

文章编号: 1004-0609(2003)05-1227-05

D0₃结构 Fe₃Al 合金晶格动力学的 嵌入原子模型计算^①

孔 毅, 邓辉球, 舒小林, 王玲玲, 胡望宇
(湖南大学 应用物理系, 长沙 410082)

摘 要: 应用改进分析型嵌入原子模型, 系统地计算了 D0₃结构 Fe₃Al 合金的晶格动力学性能, 包括晶格常数、形成热、弹性常数、声子谱、态密度、摩尔定容热容、德拜温度和热膨胀系数等, 并将计算结果与已有实验数据和其他理论计算结果进行了比较。计算所得声子谱相对于其他理论计算结果而言, 与实验值的符合程度更好; 计算的热膨胀量在低温区与实验结果基本一致, 而在高温区明显低于实验结果。

关键词: 分析型嵌入原子模型; D0₃结构 Fe₃Al 合金; 晶格动力学性能

中图分类号: TG 146.2⁺1

文献标识码: A

原子尺度材料设计理论越来越受到人们的重视, 并日益广泛应用于材料科学研究的各个方面。20 世纪 80 年代中期, 由 Daw 等在密度泛函的基础上发展起来的嵌入原子法(Embedded atom method, 简称 EAM)^[1, 2] 是该理论典型代表之一。EAM 模型是一种基于原子相互作用的半经验理论, 计算过程相对简单, 在处理多粒子问题时优势十分明显, 使过去需要超级计算机才能处理的问题现在在高性能工作站或使用普通微机也可以进行计算。特别是 Johnson 等人提出分析型 EAM 模型^[3, 4] 后, 在处理合金问题时, 通过构筑的合金势函数, 从模型参数的确定到合金性质的计算都是一个直接的、计算上相对简单的过程。近年来, 不断有人提出不同的原子间相互作用势, 并应用晶格动力学方法研究其合理性和有效性。张邦维等发展了一种新型的改进分析型 EAM 模型^[5], 并应用于元素的晶格动力学计算^[6-8]。本文作者应用此分析型 EAM 模型, 在仅需考虑合金组成元素的基本物理参数, 不涉及合金本身性质的情况下, 计算了 D0₃结构 Fe₃Al 合金的基本物理性能。

1 理论模型和计算方法

1.1 晶格动力学理论

由晶格动力学理论^[9] 可知, 声子谱可由久期方程求得:

$$| \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta}\omega^2(\mathbf{q}) | = 0 \quad (1)$$

式中 $\omega(\mathbf{q})$ 为晶格振动频率, 为波矢的函数。动力学矩阵 $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ 的具体形式为:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = m^{-1} \sum_l \phi_{\alpha\beta}(l) \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(l') - \mathbf{r}(l)]\} \quad (2)$$

其中 力常数 $\phi_{\alpha\beta}(l) = \left| \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}(l) \partial u_{\beta}(l')} \right|$, 只要知道体系的能量, 通过求出力常数和动力学矩阵, 就可以得到体系的振动声子谱; 而通过声子谱, 可以得到态密度和一些热力学性能参数。

1.2 改进分析型 EAM 模型

在改进分析型 EAM 模型中, 一个原子体系的总能量^[5] 为

$$E_i = \sum_i \left[F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_j \varphi(r_{ij}) + M_i(P_i) \right] \quad (3)$$

$$\text{其中 } \rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij}) \quad (4)$$

$$P_i = \sum_{j(\neq i)} f^2(r_{ij}) \quad (5)$$

式中 $\varphi(r)$ 为有效对势, $F(\rho)$ 为嵌入能量, $M(P)$ 项为修正项, ρ_i 是原子 i 处的电子密度, P_i 为基体电子密度中原子的电子密度非球对称部分的

① 基金项目: 教育部跨世纪优秀人才基金资助项目; 湖南省自然科学基金资助项目(00JJY2008)

收稿日期: 2002-10-28; 修订日期: 2003-03-03

作者简介: 孔 毅(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 孔 毅, 湖南大学应用物理系; 电话: 0731-8821643; E-mail: jingyi318@sina.com

贡献。

以下为选定的 $F(\rho)$, $M(P)$ 和 $f(r)$ 的函数形式:

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (6)$$

$$M(P) = \alpha \left[1 - \exp \left\{ - \left(\ln \left| \frac{P}{P_e} \right| \right)^2 \right\} \right] \quad (7)$$

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \quad (8)$$

其中 ρ_e 和 P_e 为平衡位置时的值, f_e 为系数, 在特定合金中是个常数。

对势部分, 对于 bcc 结构^[6]的 Fe 元素, 取为

$$\varphi(r) = \sum_{j=-1}^{j=4} k_j \left(\frac{r}{r_1} \right)^j \quad (9)$$

而 fcc 结构^[7]的 Al 元素, 则取为

$$\begin{aligned} \varphi(r) = & k_0 + k_1 \left(\frac{r}{r_1} \right) + k_2 \left(\frac{r}{r_1} \right)^2 + \\ & k_3 \left(\frac{r}{r_1} \right)^6 + k_4 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-12} + k_5 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

在该模型中, 通过拟合元素的结合能 E_c , 单空位形成能 E_{1f} , 晶格常数 a 以及弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} (见表 1)^[6, 7], 来确定模型参数 (见表 2)^[6, 7]。

表 1 改进分析型 EAM 模型输入参数

Table 1 Input parameters used in MAEAM

Element	a/nm	E_c/eV	E_{1f}/eV	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
Fe	0.286 64	4.28	1.79	230.0	135.0	117.0
Al	0.404 96	3.39	0.64	116.3	64.8	30.9

1.3 合金的处理

采用 Johnson 形式的合金势^[10]来描述 Fe-Al 合金系统:

$$\varphi^{\text{FeAl}}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^{\text{Al}}(r)}{f^{\text{Fe}}(r)} \varphi^{\text{Fe}}(r) + \frac{f^{\text{Fe}}(r)}{f^{\text{Al}}(r)} \varphi^{\text{Al}}(r) \right] \quad (11)$$

对于电子密度函数表达式中的因子 f_e , 在应用于元素计算时被约化, 其值的大小不会影响计算结果, 但应用于合金的计算时, 该参数不能被约化。本研究采用类似于 Johnson 的方法, 建立了电子密度函数表达式中的因子 f_e 与元素的物理量之间的

表 2 改进分析型 EAM 模型参数

Table 2 Model parameters used in MAEAM

Element	α/eV	n	k_c	F_0/eV	k_0/eV	k_1/eV	k_2/eV	k_3/eV	k_4/eV	k_5/eV	k_{-1}/eV
Fe	0.003 20	0.350	0.510	2.49	-855.74	1 478.54	-1 287.3	563.579	-98.957		199.603
Al	0.000 18	0.563	0.100	2.75	-1.117 5	1.214 90	-0.360 80	0.001 200	0.050 20	0.111 6	

关系, 具体计算细节参看文献[11], 所用 f_e 的值分别为 $f_e^{\text{Fe}} = 0.496 0$, $f_e^{\text{Al}} = 0.296 9$ 。

对于 D0₃ 结构 Fe₃Al 合金, 其能量为

$$E_c = \frac{3}{4} \left[\frac{1}{2} \varphi^{\text{Fe}} + F^{\text{Fe}} + M^{\text{Fe}} \right] + \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2} \varphi^{\text{Al}} + F^{\text{Al}} + M^{\text{Al}} \right] \quad (12)$$

按照能量最小原理, 通过计算合金形成热, 可获得 EAM 模型所预测的合金晶格常数; 同时, 按照 Johnson 的方法, 计算了 D0₃ 结构 Fe₃Al 合金的弹性常数。将合金形成热、晶格常数和弹性常数的计算结果与实验数据的比较见表 3 中^[11]。

2 结果与讨论

2.1 声子谱与态密度

应用改进分析型 EAM 模型所提出的合金能量, 可得力常数的简谐近似表达式为

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = & - \left\{ \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} \left[\Phi''(r_{ij}) - \frac{\Phi'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] + \right. \\ & \delta_{\alpha\beta} \frac{\Phi'(r_{ij})}{r_{ij}} - \sum_{k \neq i, j} F''(\rho_k) f'(r_{jk}) \frac{r_{jk\beta}}{r_{jk}} f'(r_{ik}) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} + \\ & [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] \left[\frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} \left[f''(r_{ij}) - \frac{f'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] + \right. \\ & \left. \delta_{\alpha\beta} \frac{f'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] + F''(\rho_i) f'(r_{ij}) \frac{r_{ij\beta}}{r_{ij}} \sum_{k \neq i} f'(r_{ik}) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} - \\ & F''(\rho_j) f'(r_{ij}) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \sum_{k \neq j} f'(r_{jk}) \frac{r_{jk\beta}}{r_{jk}} - \\ & 4 \sum_{k \neq i, j} M''(P_k) f(r_{jk}) f'(r_{jk}) \frac{r_{jk\beta}}{r_{jk}} f(r_{ik}) f'(r_{ik}) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} + \\ & 2 [M'(P_i) + M'(P_j)] \left[\frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} \left[f(r_{ij}) f''(r_{ij}) + \right. \right. \\ & \left. \left. (f'(r_{ij}))^2 - \frac{f(r_{ij}) f'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] + \delta_{\alpha\beta} \frac{f(r_{ij}) f'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] + \\ & 4 M''(P_i) f(r_{ij}) f'(r_{ij}) \frac{r_{ij\beta}}{r_{ij}} \sum_{k \neq i} f(r_{ik}) f'(r_{ik}) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} - \\ & \left. 4 M''(P_j) f(r_{ij}) f'(r_{ik}) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \sum_{k \neq j} f(r_{jk}) f'(r_{jk}) \frac{r_{jk\beta}}{r_{jk}} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

计算所得的高对称方向的声子谱如图 1 所示。

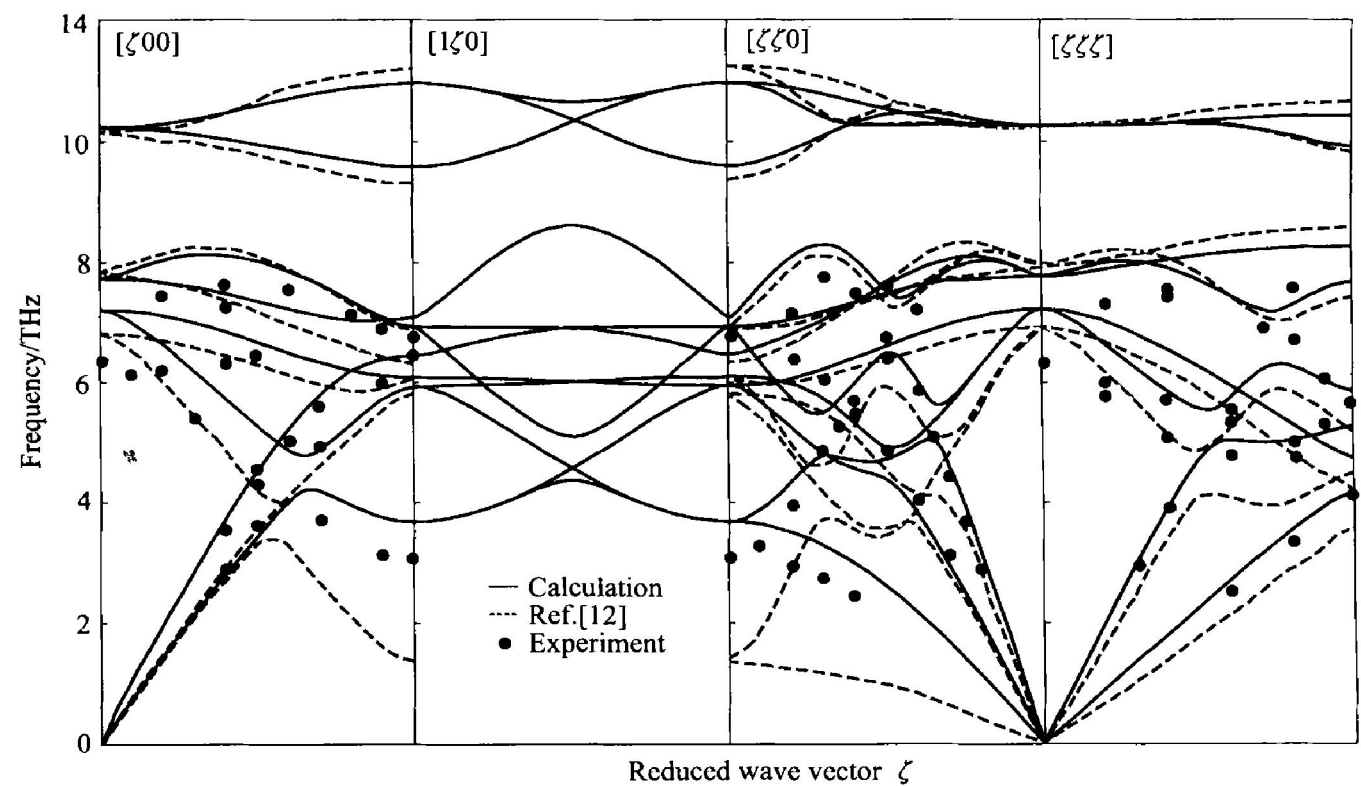


图 1 D0₃结构 Fe₃Al 合金声子谱
Fig. 1 Phonon dispersion curves of D0₃ type Fe₃Al alloy

表 3 晶格常数、形成热和弹性常数的计算值
与实验值的比较

Table 3 Comparison of the present calculated
lattice constant, formation heat and elastic
constants with experimental data

	a/nm	$\Delta E_f/\text{eV}$	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
Present	0.584 8	- 0.064	218. 2	142. 1	170. 6
Experiment	0.579 2	- 0.132	170. 9	130. 6	131. 7

从图 1 可以看出: 高频部分在计算结果与文献 [12] 的计算结果几乎重合; 低频部分文献[12] 的计算结果与实验值^[13] 相比, 明显偏低; 本计算结果则与实验值符合很好。这是由于在长波极限处色散曲线与弹性常数直接相关, 而弹性常数是本法所用模型的拟合参数, 所以计算结果较理想。

通过对均匀分布在第一个布里渊区的大量 q 值计算, 得声子的态密度(即声子的频率分布)色散关系, 并进行统计处理, 然后把计算结果表示为一条曲线。当计算的 q 值足够多时, 这条曲线为一条光滑的曲线, 如图 2 所示。

从图 2 可以看出: 高频部分的计算结果与文献[12] 的几乎重合, 在低频部分两者曲线形状相似, 但文献 [12] 中的值过于偏低。从所计算的特殊方向声子谱可以看出, 本计算结果应该更接近于实际情况。

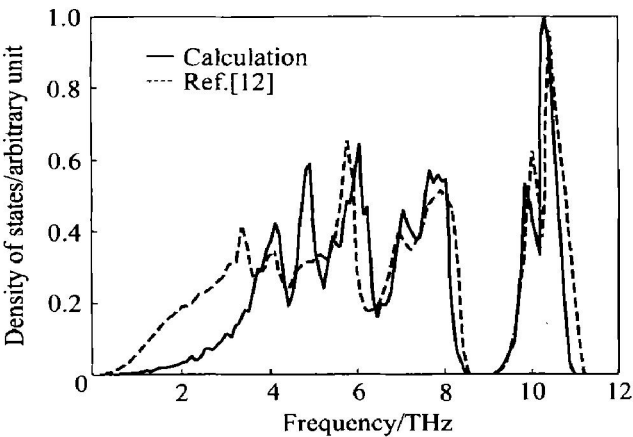


图 2 D0₃结构 Fe₃Al 合金态密度
Fig. 2 Density of states of D0₃ type Fe₃Al alloy

2.2 摩尔定容热容和德拜温度的计算

通过所获得的声子谱, 可计算有限温度下合金的热力学性质。

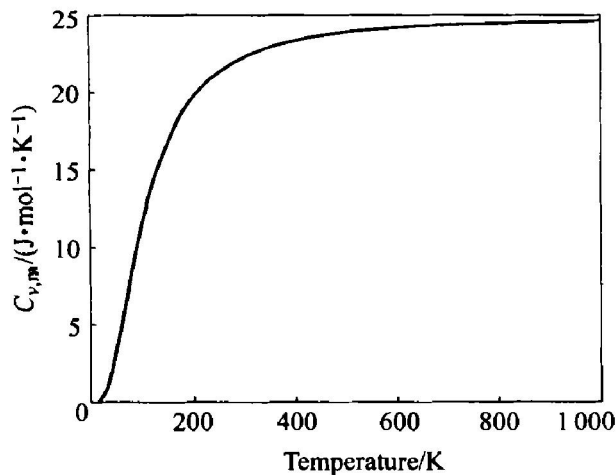
按照量子力学理论, 温度 T 时体系平均能量为

$$\overline{E} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \right] \tag{16}$$

于是摩尔定容热容 $C_{V, m} = (\frac{\overline{E}}{T})$, 计算结果图见图 3。

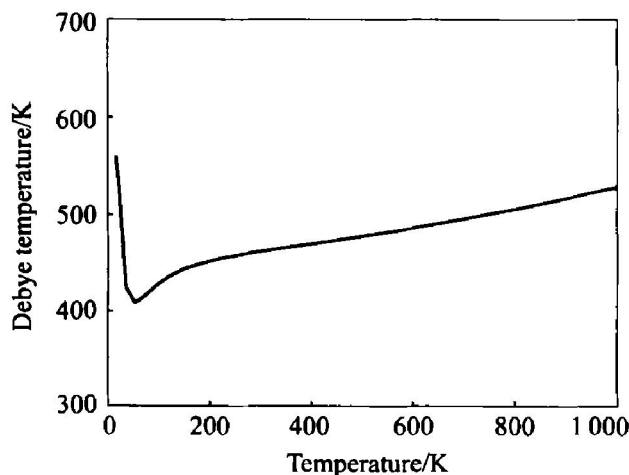
在德拜模型中, 德拜频率定义为

$$C_{V, m}(T) = 9R \left[\frac{1}{\omega_m} \right]^3 \cdot$$

图3 D0₃结构 Fe₃Al 合金摩尔定容热容Fig. 3 Molar heat capacity at constant volume for D0₃ type Fe₃Al alloy

$$\int_0^{\omega_m} \frac{[\hbar\omega/(k_B T)]^2 e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1]^2} \omega^2 d\omega \quad (15)$$

则可得德拜温度 $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B}$, 计算结果见图 4。

图4 D0₃结构 Fe₃Al 合金德拜温度Fig. 4 Debye temperature of D0₃ type Fe₃Al alloy

由于缺乏 D0₃结构 Fe₃Al 合金摩尔定容热容的实验数据, 故无法将本计算结果与实验数据进行比较。从文献[14]来看, D0₃结构 Fe₃Al 合金在室温附近的德拜温度范围为 484~500 K, 这与本计算结果是相符的。

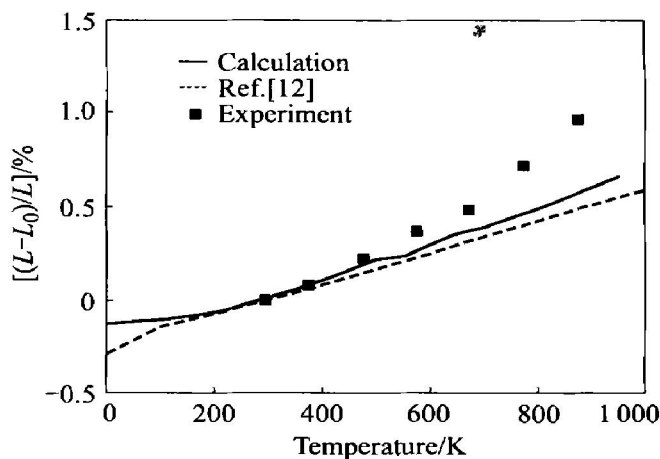
2.3 线膨胀系数

在近似简谐下, 声子谱与体积无关, 因而无热膨胀。作为修正, 按准谐和将晶体平衡位置作为参数近似, 由与温度有关的自由能的最小值决定线膨胀系数。按照量子力学理论, 作为温度和晶格常数

函数的体系自由能表达式为

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty \ln \left[2 \sinh \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] \right] g(\omega, a) d\omega \quad (16)$$

当温度升高时, 晶体发生膨胀, 晶格弹性能量增加, 同时, 晶格振动能量随着声子频率的降低而变小。于是, 通过求给定温度下自由能的极小值 $\partial F(a, T)/\partial a = 0$, 就可以得到该温度下的平衡晶格常数, 并求出线膨胀系数(见图 5)。

图5 D0₃结构 Fe₃Al 合金线膨胀系数Fig. 5 Linear thermal expansion of D0₃ type Fe₃Al alloy

从图 5 可以看出: 本计算结果在室温附近与实验值^[15]基本吻合, 而在高温附近则偏低; 文献[12]的计算结果在室温附近与本计算结果趋势一致, 但在高温附近稍偏离本计算结果。在高温区计算结果与实际情况的偏差是由于高温时非简谐效应明显增强, 因而从简谐效应出发作局部修正不再适合于描述此时晶格的实际情况。

3 结论

1) 应用改进分析型 EAM 模型, 构建了 D0₃结构 Fe₃Al 合金多体势, 计算出的晶格常数、形成热和弹性常数与实验数据较吻合。

2) 计算出的声子谱与文献[12]中的计算结果以及实验值相比较, 高频部分较符合, 低频部分与实验值较符合, 说明摩尔定容热容所用模型较合理地反映了原子间的相互作用。

3) 计算出的声子摩尔定容热容和德拜温度与量子理论和文献[14]中的计算结果较符合。在准谐和近似修正下, 计算的线膨胀系数与实验值较符合, 说明所用模型能合理地反映了合金的热力学行为。

REFERENCES

- [1] Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals [J]. *Phys Rev Lett*, 1983, 50(17): 1285 - 1288.
- [2] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surface, and other defects in metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29(12): 6443 - 6453.
- [3] Johnson R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(8): 3924 - 3931.
- [4] Johnson R A. Alloy metals with the embedded-atom method[J]. *Phys Rev B*, 1989, 39(17): 12554 - 12559.
- [5] 胡望宇, 张邦维, 黄伯云. 分析型 EAM 模型的发展现状与展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 1999, 28(1): 1 - 4.
HU Wang-yu, ZHANG Bang-wei, HUANG Ba-yun. Recent development and prospects of the analytic EAM model[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1999, 28(1): 1 - 4.
- [6] HU Wang-yu, SHU Xiao-lin, ZHANG Bang-wei. Point-defect properties in body-centered cubic transition metals with analytic EAM interatomic potentials[J]. *Computational Materials Science*, 2002, 23(1-4): 175 - 189.
- [7] 黄杨程, 舒小林, 孔 毅, 等. fcc 过渡族金属晶格动力学的改进分析型 EAM 模型计算[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S1): 36 - 40.
HUANG Yang-cheng, SHU Xiao-lin, KONG Yi, et al. Lattice dynamics of fcc transition metals by modified analytical embedded-atom method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S1): 36 - 40.
- [8] HU Wang-yu, ZHANG Bang-wei, HUANG Ba-yun, et al. Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals[J]. *J Phys Condens Matter*, 2001, 13(6): 1193 - 1213.
- [9] Sluiter M H F, Weinert M, Kawazoe Y. Force constants for substitutional alloys[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(6): 4100 - 4111.
- [10] Johnson R A. Phase stability of fcc alloys with the embedded-atom method[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(14): 9717 - 9720.
- [11] SHU Xiao-lin, HU Wang-yu, XIAO Han-ning, et al. Properties of the point defects and $B2 FeAl$ and $D0_3 Fe_3Al$ alloy calculated by a modified analytic EAM model [J]. *J Mater Sci Technol*, 2001, 17(6): 601 - 604.
- [12] ZHANG Wen-qing, XIE Qian, GE Xi-jin, et al. Interatomic potentials between distinct atoms from first-principles calculation and lattice inversion method[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(2): 578 - 582.
- [13] Robertson M. Phonon dispersion curves for ordered, partially-ordered and disordered iron-aluminium alloys [J]. *J Phys Condens Matter*, 1991, 42(3): 8181 - 8194.
- [14] Anthony L, Nagel L J, Okamoto J K, et al. Magnitude and origin of the difference in vibrational entropy between ordered and disordered Fe_3Al [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73(22): 3034 - 3037.
- [15] Hultgen R, Orr R L, Anderson P D, et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys[M]. New York: Wiley, 1963. 434 - 437.

Physical properties calculated by modified analytical embedded atom method for $D0_3$ type Fe_3Al alloy

KONG Yi, DENG Hu-qiu, SHU Xiao-lin, WANG Ling-ling, HU Wang-yu

(Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Using the modified analytical embedded atom method (MAEAM), the physical properties of $D0_3$ type Fe_3Al alloy, including the lattice constant, formation heat, elastic constants, phonon dispersion curves, density of states, molar heat capacity at constant volume, Debye temperature and thermal expansion, were calculated. The calculated results were compared with the experimental data and those obtained by others. The calculated phonon spectra are more reasonable than those obtained by other experimental data. The calculated thermal expansion is in good agreement with the experimental data at low temperature, and lower at high temperature.

Key words: analytical embedded atom method; $D0_3$ type Fe_3Al alloy; lattice dynamical properties

(编辑 李艳红)