

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.20.Be, 75.30.Kz, 75.50.Bb

Электронная структура и магнитные свойства сплавов системы Fe–Cr

Ю. С. Митрохин, Т. М. Махнева

*Удмуртский государственный университет,
ул. Университетская, 1; 426034 Ижевск, Россия
Институт прикладной механики УрО РАН,
ул. Горького, 222; 426001 Ижевск, Россия*

Выполнен сравнительный анализ электронной структуры и магнитных свойств сплавов замещения Fe_xCr_{1-x} двумя методами: зонным методом суперячейки в обратном пространстве и методом рекурсии в прямом пространстве при различных концентрациях компонентов. В обоих случаях использовался один и тот же спин-поляризованный экранированный базис линейных маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы (TB–LMTO–ASA). Известно, и в данной работе это показано, что зонный метод позволяет выполнить полное самосогласование, но не может исключить влияние периодических граничных условий. Кластерный метод рекурсии, наоборот, не требует трансляционной инвариантности, но в нем труднее выполнить полное самосогласование. Эти два метода взаимно дополняют друг друга и позволяют получить больше информации при расчете электронной структуры неупорядоченных систем. Основное отличие зонного расчета от кластерного состоит в том, что в последнем возникают локализованные резонансные состояния. В результате расчета показано, что при изменении концентрации компонентов происходят существенные изменения в электронной и магнитной структуре сплавов системы Fe–Cr. Максимальные изменения происходят когда концентрация одного из компонентов приближается к 30%. Отмечается, что область магнитных фазовых переходов совпадает с началом процесса расслоения в системе. Магнетизм исчезает при концентрации хрома 70% и выше.

Виконано порівняльний аналіз електронної структури і магнітних властивостей сплавів заміщення Fe_xCr_{1-x} двома методами: зонним методом суперкомірки в оберненому просторі і методом рекурсії в прямому просторі при різних концентраціях компонентів. В обох випадках використовувався один і той самий спин-поляризований екранований базис лінійних маффін-тін орбіталей у наближенні атомної сфери (TB–LMTO–ASA). Відомо, і в даній роботі це показано, що зонний метод дозволяє виконати повне самоузгодження, але

не може виключити вплив періодичних граничних умов. Кластерний метод рекурсії, навпаки, не потребує трансляційної інваріантності, але в ньому важче виконати повне самоузгодження. Ці два методи взаємно доповнюють один одного і дозволяють отримати більше інформації при розрахунку електронної структури неупорядкованих систем. Основна відмінність зонного розрахунку від кластерного полягає в тому, що в останньому виникають локалізовані резонансні стани. В результаті розрахунку показано, що при зміні концентрації компонентів відбуваються істотні зміни в електронній і магнітній структурі сплавів системи Fe–Cr. Максимальні зміни відбуваються коли концентрація одного з компонентів наближається до 30%. Відзначається, що область магнітних фазових переходів співпадає з початком процесу розшарування в системі. Магнетизм зникає при концентрації хрому 70% і вище.

The comparative analysis of electronic structure and magnetic properties of substitutional alloys $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ is performed by two methods—the band method of a supercell in reciprocal space and method of the recursion in direct space at different concentrations of components. In both cases, the same spin-polarized screened basis of linear muffin-tin orbitals within the atomic sphere approximation (TB–LMTO–ASA) is used. It is known, and in a given paper it is shown, that the band method allows to execute the full self-consistency, but can not eliminate the influence of periodic boundary conditions. On the contrary, the cluster method of recursion does not demand translation invariance, but within its framework it is more difficult to execute the full self-consistency. These two methods are mutually complementary and allow to obtain more information by calculation of electronic structure of disordered systems. The main difference of band calculation from cluster one is that within the latter there are localized resonance states. As a result of calculation, it is shown that with a change of concentration of components there are essential changes in electronic and magnetic structure of alloys of a system Fe–Cr. The maximum changes occur when the concentration of one of components verges towards 30%. It is noted that the area of magnetic phase transitions is congruent with the origin of phase immiscibility in a system. The magnetism disappears at a chromium concentration, which is equal to 70% and above.

Ключевые слова: электронная и магнитная структуры, магнетизм, расслоение, расчеты в прямом и обратном пространстве, рекурсионный метод, «muffin-tin» приближение.

(Получено 3 мая 2001 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают неупорядоченные магнитные системы, а также дефекты в кристаллах и поверхностные явления. Типичным представителем неупорядоченных магнитных систем является сплав замещения железо–хром. Система железо–хром представляет большой интерес как с точки зрения

металловедения ввиду важности многочисленных технических применений железо–хромистых сталей, так и с точки зрения фундаментальной науки. Наиболее важное и интересное явление — это, несомненно, процессы расслоения, протекающие в твердых растворах такого типа. Исследованию этого явления в системе Fe–Cr посвящено достаточно большое количество работ [1–7], которые, в основном, являются экспериментальными. Имеется целый ряд теоретических работ по моделированию процессов расслоения в твердых растворах, выполненных на основе феноменологической теории Гинзбурга–Ландау [8]. Процессы расслоения и распад твердых растворов моделировались также на атомном уровне с помощью методов молекулярной динамики (ММД) и Монте-Карло (МК).

Для понимания природы этого явления на атомном уровне необходимо использовать, на наш взгляд, современные первопринципные методы моделирования, которые основаны на использовании информации о распределении электронной плотности в моделируемой системе. К ним относятся метод молекулярной динамики (ММД) и Монте-Карло. Наиболее совершенные из них, которые принято называть первопринципными, основаны на вычислении сил межатомного взаимодействия на основе теоремы Геллмана–Фейнмана, т. е. на основе знания распределения электронной плотности моделируемой системы. Очевидно, что такой подход связан с огромными вычислительными затратами и возможен для относительно небольшого числа атомов в моделируемой системе и требует для своего решения наличия мощных суперкомпьютеров.

Электронная структура этого сплава изучена не достаточно хорошо. Наиболее серьезный расчет методом когерентного потенциала выполнен в работе [11].

Очевидно, что процессы расслоения связаны с существенными изменениями в атомной и электронной структуре сплава. Для понимания природы этого явления на атомном уровне необходимо привлечение современных теоретических методов исследования, которые принято называть численным экспериментом.

В последнее время появилось довольно много методов моделирования [9] которые являются промежуточными между первопринципными и классическими методами ММД и МК. В литературе их принято называть полуэмпирическими. В этих методах силы межатомного взаимодействия вычисляются с помощью различного набора параметров, которые определяются либо из первопринципных расчетов электронной подсистемы, либо из эксперимента. Силы межатомного взаимодействия в этих методах оказываются близки к силам, получаемым в первопринципных ММД и МК, но по вычислительным затратам полуэмпирические методы сравнимы с классическими методами моделирования и, следовательно, могут быть реализованы на серийных персональных компьютерах. Для реализации

этих методов, очевидно, нужно иметь возможность расчета электронной структуры неупорядоченных систем. Эта проблема успешно решена, но, тем не менее, все еще представляет довольно трудную задачу, особенно, если в системе возможен топологический беспорядок.

В настоящее время для расчета электронной структуры неупорядоченных систем разработаны различные методы. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. При расчете электронной структуры сплавов замещения широко используется метод когерентного потенциала [10]. Этот метод сводит задачу неупорядоченного сплава замещения к задаче периодического кристалла с эффективным потенциалом, который получается путем конфигурационного усреднения. Реалистичный расчет электронной структуры в системе Fe–Cr методом когерентного потенциала выполнен в работе [11]. Однако, при наличии топологического беспорядка необходимо использовать другие методы.

После появления высокоэффективных линейных зонных методов расчета электронной структуры твердых тел стало возможно рассчитывать аморфные сплавы методом суперячейки. В этом случае берется большая кристаллическая ячейка (50–100 атомов) внутри которой атомы могут, в принципе, занимать произвольное положение. После этого задача решается обычным образом, но при этом приходится иметь дело с матрицей большого порядка. В работе [12] показано, что при наличии 60 атомов в суперячейке этот метод дает правильное распределение электронной плотности, а при 150 атомах можно рассчитывать транспортные свойства неупорядоченной системы.

Очевидно, в зонных методах расчета используются периодические граничные условия, которые не имеют места в неупорядоченных системах. В последнее время получили широкое распространение кластерные методы расчета электронной и атомной структуры в прямом пространстве, в которых не требуется выполнение периодических граничных условий. Наиболее эффективным из них является метод рекурсии Хайдока [13]. Суть этого метода состоит в том, что после того, как рассчитаны матричные элементы гамильтониана, локальная плотность состояний (LDOS) для любого атома кластера вычисляется как мнимая часть функции Грина, которая, в свою очередь, может быть записана в виде бесконечной цепной дроби. Эта бесконечная дробь обрывается на некотором уровне, который называется уровнем рекурсии. Эффективность и удобство этого метода состоит в том, что, в отличие от зонного расчета, в нем не нужно решать задачу на собственные значения для матрицы большой размерности, а вычисление плотности состояний с помощью цепных дробей происходит достаточно быстро. Полная плотность состояний (TDOS) находится путем усреднения локальных плотностей состоя-

ний по центральной части кластера.

Зонный метод обеспечивает полное самосогласование, но не может исключить влияние на результат периодических граничных условий. Кластерный метод рекурсии, наоборот, не требует трансляционной инвариантности, но в нем сложнее обеспечить полное самосогласование. Для этого нужно проводить усреднение плотности состояний по всем атомам кластера. Обычно процедура самосогласования проводится по центральной части кластера (20–30 атомов) для уменьшения вычислительных затрат. Эти два метода взаимно дополняют друг друга и позволяют получить более достоверные результаты по электронной структуре неупорядоченных систем.

В данной работе электронная и магнитная структура сплава Fe–Cr рассчитана двумя методами: зонным методом в обратном пространстве и кластерным методом рекурсии в прямом пространстве. Среди зонных методов наибольшей популярностью пользуется линейный метод маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы (LMTO–ASA), предложенный О. К. Андерсеном [14]. Хорошо известно, что выбор базиса имеет решающее значение при реализации численных методов расчета электронной структуры. В работах [15, 16] был предложен экранированный LMTO базис в приближении атомной сферы (TB–LMTO–ASA). Этот базис обладает такими же свойствами симметрии, как и метод линейных комбинаций атомных орбиталей, но в отличие от последнего не требует вычисления большого числа многоцентровых интегралов. Гамильтониан в этом базисе имеет вид одноэлектронного гамильтониана метода сильной связи и его параметры имеют ясный физический смысл. Этот базис также позволяет учитывать ковалентный характер связей и несферическое распределение электронной плотности. В предлагаемой работе использовался один и тот же минимальный набор базисных функций как в зонном, так и в кластерном расчетах.

Введение структурных констант [14] позволило отделить структурную часть задачи от потенциальной части и это также способствовало значительному уменьшению вычислительных затрат, так как в процессе самосогласования нужно было вычислять только ту часть матричных элементов гамильтониана, которая зависит от потенциальных параметров задачи. На сегодняшний день метод TB–LMTO–ASA является наиболее быстрым и экономичным методом расчета электронной структуры с минимальным базисом: девять базисных функций для s -, p -, d -состояний на один атом. Его эффективность и точность проверены на многочисленных объектах.

2. TB–LMTO–ASA ФОРМАЛИЗМ

Для реализации самосогласованного метода рекурсии лучше всего

подходит TB–LMTO–ASA формализм. Методы зонных расчетов в базе TB–LMTO–ASA широко известны и подробно описаны в литературе [17–19]. В основе этого подхода лежат два основных приближения. Первое состоит в следующем: вокруг каждого атома строится ячейка Вигнера–Зейтца (WS); в случае некристаллических кластеров это будут полиэдры Вороного. Затем эти ячейки заменяются МТ-сферами равного им объема. Это приближение носит название ASA (Atomic Sphere Approximation). Внутри каждой неэквивалентной МТ-сферы численно решается уравнение Шредингера:

$$(H - E)\Psi = 0. \quad (1)$$

В результате этого находится значение волновой функции

$$\Psi(E, r) = \phi(E, r) Y(r) \quad (2)$$

и ее логарифмической производной $\dot{\phi}(E, r)$ на границе МТ-сферы. В межсферной области в качестве базисных функций берутся сферические гармоники с радиальной частью в виде функций Бесселя и Ханкеля, т. е. берутся решения уравнения Лапласа. На границе каждой МТ-сферы внутренние и внешние функции гладко сшиваются.

Второе приближение является общим для всех линейных методов. Оно состоит в том, что энергетически зависимые базисные волновые функции разлагаются в ряд Тейлора относительно некоторой энергии E_0 , которая обычно является центром тяжести соответствующей парциальной плотности состояний (PDOS). В результате этого базис становится независимым от энергии, и задача расчета электронной структуры кристалла сводится к обобщенной проблеме собственных значений.

Центральное место в МТ-приближении занимает теорема о разложении сферических гармоник относительно разных центров. Известно, что нерегулярное в нуле решение уравнения Лапласа ведет себя как

$$|K_0\rangle \sim |\vec{r} - \vec{R}|^{-L-1},$$

т. е. вне сферы оно является регулярной функцией и может быть выражено через регулярные решения с центрами на других атомах. Регулярные решения уравнения Лапласа ведут себя как

$$|J_0\rangle \sim |\vec{r} - \vec{R}|^L.$$

Если ввести масштабный множитель a и обозначить через

$$r = |\vec{r} - \vec{R}|,$$

то можно записать следующую формулу разложения для сферических гармоник:

$$\frac{r^{-l-1}}{a} Y_L(\vec{r}) = - \sum_{L'} \left(\frac{r}{a} \right)^{l'} \frac{Y_{L'}(\vec{r})}{2(2l'+1)} S_{R'L',RL}^0, \quad (3)$$

где $L = (l, m)$, а $S_{R'L',RL}^0$ – матрица структурных констант. Эти структурные константы имеют два очень существенных для расчета свойства. Во-первых, они не зависят от масштабного множителя a , во-вторых, от энергии, т. е. определяются только геометрией расположения атомов в пространстве. Это позволяет естественным образом отделить структурную часть расчета от энергетической, что очень существенно уменьшает вычислительные затраты. Структурные константы фактически являются интегралами перекрытия базисных функций. Они вычисляются заранее один раз и запоминаются на диске в виде двоичного файла.

Матричные элементы структурных констант убывают с расстоянием, как r^{-2l-1} . Очевидно, что для s - ($l = 0$) и p - состояний ($l = 1$) такое убывание может оказаться недостаточно быстрым. О. К. Андерсен и О. Джемсен [16, 19] предложили построить новый, так называемый, экранированный базис, который является линейной комбинацией исходных базисных функций:

$$|K^\alpha\rangle = |K_0\rangle(1 + \alpha S^0)|J_0\rangle S^0. \quad (4)$$

Введение параметра экранирования α позволяет, во-первых, сделать гамильтониан более короткодействующим, а, во-вторых, экранированный базис позволяет лучше учесть геометрию задачи, так как он фактически обладает всеми свойствами метода линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Именно поэтому в названии метода фигурирует сокращение ТВ (Tight Binding). Это позволяет более корректно описывать ковалентные связи.

Существует три представления ТВ–LMTO–ASA. Первое представление — стандартное, второе — ортогональное (ему соответствуют величины без черты [16]): в нем параметр α_l выбирается таким образом, чтобы матрица перекрытия базисных функций S^α была почти ортогональна. Третье или ТВ-представление строится таким образом, чтобы гамильтониан задачи был максимально короткодействующим. В нем параметр α_l выбирается так, чтобы можно было ограничиться взаимодействием с первыми или вторыми ближайшими соседями. Волновая функция $\bar{\chi}$ в этом представлении имеет следующий вид:

$$\bar{\chi}_{Rl}(r_R) = \bar{\phi}_{Rl}(r_R) Y_L(\vec{r}_R) + \sum_{R'l'} \bar{\phi}_{R'l'} Y_{L'}(\vec{r}_{R'}) \bar{h}_{R'l, Rl} \quad (5)$$

где функции $\bar{\phi}(r)$ и $\dot{\bar{\phi}}(r)$ определены внутри МТ-сферы и являются линейной комбинацией решения уравнения Шредингера ϕ и его производной по энергии $\dot{\phi}$, при значении энергии $E = E_v$:

$$\begin{aligned}\bar{\phi}_{Rl}(r) &= \phi_{Rl}(r), \\ \dot{\bar{\phi}}_{Rl}(r) &= \dot{\phi}_{Rl}(r) + \phi_{Rl}(r)\bar{\sigma}_{Rl}.\end{aligned}$$

Матрица структурных констант S^α для ТВ-представления выражается через матрицу S^0 с помощью уравнения Дайсона:

$$S^\alpha = S^0(I - \alpha S^\alpha)^{-1}, \quad (6)$$

где I — единичная матрица. В методе рекурсии матрица S^α находится путем численного обращения матрицы $(I - \alpha S^\alpha)^{-1}$ и итерационного решения уравнения Дайсона (6). Параметры α находятся или эмпирически, или с помощью методов многомерной оптимизации. В работе [16] авторы предлагают следующие значения для параметра α :

$$\alpha_s = 0,3485; \quad \alpha_p = 0,05303; \quad \alpha_d = 0,010714.$$

В результате гамильтониан задачи может быть выражен через структурные константы S и потенциальные параметры C и Δ в виде

$$H = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2}, \quad (7)$$

где C — центр зоны, а Δ — ширина зоны. Эти параметры выражаются через значение радиальной части волновой функции и ее логарифмической производной на МТ-сфере. Они получаются в результате расчета атомной части задачи. Гамильтониан (7) является приближением первого порядка по разложению $(E - E_v)$. Он также может быть записан в другой форме:

$$H^{(1)} = E_v + \bar{h}. \quad (8)$$

Гамильтониан второго порядка может быть записан в виде:

$$H^{(2)} = E_v + \bar{h} - \bar{h} \bar{\sigma} \bar{h}. \quad (9)$$

Волновая функция в первом порядке по $(E - E_v)$ может быть записана в виде:

$$\Psi(E, r) = \sum_{R,L} \left[\phi_{Rl}(r) + (E - E_v) \dot{\phi}_{Rl}(r) Y_L(\vec{r}) \right]. \quad (10)$$

По форме эта формула совпадает с разложением волновой функции Ψ в ряд Тейлора до членов первого порядка.

3. СХЕМА САМОСОГЛАСОВАННОГО РАСЧЕТА В ПРЯМОМ ПРОСТРАНСТВЕ

3.1. Метод рекурсии

Метод рекурсии позволяет численно определить диагональный элемент функции Грина и затем вычислить локальную плотность состояний (LDOS) по формуле:

$$n(E) = -\text{Im}G_{00}(E + i\epsilon^+)/\pi. \quad (11)$$

Основная идея метода состоит в том, что для заданного в виде матрицы n -го порядка гамильтониана H строится ортогональный базис, в котором он имеет трехдиагональную форму в виде матрицы Якоби:

$$H = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & \\ b_1 & a_2 & b_3 & & \\ & b_2 & a_3 & b_4 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (12)$$

В качестве исходного вектора берется орбиталь на выбранном узле, для которого нужно вычислить LDOS. Если обозначить через u_0 n -мерный вектор начального приближения, то остальные векторы находятся по рекуррентным формулам:

$$b^2_0 = \langle u_0 | u_0 \rangle, \quad a^2_n = \langle u_n | H | u_n \rangle / \langle u_n | u_n \rangle, \quad (13)$$

$$u_{n+1} = (H - a_n)u_n - b^2_n u_{n-1}, \quad b^2_{n+1} = \langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle / \langle u_n | u_n \rangle.$$

Исходный вектор u_0 состоит из нулей, кроме одного элемента, равного 1, который соответствует выбранному узлу. Тогда:

$$G_{00}(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle = m(E) - i\pi n(E) =$$

$$= b^2_0 / (E - a_0 - b^2_1) / \dots - b^2_{n-1} / \{E - a_{n-1} - b^2_n t(E)\},$$

где функция $t(E)$ называется терминатором и служит для обрывания бесконечной цепной дроби на определенном уровне, который называется уровнем рекурсии. Для простых случаев, когда в DOS нет разрывов (gap), применяется терминатор «square root»:

$$t(E) = \frac{E - a_\infty - \sqrt{(E - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2}}{2b_\infty^2}.$$

Процедура нахождения асимптотических значений a_∞ , b_∞ определяется алгоритмом Бира и Петифора [23]. При наличии разрывов в DOS необходимо использовать более сложный терминатор Некса [24]. Он требует примерно в три раза больше машинного времени, но дает более точные результаты.

В базисе TB-LMTO-ASA задача естественным образом разделяется на две независимые части: «атомную часть» и SCF-часть. Перед началом расчета с помощью независимой программы вычисляются матрицы структурных констант $S_{RL,RL}^\alpha$ для всех возможных комбинаций пар атомов R, R' . Для каждой текущей пары атомов матрица $S_{RL,RL}^\alpha$ имеет размерность 9×9 , при учете s -, p -, d -состояний. Матрица структурных констант для рассматриваемого атома и его ближайших соседей получается путем решения уравнения Дайсона (6). Уравнение Дайсона решается методом итераций, а обратная матрица находится методом обращения с использованием QR-разложения. Размер обрабатываемой матрицы равен $9 \times 9 \times (n + 1)$, где n — число ближайших соседей для текущего атома. Оно задается с помощью сферы радиуса R_{\max} и зависит от рассматриваемой структуры. Обычно число ближайших соседей лежит в интервале $n = 10$ – 30 . После расчета структурные константы записываются на диск в виде двоичного файла.

Потенциальные параметры гамильтониана могут быть рассчитаны в схеме функционала электронной плотности [21]. Они получаются в результате решения «атомной» части задачи, которая решается точно так же, как и в зонных расчетах. Потенциал внутри МТ-сферы и потенциальные параметры однозначно определяются, если заданы числа заполнения для s -, p -, d -состояний, а также если заданы моменты плотности состояний на выбранном узле. Моменты плотности состояний определяются формулой:

$$m_l^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_N)^q n_l(E) dE, \quad (14)$$

где $n_l(E)$ — парциальная плотность состояний. Зарядовая плотность выражается через моменты плотности состояний следующим образом:

$$\rho_l(r) = \frac{1}{4\pi} \{ \phi_l^2(r) m_l^{(0)} + 2\phi_l(r) \dot{\phi}_l(r) m_l^{(1)} + \\ + [\dot{\phi}_l^2(r) - 2\phi_l(r) \ddot{\phi}_l(r) \sigma_l^\alpha - \phi_l^2(r) \rho_l] m_l^{(2)} \}, \quad (15)$$

где σ^α — параметр перекрытия базисных функций, а ρ_l комбинированный параметр, определяемый логарифмической производной D_l и главным квантовым числом n :

$$\rho_l = 1/2 - \text{arctg}(D_l)/\pi + n. \quad (16)$$

Перед началом расчета задается первое приближение для моментов $m^{(q)}$ и числа p_i . После задания начального приближения для моментов и логарифмических производных (p_i), для каждой неэквивалентной сферы рассчитываются потенциальные параметры C , D_i , Δ в атомной части программы. Затем по этим параметрам строится гамильтониан по формуле (7) и рассчитываются его матричные элементы. Проблема нахождения его собственных значений и вычисление парциальных плотностей состояний (PDOS) решается методом рекурсии. Затем по найденным PDOS вычисляются моменты плотности состояний по формуле (14) и новые значения для $E_{i\gamma}$ и p_i . Для получения новых значений моментов используются схемы смешивания Андерсена [19] или Бройдена [25]. Итерационный процесс повторяется до тех пор, пока среднеквадратичная разница в моментах и разница по энергиям в двух соседних итерациях не станет меньше заранее заданных величин: Δm и ΔE .

Описанная выше схема самосогласованного расчета реализована автором (Ю. М.) в виде программы на ФОРТРАНе в операционной системе LINUX [26].

4. СХЕМА САМОСОГЛАСОВАННОГО РАСЧЕТА В ОБРАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Расчет в обратном пространстве отличается от расчета в прямом пространстве способом вычисления плотности состояний. Здесь после вычисления матричных элементов гамильтониана решается задача на собственные значения и после этого вычисляются полная и парциальные плотности состояний методом тетраэдров. В обоих случаях используется один и тот же базис TB–LMTO–ASA, что облегчает сравнение результатов. Детали зонного расчета методом TB–LMTO–ASA подробно описаны в литературе [17–20] и здесь не приводятся.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

5.1. Тестовый расчет для ОЦК-железа

В качестве теста для проверки правильности расчетов в прямом пространстве методом рекурсии можно использовать два предельных варианта системы Fe–Cr, когда концентрация одного из компонентов равна 100%. На Рис. 1 приведены результаты такого расчета для чистого ОЦК-железа. Верхняя кривая получена методом рекурсии с гамильтонианом второго порядка. Нижняя кривая получена зонным методом. Из Рис. 1 видно, что кривые совпадают по ширине и положению основных пиков, хотя по форме несколько отличаются.

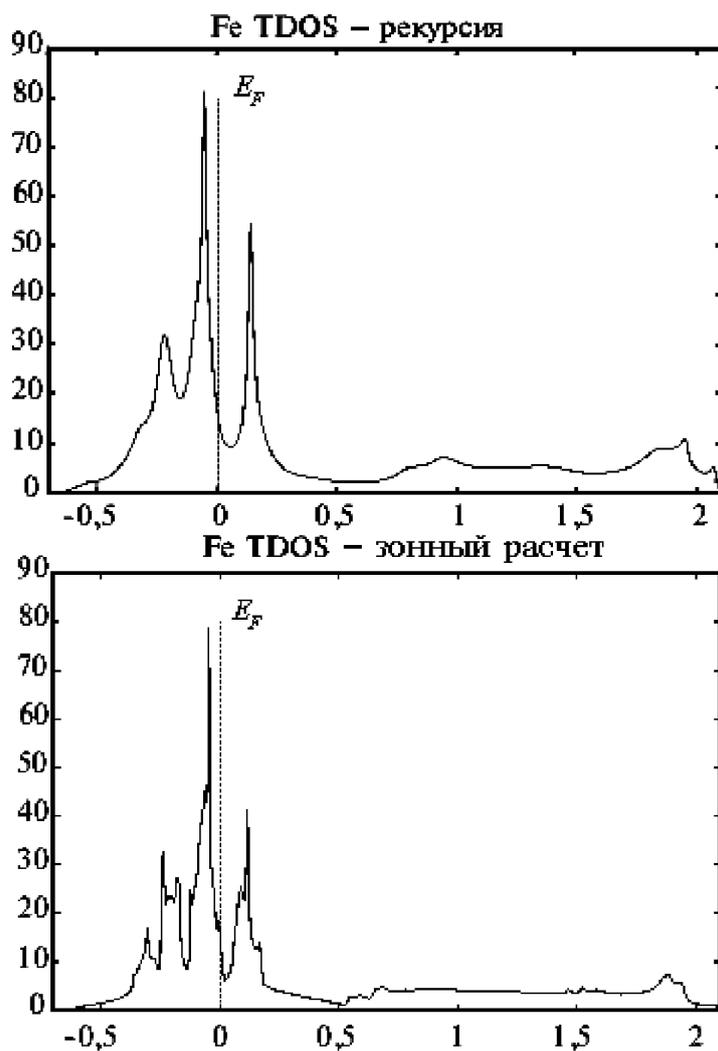


Рисунок 1. Сравнительный расчет полной плотности состояний ОЦК-железа в прямом (верхний рисунок) и обратном (нижний рисунок) пространствах.

Это отличие связано с разным способом расчета плотности состояний.

5.2. Зонный метод суперячейки

Для проведения расчета электронной структуры зонным методом была выбрана простая кубическая ячейка содержащая 54 атома. Координаты этих атомов совпадали с координатами исходной ОЦК-

ТАБЛИЦА 1. Зависимость магнитных моментов от концентрации компонентов.

№	Cr (%)	μ (Fe)	μ (Cr)	$\mu_{(avr)}$	$\mu_{(sum)}$
1	0	-2,261		-2,261	-122,094
2	5	-2,398	1,373	-2,188	-118,179
3	10	-2,322	1,170	-1,999	-107,942
4	15	-2,268	0,824	-1,810	-97,757
5	20	-2,225	0,666	-1,690	-91,248
6	30	-2,208	-0,363	-1,666	-89,706
7	40	-2,114	0,143	-1,194	-64,495
8	50	-2,075	0,086	-1,068	-57,675
9	60	-2,029	0,039	-0,796	-43,394
10	70	0	0	0	0
11	80	0	0	0	0
12	90	0	0	0	0
13	100	0	0	0	0

решетки, а заполнение узлов производилось случайным образом с помощью генератора случайных чисел. Постоянная ОЦК-решетки была равна 5,429 а. у. Радиусы атомных сфер для железа и хрома были выбраны одинаковыми и равными 2,673 а. у. Расчеты кривой полной плотности состояний (TDOS) были выполнены для различных концентраций железа и хрома с интервалом 5–10%. Спинполяризованный расчет позволяет одновременно получать как локальные магнитные моменты на каждом атоме в ячейке, так и средний магнитный момент на атом и на ячейку. Эти результаты приведены в Табл. 1 и на Рис. 2. Для достижения сходимости требовалось в среднем 30–40 итераций.

Из Табл. 1 и Рис. 2, 3 видно, что с увеличением концентрации хрома происходит существенная перестройка электронной и магнитной структуры сплава. Магнитный момент на атомах хрома при малых концентрациях хрома имеет противоположное направление по отношению к магнитному моменту на атомах железа, что соответствует экспериментальным данным по рассеянию нейтронов [29]. При концентрации хрома 30% магнитный момент на его атомах меняет знак и совпадает по направлению с магнитным моментом на атомах железа. При дальнейшем увеличении концентрации хрома до 40% его магнитный момент опять меняет знак и снова становится анти-

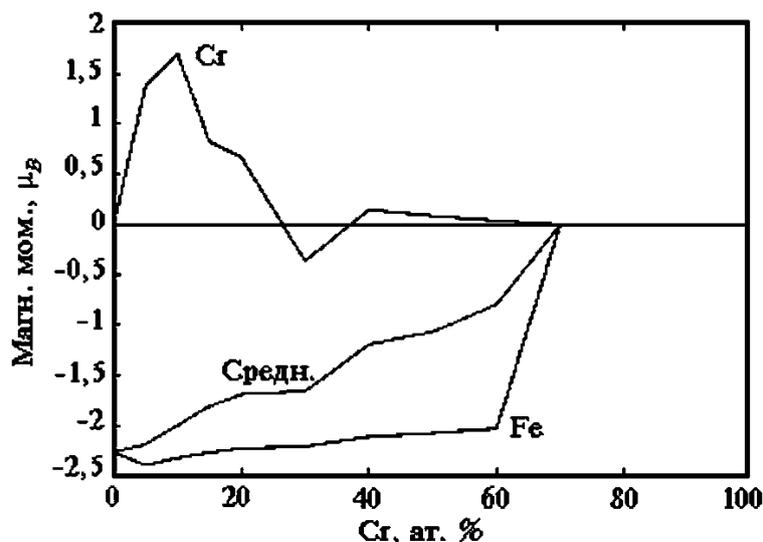


Рисунок 2. Концентрационная зависимость атомных магнитных моментов и среднего магнитного момента на атом в сплаве Fe–Cr (зонный расчет).

параллелен магнитному моменту на атомах железа. Таким образом, расчет подтверждает наличие магнитных фазовых переходов, что соответствует фазовой диаграмме состояния, приведенной на Рис. 500 в [28]. При этом средний магнитный момент уменьшается с увеличением концентрации хрома (Рис. 2). Таким образом, мы наблюдаем в этой системе конкуренцию двух механизмов обмена: ферромагнитный и антиферромагнитный. Эта тенденция наблюдалась и другими авторами в неупорядоченных системах [12]. Из расчета следует также, что магнетизм в системе Fe–Cr исчезает при 70% хрома, что хорошо совпадает с экспериментальными данными по магнитной проницаемости [5].

Следует также заметить, что спинодальный распад в сплаве Fe–Cr, как уже отмечалось, наблюдается при концентрации хрома 10–30%. Можно сделать предположение, что этот процесс возникает в следствие сильного изменения электронной структуры, которая в свою очередь вызвана изменением атомной структуры из-за изменения концентрации компонентов. Именно при этих концентрациях экспериментально наблюдается начинается процесс расслоения в твердом растворе Fe–Cr.

5.3. Метод рекурсии

Для расчета в прямом пространстве были взяты три кластера, состоящие из 447, 729 и 1024 атомов. Они были получены следующим

образом: в кристалле железа с ОЦК-решеткой выбиралась сфера определенного радиуса, те атомы кристалла, которые попадали внутрь этой сферы, образовывали кластер, а остальная часть кристалла отбрасывалась. Три кластера с разным числом атомов были взяты для проверки зависимости результатов расчета от размера кластера.

В результате тестовых расчетов было установлено, что для этих

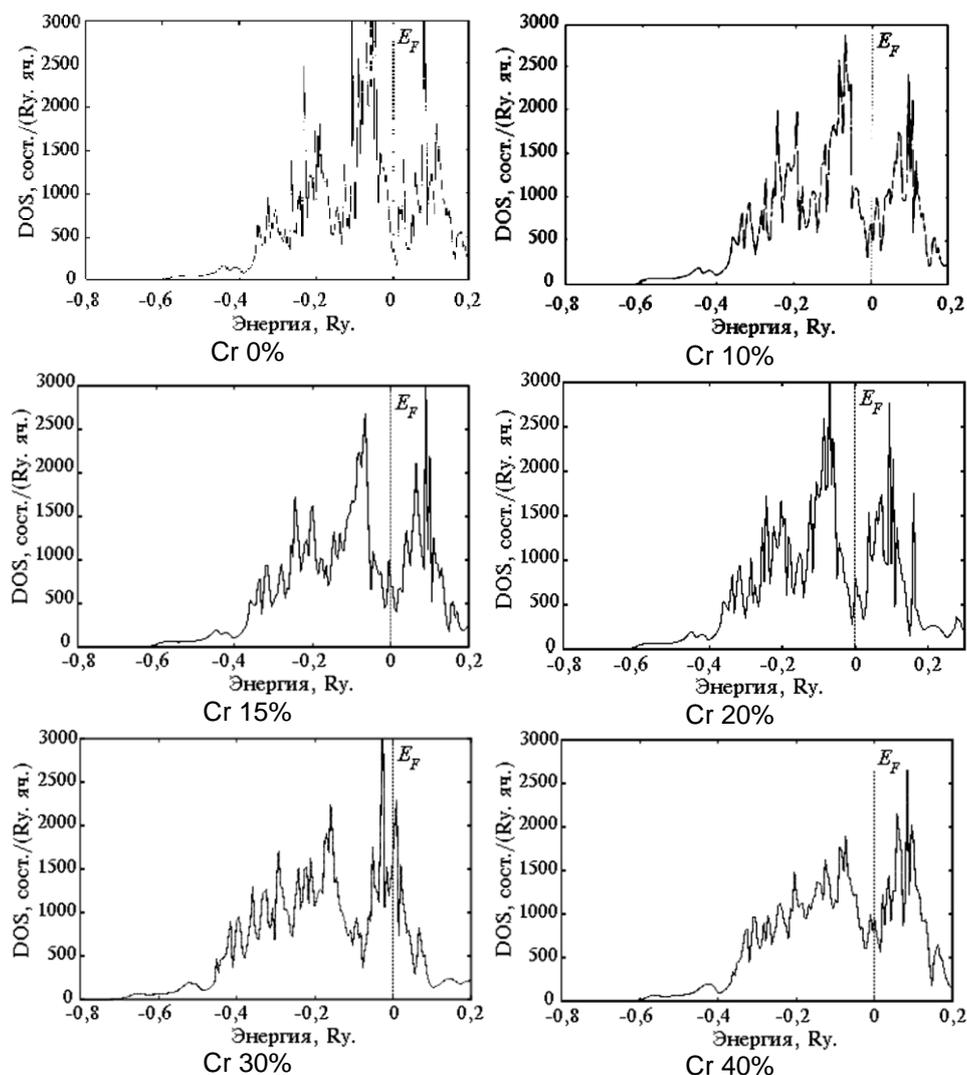


Рисунок 3. Зависимость полной плотности состояний (TDOS) сплава Fe–Cr от атомной концентрации компонентов (зонный расчет). Вертикальная пунктирная линия — уровень Ферми.

трех кластеров результаты расчета практически не зависят от размеров кластера. Для уменьшения вычислительных затрат все дальнейшие расчеты были выполнены на кластере, состоящем из 447 атомов.

Атомная структура сплава замещения при различных концентрациях железа и хрома моделировалась путем размещения атомов разного сорта по узлам кластера с помощью генератора случайных чисел в соответствии с концентрациями компонентов.

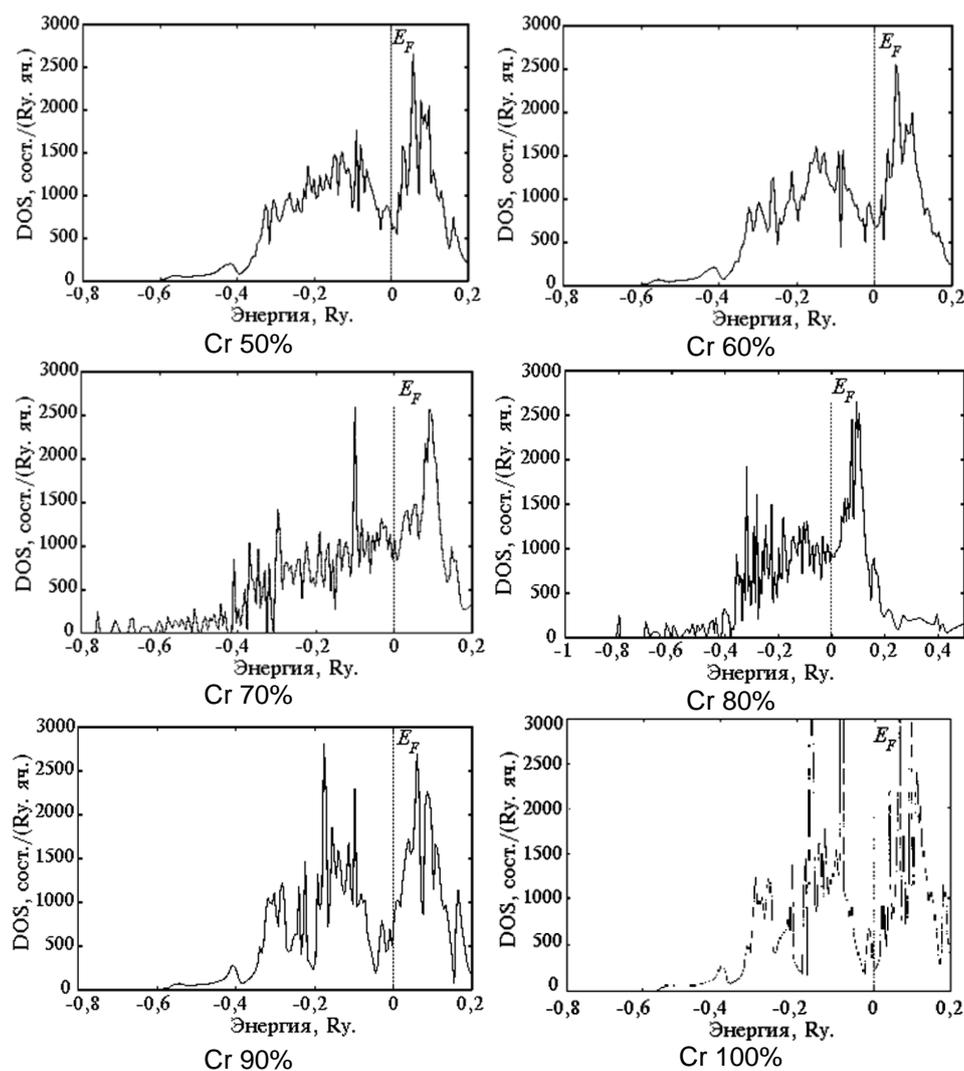


Рисунок 3 (продолжение). Зависимость плотности состояний (TDOS) сплава Fe–Cr от атомной концентрации компонентов (зонный расчет).

Результаты расчетов методом рекурсии приведены на Рис. 4. Из рисунка видно, что метод рекурсии приводит к появлению локализованных резонансных состояний, которые проявляются в виде узкого и высокого пика на расстоянии около одного ридберга ниже дна полосы проводимости. Максимальное расстояние от этого пика до уровня Ферми составляет $2,2 R_y$ при концентрации хрома 5%.

Из анализа парциальных плотностей состояний следует, что этот

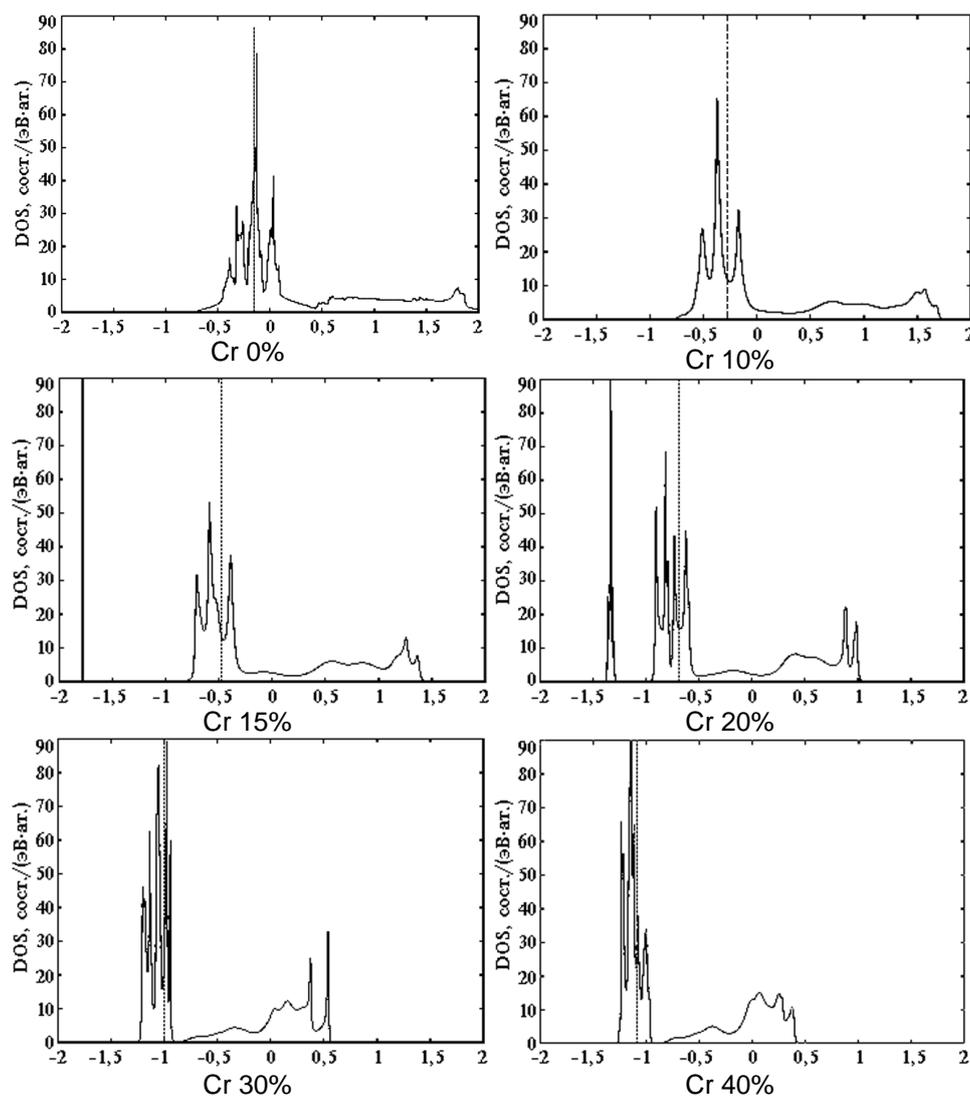


Рисунок 4. Зависимость полной плотности состояний (TDOS) сплава Fe–Cr от атомной концентрации компонентов (метод рекурсии).

пик локализованных состояний образован из d -состояний хрома. При дальнейшем увеличении концентрации хрома этот пик начинает приближаться к полосе проводимости, его ширина увеличивается, а высота уменьшается. При 25% хрома он сливается с основной кривой плотности состояний.

Аналогичная картина наблюдается в интервале концентраций

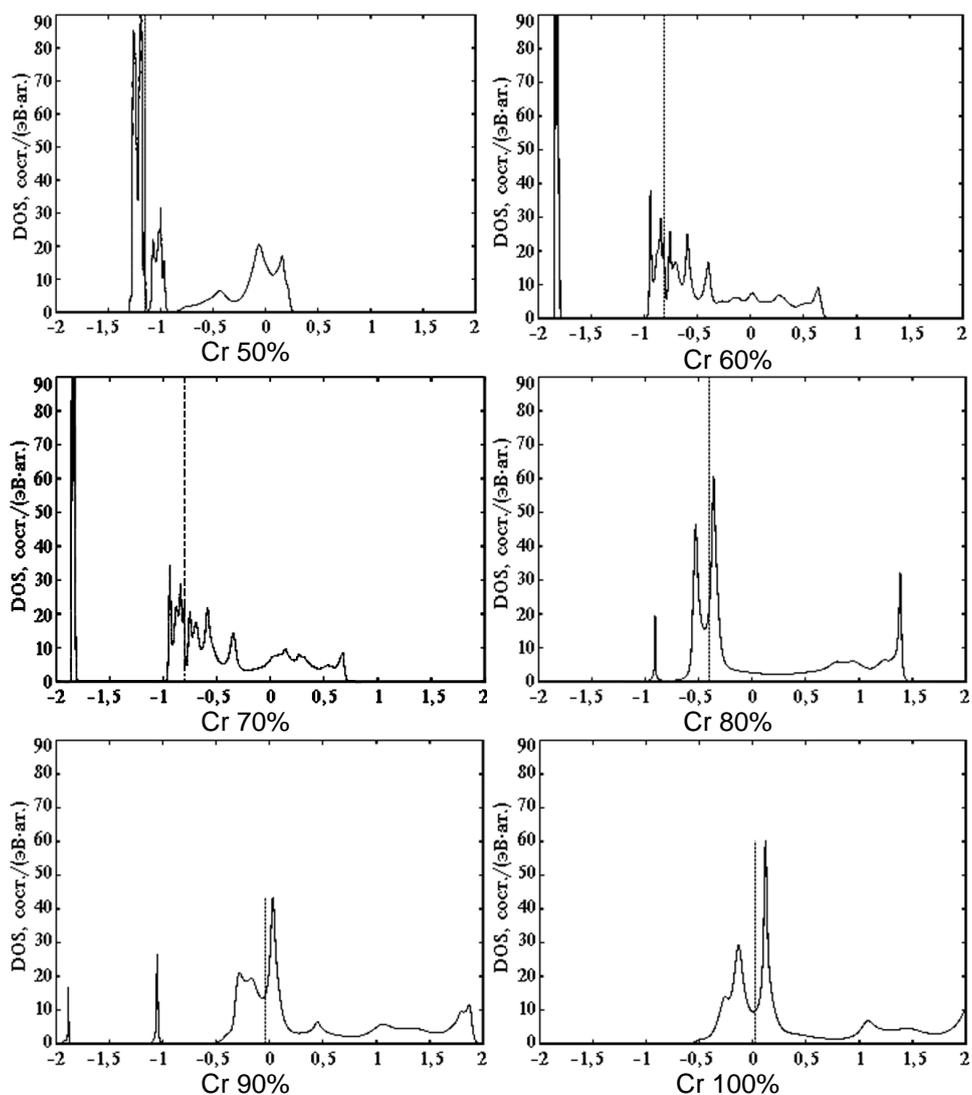


Рисунок 4 (продолжение). Зависимость полной плотности состояний (TDOS) сплава Fe–Cr от атомной концентрации компонентов (метод рекурсии).

хрома 60–80%. Только теперь локализованные состояния образуются из d -состояний железа.

Такие резонансные состояния возникают в неупорядоченных системах в результате нарушения трансляционной симметрии, а также в результате разного положения d -уровней в атомах железа и хрома. Они хорошо изучены на модельных системах и подробно описаны в монографии [27]. Наибольшее отщепление локализованного состояния от основной полосы происходит при максимальной разности концентраций компонентов, т. е. при наличии одного атома примеси в матрице.

Однако, в численном расчете такие состояния трудно обнаружить, т. к. они имеют дельтаобразную форму. В зонном расчете локализованные состояния не появляются из-за наличия периодических граничных условий. В этом состоит основное отличие кластерного расчета от кристаллического.

6. ВЫВОДЫ

Использованная в работе методология расчета (TB–LMTO–ASA, RS–LMTO–ASA) является наиболее универсальной, экономичной и может быть рекомендована для проведения расчета реальных неупорядоченных систем на серийных персональных компьютерах.

На основе этого подхода выполнен расчет электронной структуры неупорядоченного сплава замещения Fe–Cr в широком интервале концентраций. Установлено, что в области концентраций 20–30% и 60–80% хрома наблюдаются максимальные изменения в электронной структуре. В этих же областях концентраций с помощью метода рекурсии установлено наличие локализованных состояний.

На основе полученных результатов можно сделать предположение, что такие существенные изменения в электронной структуре сплавов Fe–Cr могут быть причиной возникновения процесса расслоения. Для понимания механизма этого процесса на атомном уровне необходимо выполнить моделирование атомной структуры этого сплава методами молекулярной динамики или Монте-Карло. Знание электронной структуры может помочь в вычислении параметров межатомного взаимодействия. Данная работа может рассматриваться как первый шаг в этом направлении. Магнитная структура сплавов исследуемой системы лучше воспроизводится в зонном методе расчета. В области концентраций 20–30% хрома получены магнитные фазовые переходы. Вычисленные магнитные моменты на атомах железа и хрома близки к экспериментальным значениям. Магнетизм в системе Fe–Cr исчезает при 70% хрома, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по программе «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 гг.» (проект № А-0015). Автор (Ю. М.) выражает глубокую благодарность О. К. Андерсену, О. Джепсену и А. Буркхардту за предоставленный исходный код программы ТВ–LMTO–ASA.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Lena and M. F. Hawker, *J. of Metals*, **5**: 607 (1954).
2. М. В. Дехтяр, *Физ. мет. металловед.*, **18**, вып. 6: 826 (1964).
3. B. Cina and J. D. Lavender, *J. of the Iron and Steel Inst.*, **6**: 97 (1953).
4. J. M. Hyde, A. Cerezo et al., *Surface Sci.*, **266**: 370 (1992).
5. Н. Н. Курнаков, *Изв. Сектора физ.-хим анализа, АН СССР*, **9**: 85 (1936).
6. Е. З. Винтайкин, А. А. Лошманов, *Физ. мет. металловед.*, **22**, вып. 3: 473 (1966).
7. Е. З. Винтайкин, В. Ю. Колонцов, *Материалы Симпозиума по металлургии и металловедению 1968 года* (Москва: 1971).
8. M. J. S. Langer, M. Baron, and H. D. Miller, *Phys. Rev. A*, **11**, No. 4: 1417 (1975).
9. A. N. Andriotis, M. Menon, G. E. Froukadis, and J. E. Lowther, *Chem. Phys. Lett.*, **301**: 503 (1999).
10. B. Velicky, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, **175**: 747 (1968).
11. В. И. Анисимов, В. Г. Вакс, Г. А. Сулопаров, *Физ. тверд. тела*, **32**, №3: 916 (1990).
12. J. Hufner, M. Tegze, and Ch. Becker, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 1: 285 (1994).
13. R. Haydock, *The Recursion Solution of the Schrödinger Equation*, in *Solid State Physics* (Ed. by F. Setz and D. Turnbull) (New York: Academic Press: 1980), vol. **35**, p. 213–294.
14. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12**, No. 12: 3060 (1975).
15. O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 2571 (1984).
16. O. K. Andersen, Z. Pawlowska, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B*, **34**: 5253 (1986).
17. O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glotzel, in *Highlights of Condensed-Matter Theory* (Ed. by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi) (New York: North-Holland: 1985).
18. O. K. Andersen, in *The Electronic Structure of Complex Systems* (Ed. by P. Phariseau and W. M. Temmerman) (New York: Plenum Publishing Corporation: 1984).
19. O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Sob, in *Electronic Band Structure and Its Applications* (Ed. by M. Yussouff) (Berlin: Springer-Verlag: 1986).
20. H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Berlin: Springer-Verlag: 1984).
21. U. Bath and L. Hedin, *J. Phys.*, **5**, No. 13: 1629 (1972).
22. H. J. Nowak, O. K. Andersen, T. Fujiwara, O. Jepsen, and P. Vargas, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 8: 3577 (1991).
23. N. Beer and D. G. Pettifor, in *The Electronic Structure of Complex Systems* (Ed. by P. Phariseau, W. M. Tammerman) (New York: Plenum: 1983).
24. C. M. M. Nex, *Computer Phys. Comm.*, **34**: 101 (1984).
25. D. Vanderbilt and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **30**, 6118 (1984).

26. Ю. С. Митрохин, *Самосогласованный расчет электронной структуры кластеров в прямом пространстве методом рекурсии. Программный комплекс RS–LMTO–ASA, Кластерные системы и материалы* (Ижевск: 1997), с. 185–197.
27. Г. Эренрейх, Л. Шварц, *Электронная структура сплавов* (Москва: Мир: 1979).
28. А. Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем* (Москва: Физ.-мат. лит.: 1962), т. 2.
29. A. T. Aldrer, B. D. Rainfold, J. S. Kouvel, and T. J. Hicks, *Phys. Rev. B*, **14**, No. 1: 228 (1976).
30. Ю. А. Дорофеев, А. З. Меньшиков, Г. А. Такзей, *Физ. мет. металловед.*, **55**, вып. 5: 948 (1983).