

Ab initio расчеты стабильности и структурных дефектов фаз $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$

© Е.В. Шалаева, Н.И. Медведева, И.Р. Шейн

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: shalaeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 31 июля 2006 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2006 г.)

Ab initio зонным методом исследованы стабильность фаз $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ и энергия образования структурных дефектов. Для сплавов $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ более устойчивыми являются вакансии в подрешетке $3d$ -металлов и конфигурации с минимальным количеством связей Fe–Cu в первой координационной сфере, в том числе антиузельные дефекты Fe, имеющие большой локальный магнитный момент. Вблизи составов $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$ предполагаются сложные комплексы дефектов с вакансиями и смещенными атомами, близкие по структуре к атомным конфигурациям вакансионно-упорядоченных фаз AlCu .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32186, 05-03-32021).

PACS: 61.66.Dk, 61.72.Ji, 71.15.Nc, 71.20.Ve

1. Введение

$B2$ -фазы алюминидов переходных металлов, в том числе FeAl , являются объектами многочисленных экспериментальных и теоретических исследований как наиболее перспективные высокотемпературные материалы, обладающие необходимым комплексом механических и химических свойств [1–10]. Интенсивно ведется изучение проблемы влияния реальной структуры нелегированных и легированных $B2$ -алюминидов на их свойства. Дополнительный интерес к структурным свойствам твердых растворов $\text{CuFe}(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}$ на основе $B2$ -фазы возник сравнительно недавно в связи с открытием в системах $\text{Cu–Fe}(\text{Co},\text{Ni})\text{–Al}$ квазикристаллических икозаэдрических фаз. Образование этих структур, как установлено, и в случае равновесных фазовых реакций, и из метастабильных закаленных фаз всегда происходит с участием тройных, так называемых квазикристаллообразующих $B2$ -твердых растворов, либо упорядоченных фаз на их основе [11]. Все это определяет актуальность исследования дефектной структуры, характерной для твердых растворов $B2\text{-CuFe}(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}$, включая вакансии, дефекты замещения, антиузельные дефекты, сложные комплексы. К настоящему моменту структурные и магнитные свойства этих твердых растворов исследованы только экспериментальными методами и для ограниченного интервала составов $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}\text{Fe}$ ($0 \leq x \leq 0.35$) с большими концентрациями атомов железа (не менее 50 at.%) [12–14]. С точки зрения решения задач о механизмах превращений в квазикристаллообразующих системах и их свойств основной интерес представляют фазы $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z$ с концентрацией атомов алюминия порядка 50 at.% и концентрацией атомов железа от 5 до 25 at.% [15–17]. Экспериментальные данные о дефектах и разупорядочении этих твердых растворов

практически отсутствуют. Одним из эффективных инструментов в этом случае могут быть *ab initio* зонные расчеты, которые интенсивно используются в изучении дефектной структуры $B2$ -алюминидов и ее влияния на электронную структуру [2–4, 7–10].

В данной работе *ab initio* методом исследовано влияние атомного замещения $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$ на энергетику образования и структурные свойства фаз $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$. Проанализирована устойчивость структурных дефектов (вакансий, антиузельных дефектов) в зависимости от содержания меди и типа позиции замещения, обсуждается также влияние дефектов на магнитные свойства фаз $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$.

2. Методика расчета и структурные модели

Влияние замещения атомов железа атомами меди в $B2\text{-FeAl}$ -структуре на стабильность фаз и энергию образования дефектов исследовалось в рамках теории функционала электронной плотности неэмпирическим псевдопотенциальным методом с применением программы VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [18–20] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного потенциала [21]. Расчеты проведены с использованием $4 \times 4 \times 4$ точек, что соответствует $10k$ точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для того чтобы выявить роль магнетизма расчеты выполнены в спин-поляризованном и спин-ограниченном вариантах. Атомное замещение и дефектная структура моделировались кубической шестнадцатиатомной суперячейкой $\text{Cu}_{8x}\text{Fe}_{8(1-x)}\text{Al}_8$, содержащей восемь ячеек с $B2$ -решеткой. Для интервала составов $\text{Cu}_2\text{Fe}_6\text{Al}_8\text{–Cu}_6\text{Fe}_2\text{Al}_8$ эффекты замещения атомов железа на медь рассматривались для всех возможных

конфигураций в расположении этих атомов в одной подрешетке. Фазы со структурой *B2* (FeAl и метастабильная фаза CuAl) моделировались двухатомной ячейкой с CsCl-структурой.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Энергетика образования и структурные свойства *B2*-Cu_xFe_{1-x}Al. Рассмотрим эффекты замещения атомами меди позиций в подрешетке железа *B2*-FeAl. На рис. 1, *a* приведена концентрационная зависимость энтальпии образования ΔH (Cu_xFe_{1-x}Al), рассчитанной относительно простых металлов ОЦК Fe, ГЦК Cu и Al по следующей формуле:

$$\Delta H = 1/16 [E(\text{Cu}_{8x}\text{Fe}_{8(1-x)}\text{Al}_8) - 8E(\text{Al}) - 8xE(\text{Cu}) - 8(1-x)E(\text{Fe})]. \quad (1)$$

Значение энтальпии образования для каждого состава определялось с учетом возможных конфигураций и их вероятностей. Для исходного упорядоченного бездефектного интерметаллида *B2*-FeAl *ab initio* расчеты дали равновесное значение параметра решетки $a = 2.875 \text{ \AA}$ и величину энтальпии образования $\Delta H(\text{FeAl}) = -0.34 \text{ eV/at.}$, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными $a_{\text{exp}} = 2.862 \text{ \AA}$ [22], $\Delta H(\text{FeAl}) = -0.33 \text{ eV/at.}$ [1] и ранее полученными результатами *ab initio* расчетов $a = 2.81 \text{ \AA}$ [2], $\Delta H(\text{FeAl}) = -(0.32-0.51) \text{ eV/at.}$ [2-4]. С увеличением концентрации атомов меди в подрешетке железа абсолютное значение энтальпии образования фазы Cu_xFe_{1-x}Al существенно падает, но величина ΔH остается отрицательной во всем интервале составов. Для состава Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al, близкого к границе существования стабильного твердого раствора Cu_{0.9}Fe_{0.1}Al со структурой *B2* [23], рассчитанная энтальпия образования для оптимизированного параметра решетки $a = 2.97 \text{ \AA}$ составляет величину -0.19 eV/at. Отметим, что для обоих вариантов расчетов (спин-поляризованного и спин-ограниченного) расчетная концентрационная зависимость $\Delta H(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al})$ расположена ниже линейной зависимости с нулевой энтальпией смещения, характерной для идеального твердого раствора. Это обстоятельство указывает на усиление химического связывания при формировании структур, моделирующих *B2*-твердые растворы Cu_xFe_{1-x}Al. Зависимость оптимальных расчетных параметров решетки также проявляет нелинейное отклонение от правила Вегарда (рис. 1, *b*). Модельные структуры *B2*-Cu_xFe_{1-x}Al в ферромагнитном состоянии всегда имеют более низкие значения энтальпии образования ($\sim 0.01-0.015 \text{ eV}$) и большие величины оптимальных параметров решетки, чем для немагнитного состояния (рис. 1). Эта тенденция уменьшения магнитного момента с уменьшением параметра решетки установлена в ряде ранее выполненных зонных расчетов для всех упорядоченных и твердорастворных фаз Fe_xAl_y

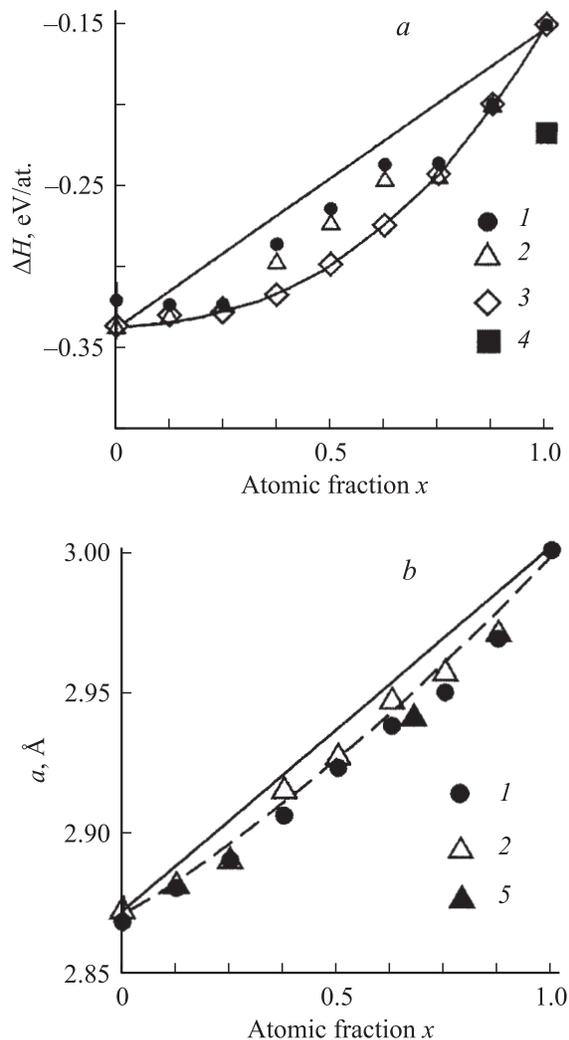


Рис. 1. Зависимости энтальпии образования (*a*) и оптимизированных параметров решетки (*b*) модельных структур *B2*-Cu_xFe_{1-x}Al от содержания атомов меди в подрешетке железа. 1, 2 — варианты структур замещения с кубической оптимизированной решеткой, спин-ограниченные и спин-поляризованные расчеты, 3 — все варианты структур замещения, спин-поляризованные расчеты, 4 — орторомбическая стабильная фаза AlCu, 5 — эксперимент.

на основе *B2*-структуры и связывается с усилением гибридизации *A13s*, *3p*- и *Fe3d*-состояний и соответствующим зарядовым переносом между состояниями со спином вверх и вниз, в результате которого величина магнитного момента на атомах железа снижается [3].

Энергия образования $\Delta E(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al})$, рассчитанная относительно комплексного *B2*-FeAl, характеризуется небольшими значениями вплоть до $x = 0.5$ и заметно увеличивается для состава с содержанием меди $x = 0.875$; $\Delta E(\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}) = 0.09 \text{ eV}$, $\Delta E(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}) = 0.62 \text{ eV}$, $\Delta E(\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}) = 2.19 \text{ eV}$. Таким образом, расчеты энтальпии и энергии образования демонстрируют, что замещение атомами меди

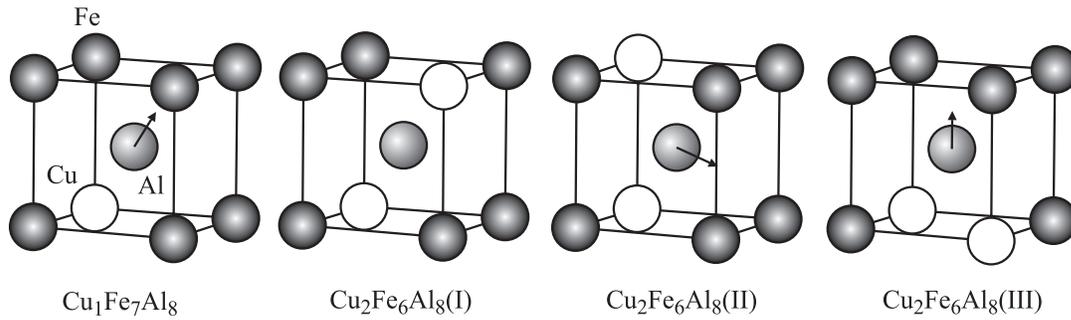


Рис. 2. Структура 1/8 шестнадцатиатомных суперъячеек для составов $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ ($\text{Cu}_1\text{Fe}_7\text{Al}_8$, один вариант) и $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}$ ($\text{Cu}_2\text{Fe}_6\text{Al}_8$, три варианта). Указаны направления статических смещений атомов алюминия.

позиций подрешетки железа в $B2\text{-FeAl}$ является возможным вплоть до составов $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$, энергетическая стабильность фаз $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ падает с ростом концентрации атомов меди.

Формирование устойчивых модельных структур $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ с замещением позиций в подрешетке железа атомами меди сопровождается характерным для твердых растворов с разными ионными радиусами компонентов ($R_{\text{Cu}}/R_{\text{Fe}} \approx 1.12$) закономерным локальным смещением ближайших атомов. Атомы алюминия первой координационной сферы смещаются от атомов меди к атомам железа; в случае кубических оптимизированных структур это однородная релаксация, в случае слаботетрагональных структур смещения имеют тетрагональную симметрию. Варианты структур и локальных смещений для составов $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ (суперъячейка — $\text{Cu}_1\text{Fe}_7\text{Al}_8$) и $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}$ (суперъячейка — $\text{Cu}_2\text{Fe}_6\text{Al}_8$) представлены на рис. 2. Величины относительных и абсолютных смещений для модельной структуры $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ составляют соответственно $\Delta u/a = 0.005$ и $\Delta u \approx 0.029 \text{ \AA}$. Значения смещений существенно превышают таковые для случая замещений атомами Fe, Cr позиций никелевой подрешетки в $B2\text{-NiAl}$, которые по оценкам FLMO-расчетов (полнопотенциальный линейризованный метод muffin-tin-орбиталей) составляют $\Delta u \approx 0.005 \text{ \AA}$ и соответствуют более близким ионным радиусам замещаемых компонентов ($R_{\text{Ni}}/R_{\text{Fe}} \approx 1.026$, $R_{\text{Ni}}/R_{\text{Cr}} \approx 1.019$) [2].

3.2. Структурные дефекты $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$. Проанализируем далее энергетические характеристики разупорядочения между двумя подрешетками $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ -фазы и оценим возможность формирования антиузельных дефектов и вакансий в подрешетках алюминия и $3d$ -металлов (Fe, Cu). Эти структурные дефекты промоделированы на суперъячейках с составами $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ и $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$, энергия образования дефектов оценивалась относительно упорядоченных комплектов фаз $B2\text{-FeAl}$, $B2\text{-CuAl}$. В табл. 1 приведены также рассчитанные энтальпии и энергии образования антиузельных дефектов и вакансий для фазы $B2\text{-FeAl}$, значения которых в целом хорошо согласуются с известными из литературы данными [6].

$B2\text{-Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$. Результаты расчетов для структурных дефектов в $\text{Cu}_{0.124}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ дают отрицательные, но небольшие по абсолютной величине в сравнении с бездефектной структурой, энтальпии образования (табл. 1). Таким образом, замещение $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$ в FeAl (вариант 1) является наиболее стабильным. Самыми невыгодными для состава $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ являются антиузельные дефекты, когда между подрешетками Al и (Fe,Cu) происходят обмены $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cu}$ (вариант 2) и $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}$ (вариант 4). Более энергетически предпочтительным является только обмен $\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}$ при условии, что атомы меди занимают позиции в подрешетке железа (вариант 3). Этот же эффект прослеживается для составов $\text{Cu}_{0.125}\text{FeAl}_{0.875}$ (варианты 5, 6), $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}$ (варианты 7, 8). Так, из сравнения вариантов (1) и (5) видно, что замещение атомами меди позиций алюминиевой подрешетки (вариант 5) характеризуется существенно большими значениями энергии образования дефекта (ΔE), чем замещение атомами меди железной подрешетки (вариант 1). Антиузельные дефекты типа $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Fe}$ (вариант 6) могут заметно стабилизировать твердый раствор состава $\text{Cu}_{0.125}\text{FeAl}_{0.875}$.

Полученный расчетный результат соответствует структурной модели твердых растворов $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}$ ($0 < x < 0.3$), предложенной на основании исследования магнитной восприимчивости и рентгенографического анализа [11]. Вытеснение атомами меди атомов железа в подрешетку алюминия и образование таким образом связей Fe–Fe в первой координационной сфере кластеров железа определяют парамагнитное и при концентрациях меди $x > 0.2$ ферромагнитное состояние твердых растворов $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}$. По аналогичному механизму, как демонстрируют экспериментальные работы и зонные расчеты, формируются ферромагнитные свойства для неупорядоченных фаз FeAl, где существуют антиузельные позиции атомов Fe (Fe в подрешетке алюминия) [4,5,7]. Результаты спин-поляризованных расчетов показывают, что в твердых растворах $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ также появляется большой локальный магнитный момент, связанный с антиузельными позициями атомов Fe (варианты 3, 4). Для структур $B2\text{-Cu}_{125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ расчетная величина магнитного момента для антиузельных

Таблица 1. Энтальпии ΔH и энергии ΔE образования антиузельных дефектов, вакансий, дефектов замещения в FeAl, Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al, Cu_{0.125}FeAl_{0.875}

Состав и тип дефекта	$-\Delta H$, eV/at.	ΔE , eV	a , Å
FeAl	0.335	—	2.875
Fe _{0.875} Al, ($\square \rightarrow$ Fe)	0.298	0.90	2.867
Fe _{0.875} Al _{1.125} , (Al \rightarrow Fe)	0.295	0.64	2.902
Fe _{1.125} Al _{0.875} , (Fe \rightarrow Al)	0.291	0.70	2.859
FeAl _{0.875} , ($\square \rightarrow$ Al)	0.141	3.25	2.859
1. Cu _{0.125} Fe _{0.875} Al, (Cu \rightarrow Fe)	0.329	0.09	2.883
2. Cu _{0.125} Fe _{0.875} Al, (Al \leftrightarrow Cu)	0.214	1.94	2.899
3. Cu _{0.125} Fe _{0.875} Al, (Al \leftrightarrow Fe)	0.239	1.54	2.899
4. Cu _{0.125} Fe _{0.875} Al, (Al \leftrightarrow Cu, Al \leftrightarrow Fe)	0.174	2.58	2.910
5. Cu _{0.125} FeAl _{0.875} , (Cu \rightarrow Al)	0.236	1.59	2.875
6. Cu _{0.125} FeAl _{0.875} , (Cu \leftrightarrow Fe)	0.283	0.84	2.872
7. Cu _{0.125} Fe _{0.75} Al, ($\square \rightarrow$ Fe, Cu \rightarrow Fe)	0.305	0.79	2.870
8. Cu _{0.125} Fe _{0.75} Al, ($\square \rightarrow$ Fe, Al \leftrightarrow Cu)	0.206	2.28	2.879
9. Cu _{0.125} Fe _{0.75} Al _{1.125} , (Cu \rightarrow Fe, Al \rightarrow Fe)	0.274	0.98	2.908
10. Cu _{0.125} Fe _{0.875} Al _{0.875} , (Cu \rightarrow Fe, $\square \rightarrow$ Al)	0.142	3.24	2.864

Примечание. \square — вакансия; энергия образования ΔE рассчитана относительно фазы B2-FeAl.

позиций атома Fe (вариант 3) составляет $2.40 \mu_B$ и сопоставима со значениями магнитных моментов для этого вида дефектов в B2-FeAl ($2.06 \mu_B$) и в B2-Cu_{0.125}FeAl_{0.875} (вариант 6) ($2.25 \mu_B$), а также для ОЦК Fe ($2.2 \mu_B$). Оценка магнитного момента для твердых растворов Cu_{0.15}FeAl_{0.85} из экспериментальных значений константы Кюри дает значение $2.08 \mu_B$ [12].

В сравнении с твердыми растворами B2-Al_{1-x}Cu_xFe, для которых антиузельные дефекты атомов железа являются энергетически выгодными (вариант 6), фазы B2-Cu_xFe_{1-x}Al характеризуются заметно большими энергиями образования этих дефектов ΔE и меньшими по абсолютной величине энтальпиями формирования ΔH (вариант 3). Вместе с тем можно ожидать существование таких дефектов в быстрозакаленных и неупорядоченных сплавах B2-Cu_xFe_{1-x}Al. Именно дефектами такого типа можно объяснить увеличение вклада низкотемпературной составляющей магнитной восприимчивости квазикристаллообразующих быстрозакаленных сплавов B2-AlCu_{0.66}Fe_{0.34}, которая подчиняется характерному для фаз с парамагнитными центрами закону Кюри–Вейсса [24]. В результате температурных отжигов фаз B2-AlCu_{0.66}Fe_{0.34} значение константы Кюри и соответственно концентрации таких центров снижаются.

Для фаз B2-Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al наиболее предпочтительными структурными дефектами с минимальными энергиями образования являются вакансии в подрешетке железа (Cu_{0.125}Fe_{0.75}Al, вариант 7). Низкой энергией образования характеризуются также антиузельные дефекты атомов Al, когда атомы Al занимают позиции подрешетки железа (Cu_{0.125}Fe_{0.75}Al_{1.125}, вариант 9). Следовательно, введение атомов меди в B2-FeAl до концентраций $x = 0.125$ существенно не изменяет энергии формирования таких дефектов (табл. 1). Эти типы дефектов, так же как и для B2-FeAl [4,6], могут быть стабильными и

не приводят к появлению больших магнитных моментов на атомах железа в ближайшем окружении дефектов. Вакансии в подрешетке алюминия оказываются, как и в случае B2-FeAl, чрезвычайно энергетически невыгодными (Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al_{0.875}, вариант 10).

Таким образом, на основании анализа энергий образования дефектов мы можем прогнозировать структурные модели для нестехиометрических составов сплавов B2-Cu_xFe_{1-x}Al ($0 \leq x \leq 0.125$). В случае обогащения по алюминию возможно появление вакансий в подрешетке железа и антиузельных дефектов атомов Al, а в случае обогащения по железу — антиузельных дефектов атомов Fe. Разупорядочение для стехиометрических составов B2-Cu_xFe_{1-x}Al ($0 \leq x \leq 0.125$) может осуществляться посредством обмена Fe \leftrightarrow Al между подрешетками 3d-металлов и Al.

B2-Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al. Энергетические характеристики (ΔH , ΔE) дефектной структуры сплавов B2-CuAl, Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al и CuFe_{0.125}Al_{0.875} представлены в табл. 2. Небольшие величины энергий образования ΔE^1 , рассчитанные относительно фазы B2-CuAl, определяют в целом более высокую склонность к дефектности B2-CuAl и кубических твердых растворов, обогащенных медью, чем у B2-FeAl. Это касается и вакансий, и антиузельных дефектов.

Анализ энергий образования антиузельных дефектов показывает, что в отличие от сплавов B2-Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al для фаз B2-Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al с небольшими концентрациями атомов железа наиболее энергетически невыгодными являются антиузельные позиции атомов Fe (Al \leftrightarrow Fe, вариант 2*). Этот же эффект наблюдается при отклонении от стехиометрического состава и для обогащенных по 3d-металлам фаз B2-CuFe_{0.125}Al_{0.875} (Fe \rightarrow Al, вариант 5*), и для обогащенных по алюминию Cu_{0.75}Fe_{0.125}Al (вариант 8*). Более устойчивыми

Таблица 2. Энтальпии ΔH и энергии ΔE образования антиузельных дефектов, вакансий, дефектов замещения в B2-CuAl, Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al, CuFe_{0.125}Al_{0.875}

Состав и тип дефекта	$-\Delta H$, eV/at.	ΔE , eV	ΔE^1 , eV	a , Å
CuAl (B2)	0.149	—	—	3.002
Cu _{0.875} Al, ($\square \rightarrow$ Cu)	0.151	—	0.12	2.968
CuAl _{0.875} , ($\square \rightarrow$ Al)	0.145	—	0.21	2.946
1*. Cu _{0.875} Fe _{0.125} Al, (Fe \rightarrow Cu)	0.199	2.18	-0.79	2.973
2*. Cu _{0.875} Fe _{0.125} Al, (Al \leftrightarrow Fe)	0.083	4.03	1.06	3.001
3*. Cu _{0.875} Fe _{0.125} Al, (Al \leftrightarrow Cu)	0.143	3.11	0.11	2.980
5*. CuFe _{0.125} Al _{0.875} , (Fe \rightarrow Al)	0.135	3.20	0.22	2.973
6*. CuFe _{0.125} Al _{0.875} , (Fe \leftrightarrow Cu)	0.199	2.18	-0.79	2.961
7*. Cu _{0.75} Fe _{0.125} Al, ($\square \rightarrow$ Cu, Fe \rightarrow Cu)	0.196	2.43	-0.55	2.951
8*. Cu _{0.75} Fe _{0.125} Al, ($\square \rightarrow$ Cu, Al \leftrightarrow Fe)	0.075	4.25	1.27	2.975
10*. Cu _{0.875} Fe _{0.125} Al _{0.875} , (Fe \rightarrow Cu, $\square \rightarrow$ Al)	0.164	2.91	-0.07	2.938

Примечание. \square — вакансия, энергии образования ΔE , ΔE^1 рассчитаны относительно фаз FeAl и B2-CuAl соответственно.

для этих B2-сплавов являются антиузельные дефекты атомов Cu. Для составов B2-Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al они соответствуют реакции обмена Al \leftrightarrow Cu (вариант 3*), для составов B2-CuFe_{0.125}Al_{0.875} — обмену Fe \leftrightarrow Cu (вариант 6*). Сопоставление результатов для сплавов Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al и Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al показывает, что в обоих случаях предпочтительным является расположение атомов Cu и Fe в одной подрешетке. При этом наибольшей стабильностью обладают конфигурации с минимальным количеством связей Cu–Fe в первой координационной сфере (ср. варианты 1, 2, 3, 5 в табл. 1 и 1*, 2*, 3*, 5* в табл. 2). Это и определяет возможный тип устойчивого антиузельного дефекта: в случае составов Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al с большими концентрациями железа более стабилен антиузельный дефект атомов Fe, в случае составов Cu_{0.875}Fe_{0.125}Al с большими концентрациями меди, наоборот, стабилен антиузельный дефект атомов Cu. Следуя этим выводам, можно предполагать, что в случае промежуточных составов B2-Cu_xFe_{1-x}Al ($0.40 \leq x \leq 0.60$) антиузельные дефекты обоих типов будут равно возможны с энергетической точки зрения.

Полученные результаты о предпочтительном расположении атомов Cu и Fe в одной подрешетке B2-фазы и минимальном количестве связей Cu–Fe в первой координационной сфере согласуются с малой степенью перекрытия d -Cu- и d -Fe-состояний, которую демонстрирует электронно-энергетический спектр Cu_xFe_{1-x}Al (рис. 3). Полная плотность состояний Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al в области выше -3 eV определяется d -состояниями железа, уровень Ферми, так же как в FeAl, попадает в область связанных состояний. Пик d -состояний на 3.5 eV ниже пика d -Fe-состояний, и существует лишь слабая гибридизация d -Cu- и d -Fe-состояний в области от -4 до -1 eV.

По сравнению с FeAl, B2-CuAl характеризуется существенно более низкими значениями энергии образования вакансий в обеих подрешетках, что, по-видимому, определяет существование целого ряда вакансионно-упорядоченных на основе искаженной B2-структуры

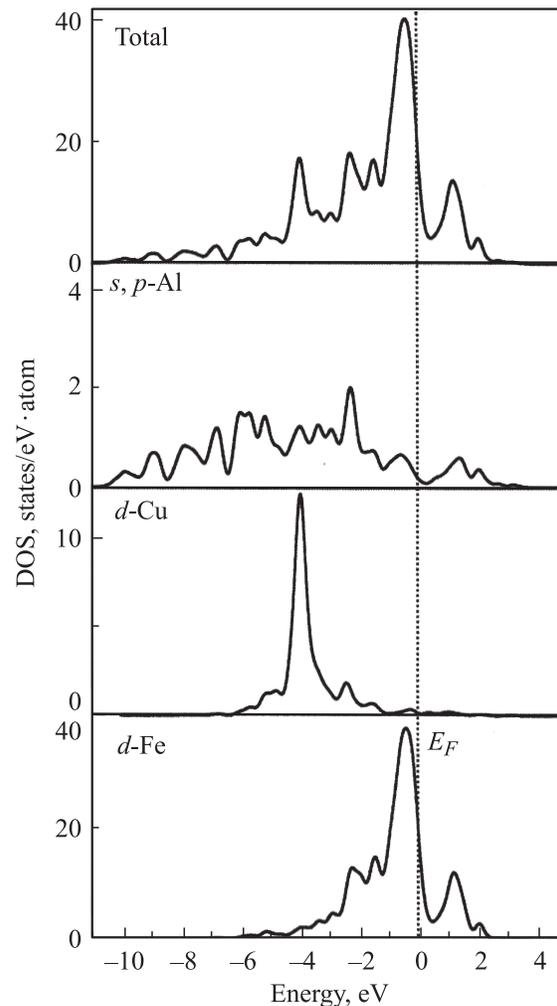


Рис. 3. Полная и частичные плотности состояний фазы B2-Cu_{0.125}Fe_{0.875}Al. Спин-ограниченный расчет. Уровень E_F находится в нуле.

фаз состава CuAl , более устойчивых, чем $B2\text{-CuAl}$ (рис. 1) [12]. Замещение $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$ приводит к еще более стабильной конфигурации. Эти результаты дают основания сделать предположения, во-первых, о возможной стабильности вакансионно-упорядоченных фаз CuAl на основе $B2$ -структуры при допировании их атомами Fe . Во-вторых, можно полагать, что в $B2$ -твердых растворах составов $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$ и вблизи них могут быть устойчивы более сложные комплексы дефектов с вакансиями и смещенными атомами, близкие по структуре к атомным конфигурациям вакансионно-упорядоченных фаз AlCu [25]. Эти выводы могут быть безусловно интересны для моделирования и интерпретации диффузных эффектов, связанных с ближним порядком типа замещения и смещения, наблюдаемым в квазикристаллообразующих $B2$ -твердых растворах $\text{Cu}_{0.47-0.40}\text{Fe}_{0.03-0.1}\text{Al}$.

4. Заключение

Ab initio методом изучено влияние атомного замещения Cu/Fe на структурные свойства сплавов $B2\text{-Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, исследована стабильность структурных дефектов (вакансий, антиузельных дефектов) в зависимости от содержания меди ($\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$, $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$) и типа позиции замещения. Расчеты энтальпии и энергии образования демонстрируют, что замещение атомами меди позиций в подрешетке железа в $B2\text{-FeAl}$ является возможным вплоть до составов $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$, энергетическая стабильность фаз $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ падает с ростом концентрации атомов меди. Атомное замещение $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$ сопровождается значительными локальными атомными смещениями ($\Delta u \approx 0.029 \text{ \AA}$) атомов Al в направлении от атомов Cu к атомам Fe .

Введение атомов меди до концентраций $x \approx 0.125$ существенно не изменяет в сравнении с $B2\text{-FeAl}$ энергии образования структурных дефектов. Энергетически выгодными являются вакансии в подрешетке $3d$ -металлов и антиузельные дефекты атомов железа и алюминия. Нестехиометрические сплавы будут содержать главным образом эти дефекты. Сплавы $B2\text{-CuAl}$, $B2\text{-Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$ характеризуются значительно более низкими значениями энергии образования вакансий в обеих подрешетках. В этих областях составов предполагается существование сложных комплексов дефектов с вакансиями и смещенными атомами, близких по структуре к атомным конфигурациям вакансионно-упорядоченных на основе $B2$ -решетки фаз AlCu .

Исследование разупорядочения на модельных фазах $B2\text{-Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ и $B2\text{-Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$ показывает, что предпочтительным является расположение атомов Cu и Fe в одной подрешетке. Наибольшей стабильностью обладают конфигурации с минимальным количеством связей Cu-Fe в первой координационной сфере. Это определяет возможный тип устойчивого антиузельного дефекта $3d$ -металла и эффекты разупорядочения. Для

составов $\text{Cu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}$ с большими концентрациями железа более стабилен антиузельный дефект атомов Fe ; в случае составов $\text{Cu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}$ стабилен антиузельный дефект атомов Cu . Для промежуточных составов прогнозируется равная вероятность обоих антиузельных дефектов. Образование антиузельного дефекта атомов железа, как и в случае сплава $B2\text{-FeAl}$, характеризуется большим локальным магнитным моментом ($2.40 \mu_B$).

Список литературы

- [1] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. Cohesion in metals: transition metal alloys. North-Holland, Amsterdam (1988). 758 p.
- [2] N.I. Medvedeva, Y.N. Gornostyrev, D.L. Novikov, O.N. Mryasov, A.J. Freeman. Acta Mater. **46**, 3433 (1998).
- [3] E. Apinaniz, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia. Eur. Phys. J. B **31**, 167 (2003).
- [4] N.I. Kulikov, A.V. Postnikov, G. Borstel, J. Braun. Phys. Rev. B **59**, 6824 (1999).
- [5] J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn. Phys. Rev. B **58**, 14922 (1998).
- [6] C.L. Fu. Phys. Rev. B **52**, 3151 (1995).
- [7] A.V. Smirnov, W.A. Shelton, D.D. Johnson. Phys. Rev. B **71**, 064408 (2005).
- [8] V. Sundararajan, B.R. Sahu, D.G. Kanhere, P.V. Panat, G.P. Das. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 6019 (1995).
- [9] G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, S.C. Deevi. Phys. Rev. B **66**, 184203 (2002).
- [10] A. Strutz, D. Fuks. Comp. Modelling New Technol. **9**, 7 (2005).
- [11] Е.В. Шалаева, А.Ф. Прекул. ФММ **101**, 141 (2006).
- [12] A.S. Saleh, R.M. Mankikar, S. Yoon, D.E. Okpalugo, J.G. Booth. J. Appl. Phys. **57**, 3241 (1985).
- [13] J.G. Booth, P.K. Lawson, F.R. Boer, P.H. Frings. J. Appl. Phys. **67**, 5973 (1990).
- [14] M.A. Kobeissi, Q.A. Pankhurst, S. Suhanan, M.F. Thomas. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 4895 (1990).
- [15] E.V. Shalaeva, A.F. Prekul. Phys. Stat. Sol. (a) **180**, 141 (2000).
- [16] L. Zhang, R. Luck. J. Non-Cryst. Sol. **334-335**, 210 (2004).
- [17] X.L. Ma, A. Rudiger, H. Liebertz, U. Koster. Scripta Mater. **39**, 707 (1998).
- [18] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [19] G. Kresse, J. Furthmuller. Comp. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [20] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, R558 (1993).
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [22] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. American society for Metals, Metals Park, OH (1986).
- [23] F.W. Gayle, A.J. Shapiro, F.S. Biancaniello, W.J. Boettinger. Metal. Trans. A **23**, 2409 (1992).
- [24] Н.И. Щеголихина, Н.Ю. Кузьмин, А.Ф. Прекул. ФММ **97**, 28 (2004).
- [25] L. Zhang, J. Schneider, R. Luck. Intermetallics **13**, 1195 (2005).