

Фононные спектры $L1_2$ Ni₃Al и $B2$ NiAl: расчеты из первых принципов

© Э.И. Исаев, А.И. Лихтенштейн*, Ю.Х. Векилов, Е.А. Смирнова

Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет),
119049 Москва, Россия

* Исследовательский институт материалов, Наймегенский университет,
6525 ЕД Наймеген, Нидерланды

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2003 г.
В окончательной редакции 21 ноября 2003 г.)

Исходя из первых принципов линейного отклика исследованы фононный спектр и фононная плотность состояний интерметаллидов Ni₃Al и NiAl. Рассчитанные фононные дисперсионные кривые находятся в хорошем согласии с имеющимися результатами по неупругому рассеянию нейтронов в исследуемых кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17061) и Королевской Шведской академии наук.

Никелевые сплавы имеют широкую область технических применений (например, в качестве инварных сплавов (Fe–Ni) [1], сплавов с эффектом памяти (Ti–Ni) [2], конструкционных сплавов (Ni–Al) [3]). Ni–Al-сплавы широко используются также в авиационной промышленности. Поэтому имеется большое число работ, посвященных исследованию механических [4] и термодинамических свойств Ni–Al-сплавов [5], включая исследования из первых принципов влияния собственных точечных дефектов на термодинамические свойства $B2$ NiAl [6].

Однако динамика решетки Ni₃Al и NiAl является еще малоизученной. В этом направлении следует отметить экспериментальные работы [7,8], где авторы для описания результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов использовали силовые константы, полученные с помощью модели Борна–Кармана с учетом трех и четырех ближайших соседей. В [9] проведено экспериментальное, а в [10] — теоретическое исследование фононной плотности состояний и колебательной энтропии упорядоченного и неупорядоченного Ni₃Al. Кроме того, в цикле работе [11–14] исследовался фононный спектр (ФС) ряда сплавов Ni_xAl_{1-x} для изучения влияния состава сплава на особенности спектра колебаний и их связь с мартенситными превращениями, происходящими в сплавах Ni–Al с $B2$ -структурой. В [15] в модели Варма–Вебера [16] изучалась коновская аномалия в ФС $B2$ NiAl в направлении Σ , которая, по мнению авторов, связана с сильным электрон-фононным взаимодействием и нестингом участков поверхности Ферми. Такой же вывод о роли нестинга поверхности Ферми и смягчения акустической фононной моды в мартенситных превращениях в $B2$ NiAl сделан в недавней работе [17] на основе расчетов обобщенной восприимчивости с использованием энергетического спектра, полученного из ЛМТО-расчетов из первых принципов.

Теоретические работы (в том числе посвященные расчетам из первых принципов) по исследованию ФС этих соединений отсутствуют. В данной работе расчеты ФС Ni₃Al и NiAl были проведены из первых прин-

ципов с использованием метода линейного отклика и ультрамягких псевдопотенциалов. Рассчитанные ФС и фононная плотность состояний находятся в хорошем согласии с результатами измерений неупругого рассеяния нейтронов.

1. Методика расчета

ФС были рассчитаны методом линейного отклика [18–20]. Опишем кратко основные положения теории (более подробно с методом и его приложениями можно ознакомиться в [21]). В работах [22,23] показано, что силовые константы кристаллов в гармоническом приближении определяются статическим линейным откликом электронной подсистемы. Центральное место в определении силовых констант занимает теорема Гелл-Манна–Фейнмана, согласно которой изменение полной энергии основного состояния системы по отношению к внешней переменной определяется известным соотношением

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int n(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda} dr, \quad (1)$$

где $V_\lambda(r)$ — внешний потенциал, действующий на электронную подсистему и являющийся непрерывной функцией параметра λ ; $n(r)$ — электронная плотность.

Если при разложении правой части уравнения (1) учитывать поправки до второго порядка, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int & \left[n_0(r) \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \right. \\ & \left. + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right] dr + O(\lambda^2), \quad (2) \end{aligned}$$

где все производные определены при $\lambda = 0$. Интегрируя уравнение (2) и взяв производную второго порядка по переменным λ_i и λ_j , получим, что матрица силовых констант $C_{\alpha_i, \beta_j}(R - R')$ состоит из двух частей: электронной

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений фононного спектра Al и Ni в некоторых избранных точках: $X(100)$, $L(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\frac{1}{2}X(100)$, $\frac{1}{2}\Sigma(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (L и T соответствуют продольным и поперечным ветвям колебаний, частоты даны в THz)

	Al				Ni		
	Теория*	[34]	[35]	[36]	Эксперимент	Теория	Эксперимент [32]
$L(100)$	9.95	9.72	9.51	9.53	9.67**, 9.69***	8.57	8.55
$T(100)$	6.33	5.77	5.83	5.83	5.81**, 5.78***	6.34	6.24
$L(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	9.98	9.88	9.84		9.9**, 9.69***	8.88	8.88
$T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4.55	4.36	4.33		4.19**,*	4.42	4.24
$L(\frac{1}{2}, 0, 0)$	7.57	7.25			7.08**	6.7	6.54
$T(\frac{1}{2}, 0, 0)$	4.49	4.55			4.14**	4.6	4.49
$L(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$						7.87	7.63
$T2(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$						6.32	6.15
$T1(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$						4.54	4.36

* Результаты наших расчетов.

** Данные [31].

*** Данные [37].

и ионной (здесь α и β — направления поляризации, i и j — положения атомов в элементарной ячейке; R, R' — положения элементарной ячейки в пространстве). Полагая теперь параметр $\lambda = u_{\alpha i}(R)$, находим

$$C_{\alpha i, \beta j}(R - R') = C_{\alpha i, \beta j}^i(R - R') + C_{\alpha i, \beta j}^e(R - R'), \quad (3)$$

где C^i определяется второй производной от суммы Эвальда. Электронный вклад в матрицу силовых констант определяется линейным откликом зарядовой плотности и ионного потенциала на смещение атомов, а также второй производной энергии электрон-ионного взаимодействия по смещениям двух ионных узлов:

$$C_{\alpha i, \beta j}^e(R - R') = \int \left[\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_i(r)}{\partial u_{\beta j}(R')} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_i(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R')} \right] dr. \quad (4)$$

В уравнении (4) внешний потенциал $V_i(r)$ определяется как сумма голых ионных псевдопотенциалов, действующих на электроны:

$$V_i(r) = \sum_{R, i} v_i(r - R - \tau_i), \quad (5)$$

где суммирование производится по всем положениям τ_i атомов в элементарной ячейке.

В качестве псевдопотенциалов были выбраны ультрамягкие псевдопотенциалы, введенные Вандербилтом [24], которые были получены с использованием бесселевых функций в качестве базисных [25].

Обменно-корреляционные эффекты учтены в рамках приближения обобщенной градиентной поправки с использованием аппроксимации, предложенной в [26]. В качестве базисных функций для электронов выбирались плоские волны с максимальной энергией 30 Ry.

Фурье-компоненты зарядовой плотности $n(G)$ с энергией до 400 Ry учтены в расчетах матричных элементов гамильтониана системы. Для интегрирования по зоне Бриллюэна (ЗБ) мы использовали k -точки, сгенерированные по методу Монкхорста–Пака [27], при этом суммирование по зонам велось при помощи функций Гаусса–Эрмита первого порядка [28] шириной 0.025 Ry. Для интегрирования по ЗБ использовались k -точки из набора $20 \times 20 \times 20$ для Al, Ni и $16 \times 16 \times 16$ для Ni_3Al и $NiAl$. Для генерации матриц силовых констант и проведения обратного Фурье-преобразования были использованы q -точки из набора $8 \times 8 \times 8$ для Al и $4 \times 4 \times 4$ для остальных исследуемых кристаллов. Все расчеты выполнялись для параметров ячейки, соответствующих экспериментальным значениям. Кроме того, для Ni и Ni_3Al были проведены спин-поляризационные расчеты.

Отметим также, что все расчеты проводились с использованием пакета PWSCF [29], за исключением расчетов фононной плотности состояний, которые выполнялись с помощью метода тетраэдров [30].¹

2. Результаты расчетов и обсуждение

Сначала мы рассчитали ФС чистых элементов Ni ($a = 3.52 \text{ \AA}$) и Al ($a = 4.05 \text{ \AA}$) и сравнили их с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов в этих кристаллах. Рассчитанные дисперсионные кривые для ФС показаны на рис. 1, a, b для Al и Ni соответственно. Как видно из рисунков, теоретические спектры и экспериментальные точки, взятые из [31–33], довольно хорошо согласуются. В таблице приведены значения дисперсии фононов для Al и Ni в некоторых точках высокой симметрии, рассчитанные с помощью различных методов (в [34] был использован метод „замороженных“

¹ Мы использовали собственную версию программы интегрирования по методу тетраэдров по ЗБ.

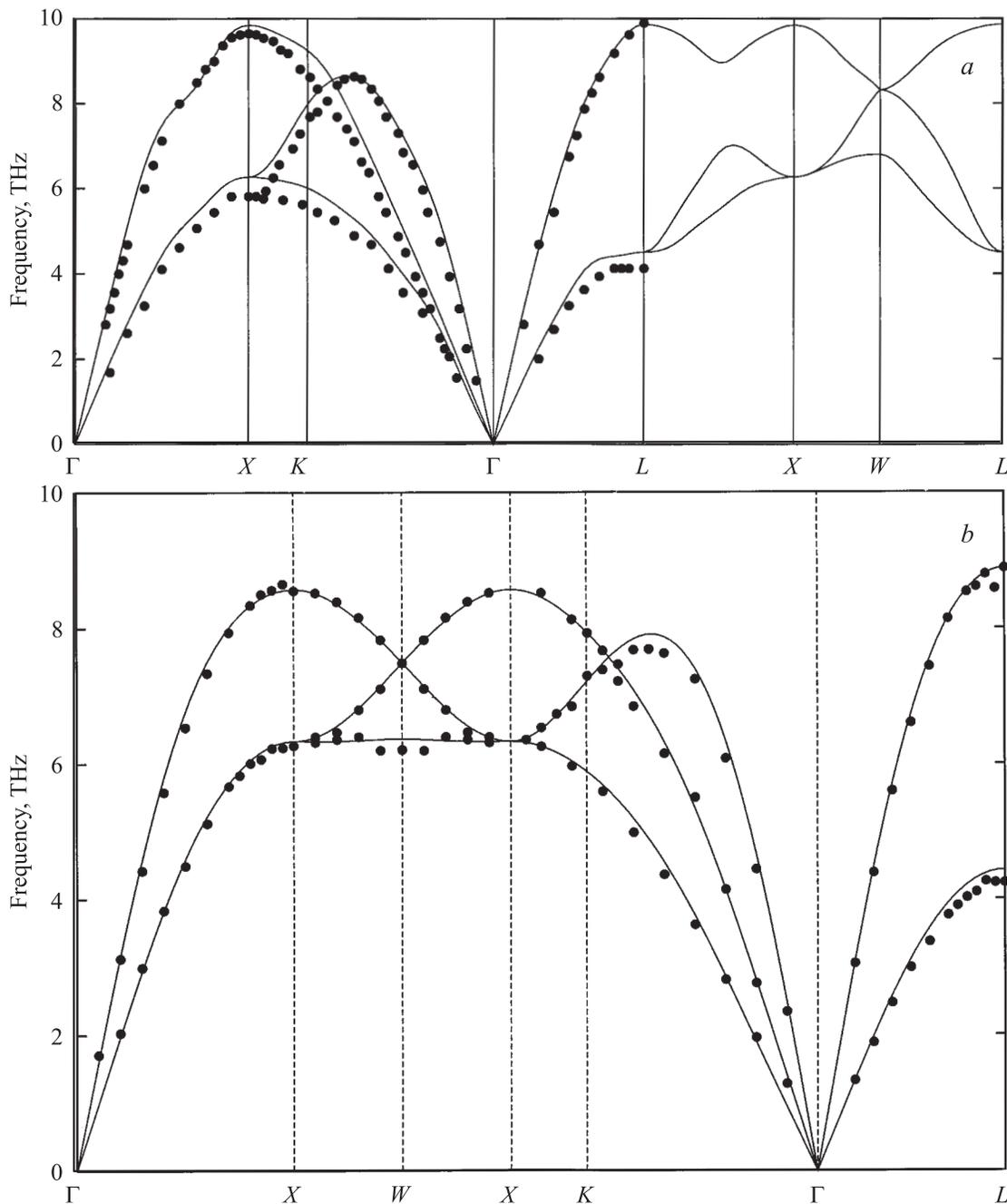


Рис. 1. Рассчитанные фононные спектры вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна. *a* — Al, *b* — Ni. Кружками отмечены экспериментальные точки, взятые из [31,32].

фононов). Здесь же для сравнения приводятся экспериментальные значения спектра в тех же точках. Заметим, что метод линейного отклика [19,20,36], несмотря на его разные реализации (в [36] поправки первого порядка к зарядовой плотности определены через статическую матрицу функции отклика с использованием псевдопотенциалов, а в [20] для вычисления линейного отклика плотности заряда в качестве базисных функций использованы линейные МТ-орбитали), дает очень близкие результаты. На ФС Al и Ni отсутствуют какие-либо ярко выраженные особенности, что проявляется в отсутствии

аномалий в структурных и физических свойствах этих металлов. Рассчитанные фононные плотности состояний Al и Ni (рис. 2, *a, b* соответственно) также воспроизводят все имеющиеся особенности спектра. Поскольку оба металла имеют ГЦК-решетку, эти особенности носят одинаковый характер в отличие от [35], где видны некоторые отличия в форме плотности состояний для металлов с ГЦК-структурой (Al, Cu, Pb). Кроме того, характер этих особенностей подтверждается результатами экспериментальных измерений для Ni [32], а также расчетами плотности состояний с использованием силовых

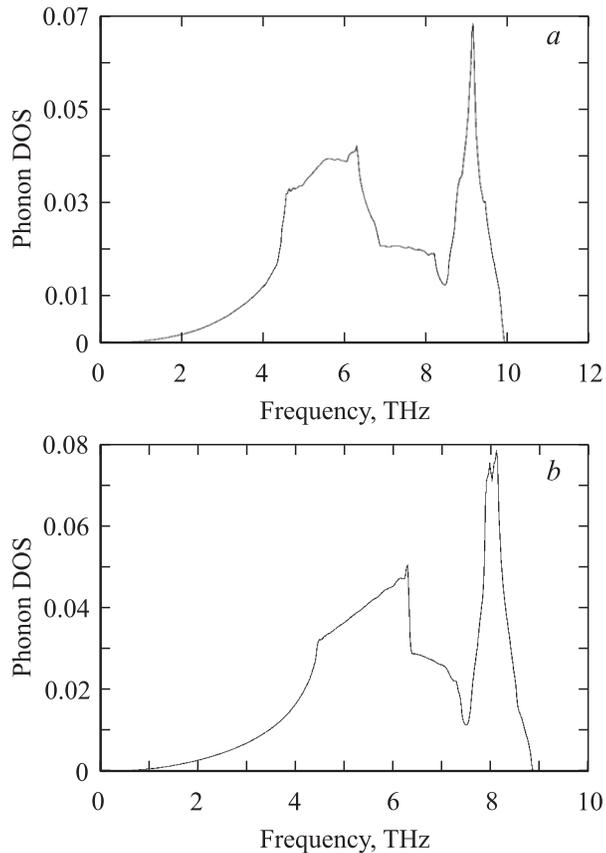


Рис. 2. Рассчитанные фоновые плотности состояний для Al (a) и Ni (b). Отметим почти идентичный внешний вид кривых плотности состояний.

констант, вычисленных в приближении Борна–Кармана [31–32].

Далее были рассчитаны ФС для Ni_3Al и $NiAl$ с использованием параметров решетки, соответствующих экспериментальным значениям (3.56 \AA для Ni_3Al и 2.887 \AA для $NiAl$). Для Ni_3Al (рис. 3, a) наблюдается довольно хорошее согласие с экспериментально измеренными значениями спектра в направлениях ГХ ($X = (00\frac{1}{2})$) и ГМ ($M = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$) как для акустических, так и для оптических ветвей спектра. Для направления ГР ($R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$) ситуация более сложная: теоретически рассчитанные поперечные акустические колебания и продольные акустические колебания совпадают с экспериментальным спектром для всего направления ГР и примерно до середины направления соответственно. Однако ближе к точке R согласие между экспериментальным и теоретически рассчитанным спектрами значительно ухудшается для нижних оптических ветвей (для верхней части спектра согласие хорошее). Это, возможно, связано с ангармоническими колебаниями, которые не учтены в гармоническом приближении. Укажем еще ряд причин, которые могут оказать влияние на имеющееся расхождение.

1) Численная нестабильность. Мы обнаружили, что именно в данной точке ЗБ значения спектра чувстви-

тельны к заданной точности вычислений. Увеличение параметра сходимости до 10^{-12} Ry при вычислении матрицы силовых констант в этой точке улучшает согласие спектров в ней (рис. 3, b).

2) Качество псевдопотенциала никеля, так как данная часть спектра колебаний обусловлена именно им. Однако это мало вероятно, поскольку спектр для чистого никеля воспроизводится очень хорошо.

Для $NiAl$ согласие между рассчитанным из первых принципов и экспериментальным спектрами [8] хорошее во всех направлениях (по которым проводились измерения неупругого рассеяния нейтронов) (рис. 4). В отличие от Ni_3Al в спектре $NiAl$ имеется ряд особенностей. Наблюдается уменьшение (смягчение) продольной акустической ветви при $\frac{1}{3}GR$ и $\frac{1}{2}GM$. Кроме того, имеется смягчение поперечной акустической моды $TA1$ в направлении $[110]$ [11,13]. Отметим также весьма заметное отклонение TA -моды от линейного закона в направлении $[111]$, начиная от $\frac{1}{3}GR$, и его „провисание“. Заметим, что в работе [8], где проводилась подгонка межатомных силовых констант методом Борна–Кармана с использованием трех и четырех ближайших соседей, смягчения ФС не обнаружено. Кроме того, для обоих интерметаллидов видно разделение оптической части спектра вследствие различия атомных масс ($M_{Ni}/M_{Al} \approx 2$); анализ матриц собственных значений показывает, что верхние оптические ветви колебаний связаны с более легкими атомами алюминия.

Рассчитанные фоновые плотности состояний для Ni_3Al и $NiAl$ представлены на рис. 5, a, b соответственно. Сравнивая их с результатами, полученными в [7–9], можно увидеть, что они довольно хорошо согласуются. Так, структура пиков плотности состояний очень хорошо воспроизводится для обоих интерметаллидов. Ширина щели между акустическими и оптическими ветвями (по сути, между ветвями колебаний Ni и Al) в $NiAl$ равна $\approx 1.55 \text{ THz}$ и хорошо согласуется с величиной 1.84 THz , полученной в [8]. В плотности состояний Ni_3Al (рис. 5, a) эта щель значительно меньше — 0.38 THz — и почти в 2 раза отличается от результата работ [7,9] (около 0.7 THz). В работе [10] эта величина составляет 1 THz . Расхождение данных [7,9] и [10], вероятно, связано с применением различных методов для нахождения фоновых дисперсионных кривых (силовые константы в модели Борна–Кармана, подогнанные к экспериментально измеренному спектру, в [7,9] и метод погруженного атома в [10]) и интегрирования по ЗБ. Следует отметить, что величина щели в ФС Ni_3Al [7] определена с использованием силовых констант и не является экспериментально измеренной величиной. В [7] различие между рассчитанным и измеренным нижним оптическим спектром в точке R вблизи 8 THz составляет около 0.5 THz ; это объясняет расхождение данных по величине щели в плотности состояний, полученных в [7,9] и рассчитанных в настоящей работе. Как видно из рис. 3, a, мы имеем отличное совпадение теоретического и экспериментального спектров вблизи 8 THz в точке R.

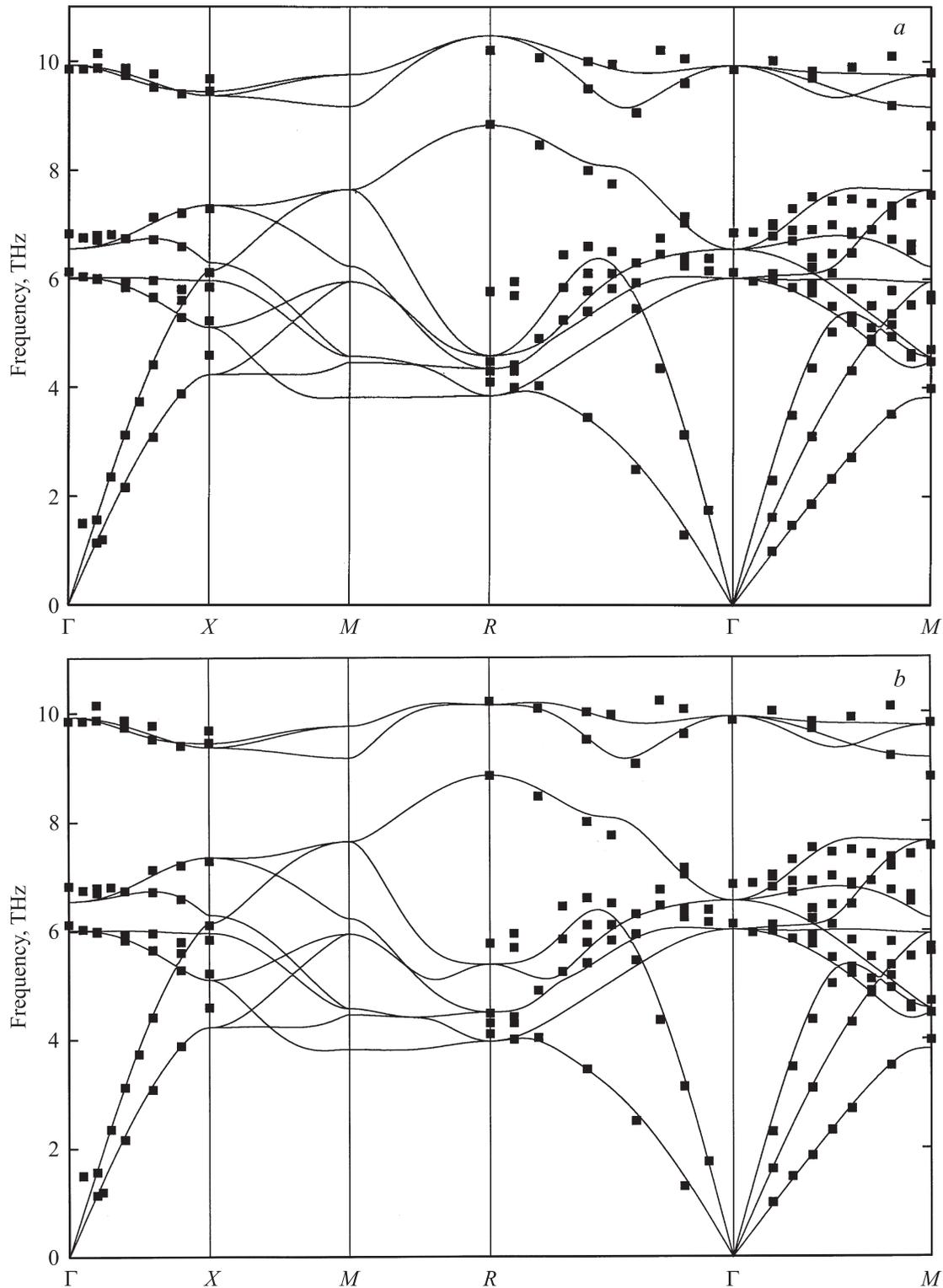


Рис. 3. Фононный спектр интерметаллического соединения Ni_3Al . Квадратами обозначены экспериментальные значения, взятые из [7].

В отличие от [8] наибольшее различие для функции распределения частот в NiAl (рис. 5, *b*) обнаружено вблизи 8 THz, где нет ярко выраженного пика; кроме того, вблизи частоты 4 THz появляется еще один уча-

сток с почти плоской дисперсией. Данное расхождение связано с тем, что в [8] начало оптической части спектра в направлении ΓM является менее дисперсным, чем это получено в наших расчетах. Появление почти плоского

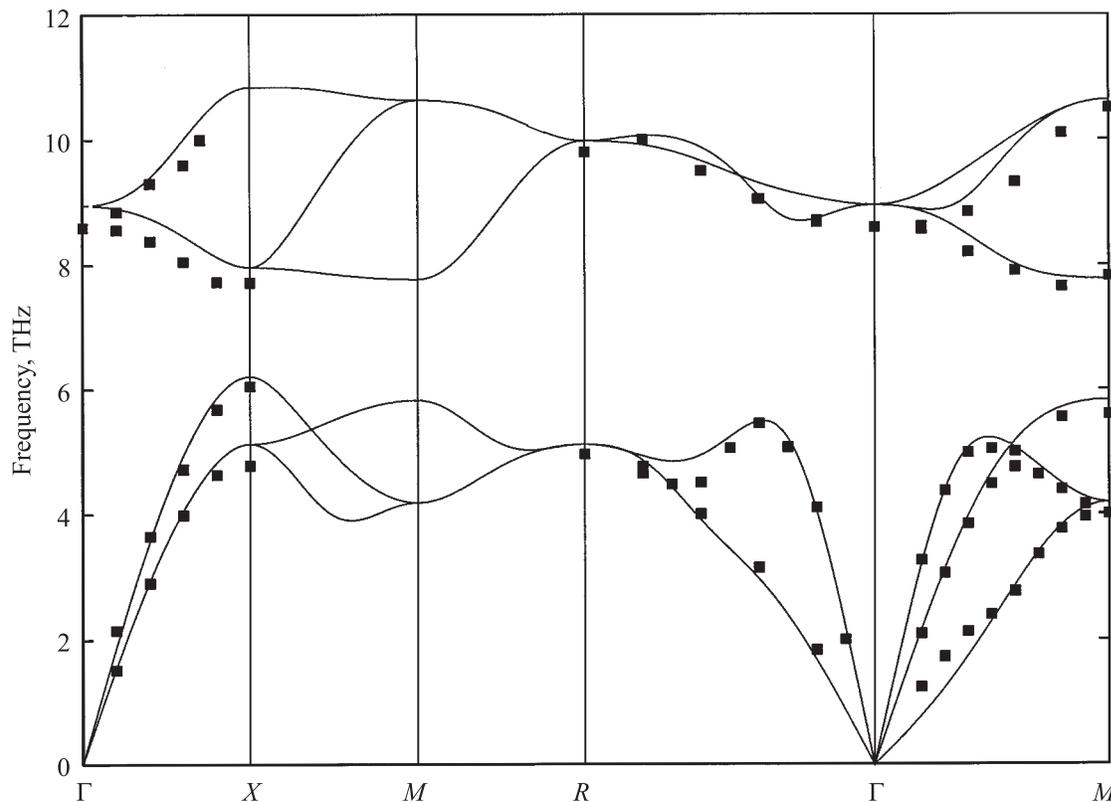


Рис. 4. Фононный спектр интерметаллического соединения $NiAl$. Экспериментальные значения (квадраты) взяты из [8].

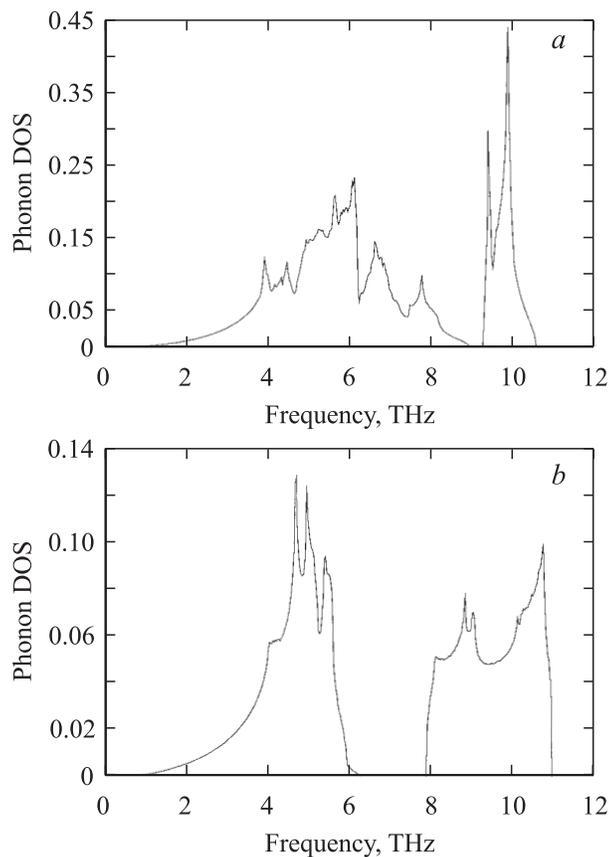


Рис. 5. Рассчитанные фононные плотности состояний для Ni_3Al (a) и $NiAl$ (b).

участка, вероятно, связано с симметрией зоны вблизи точки M .

Итак, рассчитанные в настоящей работе ФС $L1_2$ Ni_3Al и $B2$ $NiAl$ хорошо воспроизводят все особенности ФС этих интерметаллидов. Для $NiAl$ обнаружено смягчение TA_1 -моды в направлении ΓM . Заметное расхождение полученных теоретически и экспериментально дисперсионных кривых обнаружено вблизи точки R ЗБ для Ni_3Al , что, вероятно, связано с эффектами ангармонизма, не учтенными в гармоническом приближении.

Авторы выражают благодарность Королевской Шведской академии наук (KVA), Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] M. van Schilfgaard, I.A. Abrikosov, B. Johansson. Nature **400**, 46 (1999).
- [2] Shape-Memory Materials and Phenimena — Fundamental Aspects and Applications / Ed. C.T. Liu, H. Kunsmann, K. Otsuka, M. Wuttig. MRS Symp. Proc. N 246. MRS, Pittsburg (1992).
- [3] Intermetallic Compounds / Ed. J.H. Westbrook. Wiley, N.Y. (1967); High Temperature Orderd Intermetallic Alloys II / Ed. N.S. Stoloff, C.C. Koch, C.T. Liu, O. Izumi. MRS Symp. Proc N 81. MRS, Pittsburg (1987).

- [4] Ordered Intermetallics—Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour. NATO ASI / Ed. C.T. Liu, R.W. Chan, S. Sauthoff. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Netherland (1992).
- [5] I.A. Abrikosov, Yu.H. Vekilov, A.V. Ruban, D.Ya. Kats. Solid State Commun. **80**, 177 (1991); I.A. Abrikosov, A.V. Ruban, D.Ya. Kats, Yu.H. Vekilov. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 9, 1271 (1993).
- [6] P.A. Korzhavii, A.V. Ruban, A.Y. Lozovoi, Yu.Kh. Vekilov, I.A. Abrikosov, B. Johansson. Phys. Rev. B **61**, 9, 6003 (2000).
- [7] C. Stassis, F.X. Kayser, C.-K. Loong, D. Arch. Phys. Rev. B **24**, 6, 3048 (1981).
- [8] M. Mostoller, R.M. Nicklow, D.W. Zehner, S.-C. Lui, J.M. Mundenar, E.W. Plummer. Phys. Rev. B **40**, 5, 2856 (1989).
- [9] B. Fultz, L. Anthony, L.J. Nagel, R.M. Nicklow, S. Spooner. Phys. Rev. B **52**, 5, 3315 (1995).
- [10] J.D. Althoff, D. Morgan, D. de Fontaine, M. Asta, S.M. Foiles, D.D. Johnson. Phys. Rev. B **56**, 10, 5705 (1997).
- [11] S.M. Shapiro, B.X. Yang, G. Shirane, Y. Noda, L.E. Tanner. Phys. Rev. Lett. B **62**, 11, 1298 (1989).
- [12] S.M. Shapiro, B.X. Yang, G. Shirane, Y. Noda, L.E. Tanner, D. Schryvers. Phys. Rev. B **44**, 17, 9301 (1991).
- [13] Y. Noda, S.M. Shapiro, G. Shirane, Y. Yamada, L.E. Tanner. Phys. Rev. B **42**, 16, 10397 (1990).
- [14] S.M. Shapiro, J.Z. Larese, Y. Noda, S.C. Moss, L.E. Tanner. Phys. Rev. Lett. B **57**, 25, 3199 (1986).
- [15] G.L. Zhao, B. Harmon. Phys. Rev. B **45**, 6, 2818 (1992).
- [16] C.M. Varma, W. Weber. Phys. Rev. Lett. **39**, 17, 1094 (1977); Phys. Rev. B **19**, 12, 6142 (1979).
- [17] I.I. Naumov, O.I. Velikohatniy. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 47, 10339 (1997).
- [18] H.E. Зейн. ФТТ **26**, 10, 3028 (1984).
- [19] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, 19, 7231 (1991).
- [20] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. Lett. **69**, 19, 2819 (1992).
- [21] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 2, 515 (2001).
- [22] P.D. De Cicco, F.A. Johnson. Proc. R. Soc. Lond. Ser. A **310**, 1, 111 (1969).
- [23] R. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin. Phys. Rev. B **1**, 2, 910 (1970).
- [24] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 11, 7892 (1990).
- [25] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 2, 1227 (1990).
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [28] M. Methfessel, A.T. Paxton. Phys. Rev. B **40**, 6, 3616 (1989).
- [29] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. <http://www.pwscf.org>.
- [30] G. Lehmann, M. Taut. Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 2, 469 (1972).
- [31] G. Gilat, R.M. Nicklow. Phys. Rev. **143**, 2, 487 (1966).
- [32] R.J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling, A.D.B. Woods. Phys. Rev. A **136**, 5, 1359 (1964).
- [33] R. Bauer, A. Schmid, P. Pavone, D. Strauch. Phys. Rev. B **57**, 18, 11276 (1998).
- [34] Pui K. Lam, Marvin Cohen. Phys. Rev. B **25**, 10, 6139 (1982).
- [35] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. B **54**, 23, 16470 (1996).
- [36] A.A. Quong, B.M. Klein. Phys. Rev. B **46**, 17, 10734 (1992).
- [37] R. Stedman, G. Nilsson. Phys. Rev. **145**, 2, 492 (1966).