости; штриховая кривая — ГЦК-структура с интервалом устойчивости $f_1 < r < f_2$.

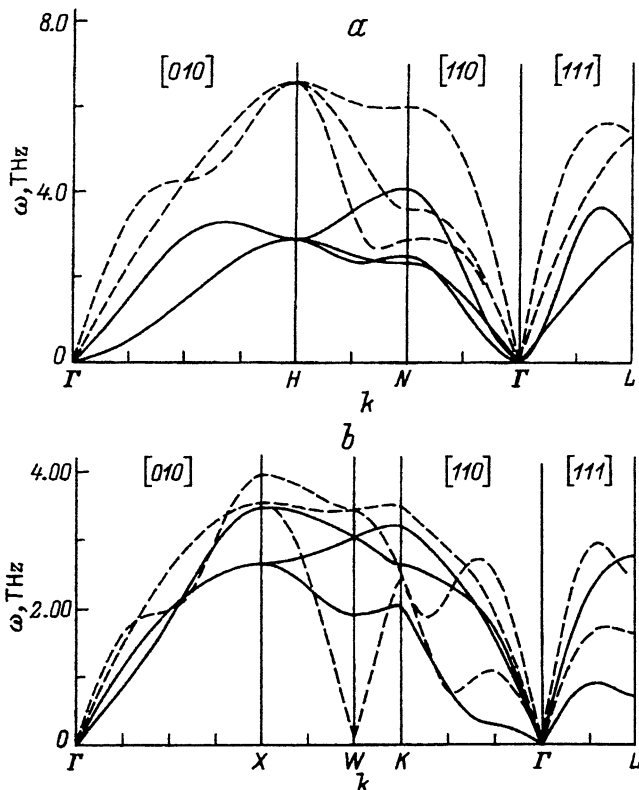


Рис. 2. а) Дисперсионные кривые фононов $\omega(\mathbf{k})$ вдоль симметричных направлений ОЦК-решетки Fe: штриховые кривые — ветви колебаний для равновесного значения параметра r , сплошные кривые — ветви колебаний для верхней границы устойчивости $r = b_2$. б) Дисперсионные кривые фононов $\omega(\mathbf{k})$ вдоль симметричных направлений ГЦК-решетки Fe: штриховые кривые — ветви колебаний для нижнего края интервала устойчивости $r = f_1$, сплошные кривые — ветви колебаний для верхней границы устойчивости $r = f_2$.

α -фазы. Заметим, что, хотя неустойчивость α - и γ -фазы характеризуется смягчением поперечных волн в одном и том же направлении, поляризация соответствующих волн различна: $[100]$ для α -фазы и $[110]$ для γ -фазы.

Нижние границы устойчивости α - и γ -фазы определяются качественно различными процессами. При сжатии ОЦК-структуры жесткость решетки монотонно возрастает (рис. 2, а), и при критическом значении $r = r_{b1}$ решетка «разрушается»: в спектре колебаний появляются отрицательные квадраты частот. В ГЦК-структуре при уменьшении r наряду с общим ужесточением спектра выделяется мягкая мода в точке $\mathbf{k}_s = (2\pi/\alpha)(1, 0.5, 0)$ с поляризацией $\langle 100 \rangle$ (рис. 2, б). Частота этой мягкой моды монотонно убывает с уменьшением параметра и достигает нуля при $r = r_{f1}$. Позволим себе проинтерпретировать этот результат как мартенситный переход $\gamma - \alpha$ в железе, происходящий по механизму мягкой моды.

При анализе мягкой моды следует отметить, что, во-первых, вектор поляризации и вектор \mathbf{k}_s лежат в одной и той же плотноупакованной

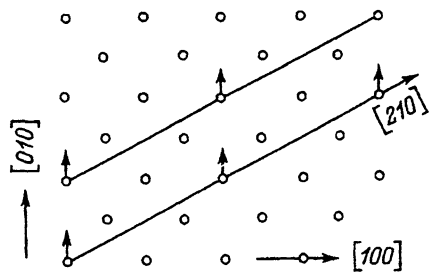


Рис. 3. Смещения атомов ГЦК-структуры, отвечающие симметрии мягкой моды.

плоскости ГЦК-структуры, во-вторых, длина волны мягкой моды минимальна для этого типа структуры, т.е. точка k_s является самой удаленной от центра зоны Бриллюэна.

Смещения атомов соответствующей k_s плоской волны представлены на рис. 3. В плоскости прохождения этой волны можно выделить структуру с двумя атомами на ячейку. Аналогичные типы смещений наблюдались экспериментально (см. рис. 9 работы [22]).

Проведенные в [23] расчеты в псевдогармоническом и более точных приближениях позволяют утверждать, что, несмотря на грубость псевдогармонического приближения, найденная нами симметрия развития неустойчивости соответствует реальной ситуации.

Авторы работы [9] связывают механизм развития структурной неустойчивости с нелинейным резонансом, обусловленным взаимодействием продольной и поперечной мод колебаний в одной из точек зоны Бриллюэна. Для возникновения условия резонанса необходимо, чтобы отношение частот продольных ω_l и поперечных ω_t фононов было равно отношению взаимно простых натуральных чисел. Кривая 2 на рис. 4 иллюстрирует зависимость отношения $\omega_t(k_s)/\omega_l(k_s)$ от параметра τ , которое на начальном этапе развития неустойчивости $\tau \leq \tau_{f2}$ близко к двум и может вызвать нелинейный резонанс.

На рис. 5 изображены вычисленные методом тетраэдров плотности фоновых состояний ГЦК-железа на нижней границе устойчивости и ОЦК-структуры на верхней границе ее устойчивости.

Итак, проведен теоретический анализ динамических и упругих свойств кристаллической решетки железа в квазигармоническом приближении с модельным потенциалом межатомного взаимодействия, построенном в псевдопотенциальном подходе. Без предварительного

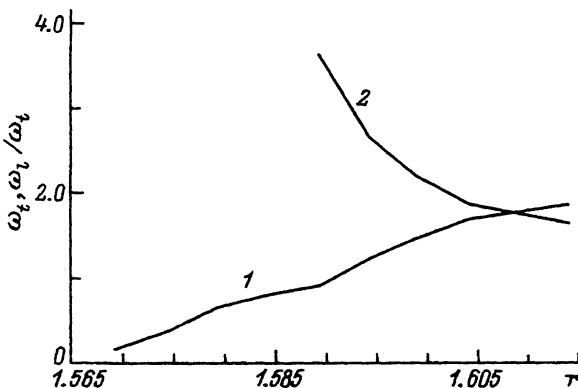


Рис. 4. Развитие структурной неустойчивости и поведение мягкой моды в ГЦК-фазе железа.

1 — зависимость поперечных колебаний $\omega_t(k_s)$ от параметра τ в точке W зоны Бриллюэна $k_s = (\pi/\alpha)(2, 1, 0)$, 2 — отношение продольной колебательной моды к поперечной $\omega_l(k_s)/\omega_t(k_s)$ в зависимости от параметра τ в точке W .

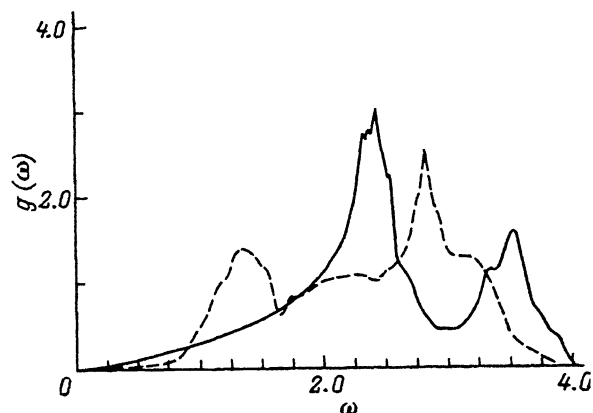


Рис. 5. Плотность фоновых состояний $G(\omega)$ железа. Сплошная кривая — ОЦК-решетка, штриховая — ГЦК.

подбора параметров модели получены расчетные значения модулей упругости и частот нормальных колебаний, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, что позволяет надеяться на возможность достоверного описания решеточных свойств железа в выбранной нами модели. Подтверждает пригодность модели также воспроизведение в нашей работе двух динамически устойчивых (α, γ) и одной неустойчивой (δ) фаз диаграммы состояний чистого железа. Динамическая неустойчивость δ -фазы, по-видимому, является следствием использованных приближений и узкого температурного интервала ее существования.

Особый интерес представляет результат наличия в γ -фазе железа мягкой моды, которая локализована в точке $\mathbf{k}_s = (2\pi/\alpha)(1, 0.5, 0)$ зоны Бриллюэна, имеет поляризацию (100) и ответственна за мартенситный переход. Длина соответствующей этой мягкой моде волны атомных смещений минимальна для данного типа структуры (ГЦК) и отражает тот факт, что при мартенситном переходе происходит перестройка ближайшего атомного окружения. Смещение атомов в данной моде аналогичны наблюдаемым смещениям [22].

Один из авторов (С.А.О.) благодарит Международный центр теоретической физики (Триест, Италия) за гостеприимство и возможность завершить работу.

Список литературы

- [1] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М. (1974). 557 с.
- [2] Кривоглаз М.А. Диффузионное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев (1984). 287 с.
- [3] Анисимов В.И., Кацнельсон М.И., Лихтенштейн А.И., Трефилов А.В. Письма в ЖЭТФ **45**, 6, 285 (1987).
- [4] Kraft T., Markus P.M., Methfessel M., Scheffler M. Phys. Rev. **B 48**, 5886 (1993).
- [5] Stich I., Car R., Parinello M. Phys. Rev. **B 44**, 11092 (1991).
- [6] Grumbach M.P., Hohl D., Martin R.M., Car R. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 1999 (1994).
- [7] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. (1973). 328 с.
- [8] Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М. (1984). 255 с.

- [9] Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. ФММ **64**, 4, 629 (1987).
- [10] Ho K.M., Fu C.L., Harmon B.N. Phys. Rev. **B 28**, 6687 (1984).
- [11] Willaime F., Massobrio G. Phys. Rev. **B 43**, 11653 (1991).
- [12] Rubini S., Ballone P. Phys. Rev. **B 48**, 99 (1993).
- [13] Mookerjee A., Chen N.-X., Kumar V., Satter M.A. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 2439 (1992).
- [14] Ducastelle F. Order and Phase Stability in alloys. Cohesion and Structure / Ed. F.R. de Boer and D.G. Pettifor. Amsterdam (1991). V. 3.
- [15] Landa A.I., Yuryev A.A., Ruban A.V., Gurskaya E.G., Kovneristy Yu.K., Vatolin N.A. J. Phys.: Cond. Matter. **3**, 9229 (1991).
- [16] Hafner J. Phys. Rev. Lett. **62**, 784 (1989).
- [17] Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. / Бондар А.А. Под ред. Еременко В.Н. Киев (1991). 200 с.
- [18] Чудинов В.Г., Долгушева Е.Б., Юрьев А.А. СФХТ **4**, 11, 2086 (1991).
- [19] Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М. (1963). 231 с.
- [20] Лейбфрид Г., Бройер Н. Точечные дефекты в металлах. Введение в теорию. М. (1981). 439 с.
- [21] Lehmann G., Taut M. Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 469 (1972).
- [22] Кондратьев В.В., Пушин В.Г. ФММ **60**, 4, 629 (1985).
- [23] Minkin A.G., Osetsky Yu.N. J. Phys.: Cond. Matter. **5**, 9121 (1993).