

Nb(C_{1-x}□_x)基态性质的 LMTO-ASA 超元胞计算*

李俊达 沈耀文 黄美纯

厦门大学物理系, 厦门 361005

1993年3月1日收到

用 LDF-LMTO-ASA 超元胞法, 以四倍于元胞的超元胞, 以 Nb₄C₄□₀, Nb₄C₃□₁, Nb₄C₂□₂, Nb₄C₁□₃和 Nb₄C₀□₄为五种“样本”, 结合任意组分 x 的伯努利分布, 计算 NbC_{1-x} 的晶格常数 $a(x)$ 、体模量 $B(x)$ 、德拜温度 $\theta_D(x)$ 以及生成热(heat of formation) $\Delta h(x)$ 随 x 的变化, 计算结果与实验数据相符.

PACC: 7120; 7125C; 7125T

一、引 言

B₁结构的过渡金属碳化物以其具有高强度、高熔点等特性构成一类重要的结构材料, 然而高浓度的碳空位对材料的电子结构与基态性质有重大影响^[1], 如何从理论上精确计算这种影响, 长期以来一直是凝聚态物理研究课题之一. 对电子结构方面, 已有的近似方法如虚晶近似(VCA), 相干势近似(CPA)等在碳空位浓度较大时计算结果与实验有明显的偏离. 我们用 LDF-LMTO-ASA 超元胞法, 以赝二元系 Nb(C_{1-x}□_x)的形式, 对电子结构的计算结果在 B₁结构的组分范围内($0 \leq x \leq 0.5$)与实验相符^[2]. 本文进一步利用类似的方法, 在第一原理基础上直接计算 Nb(C_{1-x}□_x)中碳空位对材料基态性质的影响, 以四倍于元胞的超元胞 Nb₄C₄□₀, Nb₄C₃□₁, Nb₄C₂□₂, Nb₄C₁□₃和 Nb₄C₀□₄为“样本”(以下用超元胞中碳空位数 n 标志“样本”), 直接计算“样本”的总能, 并由此计算其基态性质如晶格常数 $a(n)$ 、体模量 $B(n)$ 、德拜温度 $\theta_D(n)$ 和生成热 $\Delta h(x)$. 结合任意组分 x 时各种“样本”的伯努利分布 $P^{(n)}(x)$, 计算 Nb(C_{1-x}□_x)基态性质随 x 的变化. 从计算结果与实验数据基本相符表明, 上述计算方法处理“空位”对材料性质的影响是简单而有效的.

二、原理概述

1. “样本”的基态性质计算, 显然可以直接由不同晶格常数 a 下超元胞的总能 $E(n, V)$ 变化得到, 对简单立方型的超元胞, 体积 $V = a^3$, 总能 $E(n, V)$ 随超元胞体积变化的关系式, 可用下式表示:

* 国家自然科学基金资助的课题.

$$E(n, V) = E(n, V(n)) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E(n, V)}{dV^2} \right)_{a=a(n)} [V - V(n)]^2, \quad (1)$$

式中 V 是不同晶格常数相对应的超元胞体积, $V(n)$ 是不同组分的“样本”的平衡格常数 $a(n)$ 所对应的超元胞体积. 从(1)式可知材料的体弹性模量 $B(n)$ 应为

$$B(n) = -V(n) \left(\frac{d^2 E(n, V)}{dV^2} \right)_{a=a(n)}, \quad (2)$$

相应的德拜温度 $\theta_D(n)$ 可表为下式:

$$\theta_D(n) = \frac{h}{k} c \left(\frac{3N}{4\pi V(n)} \right)^{1/3} \quad (3)$$

式中 c 为平均声速, h 为普朗克常数, k 为玻耳兹曼常数, V 为晶体体积, N 为其中的元胞数, 对超元胞 n , (3)式可改写为

$$\theta_D(n) = b \frac{h}{k} \left[\frac{3(8-n)}{4\pi a^3(n)} \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B(n)a^3(n)}{4(m_{Nb} + m_C) - nm_C}} \simeq b'(1 - 0.0274n) \sqrt{a(n)B(n)}, \quad (3)'$$

式中 b 为纵波声速 $\sqrt{B(n)/d(n)}$ (其中 $d(n)$ 为超元胞的密度) 与平均声速 c 之间比例系数, 即 $c = b \sqrt{B(n)/d(n)}$, 并假设 b 值与组分无关, 此式对 n 展开并保留至 n 的一次项即可得到(3)'式, 其中新的比例系数 b' 可以由理论计算所得的 $a(0)$, $B(0)$ 与实验值 $\theta_D(0) \simeq 600K$ 对比而得到.

而超元胞的生成热 $\Delta h(n)$ 可写为^[4]

$$\Delta h(n) = \frac{E(n)}{4} - (E_{Nb} + \frac{4-n}{4} E_C), \quad (4)$$

式中 E_{Nb} 和 E_C 为 Nb 和 C 原子的总能.

2. 任意组分 x 系统中各种“样本” n 的伯努利分布

$$P^{(n)}(x) = \binom{4}{x} x^n (1-x)^{4-n}, \quad (5)$$

$$V(x) \simeq \sum_{n=0}^4 P^{(n)}(x) V(n). \quad (6)$$

对于具有相同晶格常数的理想固熔体, 混晶过程中超元胞伴随晶格畸变, 故(6)式近似成立. 此外, 由于碳空位对 NbC_{1-x} 中键合强度的影响导致空位邻近晶格畸变, 使晶格常数 $a(x)$ 值 x 变化的实验值明显偏离 Vegard's rule. 故无法直接由 $a(n)$ 得到 $a(x)$ 的值, 而利用(6)式得到. 然而体积的变化量

$$\Delta V(x) = \sum_{n=0}^4 P^{(n)}(x) \Delta V(n) \quad (7)$$

则可认为是准确的. 同时, 任意组分下的体模量 $B(x)$ 则应由所有“样本”压强平衡的条件来确定, 并设压力与体积成线性关系, 则得到

$$B(x) \frac{\Delta V(x)}{V(x)} = B_i \frac{\Delta V_i}{V_i}, i = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (8)$$

(8)与(7)式相结合可推出

$$B(x) = \frac{\left[P^{(0)}(x) + P^{(1)}(x) \frac{V(1)}{V(0)} + P^{(2)}(x) \frac{V(2)}{V(0)} + P^{(3)}(x) \frac{V(3)}{V(0)} + P^{(4)}(x) \frac{V(4)}{V(0)} \right] B(0)}{\sum_{n=0}^4 P^{(n)}(x) \frac{B(0)V(n)}{B(n)V(0)}} \quad (9)$$

同理可得不同组分 x 生成热 $\Delta h(x)$ 表示式

$$\Delta h(x) \simeq \sum_{n=0}^4 P^{(n)}(x) \Delta h(n), \quad (10)$$

德拜温度的表示式

$$\theta_D(x) = b'(1 - 0.11x) \sqrt{a(x)B(x)}. \quad (11)$$

三、计算结果与分析

1. 表1列出各种“样本”总能随晶格常数变化的计算结果,为节省机时,采用特殊点^[6]的技巧计算,在不可约布里渊区中选择四个特殊点,即

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{a}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), \alpha_1 = \frac{1}{8}; \frac{\pi}{a}(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), \alpha_2 = \frac{3}{8}; \\ \frac{\pi}{a}(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), \alpha_3 = \frac{3}{8}; \frac{\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), \alpha_4 = \frac{1}{8}. \end{aligned}$$

表1 各种“样本”总能随晶格常数变化的计算结果

晶体结构		总能 $E(n, V)/\text{Ry}$				
晶格常数 a/au	超元胞体积 $V/(\text{au})^3$	$\text{Nb}_4\text{C}_4\Box_0$	$\text{Nb}_4\text{C}_3\Box_1$	$\text{Nb}_4\text{C}_2\Box_2$	$\text{Nb}_4\text{C}_1\Box_3$	$\text{Nb}_4\text{C}_0\Box_4$
8.44983	603.308	-30833.0016(0)	-30757.6575(11)	-30681.7971(6)	-30605.8482(5)	-30529.9161(7)
8.40142	593.000	-30833.0119(7)	-30757.6733(1)	-30681.8148(2)	-30605.8594(5)	-30529.9001(27)
8.27404	566.431	-30833.0187(2)	-30757.6924(2)	-30681.8411(1)	-30605.8761(3)	-30529.8522(0)
7.96843	505.957	-30833.8904(10)	-30757.5867(5)	-30681.7845(0)	-30605.8275(80)	-30529.6382(99)
7.78389	471.619	-30832.6880(4)	-30757.4036(3)	-30681.6570(0)	-30605.7266(0)	-30529.4352(5)

* Nb 原子总能 $E_{\text{Nb}} = -7631.8793\text{Ry}$, C 原子总能 $E_{\text{C}} = -74.9022\text{Ry}$.

其中 $\alpha_i (i=1, 2, 3, 4)$ 是各特殊点的权重. 特殊点技巧使电荷密度和库仑势可以同时迅速收敛, 收敛要求是迭代前后总能的变化小于 0.001Ry .

2. 表2列出各“样本”基态性质的计算结果, 其中晶格常数 $a(n)$, $\left(\frac{d^2 E(n, V)}{dV^2}\right)_{a=a(n)}$ 分别由5个晶格常数下总能按(1)式在均方误差最小的条件下拟合得到, $B(n)$, $\theta_D(n)$ 则分别按(2), (3)'式求得.

表2 $a(n)$, $B(n)$, $\theta_D(n)$ 和 $\Delta h(n)$ 的计算结果

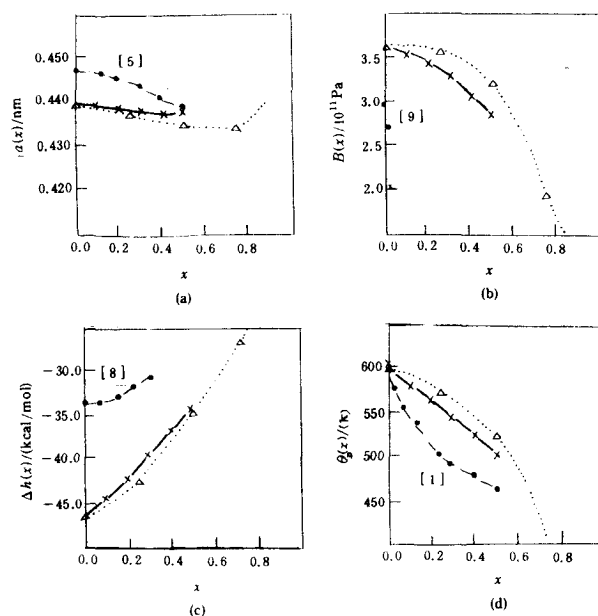
	$V(n)/(\text{au})^3$	$V^{[5]}/(\text{au})^3$	$a(n)/\text{nm}$	$B(n)/10^{11}\text{Pa}$	$\theta_D(n)/(\text{K})$	$\Delta h(n)/(\text{kcal/mol})$
$\text{Nb}_4\text{C}_4\Box_0$	573.40	603.31	0.43963	3.645	600.0	-46.06
$\text{Nb}_4\text{C}_3\Box_1$	562.85	593.00	0.43691	3.565	575.0	-42.72
$\text{Nb}_4\text{C}_2\Box_2$	554.59	566.43	0.43477	3.210	524.4	-34.27
$\text{Nb}_4\text{C}_1\Box_3$	552.85	505.96*	0.43431	1.932	389.0	-26.71
$\text{Nb}_4\text{C}_0\Box_4$	714.15*	471.62*	0.47286	1.408	326.7	-15.04

* 按 $a(x) = aa_{\text{Nb}}\Box + (1-x)a_{\text{NbC}} + b(1-x)x$ 外插得到.

3. 表3给出 $0 < x < 0.5$ 组分范围内 $P^{(n)}(x)$ 的数值和按照(6), (9), (10), (11)式分别计算得到的 $a(x)$, $B(x)$, $\Delta h(x)$ 及 $\theta_D(x)$ 的结果, 并用图1(a), (b), (c), (d)分别表示, 图中同时列出5种“样本”的数据以及实验所得数据以资对比.

表3 Nb(C_{1-x}□_x)的 $P^{(n)}(x)$, $B(x)$, $\theta_D(x)$, $a(x)$ 和 $\Delta h(x)$ 的理论计算结果

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$n=0$	1.0	0.6561	0.4096	0.2401	0.1296	0.0625
$P^{(n)}$						
$n=1$	0	0.2916	0.4096	0.4116	0.3456	0.2500
$n=2$	0	0.0486	0.1536	0.2646	0.3456	0.3750
$n=3$	0	0.0036	0.0256	0.0756	0.1536	0.2500
$n=4$	0	0.0001	0.0016	0.0081	0.0256	0.0625
$B(x)/10^{11}\text{Pa}$	3.645	3.540	3.447	3.292	3.097	2.887
$\theta_D(x)/\text{K}$	600	584	568	548	526	503
$a(x)/\text{nm}$	0.43963	0.43827	0.43705	0.43658	0.43642	0.43796
$\Delta h(x)/(\text{kcal/mol})$	-46.06	-44.41	-42.24	-39.78	-36.96	-34.02

图1 Nb(C_{1-x}□_x)基态性质随组分 x 变化 (a) 晶格常数 $a(x)$; (b)体模量 $B(x)$; (c) 生成热 $\Delta h(x)$; (d) 德拜温度 $\theta_D(x)$;..... $\triangle$ 样本值; $\times$ 理论计算; $\cdots$ 实验值

□ 为文献

从图1可知,理论计算得到的 $a(x)$ 对比实验数据 $a_{\text{实}}(x)$ 明显偏小,这是 LMTO-ASA 方法本身的近似造成的,为了改善这种计算结果,必须放弃原子球近似而加入间隙区产生的组合修正项^[7],才能得到与实验更为一致的结果.有关修正工作正在进行之中.更重要的是 $a(x)$ 以及所有其他基态性质随 x 的变化趋势,在计及伯努利分布后有明显改善,表明统计分布对处理混晶系统的宏观性质是十分重要的.对于生成热 $\Delta h(x)$ 随 x 的变化,与实验数据^[8]亦是相符的.因此,超元胞统计法在计算高浓度“空位”对材料基态性质的影响是简单有效的.

- [1] E. T. Louis, *Refractory Materials* (New York and London 1971), Chap. V.
- [2] Shen Yaowen, Chen Lixuan, Li Junda, Huang Meichun *Chinese Phys. Lett.*, **10**(1993), 41.
- [3] F. Seitz, *The Modern Theory of solid*, New York (1940) P. 111.
- [4] G. M. Parnando, R. E. Watson and Weinert, *Phys. Rev.*, **B45**(92), 8233.
- [5] P. Marksteiner P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller P. H. Dederichs, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 6709.
- [6] J. Hendrik Monkhorst and James D. Pack, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 5188.
- [7] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 207.
- [8] 许志宏、王乐珊编著, 无机热化学数据库(北京, 科学出版社, 1987), 231页.
- [9] M. Neelberger D, L. Grigsby and W. H. Veazie, Jr, *Niobium Alloys and Composites*, (1972), p. 21.

A SUPERCELL LMTO-ASA CALCULATION OF GROUND-STATE PROPERTIES OF $\text{Nb}(\text{C}_{1-x}\text{Ti}_x)$

LI JUN-DA SHEN YAO-WEN HUANG MEI-CHUN

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005

(Received 1 March 1993)

ABSTRACT

The ground-state properties of $\text{Nb}(\text{C}_{1-x}\text{Ti}_x)$ have been calculated by using a LDF-LMTO-ASA supercell method. The calculation was performed by quadruple unit-cell such as $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Ti}$, $\text{Nb}_4\text{C}_2\text{Ti}_2$, $\text{Nb}_4\text{C}_1\text{Ti}_3$ and $\text{Nb}_4\text{C}_0\text{Ti}_4$. The equilibrium lattice constant $a(x)$, bulkmoduli $B(x)$, Debye temperatures $\theta_D(x)$ and heat of formation $h(x)$ obtained from LMTO calculation were combined with Bernoulli's distribution. These results are in agreement with experimental data.

PACC: 7120; 7125C; 7125T