

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.de, 63.20.dk, 64.10.+h, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc

Использование метода точных МТ-орбиталей для моделирования термодинамических и механических свойств чистых компонентов сплавов на основе Ti и Zr

И. А. Абрикосов, А. Ю. Никонов^{*,**}, А. В. Пономарева^{***},
А. И. Дмитриев^{*,**}, С. А. Баранникова^{*,**}

*Институт физики, химии и биологии,
Университет г. Линчёпинг,
58183 Линчёпинг, Швеция*

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
проспект Академический, 2/4,
634055 Томск, Россия*

***Национальный исследовательский Томский государственный университет,
проспект Ленина, 36,
634050 Томск, Россия*

****Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, 4,
119049 Москва, Россия*

В данной работе приведено описание метода точных МТ-орбиталей (ТМТО) и проведено исследование его применимости для моделирования термодинамических и механических свойств чистых компонентов сплавов на основе Ti и Zr. Проведены расчёты полных энергий Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al в гранецентрированной кубической (ГЦК), объёмноцентрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурах. Рассчитаны теоретические значения параметров решётки, упругие постоянные и уравнения состояния. Во всех случаях расчёты методом ТМТО предсказывают правильную структуру основного состояния. Для стабильных структур проведено сравнение полученных результатов с экспериментом и с расчётами полнопотенциальными методами.

В даній роботі наведено опис методи точних МТ-орбіталей (ТМТО) і проведено дослідження її придатності для моделювання термодинамічних і механічних властивостей чистих компонентів сплавів на основі Ti та Zr. Виконано розрахунки повних енергій Ti, Zr, Nb, V, Mo і Al в гранецентрованої кубічної (ГЦК), об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК) і гексагональної щільноупакованої (ГПУ) структурах. Розраховано теоретичні значення параметрів ґратниці, пружні сталі та рівняння стану. У всіх випадках

розрахунки методою ТМТО передбачають правильну структуру основного стану. Для стабільних структур проведено порівняння одержаних результатів з експериментом і з розрахунками повнопотенціальними методами.

The exact MT orbitals (EMTO) method is described, and its applicability for modelling of thermodynamical and mechanical properties of pure components of Ti- and Zr-based alloys is investigated. Calculations of the total energies of Ti, Zr, Nb, V, Mo, and Al in face-centred cubic (f.c.c.), body-centred cubic (b.c.c.) and hexagonal close-packed (h.c.p.) crystal structures are carried out. Theoretical values of lattice parameters, elastic moduli, and equations of state are computed. In all cases, the EMTO calculations predict the correct ground-state structure of the studied constituents. For the stable structures, we compare the results of our EMTO calculations with experimental data and with the results of full-potential calculations.

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

(Получено 29 июля 2013 г.)

1. 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. Были созданы сплавы, обладающие уникальными свойствами, как например, высокопрочные стали [1] или наноструктурированные высокопрочные сплавы Мо [2]. Недавние теоретические расчеты и эксперименты продемонстрировали возможность получения сплава несмешивающихся элементов, как, например, железа и магния [3].

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. Это повышает предсказательную силу теории, и мотивирует быстрый прогресс в области квантового моделирования на фундаментальном уровне. 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). Сформулированная в середине 60-х годов [4, 5], ТФП была удостоена Нобелевской премии, полученной Уолтером Коном в 1998 году, и стала неотъемлемой частью теории электронной структуры. Благодаря революционному прогрессу в области компьютерных технологий, моделирование материалов превратилось в общепризнанный раздел современной науки. Сегодня это позволяет получить надежные предсказания для термодинамических, механических, электрических и магнитных свойств металлов, полупроводников и изоляторов без подгоночных параметров, полученных из эксперимента [6].

Отметим, что 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 [6]. Поэтому для моделирования дефектов кристаллической структуры (например, примесей замещения или химического беспорядка) приходится использовать так называемый метод суперячейки, в котором для описания неупорядоченной структуры используется квазинеупорядоченная периодическая модель [7]. Помимо принципиальных ограничений, метод суперячейки является достаточно трудоемким. Более того, в [8] было продемонстрировано, что использование метода суперячейки для расчета тензорных характеристик сплава, например его упругих постоянных, является нетривиальной задачей из-за понижения симметрии суперячейки по сравнению с симметрией однородного сплава.

Следует отметить, что для теоретического описания сплавов с беспорядком замещения имеется также альтернативный подход, основанный на формализме функции Грина и приближении когерентного потенциала (ПКП) [7, 9]. Обычно ПКП используется совместно с методами расчета электронной структуры, основанными на приближении маффин-тин (МТ) потенциала, т.е. на сферическом приближении для кристаллического потенциала [10–12]. 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 и послужило основанием назвать его методом точных МТ-орбиталей (ТМТО) [13, 14]. Реализация ПКП в базисе ТМТО с использованием метода полной зарядовой плотности [15] позволила провести успешное моделирование для целого ряда технологически важных систем [16–19].

Основной целью данной 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. И цирконий, и титан в настоящее время играют важнейшую роль в технике. Сплавы на основе циркония нашли применение в атомной энергетике. Из них изготавливаются детали (главным образом, трубы) для работы в активных зонах энергетических реакторов. Сплавы на основе титана, отличающиеся выгодным сочетанием малой плотности с достаточно высоким комплексом механических свойств, широко используются в авиа- и ракетостроении, а также судостроении. Таким образом, оба металла являются стратегическими, определяя технический уровень важнейших отраслей атомной энергетике и промышленности. Кроме того, производство циркониевых и титановых изделий относится к числу экспортно-ориентированных отраслей, например, российской промышленности, что определяет высокие требования к конкурентоспособности этой продукции на мировом рынке.

Цирконий и титан принадлежат IV-а группе и, являясь соседями по Периодической системе элементов, обладают схожими свойствами. У этих металлов близкие значения температур плавления и значения упругих модулей. Оба металла полиморфны и при низких температурах существуют в гексагональной модификации (α -Zr и α -Ti), а при высоких приобретают объемно-центрированную кристаллическую решетку (β -Zr и β -Ti). При общей схожести циркония и титана между ними существует принципиальное отличие в том, что принципы легирования и механизмы упрочнения этих металлов при создании сплавов на их основе различны. Это вызывает серьезные дополнительные сложности при разработке технологических процессов изготовления изделий из сплавов на их основе и препятствует прямому переносу технологических приемов от одного металла к другому, как это, казалось бы, возможно, исходя из их близкого сходства. Таким образом, возможность численного моделирования термодинамических и механических свойств чистых компонентов сплавов на основе Ti и Zr имеет большое теоретическое и прикладное значение.

Работа построена следующим образом. В разделе 2 приведено описание метода ТМТО в формализме функции Грина. Раздел 3 описывает методику вычисления термодинамических и механических характеристик материалов с использованием метода ТМТО, а также содержит детали расчётов. В разделе 4 приводятся и обсуждаются результаты вычислений полных энергий, уравнения состояния и упругих постоянных Ti, Zr, Nb, V, Mo, Al в трех кристаллических структурах: ГЦК, ОЦК и ГПУ. Раздел 5 содержит выводы.

2. МЕТОД ТОЧНЫХ МАФФИН-ТИН ОРБИТАЛЕЙ

Теоретические основы ТМТО подробно описаны в ряде работ [13, 14, 20, 21], поэтому здесь мы приводим лишь основные идеи и уравне-

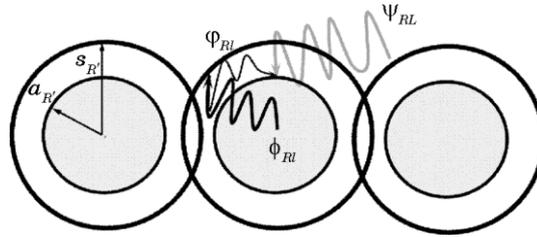


Рис. 1. Графическое представление основной идеи метода ТМТО. См. текст для детального объяснения.

ния этого метода, следуя [22]. Основная идея метода ТМТО показана на рис. 1. Для самосогласованного расчета электронной плотности эффективный одноэлектронный потенциал $v(\mathbf{r})$ рассматривается как сферический $v_{\text{mt}}(\mathbf{r})$ с использованием маффин-тин приближения:

$$v(\mathbf{r}) \approx v_{\text{mt}}(\mathbf{r}) \equiv v_0 + \sum_R [v_R(r_R) - v_0], \quad (1)$$

где суммирование по R проходит по узлам решетки и $\mathbf{r}_R = \mathbf{r} - \mathbf{R}$. $v_R(\mathbf{r}_R)$ — сферически усредненный потенциал $v(\mathbf{r})$, который становится равным v_0 вне так называемой потенциальной сферы радиуса S_R , показанной большими окружностями на рис. 1. В [13, 14] было показано, что для точного представления полного потенциала $v(\mathbf{r})$ потенциальные сферы должны пересекаться. $v_R(\mathbf{r}_R)$, v_0 в уравнении (1), а также S_R определяются минимизацией разницы между $v(\mathbf{r})$ и $v_{\text{mt}}(\mathbf{r})$ и ошибок, возникающих в области пересечения.

Разложение одноэлектронной волновой функции $\Psi_j(\mathbf{r})$ осуществляется с использованием точных МТ-орбиталей $\bar{\psi}_{RL}(\epsilon_j, \mathbf{r}_R)$:

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{RL} \bar{\psi}_{RL}(\epsilon_j, \mathbf{r}_R) c_{RL,j}. \quad (2)$$

Энергетически зависящие ТМТО определены для каждого узла кристаллической решетки R и для каждого значения орбитального и магнитного квантовых чисел (l , m), которые в дальнейшем обозначаются общим индексом L . Таким образом, ТМТО строятся как комбинация экранированных сферических волн $\psi_{RL}(\kappa_j, \mathbf{r})$ (серая линия на рис. 1), парциальных волн $\phi_{RL}(\epsilon, r_R)$ (черная жирная линия на рис. 1) и волновой функции свободных электронов $\phi_{RL}(\epsilon, r_R)$ (тонкая черная линия на рис. 1). Экранированные сферические волны представляют собой решения волнового уравнения

$$[\nabla^2 + \kappa_j^2] \psi_{RL}(\kappa_j, \mathbf{r}) = 0 \quad (3)$$

для энергии $\epsilon_j = \kappa_j^2 + v_0$ с граничными условиями, определенными

на неперекрывающихся твердых сферах радиуса a_R (внутренние закрашенные сферы на рис. 1). Используемые граничные условия требуют, чтобы экранированные сферические волны вели себя как реальные сферические гармонические функции $Y_L(\hat{r}_R)$ на своих собственных a -сферах, в то время как проекция $Y_L(\hat{r}_{R'})$ на любой другой сфере занулялась. Внутри потенциальных сфер проекции ТМТО с низкими значениями $l \leq l_{\max}$ на сферические гармоники меняются на парциальные волны $\phi_{RL}(\varepsilon, r_R)$, являющиеся решениями радиального уравнения Шредингера:

$$\frac{\partial^2 [\mathbf{r}_R \phi_{RL}(\varepsilon_j, r_R)]}{\partial r_R^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r_R^2} + v_R(\mathbf{r}_R) - \varepsilon_j \right] \mathbf{r}_R \phi_{RL}(\varepsilon_j, r_R). \quad (4)$$

Отметим, что граничные условия для $\psi_{RL}(\kappa_j, \mathbf{r})$ определены на a -сферах, для $\phi_{RL}(\varepsilon, r_R)$ — на потенциальных сферах. Поэтому связь этих решений осуществляется с использованием экстраполированного в обратном направлении (от S_R до a) решения уравнения Шредингера для свободных электронов $\phi_{RL}(\varepsilon, r_R)Y_L(\hat{r}_R)$, которое гладко сшивается с $\phi_{RL}(\varepsilon_j, r_R)Y_L(\hat{r}_R)$ на S_R , и непрерывно, однако недифференцируемо сшивается с $\psi_{RL}(\kappa_j, \mathbf{r})$ на границе твердых a -сфер. Последнее условие приводит к появлению нефизического перегиба (kink) ТМТО. Поскольку одноэлектронная волновая функция $\Psi_i(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})$ должна являться решением волнового уравнения для всего кристалла, коэффициенты разложения $c_{RL,j}$ и собственные значения энергии ε_j в уравнении (2) определяются из условия взаимного сокращения нефизических перегибов (kink cancellation), что приводит к основному уравнению метода ТМТО:

$$\sum_{RL} a_R [S_{R'L'RL}(\kappa_j, \mathbf{k}) - \delta_{RR'}\delta_{LL'}D_{RL}(\varepsilon_j)] c_{RL,j}(\mathbf{k}) = 0, \quad (5)$$

где $l, l' \leq l_{\max}$, $S_{R'L'RL}$ — элементы матрицы наклонов, представляющей из себя коэффициенты разложения $\psi_{RL}(\kappa_j, \mathbf{r})$ на узлах решетки R' , тогда как D_{RL} является логарифмической производной для $\phi_{RL}(\varepsilon, r_R)$ на $r_R = a_R$ [13, 14]. Важно отметить, что первые представляют собой структурные константы, т.е. определяются лишь кристаллической решеткой материала, тогда как вторые определяются решением радиального уравнения Шредингера лишь для одной потенциальной сферы. Таким образом, структурная и потенциальная задачи в методе ТМТО факторизуются. Кроме того, элементы матрицы $S_{R'L'RL}$ быстро затухают с увеличением расстояния $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, и слабо зависят от энергии в области энергий, важной для расчета свойств основного состояния материалов. Для периодических кристаллов $S_{R'L'RL}(\kappa_j, \mathbf{k})$ и $c_{RL,j}(\mathbf{k})$ в уравнении (5) зависят от волнового вектора \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна, а сумма R берется лишь по векторам $\mathbf{R} = \mathbf{U}$ элементарной ячейки.

Важным преимуществом метода ТМТО является то, что, несмотря на использование сферического приближения для одноэлектронного потенциала, все-таки, можно определить полную несферическую плотность электронов с использованием одноцентрового разложения:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_R n_R(\mathbf{r}_R) = \sum_{RL} n_{RL}(r_R) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_R), \quad (6)$$

где плотность $n_R(\mathbf{r}_R)$ определена внутри ячейки Вигнера–Зейтца, центрированной на узле R . Парциальные компоненты одноэлектронной плотности $n_{RL}(r_R)$ вычисляются с использованием формализма функции Грина, определенной в плоскости комплексных значений энергии z и разложенной по ТМТО:

$$G(z) \equiv \int_{BZ} \sum_{U'L'UL} g_{U'L'UL}(z, \mathbf{k}) \dot{S}_{UL'UL}(z, \mathbf{k}) d\mathbf{k} - \sum_{UL} \left[g_{UL'UL}(z) \dot{D}_{Ul}(z) + \left(\frac{\dot{D}_{Ul}(z)}{D_{Ul}(z)} - \frac{1}{z - e_{Ul}} \right) \right]. \quad (7)$$

В уравнении (7) верхние точки обозначают производные по энергии, $l, l' \leq l_{\max}$, e_{Ul} — энергия, в которой логарифмическая производная $D_{Ul}(e_{Ul})$ обращается в 0, и $g_{U'L'UL}(z, \mathbf{k})$ представляет собой так называемый оператор пути рассеяния, определяемый для $l, l', l'' \leq l_{\max}$, как

$$\sum_{U''L''} a_{U''} [S_{U'L'U''L''}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) - \delta_{U''U'} D_{U'L'U''L''}(z)] g_{U'L'UL}(z, \mathbf{k}) = \delta_{UU'} \delta_{LL'}. \quad (8)$$

Отметим, что уравнение (8) является аналогом уравнения (5) в формализме функции Грина, и $g_{UL'UL}(z)$ определяется интегрированием $g_{U'L'UL}(z, \mathbf{k})$ по первой зоне Бриллюэна BZ . $n_{RL}(r_R)$ в уравнении (6) можно рассчитать путем вычисления контурного интеграла по энергии в комплексной плоскости:

$$n_{RL}(r_R) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\varepsilon_F} \sum_{L'L''} C_{L'L''}^L Z_{R'L''}(z, r_R) D_{RL'L''}(z) Z_{R'L}(z, r_R) dz, \quad (9)$$

где контур интегрирования (обычно — полукруг в верхней полуплоскости мнимых значений энергии) начинается на действительной оси ниже дна валентной зоны и заканчивается на энергии Ферми ε_F , $C_{L'L''}^L$ — коэффициенты Гаунта на реальных сферических гармониках, и $Z_{R'L''}$ обозначают $Y_L(\hat{\mathbf{r}}_R)$ проекцию точной МТ-орбитали:

$$Z_{Rl}(z, r_R) = \begin{cases} N_{Rl}(z) \phi_{Rl}(z, r_R), & l \leq l_{\max}, r_R < s_R; \\ \Phi_{Rl}(z, r_R), & l \leq l_{\max}, r_R > s_R; \\ -j_l(\kappa, r_R), & l > l_{\max}. \end{cases} \quad (10)$$

В (10) $j_l(\kappa, r_R)$ — сферические функции Бесселя, а $N_{Rl}(z)$ являются нормировочными коэффициентами парциальных волн для $\phi_{Rl}(z, r_R)$, определяемые из условия сшивки на границах a и s -сфер. Матрица $D_{RL'L'}$ в (9) определяется из оператора пути рассеяния

$$D_{RL'L'}(z) \equiv \begin{cases} g_{UL'UL}(z) + \frac{\delta_{LL'}}{a_U \dot{D}_{Ul}^i(z)} \left(\frac{\dot{D}_{Ul}(z)}{D_{Ul}^i(z)} - \frac{1}{z - e_{Ul}^i} \right), & l, l' \leq l_{\max}; \\ \sum_{U'L'} \int_{BZ} g_{UL'U'L'}(z, \mathbf{k}) S_{U'L'UL}(\kappa, \mathbf{k}) d\mathbf{k}, & l' \leq l_{\max}, l \geq l_{\max}; \\ \sum_{U'L'U''L''} \int_{BZ} S_{UL'U''L''}(\kappa, \mathbf{k}) g_{U''L''U'L'}(z, \mathbf{k}) S_{U''L''UL}(\kappa, \mathbf{k}) d\mathbf{k}, & l', l \geq l_{\max}. \end{cases} \quad (11)$$

Отметим, что с использованием полной несферической плотности электронов, уравнение (6), в принципе можно восстановить полный несферический потенциал, и использовать его для построения сферического приближения (1) путем минимизации разницы между $v(\mathbf{r})$ и $v_{\text{mt}}(\mathbf{r})$. Однако это достаточно трудоемкий путь.

Чаще всего, на стадии зарядового самосогласования в методе ТМТО используется приближение сферической ячейки (ПСЯ), в котором ячейка Вигнера–Зейтца аппроксимируется сферой Вигнера–Зейтца с тем же объемом Ω_R , а потенциалы внутри s -сфер (см. рис. 1) зависят только от сферической компоненты полного потенциала:

$$v_R(r_R) = \frac{\int v(\mathbf{r}) d\hat{r}_R}{4\pi}, \quad (12)$$

тогда как выражение для v_0 принимает особенно простой вид:

$$v_0 = \frac{\sum_R \int_{s_R}^{\omega_R} r_R^2 v_R(r_R) dr_R}{\sum_R \left[\frac{\omega_R^3 - s_R^3}{3} \right]}, \quad (13)$$

где ω_R — радиус сферы Вигнера–Зейтца.

Решение уравнения Пуассона для сферической компоненты полного потенциала не представляет численных трудностей и подробно описано в [20, 23].

Отметим также, что после завершения процедуры зарядового самосогласования восстанавливается как полная плотность, так и полный (несферический) потенциал, которые используются для расчета полной энергии системы в методе полной зарядовой плотности (ПЗП) [20, 23]. При этом используется функционал полной энергии, определяемый в рамках ТФП [6]:

$$E[n] = T_s[n] + \int d^3r v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \iint d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{ii}} + E_{\text{xc}}[n], \quad (14)$$

где T — функционал кинетической энергии, $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ — внешний потенциал (в нашем случае — кулоновское взаимодействие между ионами и электронами), третий член — Хартриевское взаимодействие между электронами, E_{ii} — ион-ионное взаимодействие, E_{xc} — так называемое обменно-корреляционное взаимодействие между электронами.

В формализме ПЗП объем кристалла разбивается на полиэдры Вороного, центрированные на каждом атоме и ограничивающие пространство кристалла, каждая точка которого ближе к данному атому, чем к любому другому атому.

В нашем случае ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-кристаллов полиэдры Вороного эквивалентны соответствующим ячейкам Вигнера–Зейтца. Выражение (14) для полной энергии (на элементарную ячейку) принимает вид:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\varepsilon_F} z G(z) dz - \sum_R \int_{\Omega_R} v_{\text{mt}}(\mathbf{r}_R) n_R(\mathbf{r}_R) d\mathbf{r}_R + \sum_R (F_{\text{intra}R}[n_R] + E_{\text{xc}R}[n_R]) + F_{\text{inter}}[Q], \quad (15)$$

где кинетическая энергия (первые два члена в правой части уравнения) вычисляется с использованием ПСЯ, $G(z)$ определено в уравнении (7), интегрирование по энергии z проводится в комплексной плоскости, как и в уравнении (9) при вычислении зарядовой плотности, суммы по R вычисляются по всем узлам в элементарной ячейке, $v_{\text{mt}}(\mathbf{r}_R)$ определено в уравнении (1).

Кулоновский и обменно-корреляционный вклады в полную энергию (третий член в выражении (15)) вычисляются с использованием полной несферической зарядовой плотности (6), причем интегрирование проводится по ячейке Вигнера–Зейтца.

Детальные выражения для $F_{\text{intra}R}$ и F_{inter} приведены в [20], тогда как для $E_{\text{xc}R}$ используются традиционные приближения ТФП, приближение локальной плотности (ПЛП) или обобщенное градиентное приближение (ОГП) [6].

Последний член в уравнении (15) представляет собой электростатическую энергию взаимодействия между ячейками, соответствующую энергии Маделунга для данного кристалла, и вычисляется с использованием мультипольных моментов зарядовой плотности:

$$Q_{RL} = \frac{\sqrt{4\pi}}{2l+1} \int_{\text{cell}} n_R(r_R) \left(\frac{r_R}{\omega}\right)^l Y_L(\hat{r}_R) dr_R - \delta_{L,(0,0)} Z_R, \quad (16)$$

где Z_R — заряд иона на узле R .

3. МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТМТО

3.1. Расчет параметров уравнения состояния

Уравнение состояния может быть получено, если известны рассчитанные значения полной энергии материала $E(V_{at})$ при соответствующих значениях объема на атом $V_{at} = \Omega_R$. Зная их, можно определить, например, равновесный параметр решетки, давление и объемные модули как функции объема. Также уравнение состояния является первым шагом для расчета модулей упругости.

В данной работе значения полных энергий для ряда значений радиуса Вигнера–Зейтца $r = \omega_R$ аппроксимировались с помощью модифицированной функции Морзе [24]:

$$E(r) = a + be^{-\lambda r} + ce^{-2\lambda r}, \quad (17)$$

где λ, a, b, c — параметры уравнения состояния.

Равновесный объем $V_{at}^{eq} = \min_E E(V_{at})$, давление $P(V_{at}) = -\partial E(V_{at}) / \partial V_{at}$ и объёмный модуль $B(V_{at}) = V_{at} \partial^2 E(V_{at}) / \partial V_{at}^2$ вычисляются из уравнения состояния (17) как описано в [24]. Отметим, что для ГПУ-кристаллов первоначально необходимо оптимизировать отношение постоянных решетки c/a для каждого объема V_{at} посредством минимизации энергии $E(V_{at}, c/a)$ относительно c/a . Уравнения состояния строятся с помощью полученных минимумов функции $E(V_{at}, c/a)$. Расчет упругих констант производится уже с использованием равновесных значений параметров решетки.

3.2. Расчёт упругих констант для кубических и гексагональных кристаллов

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 [21, 25]. 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} . C_{11} и C_{12} определя-

ются из соотношений:

$$C_{11} = \frac{3B + 4C'}{3}, \quad (18)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3}, \quad (19)$$

где B — объемный модуль, C' — модуль тетрагонального сдвига.

Упругую константу C' можно получить, используя орторомбическую деформацию

$$I + D_o = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}, \quad (20)$$

а изменение в полной энергии:

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C'\delta^2 + O(\delta^4). \quad (21)$$

Таким образом, во-первых, рассчитывалась полная энергия для шести различных деформаций ($\delta = 0,00-0,05$). Во-вторых, при помощи линейной аппроксимации ΔE как функции квадрата деформации, определялась упругая постоянная C' . Затем, используя значения объемного модуля и модуля тетрагонального сдвига, из уравнений (18) и (19) определялись упругие постоянные C_{11} и C_{12} .

Константа C_{44} рассчитывается, используя моноклинное искажение следующего вида:

$$I + D_M = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Значение константы C_{44} получается через коэффициент соответствующего изменения энергии от квадрата деформации:

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4). \quad (23)$$

Критерий устойчивости кристаллической решетки получается из условия, что плотность энергии может быть представлена положи-

тельно определенной квадратичной формой таким образом, что энергия возрастает при любой малой деформации. Поэтому все диагональные компоненты тензора упругих констант должны иметь положительные значения. Следовательно, для кубических кристаллов критерий стабильности определяется выражениями:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (24)$$

В гексагональном кристалле существует пять независимых упругих констант — $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$. Константа C_{44} может быть получена с помощью моноклинного искажения:

$$I + D_m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & \frac{1}{1-\delta^2} & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Соответствующее изменение энергии выражается как:

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4). \quad (26)$$

Упругие константы $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$, определяются через алгебраические соотношения с помощью объемного модуля B , а также вспомогательных констант $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$, R и C_S . В случае гексагонального монокристалла объемный модуль связан с упругими константами следующим образом:

$$B = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{C_S}, \quad (27)$$

где $C_S = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$.

Мы рассчитывали значение C_S с помощью изохорического искажения при помощи изменения c/a при равновесном объеме [26],

$$I + D_I = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta)^2} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

при этом изменение энергии выражается следующим образом:

$$\frac{\Delta E}{V} = C_S\delta^2 + O(\delta^3). \quad (29)$$

Константа $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ может быть получена с помощью орторомбического искажения,

$$I + D_o = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}, \quad (30)$$

с соответствующим изменением энергии:

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C_{66}\delta^2 + O(\delta^4). \quad (31)$$

Чтобы получить индивидуальные значения упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , мы определяем безразмерную константу R , которая характеризует анизотропию линейной сжимаемости вдоль осей a и c [21]:

$$R = -\frac{d \ln(c/a)(V)}{d \ln V}. \quad (32)$$

Теперь, используя представленные выше алгебраические соотношения, можно получить все упругие постоянные для ГПУ-кристалла, для которого также существует три дополнительных условия стабильности (кроме положительно определенных диагональных компонент тензора жесткости C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66}):

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

Упругие характеристики для поликристаллов, которые могут быть рассмотрены как квазиизотропные материалы, описываются с помощью объемного модуля и модуля сдвига. Зная их, можно рассчитать модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν):

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (34)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (35)$$

В данной работе для получения упругих характеристик поликристаллов использовалось усреднение по Хиллу (H) объемных модулей и модулей сдвига Реусса (R) и Войгта (V), представляющих собой верхнюю и нижнюю границы изменения соответствующих модулей [25]:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (36)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + C_R). \quad (37)$$

Для кубических кристаллов имеем:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (38)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (39)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (40)$$

Для ГПУ-кристаллов объемные модули Реусса (R) и Войгта (V) выражаются как:

$$B_V = \frac{1}{9}\{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}\}, \quad (41)$$

$$B_R = \frac{C^2}{C_S}, \quad (42)$$

где $C^2 = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2$.

Модули сдвига Реусса (G_R) и Войгта (G_V) определяются следующим образом:

$$G_V = \frac{1}{30}(12C_{44} + 12C_{66} + C_s), \quad (43)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}C_{66}C^2}{2(C_{44} + C_{66})C^2 + 3B_V C_{44} C_{66}}. \quad (44)$$

3.3. Детали расчёта

Обменно-корреляционные эффекты в электронном газе были учтены в рамках обобщенного градиентного приближения (ОГП) [27]. Базисный набор волновых функций ТМТО включал s -, p -, d -, f -орбитали, т.е. $l_{\max} = 3$. 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 плос-

кости было взято 24 точки на полукруглом контуре. Сходимость энергии по отношению к параметрам расчета составляла 10^{-8} Ry.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

4.1. Расчёт параметра решетки

Как отмечалось при описании методики расчета (разд. 3.1), 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 [15]. 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.

На рисунке 2 приведены результаты расчета методом ТМТО изменений полной энергии ГПУ Ti, Zr, Nb, V, Mo, и Al как функции этих параметров. Видно, что для всех систем, изученных в данной работе, имеется единственный минимум энергии как функции V и c/a . Оптимизированные значения параметров a и соотношения c/a представлены в табл. 1. Поскольку основной задачей данной работы является проверка точности метода ТМТО для чистых элементов сплавов на основе Ti и Zr, в табл. 1 также представлены экспериментальные значения параметров решетки для этих элементов. Напомним, что для них структура ГПУ является основным состоянием. Для остальных элементов экспериментальная информация недоступна, поэтому оценка точности метода проводится путем сравнения с результатами расчетов, выполненных с использованием метода проекторов присоединенных волн (ППВ, projector augmented wave, PAW) с использованием пакета программ VASP [36–38] в работе [29]. 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 [7]. В методе ТМТО моделирование эффектов беспорядка осуществляется в рамках численно эффективного приближения когерентного потенциала [7, 15], что позволит существенно 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 гради-

ентных поправок в ТФП.

Сравнивая результаты двух разных теоретических методов, можно разделить элементы на две группы. Для Ti, Zr и Al согласие близко к идеальному, тогда как для Mo, Nb и V согласие, оставаясь удовлетворительным, несколько ухудшается, особенно для параметра c/a . Причина этого эффекта становится понятной из более глубокого анализа рис. 2. Для первой группы элементов виден 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 [39]. 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,

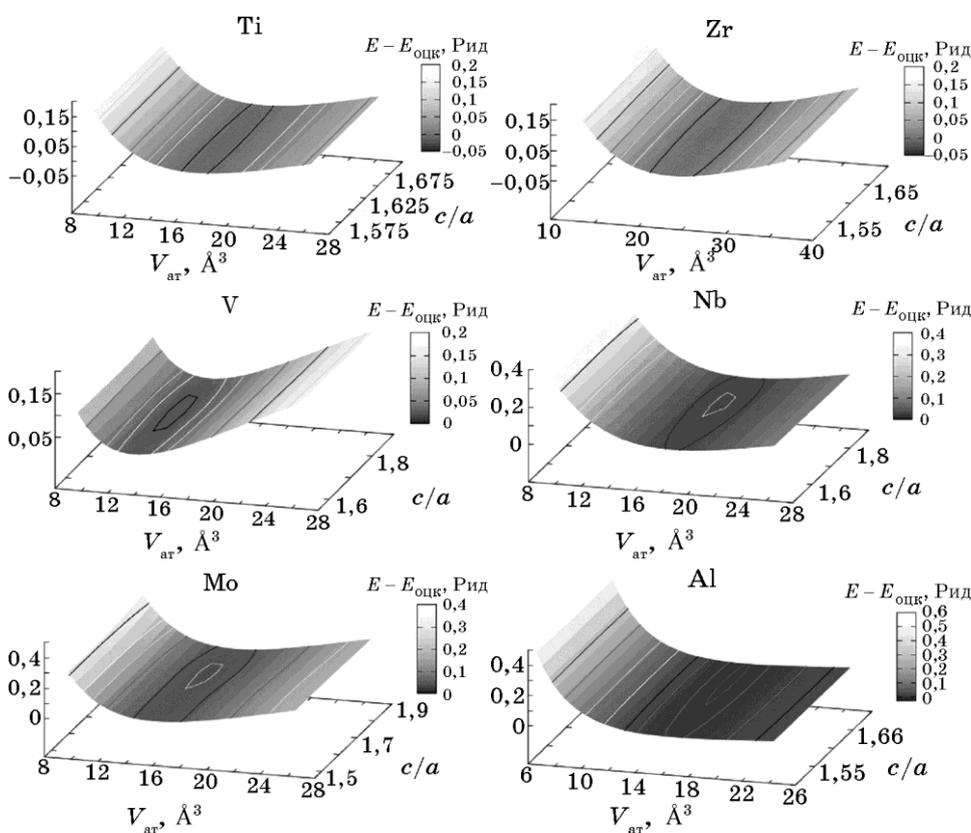


Рис. 2. Изменения полной энергии ГПУ-Ti, -Zr, -Nb, -V, -Mo и -Al как функция атомного объема и отношения параметров решетки c/a . Для каждого элемента за 0 отсчета принята энергия основного состояния ОЦК-фазы.

как будет показано далее, 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 (рис. 2). Обычная точность расчета в рамках ТФП таких важнейших характеристик сплавов, как, например, энталь-

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 металлов с ГПУ-структурой.

	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, ГПУ									
TMTO	2,93	1,608	110	207	60	58	219	74	49
VASP	2,931 ¹ , 2,929 ²	1,596 ¹ , 1,580 ²		172 ¹	82 ¹	75 ¹	190 ¹	45 ¹	45 ¹
Эксп.	2,95 ^{3,4}	1,588 ³ , 1,586 ⁴	110 ³ , 114 ⁴	176 ⁴	87 ⁴	68 ⁴	191 ⁴	44,6 ⁴	51 ⁴
Zr, ГПУ									
TMTO	3,23	1,616	85	155	40	49	197	58	35
VASP	3,230 ² , 3,236 ⁵	1,606 ²	96,0 ⁵	146,7 ⁵	68,5 ⁵	71 ⁵	163,3 ⁵		26 ⁵
Эксп.	3,23 ⁶	1,593 ⁷	94 ⁸	144 ⁸	74 ⁸	67 ⁸	167 ⁸	35 ⁸	33 ⁸
Mo, ГПУ									
TMTO	2,784	1,736	222,0	226,1	386	121,3	341,8	-80,4	-43
VASP ²	2,767	1,768							
Nb, ГПУ									
TMTO	2,917	1,751	153,5	159,6	224,0	87,2	268,3	-32,2	-39,3
VASP ²	2,880	1,821							
V, ГПУ									
TMTO	2,64	1,747	169,4	173,5	242,7	95,1	311,4	-34,7	-62,1
VASP ²	2,605	1,799							
Al, ГПУ									
TMTO	2,86	1,65	71,9	112,1	60,2	45,5	120	25,9	11,7
VASP ²	2,870	1,64							

¹[28]; ²[29]; ³[30], $T = 4$ К; ⁴[31]; ⁵[32]; ⁶[33]; ⁷[34]; ⁸[35].

пии смешения составляет $\sim 1^{-5}$ Ру/атом [40]. Поэтому для определения равновесных значений полной энергии оптимизация по объему играет 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.

Для ГЦК- и ОЦК-фаз Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al потенциальная энергия зависит лишь от параметра решетки a , и поэтому ее следует оптимизировать лишь по объему. Изменения полной энергии во всех трех кристаллических структурах как функции атомного объема

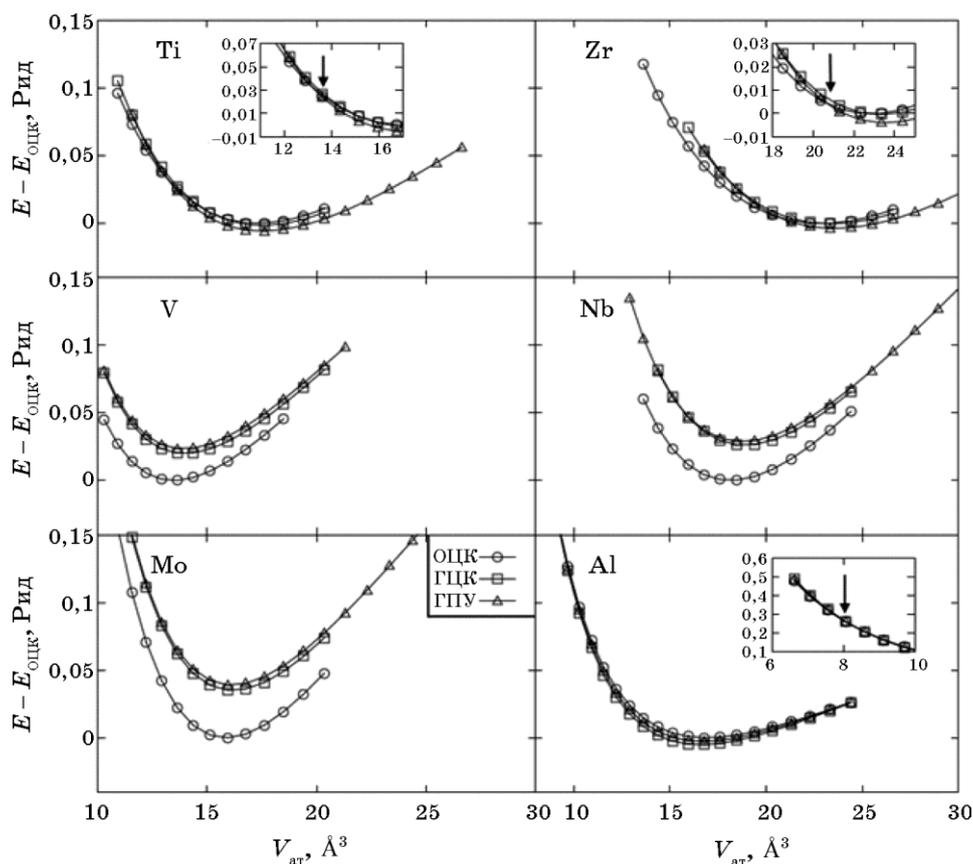


Рис. 3. Изменения полной энергии Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al в трех кристаллических структурах, ГЦК (квадраты), ОЦК (кружки) и ГПУ (треугольники) как функция атомного объема. Значения полной энергии приведены относительно ее минимума для ОЦК-структуры. Вставки на панелях для Ti, Zr и Al показывают в увеличенном размере области пересечения кривых полной энергии. Точки пересечений указаны стрелками.

показаны на рис. 3. При этом для ГПУ-фаз значения энергии соответствуют ее минимуму как функции c/a для данного объема. Как и на рис. 2, значения полной энергии приведены относительно ее минимума для ОЦК-структуры. Равновесные значения параметров решетки для гексагональных и кубических фаз, полученные из уравнения состояния (17), собраны в табл. 1 и 2 соответственно.

Оценивая точность расчета параметров решетки кубических кристаллов методом ТМТО (табл. 2), 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

ТАБЛИЦА 2. Рассчитанные значения параметров решетки (a), объемного модуля (B), упругих констант (C_{11} , C_{12} , C' , C_{44}) для кубических металлов.

	a , Å	B , ГПа	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C' , ГПа	C_{44} , ГПа
	1	2	3	4	5	6
V, ОЦК						
ТМТО	2,997	174	281	125	78	36
ТМТО ¹	2,998	177	282	125	79	36
VASP ²	2,992					
Эксп. ⁴	3,03	160	237	121	58	47
V, ГЦК						
ТМТО	3,82	177	25,4	253	-114	54
VASP ²	3,810					
Al, ГЦК						
ТМТО	4,05	80	106	67	20	52
APW ⁵	4,02	73	116	52	32	48
VASP ²	4,048					
Эксп. ⁶	4,00	76	107	61	23	29
Al, ОЦК						
ТМТО	3,23	72	64	76	-6	43
VASP ²	3,244					
Mo, ОЦК						
ТМТО	3,16	263	489	145	172	119
VASP ²	3,178					
Эксп. ⁷	3,15	261	450	173	139	125

Продолжение таблицы 2.

	1	2	3	4	5	6
Mo, ГЦК						
TMTO	4,00	246	99	320	-111	-10
VASP ²	4,014					
Nb, ОЦК						
TMTO	3,31	161	258	113	72	39
VASP ²	3,322					
Эксп. ⁸	3,30	171	247	133	57	28
Nb, ГЦК						
TMTO	4,22	163	9,1	239	-116	19
VASP ²	4,230					
Ti, ОЦК						
TMTO	3,26	105	107,4	106,2	0,1	65
VASP ²	3,241					
FP-LAPW (Wien2k) ⁹	3,251				-10,8	41,4
Ti, ГЦК						
TMTO	4,12	109	126	100	13	82
VASP ²	4,099					
Zr, ОЦК						
TMTO	3,58	83	93	79	7	63
VASP ²	3,574	90,2 ³	86,6 ³	92,3 ³		26,6 ³
Zr, ГЦК						
TMTO	4,53	87	103	75	14	84
VASP ²	4,529					

¹[21]; ²[29]; ³[32]; ⁴[41], $T = 4,2$ К; ⁵[42]; ⁶[43]; ⁷[44]; ⁸[45]; ⁹[46].

лишь по одному параметру. Единственным исключением здесь является ОЦК-Al, где разница между двумя теоретическими расчётами приближается к 2%. Как и в случае с ГПУ Mo, Nb и V, покажем, что ОЦК-Al является механически нестабильной системой, где можно ожидать большей зависимости результатов расчётов от их деталей.

4.2. Вычисление упругих постоянных

Значения объемных модулей для гексагональных и кубических

фаз, полученные из уравнения состояния (17), собраны в табл. 1 и 2, соответственно. 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 (разд. 3.1), причем в выражение для объемного модуля непосредственно входит и сам объем. При точности расчета параметра решетки 1%, ошибка в определении объема $\sim 3\%$, 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. Отметим, что для многих систем нам не удалось найти ни экспериментальных, ни теоретических значений объемных модулей. Поэтому результаты настоящей работы будут полезны для последующего моделирования термодинамических и механических характеристик этих фаз с использованием моделей более высокого уровня в рамках многоуровневого подхода.

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 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 и 2.

Видно, что в целом расчеты хорошо воспроизводят поведение упругих постоянных, наблюдаемых в эксперименте. Полученные результаты также 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. Пожалуй, основным источником ошибки метода ТМТО является использование одноэлектронных энергий в функционале кинетической энергии, полученных в сферическом приближении (см. уравнение (15)), тогда как все остальные члены функционала полной энергии корректируются в приближении полной зарядовой плотности. К сожалению, в настоящее время в ТФП не существует надежного способа расчета кинетической энергии непосредственно из электронной плотности. Разработка подобной методологии позволила бы существенно увеличить точность метода ТМТО.

Следует, однако, отметить, что упругие постоянные монокристаллов находят ограниченное применение при разработке технологических материалов, и наиболее важными в этом плане являются

ТАБЛИЦА 3. Усредненные 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.

	E , ГПа			G , ГПа			ν		
	R	V	H	R	V	H	R	V	H
Mo, ОЦК, ТМТО	348	358	352	136	140	138	0,279	0,274	0,277
Mo, Эксп. ¹	336			130			0,29		
Nb, ОЦК, ТМТО	133	143	138	48,9	53	51	0,374	0,363	0,37
Эксп. ²	119			43			0,37		
V, ОЦК, ТМТО	126,8	145	136	45,9	53,2	50	0,38	0,36	0,37
Эксп. ³	139			51			0,35		
Эксп. ²	137			49			0,36		
Al, ГЦК, ТМТО	84	102	93	31	40	35	0,32	0,28	0,31
Эксп. ⁴	70			26			0,35		
Эксп. ²	70			26			0,35		
Ti, ППУ, ТМТО	154	159	157	64	62,8	63	0,23	0,28	0,26
Эксп. ²	103			38			0,36		
Zr, ППУ, ТМТО	119	127	123	49	51	50	0,22	0,27	0,25
Эксп. ²	68			25			0,37		

¹[44]; ²[47], $T = 298$ К; ³[41], $T = 4,2$ К; ⁴[43].

ся 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. 3. 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 материала, или отношение модуля сдвига к модулю упругости G/B , часто используемое для характеристики пластичного или хрупкого поведения материалов [48, 49]. 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. Критерии механической стабильности для кубических кристаллов определены уравнениями (24), которые легко интерпретируются: упругие постоянные C_{44} , C' и B должны быть положительными. Интерпретация критериев стабильности для ГПУ-кристаллов, уравнения (33) несколько менее тривиальна. Используя упругие постоянные из табл. 1 и 2, 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, например, 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 фононные колебания, соответствующие Γ точке в зоне Бриллюэна, немедленно их дестабилизируют.

Следует отдельно остановиться на ОЦК-фазах Ti и Zr. В соответствии с нашими результатами, эти металлы являются механически стабильными. Однако полнопотенциальные расчеты [32, 46] предсказывают противоположенный результат. Как отмечалось выше, точность расчета полнопотенциальными методами обычно выше, чем у метода ТМТО, однако для очень малых значений упругих постоянных и полнопотенциальные методы могут быть недостаточно точными. Также имеет смысл отметить, что расчет фононных спектров для ОЦК-фаз Ti и Zr [50, 51] однозначно показывает присутствие более сильных нестабильностей в других точках зоны Бриллюэна, т.е. вне зависимости от вопроса о механической стабильно-

сти этих фаз, они являются динамически нестабильными, т.е. неустойчивыми к фоновым колебаниям с более короткими длинами волн. Отметим, что для контроля выводов, сделанных на основе расчетов методом ТМТО, мы провели расчеты фоновых спектров рассматриваемых в данной работе металлов во всех трех кристаллических фазах. Эти расчеты подтверждают наши выводы о нестабильности ГЦК- и ГПУ-фазы V, Mo, и Nb, а также о динамической стабильности рассматриваемых элементов в кристаллических структурах, соответствующих их экспериментальному основному состоянию. Детально обсуждение этих результатов выходит за рамки настоящей работы.

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. Хотя ГЦК-фаза Mo не обнаружена в эксперименте, она может стать метастабильной на высоких температурах [52]. Стабилизация этих фаз возможна благодаря эффектам ангармонизма [50, 51], 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. Отметим, что в настоящее время разработан ряд перспективных методов учета температурных эффектов при первопринципном расчете энергетики [51, 53] и упругих постоянных [54]. В частности, была продемонстрирована их эффективность для описания Zr [51], [53] и Ti [55]. Обсуждение проблемы механической и динамической стабильности будет представлено в следующем разделе.

4.3. Зависимость потенциальной энергии от типа кристаллической решетки

Концепция стабильности кристаллической решетки, определенной как разница энергий Гиббса химически эквивалентных материалов с разной кристаллической структурой, была сформулирована в середине прошлого века Л. Кауфманом и его коллегами [56, 57], и явилась основополагающей при создании мощного термодинамического аппарата расчета фазовых диаграмм CALPHAD (Calculations of Phase Diagrams). Важно отметить, что эта концепция включает в себя как экспериментально наблюдаемые структуры, так и структуры, не наблюдаемые в эксперименте. Например, для расчета фазовых диаграмм сплавов на основе Ti и Zr с V, Mo или Nb необходимо знать разницы энергий между ГПУ- и ОЦК-фазами этих элемен-

тов, тогда как добавка Al к Ti и V, как в технологически важном Ti–6Al–4V сплаве потребует знания разницы структурных энергий между ГПУ–ОЦК и ГЦК–ОЦК структурами. И если информацию о разности энергий ГПУ–ОЦК для Ti можно определить экспериментально, зная температуру фазового перехода ГПУ–ОЦК, то ГЦК-фаза Ti экспериментально не наблюдается. Изначально недостаток экспериментальной информации компенсировался методом экстраполяции фазовых диаграмм. С развитием компьютерного моделирования появилась возможность рассчитывать эти величины из первых принципов.

В таблице 4 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 TMT0 и VASP [29], видно, что в целом имеется хорошее качественное согласие между ними. Наибольшая разница получена при расчете Mo. Это объясняется тем, что, как известно [58, 59] разница структурных энергий переходных металлов определяется заполнением валентной *d*-зоны, или так называемой электронной концентрацией. Mo находится вблизи глубокого минимума, соответствующего максимальной стабильности ОЦК-фазы, 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.

Следует также отметить, что в большинстве работ рассчитывается разница структурных энергий на $T = 0$ К. В принципе, это хорошо определенная величина. Однако, как было показано в [60], [61] для механически или динамически нестабильных структур, которые

ТАБЛИЦА 4. Результаты расчета разницы потенциальных энергий (в Ру/атом) между структурами ГЦК–ОЦК и ГПУ–ОЦК для Al, Mo, Nb, Ti, V и Zr.

	ГЦК–ОЦК	ГЦК–ОЦК, VASP [29]	ГПУ–ОЦК, эта работа	ГПУ–ОЦК, VASP [29]	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

обсуждались в предыдущем разделе, она не может быть использована непосредственно при термодинамическом моделировании. Действительно, в этом случае не определена энтропия, связанная с вибрациями кристаллической решетки. Аскер и др. [52] показали, что проблему можно разрешить с использованием моделирования методом первопринципной молекулярной динамики на высоких температурах, и Хеллман и др. разработали надежный метод первопринципного расчета свободной энергии для систем с сильными эффектами ангармонизма [51], [53]. Тем не менее, первопринципный расчет потенциальной энергии как функции объема, выполненный в данной работе, является отправной точкой этого достаточно трудоемкого подхода. Более того, простой расчет для $T = 0$ К очень хорошо качественно описывает поведение разницы структурных энергий в зависимости от концентрации (химической или электронной) сплавов переходных металлов [62] и таким образом может оказаться полезным при разработке новых сплавов на основе Ti и Zr.

4.4. Уравнение состояния и стабильность кристаллической решетки под давлением

На рисунке 4 приведены рассчитанные уравнения состояния, т.е. зависимости объема на атом от давления, для Ti, Zr, Nb, V, Mo, и Al в трех кристаллических структурах, рассматриваемых в данной работе. Давление рассчитывалось дифференцированием уравнения (17) по объему. Соответствующие экспериментальные значения приведены черными символами.

Поскольку равновесный объем методом ТМТО определяется с достаточно высокой точностью, то можно ожидать хорошего согласия с экспериментом и для уравнения состояния. Это действительно так для абсолютного большинства систем, рассматриваемых в данной работе. Таким образом, можно сделать вывод, что метод ТМТО 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 экспериментальным 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. Как обсуждалось выше, ОЦК-Zr — динамически нестабилен, и его потенциальная энергия сильно зависит от температуры. Как было недавно продемонстрировано Хеллманом и др. [53], учет температурных эффектов при моделировании уравнения состояния Zr приводит к $\sim 5\%$ росту объема при фиксированном давлении. Учет этой поправки приводит теоретические результаты в очень хорошее

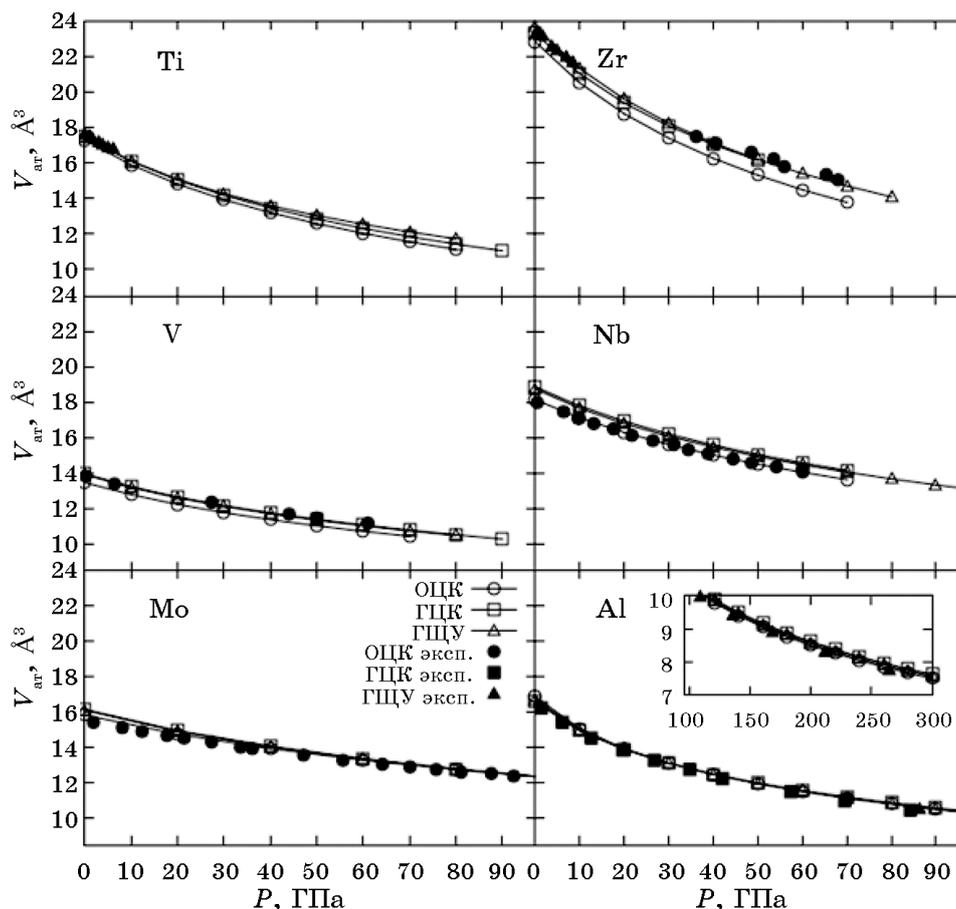


Рис. 4. Рассчитанные уравнения состояния Ti, Zr, Nb, V, Mo и Al в трех кристаллических структурах, ГЦК (открытые квадраты), ОЦК (открытые кружки) и ГПУ (открытые треугольники). Соответствующие экспериментальные значения приведены черными символами: ГПУ-Ti — [31]; ОЦК-V — [63]; ОЦК-Mo — [64]; ГПУ- и ОЦК-Zr — [65]; ОЦК-Nb — [65], ГЦК-Al — [66], ГПУ-Al — [67]. Вставка на панели для Al показывают в увеличенном размере область фазового перехода ГЦК-ГПУ.

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. 4.

Отметим также, что при увеличении давления (уменьшении объема на рис. 3) соотношения между потенциальными энергиями рассматриваемых в данной работе фаз изменяется для Ti, Zr и Al. Вставки на соответствующих панелях показывают в увеличенном

размере области пересечения кривых полных энергий, и точки пересечений указаны стрелками. 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. Сравнивая вставки на рис. 3 и 4 (фрагменты, соответствующие Al) видно, что этот результат находится в очень хорошем согласии с теоретическим расчетом. Для Zr и Ti ситуация несколько более сложная. Поскольку эффект давления в случае переходных металлов приводит к росту электронной концентрации в *d*-зоне за счет переноса заряда между *sp*- и *d*-электронами, то в соответствии с моделью канонической зоны для этих металлов действительно следует ожидать стабилизации ОЦК-фазы по сравнению с ГПУ-фазой [59]. Однако на эксперименте этот переход не происходит непосредственно, а осуществляется как серия переходов, включающих ω фазу [68]. 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.

5. ВЫВОДЫ

В настоящей работе с использованием численно эффективного метода точных маффин-тин орбиталей (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. Решение квантовомеханической задачи осуществлялось в рамках электронной теории с использованием теории функционала плотности (ТФП). Эффекты обмена и корреляции в ТФП рассматривались в обобщенном градиентном приближении (ОГП). Был осуществлен расчет полных энергий выбранных элементов как функции объема на атом в трех основных кристаллических структурах: ГПУ, ОЦК и ГЦК. При этом для случая ГПУ-решетки дополнительно проводилась оптимизация энергии в зависимости от отношения параметров решетки c/a , что полностью определяет структуру кристалла. 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 термоди-

намических 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 кубических решеток рассчитаны объемные модули и упругие постоянные C_{11} , C_{12} , C_{44} и C' . Для ГПУ-решетки рассчитаны объемные модули и упругие постоянные C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} и C_{66} . 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 упругих постоянных поликристалла у элементов с кубической решеткой происходит взаимная компенсация ошибок за счет усреднения, и точность предсказания методом ТМТО таких важных с технологической точки зрения упругих постоянных, как модуль Юнга, оказывается достаточно высокой.

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. Проведен детальный анализ влияния проблемы механической и динамической стабильности исследуемых элементов на их термодинамические характеристики, и подчеркнута важность этого вопроса для выбора дальнейшей стратегии многоуровневого моделирования сплавов, включающих эти элементы.

Результаты данной работы доказывают, что в настоящее время при расчете свойств материалов из «первых принципов» удается 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.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» в 2009–2013 годы по мероприятию: 1.5 «Поддержка научных исследований, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей» (Соглашение № 14.В37.21.0890 от 10.09.2012) и при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-02-00606а и № 12-08-00960а.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Grässel and G. Frommeyer, *Stahl Eisen*, **122**: 65 (2002).
2. G. Liu, G. J. Zhang, F. Jiang, X. D. Ding, Y. J. Sun, J. Sun, and E. Ma, *Nature Materials*, **12**: 344 (2013).
3. L. Dubrovinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 245502 (2005).
4. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**: B864 (1964).
5. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
6. R. M. Martin, *Electronic structure. Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge: Cambridge University Press: 2004).
7. A. V. Ruban and I. A. Abrikosov, *Rep. Prog. Phys.*, **71**: 046501 (2008).
8. F. Tasnadi, M. Oden, and A. I. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **85**: 144112 (2012).
9. P. Soven, *Phys. Rev.*, **156**: 809 (1967).
10. B. L. Györfy, *Phys. Rev. B*, **5**: 2382 (1972).
11. J. S. Faulkner, *Prog. Mater. Sci.*, **27**: 1 (1982).
12. I. A. Abrikosov and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **47**: 16532 (1993).
13. O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* (Eds V. Kumar, O. Andersen, and A. Mookerjee) (Singapore: World Scientific Publishing Co.: 1994), p. 63.
14. O. K. Andersen and T. Saha-Dasupta, *Phys. Rev. B*, **62**, No. R16: 219 (2000).
15. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 156401 (2001).
16. P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius, *J. Nucl. Mater.*, **321**: 84 (2003).
17. B. Alling, M. Oden, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, *Appl. Phys. Lett.*, **95**: 181906 (2009).
18. C. Asker, L. Vitos, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **79**: 214112 (2009).
19. X. Li, H. Zhang, S. Lu, W. Li, J. Zhao, B. Johansson, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **86**: 014105 (2012).
20. L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **64**: 014107 (2001).
21. L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
22. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Complex Inorganic Solids. Structural, Stability, and Magnetic Properties of Alloys* (Eds. P. E. A. Turchi, A. Gonis, K. Rajan, and A. Meike) (Berlin: Springer-Verlag: 2005), p. 339.
23. L. Vitos, H. Skriver, B. Johansson, and J. Kollar, *Comp. Mat. Sci.*, **18**: 24 (2000).
24. V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and K. Schwartz, *Phys. Rev. B*, **37**: 790 (1988).
25. G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (Amsterdam: North Holland: 1999).
26. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B*, **60**: 791 (1999).
27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
28. R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, S. P. Rudin, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B*, **78**: 054121 (2008).
29. Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diag. Thermochem.*, **28**: 79 (2004).
30. E. S. Fisher and C. J. Renken, *Phys. Rev.*, **135**: A482 (1964).

31. J. Zhang, Y. Zhao, R. S. Hixson, and G. T. Gray III, *Phys. Rev. B*, **78**: 054119 (2008).
32. B.-T. Wang, P. Zhang, H.-Y. Liu, W.-D. Li, and P. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **109**: 063514 (2011).
33. B. Olinger and J. C. Jamieson, *High Temp. High Press.*, **5**: 123 (1973).
34. Y. Zhao, J. Zhang, C. Pantea, J. Qian, L. L. Daemen, P. A. Rigg, R. S. Hixson, G. T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, and T. Uchida, *Phys. Rev. B*, **71**: 184119 (2005).
35. E. A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book* (London: Butterworth: 1983).
36. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**: 1758 (1999).
37. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50**: 17953 (1994).
38. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**: 11169 (1996).
39. Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, and H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 045505 (2006).
40. P. E. A. Turchi, I. A. Abrikosov, B. Burton, S. G. Fries, G. Grimvall, L. Kaufman, P. Korzhavyi, V. R. Manga, M. Ohno, A. Pisch, A. Scott, and W. Zhang, *Calphad*, **31**: 4 (2007).
41. D. I. Bolef, R. E. Smith, and J. G. Miller, *Phys. Rev. B*, **3**: 4100 (1971).
42. N. I. Papanicolaou, G. C. Kallinteris, G. A. Evangelakis, and D. A. Papaconstantopoulos, *Comp. Mater. Sci.*, **17**: 224 (2000).
43. G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties* (Cambridge MA: MIT Press: 1971).
44. F. H. Featherstone and J. R. Neighbours, *Phys. Rev.*, **130**: 1324 (1963).
45. W. E. Hubbell and F. R. Brotzen, *J. Appl. Phys.*, **43**: 3306 (1972).
46. Q.-M. Hu, S. Lu, and R. Yang, *Phys. Rev. B*, **78**: 052102 (2008).
47. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов* (Киев: Наукова думка: 1982).
48. A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **85**: 144117 (2012).
49. S. Reeh, D. Music, M. Ekholm, I. A. Abrikosov, and J. M. Schneider, *Phys. Rev. B*, **87**: 224103 (2013).
50. P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, and S. P. Rudin, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 095901 (2008).
51. O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B*, **84**: 180301 (2011).
52. C. Asker, A. B. Belonoshko, A. S. Mikhaylushkin, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **77**: 220102 (2008).
53. O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B*, **87**: 104111 (2013).
54. P. Steneteg, O. Hellman, O. Yu. Vekilova, N. Shulumba, F. Tasnádi, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **87**: 094114 (2013).
55. I. A. Abrikosov, B. Ailing, P. Steneteg, L. Hultberg, O. Hellman, I. Mosyagin, A. Lugovskoy, and S. Barannikova, *TMS2013 Supplemental Proceedings* (Eds. TMS) (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2013).
56. P. S. Rudman, I. Stringer, and R. I. Jaffee, *Phase Stability in Metals and Alloys* (New York: McGraw-Hill: 1967).
57. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculations of Phase Diagrams* (New York: Academic: 1970).
58. H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**: 1909 (1985).
59. D. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids* (Oxford: Claren-

- don: 1995).
60. A. Fernandez Guillermet, V. Ozolins, G. Grimvall, and M. Korling, *Phys. Rev. B*, **51**: 10364 (1995).
 61. K. Persson, M. Ekman, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B*, **60**: 9999 (1999).
 62. N. Saunders and A. P. Miodownik, *Pergamon Materials Series*, **1**: 129 (1998).
 63. Y. Ding, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 085502 (2007).
 64. A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, **78**: 104102 (2008).
 65. Yu. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **60**: 3211 (1991).
 66. A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, **70**: 094112 (2004).
 67. W. J. Nellis, J. A. Moriarty, A. C. Mitchell, M. Ross, R. G. Dandrea, N. W. Ashcroft, N. C. Holmes, and G. R. Gathers, *Phys. Rev. Lett.*, **60**: 1414 (1988).
 68. Y. K. Vohra and P. T. Spencer, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3068 (2001).

REFERENCES

1. O. Grässel and G. Frommeyer, *Stahl Eisen*, **122**: 65 (2002).
2. G. Liu, G. J. Zhang, F. Jiang, X. D. Ding, Y. J. Sun, J. Sun, and E. Ma, *Nature Materials*, **12**: 344 (2013).
3. L. Dubrovinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 245502 (2005).
4. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**: B864 (1964).
5. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
6. R. M. Martin, *Electronic structure. Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge: Cambridge University Press: 2004).
7. A. V. Ruban and I. A. Abrikosov, *Rep. Prog. Phys.*, **71**: 046501 (2008).
8. F. Tasnadi, M. Oden, and A. I. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **85**: 144112 (2012).
9. P. Soven, *Phys. Rev.*, **156**: 809 (1967).
10. B. L. Györfy, *Phys. Rev. B*, **5**: 2382 (1972).
11. J. S. Faulkner, *Prog. Mater. Sci.*, **27**: 1 (1982).
12. I. A. Abrikosov and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **47**: 16532 (1993).
13. O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* (Eds V. Kumar, O. Andersen, and A. Mookerjee) (Singapore: World Scientific Publishing Co.: 1994), p. 63.
14. O. K. Andersen and T. Saha-Dasupta, *Phys. Rev. B*, **62**, No. R16: 219 (2000).
15. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 156401 (2001).
16. P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius, *J. Nucl. Mater.*, **321**: 84 (2003).
17. B. Alling, M. Oden, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, *Appl. Phys. Lett.*, **95**: 181906 (2009).
18. C. Asker, L. Vitos, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **79**: 214112 (2009).
19. X. Li, H. Zhang, S. Lu, W. Li, J. Zhao, B. Johansson, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **86**: 014105 (2012).
20. L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **64**: 014107 (2001).
21. L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
22. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Complex Inorganic Solids. Struc-*

- tural, Stability, and Magnetic Properties of Alloys* (Eds. P. E. A. Turchi, A. Gonis, K. Rajan, and A. Meike) (Berlin: Springer-Verlag: 2005), p. 339.
23. L. Vitos, H. Skriver, B. Johansson, and J. Kollar, *Comp. Mat. Sci.*, **18**: 24 (2000).
 24. V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and K. Schwartz, *Phys. Rev. B*, **37**: 790 (1988).
 25. G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (Amsterdam: North Holland: 1999).
 26. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B*, **60**: 791 (1999).
 27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
 28. R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, S. P. Rudin, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B*, **78**: 054121 (2008).
 29. Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diag. Thermochem.*, **28**: 79 (2004).
 30. E. S. Fisher and C. J. Renken, *Phys. Rev.*, **135**: A482 (1964).
 31. J. Zhang, Y. Zhao, R. S. Hixson, and G. T. Gray III, *Phys. Rev. B*, **78**: 054119 (2008).
 32. B.-T. Wang, P. Zhang, H.-Y. Liu, W.-D. Li, and P. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **109**: 063514 (2011).
 33. B. Olinger and J. C. Jamieson, *High Temp. High Press.*, **5**: 123 (1973).
 34. Y. Zhao, J. Zhang, C. Pantea, J. Qian, L. L. Daemen, P. A. Rigg, R. S. Hixson, G. T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, and T. Uchida, *Phys. Rev. B*, **71**: 184119 (2005).
 35. E. A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book* (London: Butterworth: 1983).
 36. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**: 1758 (1999).
 37. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50**: 17953 (1994).
 38. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**: 11169 (1996).
 39. Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, and H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 045505 (2006).
 40. P. E. A. Turchi, I. A. Abrikosov, B. Burton, S. G. Fries, G. Grimvall, L. Kaufman, P. Korzhavyi, V. R. Manga, M. Ohno, A. Pisch, A. Scott, and W. Zhang, *Calphad*, **31**: 4 (2007).
 41. D. I. Bolef, R. E. Smith, and J. G. Miller, *Phys. Rev. B*, **3**: 4100 (1971).
 42. N. I. Papanicolaou and G. C. Kallinteris, G. A. Evangelakis, and D. A. Papaconstantopoulos, *Comp. Mater. Sci.*, **17**: 224 (2000).
 43. G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties* (Cambridge MA: MIT Press: 1971).
 44. F. H. Featherstone and J. R. Neighbours, *Phys. Rev.*, **130**: 1324 (1963).
 45. W. E. Hubbell and F. R. Brotzen, *J. Appl. Phys.*, **43**: 3306 (1972).
 46. Q.-M. Hu, S. Lu, and R. Yang, *Phys. Rev. B*, **78**: 052102 (2008).
 47. I. M. Frantsevich, F. F. Voronov, and S. A. Bakuta, *Uprugie Postoyannyye i Moduli Uprugosti Metallov i Nemetallov* [Elastic Constants and Moduli of Elasticity of Metals and Nonmetals] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
 48. A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **85**: 144117 (2012).
 49. S. Reeh, D. Music, M. Ekholm, I. A. Abrikosov, and J. M. Schneider, *Phys. Rev. B*, **87**: 224103 (2013).
 50. P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, and S. P. Rudin, *Phys. Rev. Lett.*,

- 100: 095901 (2008).
51. O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B*, **84**: 180301 (2011).
 52. C. Asker, A. B. Belonoshko, A. S. Mikhaylushkin, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **77**: 220102 (2008).
 53. O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B*, **87**: 104111 (2013).
 54. P. Steneteg, O. Hellman, O. Yu. Vekilova, N. Shulumba, F. Tasnádi, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **87**: 094114 (2013).
 55. I. A. Abrikosov, B. Ailing, P. Steneteg, L. Hultberg, O. Hellman, I. Mosyagin, A. Lugovskoy, and S. Barannikova, *TMS2013 Supplemental Proceedings* (Eds. TMS) (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2013).
 56. P. S. Rudman, I. Stringer, and R. I. Jaffee, *Phase Stability in Metals and Alloys* (New York: McGraw-Hill: 1967).
 57. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculations of Phase Diagrams* (New York: Academic: 1970).
 58. H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**: 1909 (1985).
 59. D. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids* (Oxford: Clarendon: 1995).
 60. A. Fernandez Guillermet, V. Ozolins, G. Grimvall, and M. Korling, *Phys. Rev. B*, **51**: 10364 (1995).
 61. K. Persson, M. Ekman, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B*, **60**: 9999 (1999).
 62. N. Saunders and A. P. Miodownik, *Pergamon Materials Series*, **1**: 129 (1998).
 63. Y. Ding, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 085502 (2007).
 64. A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, **78**: 104102 (2008).
 65. Yu. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **60**: 3211 (1991).
 66. A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, **70**: 094112 (2004).
 67. W. J. Nellis, J. A. Moriarty, A. C. Mitchell, M. Ross, R. G. Dandrea, N. W. Ashcroft, N. C. Holmes, and G. R. Gathers, *Phys. Rev. Lett.*, **60**: 1414 (1988).
 68. Y. K. Vohra and P. T. Spencer, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3068 (2001).