

УДК 539.21

И.А. АБРИКОСОВ*, А.Ю. НИКОНОВ**, А.В. ПОНОМАРЕВА***, А.И. ДМИТРИЕВ**,****,
С.А. БАРАННИКОВА**,****

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti и Zr С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТОЧНЫХ МТ-ОРБИТАЛЕЙ¹

Метод точных МТ-орбиталей (ТМТО) относится к третьему, новейшему, поколению первопринципных методов расчета электронной структуры материалов в так называемом приближении маффинтин (МТ) орбиталей в рамках теории функционала плотности. Проведено исследование его применимости для моделирования термодинамических и механических свойств чистых компонентов сплавов на основе Ti и Zr. Проведены расчеты полных энергий Ti, Zr, Nb, V, Mo, и Al в трех кристаллических структурах – гранецентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Для всех элементов и кристаллических структур рассчитаны теоретические значения параметров решетки, упругие постоянные и уравнения состояния. Определены стабильные кристаллические структуры. Во всех случаях расчеты методом ТМТО предсказывают правильную структуру основного состояния. Для стабильных структур проведено сравнение полученных результатов с экспериментом и с расчетами полнопотенциальными методами. Продемонстрирована надежность метода ТМТО и сделан вывод о возможности его дальнейшего применения для эффективного моделирования свойств неупорядоченных сплавов на основе Ti и Zr.

Ключевые слова: первопринципный расчет электронной структуры, стабильность кристаллической структуры, упругие постоянные, Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al.

Введение

Ускоренное развитие современных технологий существенно повышает требования к материалам и к созданию новых сплавов с особыми свойствами. В последнее время были разработаны качественно новые классы материалов, привлекательные как с точки зрения изучения и понимания различных фундаментальных свойств, так и для использования в различных практических приложениях. Доминирующим подходом при поиске новых материалов был и остается эксперимент. В то же время все более заметную роль в науке о материалах играет теория. Компьютерное моделирование, параллельно с экспериментом, позволяет получить гораздо более полное представление о физических механизмах, определяющих условия синтеза и свойства материалов. Одним из самых впечатляющих событий в квантовой теории твердого тела в течение трех последних десятилетий стало появление новой области – компьютерного моделирования свойств материалов «из первых принципов» (*ab initio*) на основе теории функционала плотности (ТФП). Однако на данном этапе расчеты в рамках ТФП все еще проводятся для материалов с идеальной трехмерной периодической структурой, поскольку теория групп и теорема Блоха являются краеугольными понятиями в теории электронной структуры [1]. Поэтому для моделирования дефектов кристаллической структуры, как например примесей замещения или химического беспорядка, приходится использовать так называемый метод суперячейки, в котором для описания неупорядоченной структуры используется квазинеупорядоченная периодическая модель [2]. Помимо принципиальных ограничений, метод суперячейки является достаточно трудоемким.

Следует отметить, что для теоретического описания сплавов с беспорядком замещения имеется также альтернативный подход, основанный на формализме функции Грина и приближении когерентного потенциала (ПКП) [1, 2]. Обычно ПКП используется совместно с методами расчета электронной структуры, основанными на приближении МТ-потенциала [1, 2]. Основной проблемой ранних вариантов этого приближения являлся неточный учет междоузельного вклада в потенциал и/или пренебрежение перекрытием МТ-сфер, центрированных на разных атомах. Однако в методе МТ-орбиталей 3-го поколения эту проблему удалось решить точно, что послужило осно-

¹ Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. по мероприятию: 1.5 «Поддержка научных исследований, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей» (Соглашение № 14.В37.21.0890 от 10.09.2012 г.) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-00606 а).

ванием назвать его методом точных МТ-орбиталей (ТМТО) [3, 4]. Реализация ПКП в базе ТМТО с использованием метода полной зарядовой плотности [5] позволила провести успешное моделирование для целого ряда технологически важных систем [4]. Целью настоящей работы являлось исследование применимости метода ТМТО на примере моделирования термодинамических и механических свойств чистых компонентов сплавов на основе Ti и Zr. Выбор материалов объясняется уникальностью свойств сплавов, получаемых на их основе.

Методика вычисления термодинамических и механических характеристик материалов с использованием метода ТМТО

Теоретические основы ТМТО подробно описаны в ряде работ [3–5]. Базисный набор волновых функций ТМТО включал s -, p -, d -, f -орбитали. Для расчета упругих свойств интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием сетки $31 \times 31 \times 31$ k -точек в обратном пространстве для кубических решеток, для гексагональных кристаллов использовались сетки $25 \times 25 \times 21$, $18 \times 18 \times 12$, $21 \times 21 \times 17$ k -точек для расчета C_{66} , C_{44} , C_S соответственно. При интегрировании по энергии в комплексной плоскости было взято 24 точки на полукруглом контуре. Сходимость энергии по отношению к параметрам расчета составляла 10^{-8} Ry. Обменно-корреляционные эффекты в электронном газе были учтены в рамках обобщенного градиентного приближения (ОГП) [6].

Уравнение состояния определялось из расчета полной энергии материала $E(V_{\text{at}})$ при соответствующих значениях объема на атом V_{at} . В данной работе $E(V_{\text{at}})$ аппроксимировались с помощью модифицированной функции Морзе [7]. Отметим, что для ГПУ-кристаллов первоначально необходимо оптимизировать отношение постоянных решетки c/a для каждого объема V_{at} посредством минимизации энергии $E(V_{\text{at}}, c/a)$ относительно c/a . Уравнения состояния строятся с помощью полученных минимумов функции $E(V_{\text{at}}, c/a)$.

Адиабатические упругие константы для монокристаллов в работе вычислялись с помощью расчета полных энергий сплава, полученных для ряда сохраняющих объем ($V = \text{const}$) малых деформаций в области действия закона Гука. Поскольку энергия сплава зависит от объема сильнее, чем от величины напряжений, то условие сохранения объема при деформации позволяет не учитывать вклад в изменение энергии, вызванный изменением объема. Для кубических кристаллов существует три независимых элемента тензора упругих постоянных: C_{11} , C_{12} , C_{44} , а в гексагональном кристалле – пять независимых упругих констант: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} . Расчет упругих констант производился с использованием равновесных значений параметров решетки, следуя методологии, детально описанной в [4, 8].

Критерий устойчивости кристаллической решетки получается из условия, что энергия возрастает при любой малой деформации. Для кубических кристаллов критерий стабильности определяется выражениями

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (1)$$

Для ГПУ-кристалла условия стабильности (кроме положительно определенных диагональных компонент тензора жесткости C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) имеют вид

$$C_{11}^2 > C_{12}^2, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2, \quad C_{11}C_{33} > C_{13}^2. \quad (2)$$

Результаты вычислений и их анализ

Расчет параметра решетки

Как отмечалось при описании методики расчета, для расчета термодинамических характеристик ГПУ-металлов, прежде всего, необходимо провести оптимизацию полной энергии по объему и отношению параметров решетки c/a . Идеальное значение этого отношения составляет 1,633. Однако в большинстве ГПУ-металлов имеются отклонения от идеального значения. Более того, возможно существование не только глобального минимума, но и локальных минимумов потенциальной энергии, как, например, в случае Zn [5]. Чтобы избежать ситуации, когда рассчитанное значение c/a ошибочно соответствует локальному минимуму, имеет смысл варьировать как объем, так и c/a в достаточно широком диапазоне.

Результаты расчета методом ТМТО изменений полной энергии ГПУ Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al как функции этих параметров показали, что для всех систем, изученных в данной работе, имеется единственный минимум энергии как функции V_{at} и c/a . Поскольку основной задачей является про-

верка точности метода ТМТО для чистых элементов сплавов на основе Ti и Zr, теоретические оптимизированные и экспериментальные значения параметров a и соотношения c/a для этих элементов представлены в табл. 1. Кроме того, оценка точности метода проводится путем сравнения с результатами расчетов, выполненных с использованием метода проекторов присоединенных волн с использованием пакета программ VASP в [9]. Этот метод на сегодняшний день можно считать наиболее аккуратным, однако он является слишком трудоемким для высокопроизводительного расчета свойств сплавов замещения, поскольку в этом случае приходится прибегать к методу суперячейки для моделирования эффектов беспорядка [2]. В методе ТМТО моделирование эффектов беспорядка осуществляется в рамках численно эффективного приближения когерентного потенциала [2, 5], что позволит значительно сократить вычислительные затраты.

Сравнение результатов расчета параметров решетки методом ТМТО с экспериментом показывает, что точность теории составляет $\sim 1\%$, что является типичной точностью для приближения градиентных поправок в ТФП. При сравнении результатов двух разных теоретических методов

Таблица 1

Рассчитанные значения параметров решетки (a), соотношения c/a , объемного модуля (B) и упругих констант (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{66} , C_{44}) для Ti, Zr, Mo, Nb, V, Al со структурой основного состояния

Методы	a , Å	c/a	B , ГПа	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{13} , ГПа	C_{33} , ГПа	C_{66} , ГПа	C_{44} , ГПа
Ti, hcp									
TMTO	2,93	1,608	110	207	60	58	219	74	49
VASP	2,929 ^a 2,931 ^b	1,580 ^a 1,596 ^b		172 ^b	82 ^b	75 ^b	190 ^b	45 ^b	45 ^b
Exp	2,95 ^c	1,586 ^c	114 ^c	176 ^c	87 ^c	68 ^c	191 ^c	44,6 ^c	51 ^c
Zr, hcp									
TMTO	3,23	1,616	85	155	40	49	197	58	35
VASP	3,230 ^a 3,236 ^d	1,606 ^a	96,0 ^d	146,7 ^d	68,5 ^d	71 ^d	163,3 ^d		26 ^d
Exp	3,23 ^e	1,592 ^e	94 ^f	144 ^f	74 ^f	67 ^f	167 ^f	35 ^f	33 ^f
Mo, bcc									
TMTO	3,16	1	263	489	145				119
VASP [9]	3,178								
Exp [16]	3,15	1	261	450	173				125
Nb, bcc									
TMTO	3,31	1	161	258	113				39
VASP [9]	3,322	1,821							
Exp [17]	3,30	1	171	247	133				28
V, bcc									
TMTO	3,00	1	174	281	125				36
VASP[9]	2,99	1							
Exp [18]	3,03	1	160	237	121				47
Al, fcc									
TMTO	4,05	1	80	106	67				52
VASP [9]	4,048	1							
Exp [19]	4,00	1	76	107	61				29

^aRef. [9]; ^bRef. [10]; ^cRef. [11]; ^dRef. [12]; ^eRef. [13]; ^fRef. [14].

видно, что для Ti и Zr согласие близко к идеальному. Однако расчеты, выполненные для элементов нестабильных в структуре ГПУ, т.е. для Mo, Nb и V, показали, что согласие, оставаясь удовлетворительным, несколько ухудшается, особенно для параметра c/a . Причина этого эффекта кроется в том, что для первой группы элементов имеется ярко выраженный, острый минимум потенциальной энергии, в то время как для второй группы поверхность является более плоской. При этом для Ti, Zr и Al значение c/a близко к идеальному, и эти элементы либо стабильны в ГПУ-фазе, либо переходят в нее при высоких давлениях, как Al [15]. С другой стороны, для Mo, Nb и V значение c/a сильно отличается от идеального, и их переход в фазу ГПУ экспериментально пока не продемонстрирован. Более того, эти элементы механически нестабильны, поэтому поверхность потенциальной энергии для них является более сложной, что и приводит к большей чувствительности результатов по отношению к деталям расчета.

Следует, однако, отметить, что изменение объема приводит к заметно более сильным изменениям энергии по сравнению с эффектом вариации c/a . Обычная точность расчета в рамках ТФП таких важнейших характеристик сплавов, как, например, энтальпии смешения, составляет $\sim 1\text{--}2$ мРy/атом. Поэтому для определения равновесных значений полной энергии оптимизация по объему имеет определяющее значение, тогда как при расчете c/a допускается определенная погрешность. В этом смысле точность метода ТМТО следует признать удовлетворительной даже для такой трудной для моделирования ситуации, как оптимизация параметров решетки механически нестабильных систем.

Оценивая точность расчета параметров решетки кубических кристаллов методом ТМТО (см. табл. 1), можно сделать вывод, что по сравнению с экспериментальными данными, доступными для стабильных структур, ошибка опять находится в пределах 1 %. Сравнивая между собой результаты различных теоретических расчетов, можно сделать вывод, что согласие даже лучше, чем для ГПУ-металлов. Это можно объяснить тем, что оптимизация в данном случае проводится лишь по одному параметру a .

Расчет модулей упругости

Значения объемных модулей для рассмотренных в данной работе металлов в их стабильных кристаллических структурах собраны в табл. 1. Анализируя объемные модули, рассчитанные методом ТМТО, следует отметить, что, как известно, точность первопринципных расчетов упругих постоянных ниже, чем для параметров решетки, и составляет около 10 %. Причина заключается в том, что упругие постоянные определяются вторыми производными от энергии по объему, причем в выражение для объемного модуля непосредственно входит и сам объем. При точности расчета параметра решетки 1 % ошибка в определении объема ~ 3 %, что транслируется в ошибку расчета $B \sim 10$ %. Однако следует отметить, что лишь для двух металлов, ОЦК V и ГПУ Zr, ошибка наших расчетов приближается к этому значению. Точность расчета для остальных стабильных фаз рассматриваемых в данной работе металлов заметно выше. Также следует отметить хорошее согласие между различными теоретическими расчетами.

Пожалуй, наиболее сложным тестом для метода ТМТО является расчет упругих постоянных монокристаллов рассматриваемых в данной работе металлов, поскольку при расчете самосогласованной зарядовой плотности все еще используется сферическое приближение для потенциала приближения сферических ячеек (ПСЯ), которое недостаточно хорошо описывает искажения кристаллической решетки (за исключением однородного сжатия, как в случае расчета объемного модуля). Полученные с помощью ТМТО-метода упругие константы представлены в табл. 1.

Видно, что в целом расчеты хорошо воспроизводят поведение упругих постоянных, наблюдаемых в эксперименте. Полученные результаты могут быть разделены на две группы: со сравнительно большими (> 100 ГПа) и сравнительно малыми (< 100 ГПа) значениями. Для первой группы ошибка расчетов находится в пределах 20 %, но часто согласие лучше. Для второй группы абсолютная разница между теорией и экспериментом остается того же порядка, что и для первой (~ 30 ГПа), но из-за малых величин упругих констант относительная ошибка может казаться достаточно большой. Также видно, что использование полнопотенциальных методов позволяет более надежно моделировать упругие постоянные из первых принципов, хотя при малых значениях и в этом случае можно ожидать увеличения относительной ошибки. Увеличение относительной ошибки метода ТМТО при уменьшении численных значений упругих постоянных объясняется тем, что изменения полной энергии как функции величины деформации становятся очень малыми и их описание требует очень высокой точности.

Следует, однако, отметить, что упругие постоянные монокристаллов находят ограниченное применение при разработке технологических материалов, и наиболее важными в этом плане являются упругие модули поликристаллов. Усредненные по Реуссу (R), Войгту (V) и Хиллу (H) значения модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и коэффициента Пуассона (ν) для рассматриваемых в данной работе элементов в их стабильных кристаллических структурах приведены в табл. 2. Видно, что для кубических кристаллов ошибки в расчете элементов тензора упругих постоянных монокристаллов в большой степени сокращаются, и для поликристаллических упругих постоянных согласие с экспериментом оказывается вполне удовлетворительным. Поэтому можно ожидать, что использование метода ТМТО будет полезным для разработки новых сплавов на основе Ti и Zr, поскольку следует ожидать правильного описания концентрационной зависимости таких важных механических характеристик, как модуль Юнга, определяющий в большой степени прочность ма-

териала, или отношение модуля сдвига к модулю упругости G/B , часто используемое для характеристики пластичного или хрупкого поведения материалов. Для гексагональных сплавов на основе Ti и Zr результаты расчета упругих постоянных методом ТМТО следует использовать с большей осторожностью.

Расчет упругих постоянных позволяет ответить на еще один важный вопрос: является ли данная кристаллическая структура механически стабильной. Используя упругие постоянные из табл. 1 и критерии механической стабильности, можно сделать вывод, что все элементы, рассматриваемые в данной работе, являются механически стабильными в кристаллических структурах, соответствующих их экспериментальному основному состоянию. В то же время наши расчеты показали, что ГЦК- и ГПУ-фазы V, Mo, Nb, а также ОЦК Al являются механически нестабильными. Это означает, что данные фазы не могут существовать при температуре $T = 0$ К, поскольку длинноволновые фоновые колебания, соответствующие Γ точке в зоне Бриллюэна, немедленно их дестабилизируют.

Таблица 2

Усредненные по Реуссу (R), Войгту (V) и Хиллу (H) значения модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и коэффициента Пуассона (ν) для исследуемых металлов в их стабильных кристаллических структурах

Методы	E, ГПа			G, ГПа			ν		
	R	V	H	R	V	H	R	V	H
Mo, бcc, ТМТО	348	358	352	136	140	138	0,279	0,274	0,277
Mo, Exp [18]	336			130			0,29		
Nb, бcc, ТМТО	133	143	138	48,9	53	51	0,374	0,363	0,37
Exp [20], $T = 298$ К	119			43			0,37		
V, бcc, ТМТО	126,8	145	136	45,9	53,2	50	0,38	0,36	0,37
Exp [20], $T = 298$ К	137			49			0,36		
Al, fcc, ТМТО	84	102	93	31	40	35	0,32	0,28	0,31
Exp [20], $T = 298$ К	70			26			0,35		
Ti, hcp, ТМТО	154	159	157	64	62,8	63	0,23	0,28	0,26
Exp [20], $T = 298$ К	103			38			0,36		
Zr, hcp, ТМТО	119	127	123	49	51	50	0,22	0,27	0,25
Exp [20], $T = 298$ К	68			25			0,37		

Важно подчеркнуть, что фазы нестабильные механически и/или динамически при температуре $T = 0$ К и давлении $P = 0$ ГПа могут становиться метастабильными и даже термодинамически стабильными с увеличением температуры и/или под давлением. Характерными примерами здесь являются как раз ОЦК-фазы Ti и Zr, наблюдаемые в эксперименте. Стабилизация этих фаз возможна благодаря эффектам ангармонизма, поэтому знание термодинамических характеристик подобных фаз все равно очень важно, например, для моделирования фазовых равновесий. Однако в этом случае термодинамические характеристики могут сильно зависеть от температуры, что необходимо иметь в виду при моделировании.

Зависимость потенциальной энергии от типа кристаллической решетки

Концепция стабильности кристаллической решетки, определенной как разница энергий Гиббса химически эквивалентных материалов с разной кристаллической структурой, явилась осново-

полагающей при создании мощного термодинамического аппарата расчета фазовых диаграмм CALPHAD (CALculations of PHase Diagrams) [9]. Важно отметить, что эта концепция включает в себя как экспериментально наблюдаемые структуры, так и структуры, не наблюдаемые в эксперименте. Изначально недостаток экспериментальной информации компенсировался методом экстраполяции фазовых диаграмм. С развитием компьютерного моделирования появилась возможность рассчитывать эти величины из первых принципов.

В табл. 3 собраны результаты расчета разницы потенциальных энергий между структурами ГЦК – ОЦК и ГПУ – ОЦК. Видно, что на равновесном объеме (при нулевом давлении) Ti и Zr стабильны в ГПУ-структуре, Nb, V и Mo – в ОЦК, а Al – в ГЦК. Таким образом, расчет находится в полном согласии с экспериментом. Анализируя результаты, полученные с использованием метода TMTO и VASP [9], видно, что в целом имеется хорошее качественное согласие между ними. Наибольшая разница получена при расчете Mo. Это объясняется тем, что разница структурных энергий переходных металлов определяется заполнением валентной *d*-зоны, или т.н. электронной концентрацией. Mo находится вблизи глубокого минимума, соответствующего максимальной стабильности ОЦК-фазы [9], где минимальные вариации параметров расчета приводят к большому разбросу результатов. Действительно, литературные данные по разнице структурных энергий ГЦК – ОЦК в Mo варьируются в достаточно широком диапазоне.

Таблица 3

Результаты расчета разницы потенциальных энергий (в Ry/атом) между структурами ГЦК – ОЦК и ГПУ – ОЦК для Al, Mo, Nb, Ti, V и Zr

Элементы	ГЦК – ОЦК	ГЦК – ОЦК, VASP [9]	ГПУ – ОЦК	ГПУ – ОЦК, VASP [9]	Основное состояние
Al	-0,0050	-0,0070	-0,0027	-0,0048	ГЦК
Mo	0,0350	0,0295	0,0386	0,0304	ОЦК
Nb	0,0261	0,0238	0,0281	0,0214	ОЦК
Ti	-0,0016	-0,0036	-0,0059	-0,0078	ГПУ
V	0,0199	0,0182	0,0234	0,0186	ОЦК
Zr	-0,0004	-0,0027	-0,0042	-0,0056	ГПУ

Уравнение состояния и стабильность кристаллической решетки под давлением

На рис. 1 приведены рассчитанные уравнения состояния, т.е. зависимости объема на атом $V_{ат}$ от давления P , для Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al в трех кристаллических структурах, рассматриваемых в данной работе. Поскольку равновесный объем методом TMTO определяется с достаточно высокой точностью, то можно ожидать хорошего согласия с экспериментом и для уравнения состояния. Это действительно так для абсолютного большинства рассматриваемых систем. Таким образом, можно сделать вывод, что метод TMTO хорошо описывает поведение полной энергии системы как функции объема (или давления) и может быть использован для разработки новых технологий, связанных с обработкой сплавов давлением.

В этой связи обращает на себя внимание сравнительно плохое согласие между теоретическим и экспериментальными уравнениями состояния ОЦК Zr. В этом, однако, нет ничего удивительного. Теоретический расчет был выполнен для $T = 0$ К, тогда как экспериментально ОЦК Zr стабилизируется лишь на высоких температурах. ОЦК Zr динамически нестабилен, и его потенциальная энергия сильно зависит от температуры. Как было недавно продемонстрировано О. Хеллманом и др. [25], учет температурных эффектов при моделировании уравнения состояния Zr приводит примерно к 5 %-му росту объема при фиксированном давлении. Учет этой поправки приводит теоретические результаты в очень хорошее согласие с экспериментом. Для ГПУ-фазы, стабильной на низких температурах, и где эффекты ангармонизма малы, следует ожидать хорошего согласия расчета на $T = 0$ К с экспериментом, что действительно видно из рис. 1.

Отметим также, что при увеличении давления соотношения между потенциальными энергиями рассматриваемых в данной работе фаз изменяются для Ti, Zr и Al. Для Al наиболее стабильной становится ГПУ-фаза, тогда как для Ti и Zr – ОЦК. ГЦК – ГПУ-переход в Al действительно обнаружен на эксперименте при давлении ~ 217 ГПа. Этот результат находится в очень хорошем согласии с нашим теоретическим расчетом. Для Zr и Ti ситуация несколько более сложная. По-

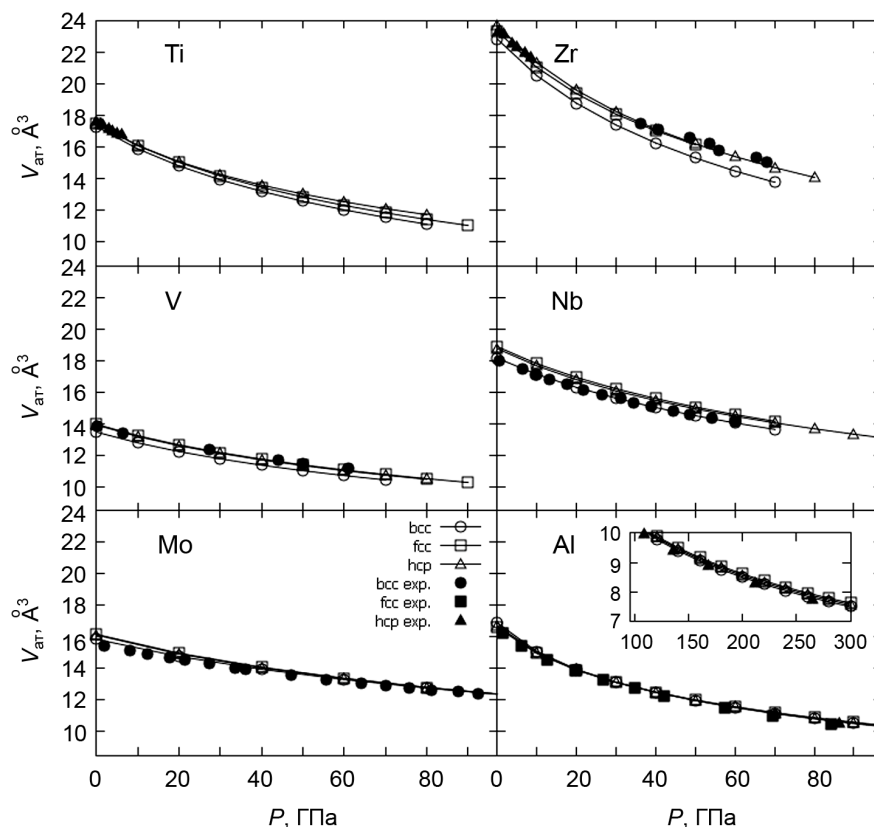


Рис. 1. Рассчитанные уравнения состояния Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al в трех кристаллических структурах: ГЦК (открытые квадраты), ОЦК (открытые кружки) и ГПУ (открытые треугольники). Соответствующие экспериментальные значения приведены черными символами. ГПУ Ti – Ref. [11]; ОЦК V – Ref. [21]; ОЦК Mo – Ref. [22]; ГПУ и ОЦК Zr – Ref. [23]; ОЦК Nb – Ref. [23], ГЦК Al – Ref. [24], ГПУ Al – Ref. [15]. Вставка на панели для Al показывает в увеличенном размере область ГЦК – ГПУ-фазового перехода

сколько эффект давления в случае переходных металлов приводит к росту электронной концентрации в d -зоне за счет переноса заряда между sp - и d -электронами, то для этих металлов действительно следует ожидать стабилизации ОЦК-фазы по сравнению с ГПУ-фазой [13]. Однако на эксперименте этот переход не происходит непосредственно, а осуществляется как серия переходов, включающих ω -фазу [13]. Последняя не рассматривалась в данной работе, поэтому невозможно сравнить с экспериментом полученное теоретически давление перехода. Однако очевидно, что ТМТО-метод правильно описывает тенденцию изменения стабильности кристаллической решетки под давлением.

Выводы

В настоящей работе с использованием численно эффективного метода ТМТО проведено моделирование из «первых принципов» металлических элементов (Ti, Zr, V, Nb, Mo и Al) с целью определения адекватности приближений, заложенных в методе ТМТО, и определения его потенциала для моделирования сплавов на основе Ti и Zr. Были рассчитаны уравнения состояния и определены упругие постоянные. Результаты выполненных расчетов показали, что метод ТМТО во всех случаях предсказывает правильную кристаллическую структуру основного состояния: ГПУ для Ti и Zr, ОЦК для V, Mo и Nb и ГЦК для Al. Для структур основного состояния получено хорошее согласие равновесных параметров решетки с экспериментальными данными. Для неравновесных структур предсказанные параметры решетки могут являться входными параметрами для построения термодинамических моделей следующего уровня в рамках многоуровневого моделирования.

Были рассчитаны упругие постоянные Ti, Zr, V, Nb, Mo и Al для структуры основного состояния, а также для неравновесных кристаллических структур, представляющих интерес для данного исследования. Для большинства упругих постоянных получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Однако показано, что относительная точность метода ТМТО при расчете

упругих постоянных падает при уменьшении абсолютной величины последних. При расчете неравновесных структур обнаружено, что часть из них являются механически нестабильными, что выражается, например, в отрицательных значениях упругих постоянных C_{44} и C_{66} для Mo, V и Nb в ГПУ-структуре. Данный результат не противоречит эксперименту, поскольку известно, что означенные элементы не могут быть стабилизированы в данных структурах при нормальных условиях. При расчете упругих постоянных поликристалла у элементов с кубической решеткой происходит взаимная компенсация ошибок за счет усреднения, и точность предсказания методом ТМО таких важных с технологической точки зрения упругих постоянных, как модуль Юнга, оказывается достаточно высокой.

Результаты данной работы доказывают, что в настоящее время при расчете свойств материалов из «первых принципов» удастся добиться точности, сопоставимой с получаемой в эксперименте. Предложенные методы позволяют прогнозировать поведение конструкционных материалов в экстремальных условиях, например при сверхвысоких давлениях. Эти данные чрезвычайно полезны для прогнозирования механических свойств новых материалов и могут быть использованы для научно обоснованного дизайна новых сплавов на основе Ti и Zr. Кроме того, расчеты из первых принципов позволяют глубже разобраться в сути физических явлений, происходящих в исследуемых материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin R.M. Electronic structure. Basic Theory and Practical Methods. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.
2. Ruban A.V. and Abrikosov I.A. // Rep. Prog. Phys. – 2008. – V. 71. – P. 046501.
3. Andersen O.K., Jepsen O., and Krier G. // Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations / ed. by V. Kumar, O. Andersen, and A. Mookerjee. – Singapore: World Scientific Publishing Co., 1994. – P. 63–124.
4. Vitos L. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers. – Berlin: Springer Verlag, 2007.
5. Vitos L., Abrikosov I.A., and Johansson B. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 156401.
6. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., and Schwartz K. // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 790.
8. Asker C., Vitos L., and Abrikosov I.A. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 214112.
9. Wang Y., Curtarolo S., Jiang C., et al. // CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. – 2004. – V. 28. – P. 79.
10. Hennig R.G., Lenosky T.J., Trinkle D.R., et al. // Phys. Rev. B – 2008. – V. 78. – P. 054121.
11. Zhang J., Zhao Yu., Hixson R.S., et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 054119.
12. Wang B.-T., Zhang P., Liu H.-Y., et al. // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 063514.
13. Zhao Y., Zhang J., Pantea C., et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 184119.
14. Brandes E.A. Smithells Metals Reference Book. – London: Butterworth, 1983.
15. Akahama Y., Nishimura M., Kinoshita K., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 045505.
16. Featherstone F.H. and Neighbours J.R. // Phys. Rev. – 1963. – V. 130 (4). – P. 1324.
17. Hubbell W.E. and Brotzen F.R. // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – P. 3306.
18. Bolef D.I., Smith R.E., and Miller J.G. // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3. – P. 4100.
19. Simmons G. and Wang H. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, 2nd ed. – Cambridge MA: MIT Press, 1971.
20. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
21. Ding Y., Ahuja R., Shu J., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 98. – P. 085502.
22. Dewaele A., Torrent M., Loubeyre P., and Mezouar M. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 104102.
23. Akahama Yu., Kobayashi M., and Kawamura H. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – V. 60. – P. 3211.
24. Dewaele A., Loubeyre P., and Mezouar M. // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 094112.
25. Hellman O., Steneteg P., Abrikosov I.A., and Simak S.I. // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 104111.

*Институт физики, химии и биологии университета Линчёпинга,
г. Линчёпинг, Швеция

Поступила в редакцию 27.06.13.

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

***Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

****Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

E-mail: dmitr@ispms.tsc.ru

Абрикосов Игорь Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. отделения теории и моделирования, зав. каф. теоретической физики;

Никонов Антон Юрьевич, аспирант;

Пonomareva Алена Валерьевна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;

Дмитриев Андрей Иванович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, профессор НИ ТГУ;

Баранникова Светлана Александровна, д.ф.-м.н., доцент, ведущ. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, профессор НИ ТГУ.