



УДК 538.915:539.213

І. В. Плющай, член-кореспондент НАН України В. А. Макара,
О. І. Плющай, Т. В. Волкова

Першопринципне моделювання процесу аморфізації в системі Fe—Zr

Представлене першопринципне моделювання методом молекулярної динаміки процесу аморфізації в системі Fe—Zr. Положення атомів в надкомірці Fe₂₉Zr₃ моделювались шляхом числового відпалу методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Обговорюються зміни густини електронних станів надкомірки Fe₂₉Zr₃ при кристалічно-рідинно-аморфному фазовому переході. Найбільш помітною відмінністю між електронними спектрами рідкої та аморфної фази є поява псевдощільнини на рівні Фермі, що корелює з електронним критерієм термостабільності аморфних металевих сплавів Нагеля-Таука.

Ключові слова: електронна структура, аморфна фаза, молекулярна динаміка, залізо, цирконій.

Сплави системи Fe—Zr широко використовуються як функціональні матеріали, особливо в атомній промисловості. Нержавіючі цирконієві сталі були розроблені для виготовлення контейнерів для зберігання відходів ядерної енергетики [1, 2] та матеріалів для різноманітних ядерних реакторів та паливних елементів [3, 4]. Продовжуються дослідження з метою покращення функціональних властивостей матеріалів системи Fe—Zr [5]. Одним із можливих шляхів модифікації властивостей матеріалів є зміна їх атомної структури, зокрема аморфізація. Відомо, що однорідність аморфних матеріалів покращує їх функціональні властивості, наприклад корозостійкість.

Методом *abinitio* молекулярної динаміки нами проведено моделювання структури та електронних спектрів надкомірки Fe₂₉Zr₃ ($C_{\text{Zr}} = 9,375\%$ (ат.)) при кристалічно-рідинно-аморфному фазовому переході. Надкомірку обрано таким чином, щоб вміст цирконію був близьким до його вмісту в евтектичному сплаві системи Fe—Zr в області, збагачений Fe — 9,8% (ат.) Zr. Згідно з проведеними експериментальними дослідженнями системи Fe—Zr [6], добре аморфізуються сплави зі складом, близьким до евтектичного.

Розрахунок виконувався методом функціоналу густини [7] в узагальненому градієнтному наближенні [8] за допомогою пакета програм ABINIT [9].

© І. В. Плющай, В. А. Макара, О. І. Плющай, Т. В. Волкова, 2015

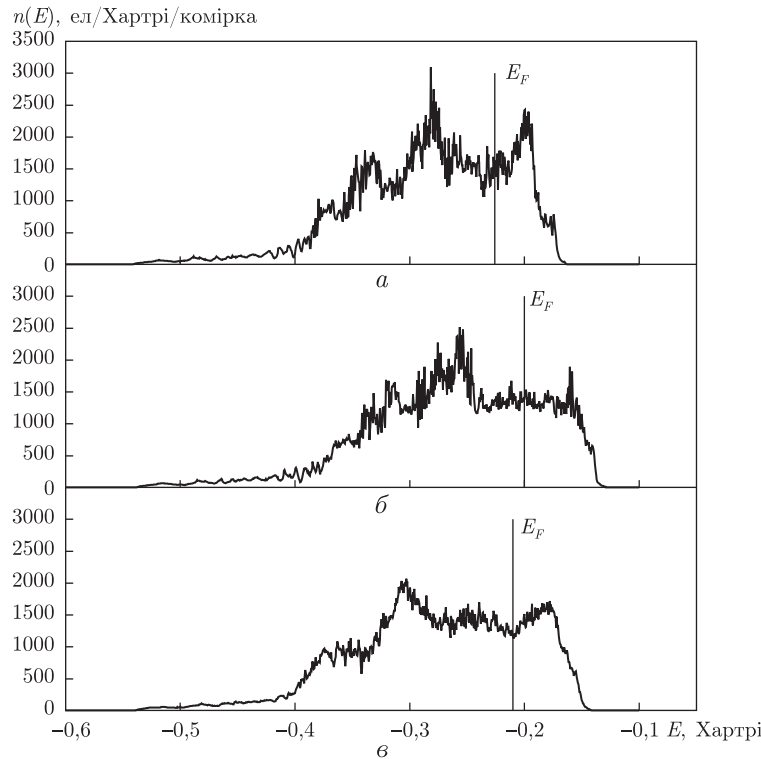


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів $\text{Fe}_{29}\text{Zr}_3$: *а* — вихідна “кристалічна” надкомірка; *б* — разупорядкована “рідка” надкомірка; *в* — “аморфна” фаза. Рівень Фермі позначено вертикальною лінією

Для числового моделювання процесу отримання аморфної фази з розплаву використовували надкомірку, що містить 32 атома високотемпературної модифікації $\gamma\text{-Fe}$ (ГЦК). Далі 3 атома Fe були замінені на атоми Zr так, щоб останні були розташовані на максимально можливій відстані один від одного. Останнє необхідно для того, щоб уникнути кластеризації. Для релаксації внутрішніх напружень у надкомірці проведено числовий відпал положень атомів за алгоритмом, описаним у [10]. При числовому відпалі відбувалася релаксація положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. При цьому дозволялася зміна об'єму надкомірки із збереженням її форми (кубічна). Цілком очікувана заміна трьох атомів Fe ($z = 26$) на атоми Zr ($z = 40$) призводить до збільшення об'єму нашої надкомірки приблизно на 0,3%.

Таким чином нами отримано вихідну “кристалічну” надкомірку $\text{Fe}_{29}\text{Zr}_3$ близького до евтектичного складу ($C_{\text{Zr}} = 9,375\%$ (ат.)), що має ГЦК структуру високотемпературної модифікації $\gamma\text{-Fe}$. Зрозуміло, оскільки Zr не розчинний в Fe, то це не є реально існуючий кристалічний твердий розчин або інтерметалевий сплав. Найближчий стабільний інтерметалевий сплав — Fe_2Zr [3]. Деякі дослідники повідомляють також про існування інтерметалевого сплаву $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ й Fe_3Zr , але вони вважаються метастабільними [5]. Отримана зазначеним вище чином надкомірка, яку ми називаємо “кристалічною”, необхідна для подальшого моделювання “рідкої” фази відповідного складу.

Електронний спектр вихідної “кристалічної” надкомірки $\text{Fe}_{29}\text{Zr}_3$ ілюструє рис. 1, *а*. З рисунку випливає, що ми маємо стандартний електронний спектр, характерний для кристалів з ГЦК структурою, з деякою “тонкою структурою” (локальними максимумами та мінімумами

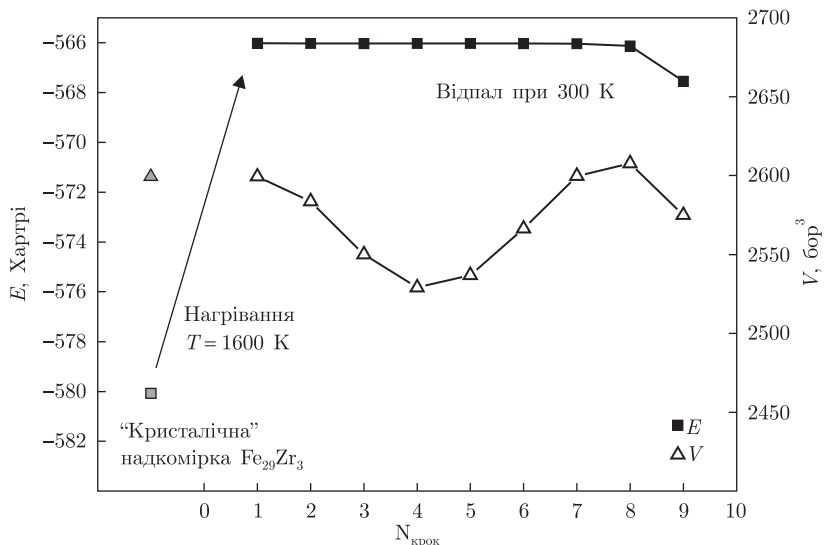


Рис. 2. Повна енергія електронної підсистеми (E — ліва шкала) та об'єм (V — права шкала) надкомірки $\text{Fe}_{29}\text{Zr}_3$. Вихідна “кристалічна” надкомірка представлена сірим кольором

ми) в околі рівня Фермі. Повна енергія та об'єм вихідної “кристалічної” надкомірки представлені на рис. 2 позначками сірого кольору.

Моделювання “рідкої” (разупорядкованої) фази реалізовувалось числовим нагріванням вихідної надкомірки методом *abinitio* молекулярної динаміки в канонічному (NVT) ансамблі при температурі 1600 K, близькій до евтектичної. Енергетична залежність густини електронних станів “рідкої” фази представлена на рис. 1, б. Видно, що результатом ізотермічного відпалу при 1600 K є розмиття “тонкої структури” в околі рівня Фермі. Також спостерігається цілком очікуване розширення електронної смуги на $\sim 9\%$. Така модифікація електронного спектра є досить характерною при збільшенні температури. Наявність теплового хаотичного руху атомів призводить до розмиття та розширення електронних спектрів, оскільки термічні збурення положень атомів порушують близький порядок.

Моделювання процесу аморфізації методом *abinitio* молекулярної динаміки виконувалось з використанням ізотермічного/ізоентальпійного ансамблю, оскільки структурні фазові перетворення часто супроводжуються зміною власного об'єму. В процесі числового відпалу положень атомів у контакт з термостатом проводилась повна оптимізація геометрії надкомірки: була дозволена як зміна об'єму, так і зміна форми надкомірки. Як початкову ми використовували надкомірку “рідкої” фази, отриману після ізотермічного відпалу при 1600 K, як найбільш разупорядковану (див. $N = 1$ на рис. 2).

Зміну повної енергії та об'єму надкомірки при відпалі (300 K) демонструє рис. 2. На початкових кроках молекулярної динаміки спостерігаються незначні коливання повної енергії надкомірки (непомітні в масштабі рисунку), які не супроводжувались помітними змінами електронних спектрів. Далі спостерігається різке зменшення повної енергії надкомірки (див. $N = 9$ на рис. 2), що супроводжується зменшенням об'єму надкомірки і помітною перебудовою електронного спектра надкомірки (див. в на рис. 1).

Густину електронних станів надкомірки “аморфної” фази після відпалу при 300 K наведено на рис. 1, в. Порівнюючи з електронним спектром початкової “рідкої” фази (див. б

на рис. 1), можна помітити появу локального мінімуму в околі рівня Фермі. Саме така, характерна при аморфізації [11], поведінка електронних спектрів і дозволяє нам називати отриману надкомірку “аморфною” фазою.

Варто відзначити, що отриманий електронний спектр “аморфної” фази не збігається з електронними спектрами стабільних кристалічних фаз системи Fe–Zr при 300 K (α -Fe та інтерметалевого сплаву Fe_2Zr). Якщо порахувати повну енергію суміші стабільних кристалічних фаз ($23(\alpha\text{-Fe}) + 3(\text{Fe}_2\text{Zr}) = \text{Fe}_{29}\text{Zr}_3$), що відповідає обраній нами надкомірці, то знаходимо величину приблизно -680 Хартрі. Останнє, зрозуміло, набагато менше за повну енергію надкомірки отриманої “аморфної” фази, яка є нестабільною.

Таким чином нами було проведене числове відтворення реального процесу аморфізації металевих сплавів (швидкого загартування з розплаву) з контролем зміни електронних спектрів на прикладі системи Fe–Zr. Основною відмінністю електронного спектра змодельованої “аморфної” фази в порівнянні зі спектром “рідкої” надкомірки є локальний мінімум, що формується в околі рівня Фермі. Останнє корелює з експериментально отриманим критерієм стабільності аморфних металевих сплавів Нагеля–Таука [12], зменшення густини електронних станів на рівні Фермі стабілізує аморфний стан.

Цитована література

1. McDeavitt S. M., Abraham D. P., Park J. Y., Keiser D. D. Stainless Steel-Zirconium Waste Forms From the Treatment of Spent Nuclear Fuel // JOM. – 1997. – **49**. – P. 29–32.
2. McDeavitt S. M., Abraham D. P., Park J. Y. Evaluation of Stainless Steel-Zirconium Alloys as High-Level Nuclear Waste Forms // J. Nucl. Mater. – 1998. – **257**. – P. 21–34.
3. Granovsky M. S., Arias D. Intermetallic Phases in the Iron-Rich Region of the Zr-Fe Phase Diagram // J. Nucl. Mater. – 1996. – **229**. – P. 29–35.
4. Keiser D. D., Petri M. C. Interdiffusion Behavior in U-Pu-Zr Fuel Versus Stainless Steel Couples // J. Nucl. Mater. – 1996. – **240**. – P. 51–61.
5. Stein F., Sauthoff G., Palm M. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system // J. Phase Equilib. – 2002. – **23**, No 6. – P. 480–494.
6. Абросимова Г. Е., Аронин А. С. Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ // Физика твердого тела – 1998. – **40**, № 10. – С. 1768–1772.
7. Gonze X., Amadon B. et. al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Comput. Phys. Com. – 2009. – **180**. – P. 2582–2615.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
9. <http://www.abinit.org/>.
10. Schlegel H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // J. Comput. Chem. – 1982. – **3**. – P. 214–218.
11. Ashok K. V., Modak P., Svane A., Christensen N. E. Atomic structure and electronic properties of the SixSb_{100-x} phase-change memory material // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**. – P. 134205.
12. Nagel S. R., Fisher G. B., Tauc G., Bardley B. G. Photoemission studies of crystalline palladium and the metallic alloy PdCuSi in its glassy and crystalline forms // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, No 8. – P. 3284–3296.

References

1. McDeavitt S. M., Abraham D. P., Park J. Y., Keiser D. D. JOM, 1997, **49**: 29–32.
2. McDeavitt S. M., Abraham D. P., Park J. Y. J. Nucl. Mater., 1998, **257**: 21–34.
3. Granovsky M. S., Arias D. J. Nucl. Mater., 1996, **229**: 29–35.
4. Keiser D. D., Petri M. C. J. Nucl. Mater., 1996, **240**: 51–61.
5. Stein F., Sauthoff G., Palm M. J. Phase Equilib., 2002, **23**, No 6: 480–494.

6. Abrosimova G. Ye., Aronin A. S. Fizika tverdogo tela, 1998, **40**, No 10: 1768–1772 (in Russian).
7. Gonze X., Amadon B. et. al. Comput. Phys. Com., 2009, **180**: 2582–2615.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, **77**: 3865–3868.
9. <http://www.abinit.org/>.
10. Schlegel H. B. J. Comput. Chem., 1982, **3**: 214–218.
11. Ashok K. V., Modak P., Svane A., Christensen N. E. Phys. Rev. B., 2011, **83**: 134205.
12. Nagel S. R., Fisher G. B., Tauc G., Bardley B. G. Phys. Rev. B., 1976, **13**, No 8: 3284–3296.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 25.02.2015

И. В. Плющай, член-корреспондент НАН Украины **В. А. Макара**,
А. И. Плющай, **Т. В. Волкова**

Первопринципное моделирование процесса аморфизации в системе Fe–Zr

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Представлено первопринципное моделирование методом молекулярной динамики процесса аморфизации в системе Fe–Zr. Положения атомов в суперячейке Fe₂₉Zr₃ моделировались путем числового отжига методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Обговариваются изменения плотности электронных состояний суперячейки Fe₂₉Zr₃ при кристалло-жидко-аморфном фазовом переходе. Наиболее заметным различием между электронным спектром жидкой и аморфной фаз является появление псевдощели на уровне Ферми, что коррелирует с электронным критерием термостабильности аморфных металлических сплавов Нагеля–Таука.

Ключевые слова: электронная структура, аморфная фаза, молекулярная динамика, железо, цирконий.

I. V. Plyushchay, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara**,
A. I. Plyushchay, **T. V. Volkova**

Ab initio modeling of the amorphization process in a Fe–Zr system

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Ab initio molecular dynamics simulations of the amorphization process in a Fe–Zr system have been presented. The atomic positions in the Fe₂₉Zr₃ supercell are modeled by simulating the annealing by the density functional theory in the generalized gradient approximation. Changes in the density of electronic states of the Fe₂₉Zr₃ supercell under crystalline-liquid-amorphous phase transitions are discussed. The most marked difference between the electronic spectrum of the liquid and amorphous phases is a pseudogap at the Fermi level, which is consistent with the Nagel–Tauc electronic criterion of amorphous metallic alloy thermal stability.

Keywords: electronic structure, amorphous phase, molecular dynamics, iron, zirconium.