

立方结构 Fe 基磁性材料弹性系数第一性原理计算*

郑 蕾 蒋成保 尚家香 朱小溪 徐惠彬

(材料科学与工程学院,北京航空航天大学,北京 100083)

(2006 年 5 月 31 日收到,2006 年 8 月 21 日收到修改稿)

通过赝势平面波法(CASTEP)及全电势线性缀加平面波法(FLAPW),以 bcc-Fe 为对象,研究第一性原理计算立方结构 Fe 基磁性材料弹性系数的方法,分析影响计算立方结构 Fe 基磁性材料弹性系数准确度的各项因素.结果表明,在第一性原理弹性系数计算中,晶格常数是决定弹性系数计算准确度的关键因素,势函数的选择也会影响计算准确度.使用全电势基矢的 FLAPW 法可以得到更为精准的弹性系数计算结果.计算得到 bcc-Fe 的弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 分别为 246 GPa, 121 GPa, 113 GPa, 与实验值基本一致.利用本方法,计算了新型 Fe-Ga 磁致伸缩材料的弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 分别为 207 GPa, 166 GPa 及 108 GPa.

关键词:弹性系数,磁致伸缩材料,赝势平面波法,全电势线性缀加平面波法

PACC: 6220D, 7580, 7115B

1. 引 言

Ga 原子的添加可使纯 Fe 的磁致伸缩系数提高 10 倍^[1,2],且 Fe-Ga 合金由于其低磁场磁致伸缩性能优异,机械加工性好和价格低廉,引起人们的广泛关注^[3-5].

材料的磁致伸缩来源于体系磁晶各向异性与弹性能间的平衡. Fe-Ga 合金中,剪切模量随 Ga 含量的增加而降低,当 Ga 原子百分比接近 26% 时,剪切弹性模量趋近于零^[6],在该成分附近可以得到磁致伸缩系数的一个极大值^[7],表明弹性系数是其磁致伸缩决定因素之一.实验上通过直接测量材料的磁致伸缩值 λ 研究体系的磁致伸缩特性^[8,9],对 Ga 原子添加提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能的本质还存在争议^[10-13].研究磁致伸缩材料的弹性系数可以为理论上认识合金元素添加增强 Fe 基材料磁致伸缩性能打下基础,特别是为研制新型磁致伸缩材料提供依据.

Material Studio 及 WIEN 2000 等第一性原理计算软件均可以进行弹性系数的计算,但受其计算准确度限制,目前在很多需要应用弹性系数的场合,大部分还是使用实验测量值^[14].然而对于未知实验测量值和难以测量的体系,利用第一性原理预测其弹性

系数尤为重要.因此,研究提高第一性原理计算材料弹性系数准确度的方法具有重要意义.

本文以 bcc-Fe 为对象,研究第一性原理计算立方结构 Fe 基磁性材料弹性系数的方法.采用赝势平面波法(Cambridge Serial Total Energy Package, CASTEP)^[15]通过调整应变量、应变步数、晶格常数、交换关联函数,分析影响弹性系数计算的关键因素,以及用全电势线性缀加平面波法(Full Potential Linearized Augmented Plane Wave, FLAPW)^[16]计算弹性系数,并对上述两种采用不同势函数第一性原理软件的弹性系数计算方法及计算结果进行比较.第一性原理计算 bcc-Fe 弹性系数值与实验测量值基本一致.在此基础上,利用本方法计算了新型 Fe-Ga 磁致伸缩合金的弹性系数.

2. 模型及计算方法

体系总能计算使用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的 FLAPW 和 CASTEP 法.

本文以过渡族金属 bcc-Fe 为对象,其空间群为立方晶系 $I - \bar{m}3m$,计算弹性系数时考虑自旋极化.

使用 CASTEP 方法计算弹性系数时,计算中能量截断均取为 400 eV, k 点值取 $16 \times 16 \times 16$.通过改变应变步数及最大应变量,使用局域密度近似

* 国家自然科学基金(批准号:50471003, 50531010),教育部新世纪优秀人才(批准号:NCET-04-0165)资助的课题.

(local density approximation, LDA)^[17,18]及广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)中的不同交换关联函数、以及 4 组使用不同交换关联函数优化得到的晶格常数,分别计算 bcc-Fe 的弹性系数,以考察不同计算参数改变对弹性系数计算的影响。

基于对 CASTEP 方法的分析,使用 FLAPW 进行弹性系数计算时,交换关联能函数采用 GGA 中 PBE96^[19]形式,晶格常数为使用 FLAPW 方法优化得到的 2.8470 Å,布里渊区的 k 点值取为 $15 \times 15 \times 15$ 。

在使用 CASTEP 方法计算立方 DO_3 结构 Fe-Ga 合金弹性系数时,体系空间群为 $Fm\bar{3}m$,布里渊区 k 点值取为 $12 \times 12 \times 12$,能量截断 400 eV,交换关联能函数采用 GGA 中 PBE 形式,优化得到 Fe-Ga 合金晶格常数为 5.7162 Å。

3. 结果及讨论

使用实验测量值作为对第一性原理计算弹性系数准确度的评价标准。立方结构 bcc-Fe 的三个独立弹性系数 C_{11} , C_{12} 及 C_{44} 的实验测量值分别为 241 GPa^[14], 146 GPa^[14], 115 GPa^[6]。对于立方结构,体弹性模量及剪切模量的计算公式^[20]为

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (1)$$

$$G = (C_{11} - C_{12})/2. \quad (2)$$

由上式得到 bcc-Fe 的体弹性模量 B 和剪切模量 G 分别为 178 GPa, 47.5 GPa。

3.1. 赝势平面波 CASTEP 计算结果及讨论

CASTEP 软件计算材料弹性系数的方法为对一系列产生应变的模型计算其应力张量后进行线性拟合得到体系弹性系数值。

CASTEP 软件计算弹性系数时,需根据计算体系选择合适的最大应变变量及应变步数。模型的最大应变变量不应超过该体系线性弹性范围,但也不能过小,使计算中产生的应力张量误差大于应变引起的应力变化。同时,提高应变步数点也可以通过增加拟合数据点来提高拟合精度,使弹性系数计算结果更为准确。

表 1 为改变最大应变变量和应变步数后 bcc-Fe 弹性系数 C_{11} , C_{12} 及 C_{44} 计算值。考虑弹性系数计算中拟合产生的误差为 1—8 GPa,表 1 中数据显示:增加应变步数对弹性系数计算值无影响。当最大应变变量小于 0.01 时,在误差范围内可以认为弹性系数计算值无变化,随着应变变量的进一步增加,弹性系数计算值出现较大变化,说明计算时模型应变已经超出弹性范围,导致拟合偏差增大。反之,利用该方法也可以进行体系线性弹性应变范围的预估。

使用 CASTEP 方法调整不同的交换关联函数优

表 1 不同弹性变形参量的 bcc-Fe 弹性系数第一性原理计算值

晶格常数/Å	交换关联函数	应变步数	最大应变变量	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa
2.8506	GGA RPBE	4	0.003	197	114	82
2.8506	GGA RPBE	6	0.003	198	115	81
2.8506	GGA RPBE	8	0.003	197	115	82
2.8506	GGA RPBE	9	0.003	198	115	82
2.8506	GGA RPBE	4	0.006	197	114	82
2.8506	GGA RPBE	4	0.009	196	112	84
2.8506	GGA RPBE	4	0.01	189	88	90
2.8506	GGA RPBE	4	0.02	196	94	90
2.8506	GGA RPBE	4	0.03	202	100	92
2.8506	GGA RPBE	4	0.05	223	115	102
2.8506	GGA RPBE	4	0.1	267	140	121

化得到的 4 组晶格常数值列于表 2 中。应用超软赝势,交换关联函数 GGA RPBE 优化得到的晶格常数 2.8506 Å 与实验测量晶格常数 2.8664 Å 最为接近。

而 LDA 优化得到的晶格常数值与实验测量值差异较大,这是由 LDA 近似对金属磁性体系的局限性造成的。

表 2 CASTEP 法,不同交换关联函数优化 bcc-Fe 模型晶格常数

赝势	交换关联函数	晶格常数/Å
ultrasoft	LDA	2.7351
ultrasoft	GGA PW91	2.8146
ultrasoft	GGA PBE	2.8200
ultrasoft	GGA RPBE	2.8506

应用表 2 中优化得到的 4 组晶格常数及实验测量晶格常数 2.8664 Å, 交换关联函数选择对金属体材料适用的 GGA PBE 函数, 计算得到 5 组弹性系数值整理在图 1(a) 中; 根据 (1) 和 (2) 式, 计算相应体弹性模量 B 及剪切弹性模量 G 的结果见图 1(b) 所示. 图 1 中同时给出实验测量弹性系数值^[6,14].

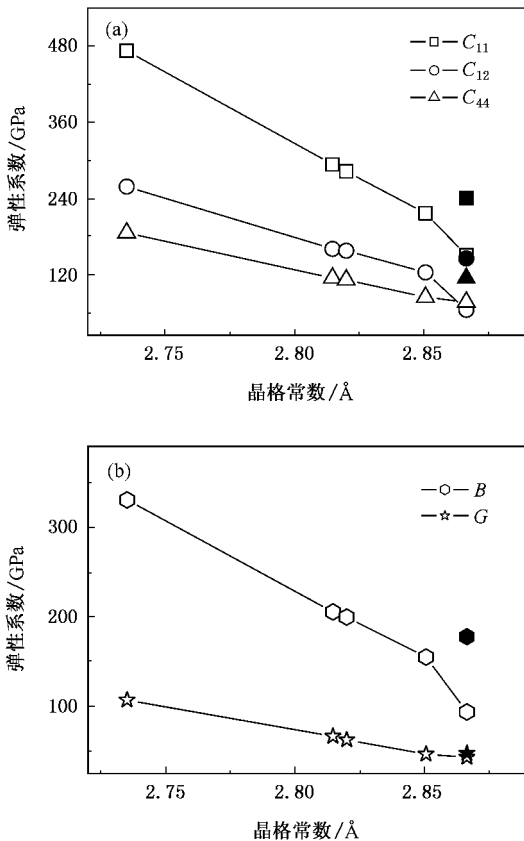


图 1 不同晶格常数对应的 bcc-Fe 弹性系数计算值 (a) 弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 计算结果 (b) 体弹性模量 B 及剪切弹性模量 G 计算结果 (图中空心数据点为第一性原理弹性系数计算值, 实心数据点为实验测量值)

图 1(a) 中, 晶格常数分别采用 2.8146 Å, 2.8200 Å, 2.8506 Å 时, 计算得到的弹性系数与实验测量值符合较好, 其原因是使用 GGA 近似优化得到的晶格常数与实验测量晶格常数更为接近, 计算得到的弹性系数值理想. 随着晶格常数与实验测量晶

格常数的逐渐接近, 剪切模量 G 和体弹性模量 B 的计算值与实验测量值进一步接近, 但直接使用实验测量值进行计算的体弹性模量结果出现较大偏差.

从图 1 可以看出, 使用 2.8200 Å 计算得到的 C_{44} 值与实验测量值在误差范围内可以认为是完全一致的, C_{11} , C_{12} 值与实验测量值符合情况也都较好; 其原因是晶格常数 2.8200 Å 即为使用 GGA PBE 交换关联函数优化得到的, 计算时模型为所使用交换关联函数的平衡态. 使用相应交换关联函数的平衡态晶格常数进行弹性系数计算的结果如图 2 所示. 比较图 1(a) 与图 2 的计算结果可以看出, 采用平衡态计算得到的弹性系数结果与实验测量值的一致性更好.

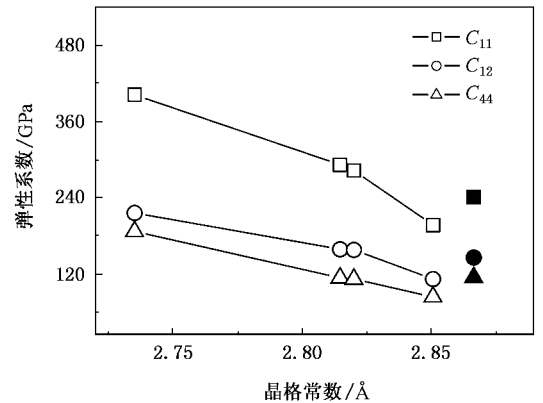


图 2 使用相应交换关联函数的平衡态晶格常数计算所得弹性系数值 (图中空心数据点为第一性原理弹性系数计算值, 实心数据点为实验测量值)

图 2 采用交换关联函数 GGA PBE(2.8200 Å) 的计算结果最为理想, GGA PW91 函数^[21](2.8146 Å) 的计算结果与其接近, RPBE 函数^[22](2.8506 Å) 的计算结果与实验测量值相比均偏低. 这是因为 PBE 交换关联函数是对 PW91 函数^[23]的改进, 包含了对均匀电子气模型线性响应的正确描述, 而 RPBE 交换关联函数是对 PBE 形式的改进, 考虑了原子、分子在过渡金属表面化学吸附能的作用, 对金属磁性体材料适用度低. 因而, 根据计算体系选择合适交换关联函数可以使计算结果进一步优化.

综上所述, 对弹性系数计算准确度起关键作用的参数为晶格常数, 当优化得到的模型晶格常数与实验测量晶格常数越为接近时, 得到的弹性系数计算值与材料本征弹性系数越接近. 选择合适的交换关联函数也可提高弹性系数计算准确度.

根据上述原则使用 CASTEP 方法计算得到的

bcc-Fe 弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 分别为 283 GPa, 158 GPa, 112 GPa, 实验测量值为 241 GPa^[14], 146 GPa^[14], 115 GPa^[6], 计算误差分别为 17% 8% 3%.

3.2. 全电势线性缀加平面波 FLAPW 计算结果及讨论

FLAPW 方法计算弹性系数的基本思路是首先推导包含应变在内的弹性系数 C_{ij} 的线性组合, 然后计算以应变为函数的体系总能, 利用最小二乘法拟合得到只包含 C_{ij} 在内的线性方程组, 求解弹性系数计算值. 立方相晶格体系中包含三个独立的弹性系数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 需要构造三个独立的线性方程求解弹性系数 C_{ij} .

WIEN2000 软件设计了三种变形方式^[24]: 1) 与结构优化相似的均匀体积膨胀和收缩的变形(eos); 2) 沿 [111] 体对角线的菱方变形(rhomb); 3) 保持体

积恒定沿 [001] 方向的四方变形(tetra). 三种变形方式对应的线性方程^{20-24]}分别为

$$K_V(V_0) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \\ = V_0 \left(\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial V^2} \right) (V_0), \quad (3)$$

$$\frac{E_{\text{elast}}^{\text{rhomb}}}{V_0} = \frac{e^2}{3} \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} + 2C_{44} \right) + \alpha(e^3), \quad (4)$$

$$\frac{E_{\text{elast}}^{\text{tetra}}}{V_0} = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12})\epsilon_1^2 + \alpha(\epsilon_1^3). \quad (5)$$

从计算方法可知, 弹性系数计算结果的准确度依赖于对方程中体系总能计算的准确度以及能量曲线拟合的优劣. 通过提高计算精度及调整变形量可以优化能量曲线拟合情况, 得到准确度更高的弹性系数计算值. 图 3 为优化前后的两组能量拟合曲线, 计算时的晶格常数均为实验测量晶格常数 2.8664 Å.

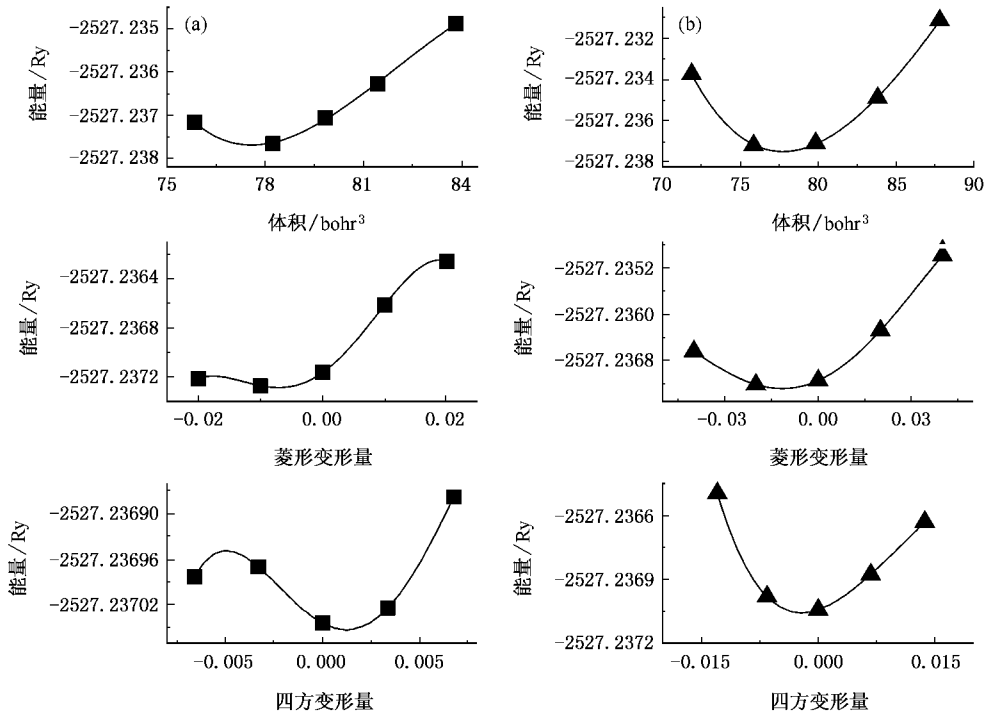


图 3 FLAPW 方法计算弹性系数的拟合曲线 (a) 优化前能量曲线 (b) 优化后能量曲线

图 3(a) 对应的弹性系数计算结果为 $C_{11} = 344$ GPa, $C_{12} = 48$ GPa, $C_{44} = 612$ GPa, 误差较大的原因是, 针对方程(4)(5)的多项式拟合曲线出现拐点, 拟合情况较差, 优化后图 3(b) 对应的弹性系数计算结果为 $C_{11} = 265$ GPa, $C_{12} = 112$ GPa, $C_{44} = 165$ GPa, 与实验测量值接近.

在 FLAPW 中, 使用交换关联函数 GGA-PBE 优

化得到晶格常数为 2.8470 Å; 布里渊区的 k 点值取为 $15 \times 15 \times 15$, 计算得到的 bcc-Fe 弹性系数值分别为 $C_{11} = 246$ GPa, $C_{12} = 121$ GPa, $C_{44} = 113$ GPa. 这一计算结果与实验测量值基本一致, C_{11} , C_{12} , C_{44} 的计算误差分别为 2%, 17%, 0.9%.

FLAPW 方法与 CASTEP 方法相比较, 其计算所得的 bcc-Fe 弹性系数准确度更高, 原因是 FLAPW 中

使用的势函数为 M-T 势 (muffin-tin potential)^[25, 26], 是将价电子和芯电子做同等处理, 同时原子和固体能量的自洽迭代, 以及电子密度都是全电子的, 属于最精确的计算方法. 尤其对含 d 带的过渡金属的磁性体系, FLAPW 方法计算体系总能的精度高^[27], 可使弹性系数计算的准确度提高.

综上所述, FLAPW 方法使用的势函数可使总能计算更为精确, 此外可以通过提高计算精度, 增加能量拟合点数, 调整应变变量来优化拟合曲线, 使弹性系数计算准确度提高, 得到与本征弹性系数值基本一致的第一性原理弹性系数计算值. 该方法唯一的缺点是计算体系总能时求解的矩阵复杂, 导致计算耗时长.

3.3. 第一性原理计算新型 Fe-Ga 磁致伸缩合金弹性系数值

根据上述对 CASTEP 及 FLAPW 两种第一性原理方法计算弹性系数结果的对比分析, 可见 FLAPW 方法计算准确度高, 但运算周期长; CASTEP 准确度稍低, 但运算速度快. 我们使用了 CASTEP 计算立方 DO_3 结构新型 Fe-Ga 磁致伸缩合金的弹性系

数值.

交换关联函数 GGA-PBE 优化得到立方 DO_3 结构 Fe-Ga 晶格常数为 5.7162 Å, 弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 的计算值分别为 207 GPa, 166 GPa, 108 GPa, 根据 (2) 式计算其剪切模量为 20.5 GPa. 实验测量剪切模量为 10—25 GPa^[6], 弹性系数 C_{44} 为 115 GPa^[6], 计算结果与实验测量结果基本一致.

4. 结 论

1. 利用第一性原理 CASTEP 及 FLAPW 方法, 计算立方结构 Fe 基磁性材料弹性系数时, 晶格常数是决定其计算准确度的最关键影响因素, 势函数的选择也影响其计算准确度.

2. 用 FLAPW 方法计算得到 bcc-Fe 的弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 分别为 246 GPa, 121 GPa, 113 GPa, 相对于实验测量值, 其计算误差分别为 2%, 17%, 0.9%.

3. 用 CASTEP 方法计算新型 Fe-Ga 磁致伸缩材料的弹性系数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 分别为 207 GPa, 166 GPa 及 108 GPa, 剪切模量为 20.5 GPa, 与实验测量值基本一致.

- [1] Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M, Lograsso T A 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 3238
- [2] Cullen J R, Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, Lograsso T A 2001 *J. Magn. Mater.* **226-230** 948
- [3] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5371
- [4] Viehland D, Li J F, Lograsso T A, Ross A, Wuttig M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3185
- [5] Kellogg R A, Flatau A B, Clark A E, Wun-Fogle M, Lograsso T A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8495
- [6] Wuttig M, Dai L, Cullen J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1135
- [7] Xu X, Jiang C B, Xu H B 2005 *Acta Metall. Sin.* **41** 483
- [8] Clark A E, Hathaway K B, Wun-Fogle M, Restorff J B, Lograsso T A, Keppens V M, Petculescu G, Taylor R A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8621
- [9] Guruswamy S, Srisukhumbowornchai N, Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M 2000 *Scrip. Mater.* **43** 239
- [10] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5680
- [11] Lograsso T A, Ross A R, Schlagel D L, Clark A E, Wun-Fogle M 2003 *J. Alloys Compounds* **350** 95
- [12] Wu R 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7358
- [13] Liu G D, Li Y X, Hu H N, Qu J P, Liu Z H, Dai X F, Zhang M, Cui Y T, Chen J L, Wu G H 2004 *Chin. Phys. Soc.* **53** 3191 (in Chinese) [刘国栋、李养贤、胡海宁、曲静萍、柳祝红、代学芳、张 铭、崔玉亭、陈京兰、吴光恒 2004 物理学报 **53** 3191]
- [14] Ostanin S, Staunton J B, Razee S S A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064425
- [15] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Cond. Mat.* **14** 2717
- [16] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2001 WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Austria: Techn. University Wien)
- [17] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [18] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L, Guo J T, Wan X J, Feng D 2001 *Intermetallic Compound Structural Material* (Beijing: National Defence Industry Publication) p86 (in Chinese) [张永刚、韩雅芳、陈国良、郭建亭、万晓景、冯 涤 2001 金属间化合物结构材料(北京:国防工业出版社)第 86 页]
- [21] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [22] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [23] Shang J X, Zhao X D 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1282

- [24] Charpin T 2001 A package for calculatin elastic tensors of cubicphases using WIEN (France , Paris : Laboratoire des G omat riaux de l 'IPGP)
- [25] Slater J C 1937 *Phys . Rev .* **51** 846
- [26] Slater J C 1953 *Phys . Rev .* **92** 603
- [27] Dimmock J O 1971 *Solid State Physics* **26** 103

Calculating elastic constants of Fe-based cubic magnetic material using first principles^{*}

Zheng Lei Jiang Cheng-Bao Shang Jia-Xiang Zhu Xiao-Xi Xu Hui-Bin

(School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 31 May 2006 ; revised manuscript received 21 August 2006)

Abstract

Using the first principles full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method and the pseudopotential plane wave (CASTEP) method , the elastic constants of Fe-based magnetic cubic phases are investigated . The key point is confirmed to be the lattice constants when calculating elastic constants , and the basis sets also affect the precision of calculation . More precise results were got by FLAPW . The elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} of bcc-Fe are 283 GPa , 158 GPa and 112 GPa , respectively , which approximately consist with the intrinsic ones . The elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} of Fe-Ga magnetostrictive material are calculated to be 207 GPa , 166 GPa and 108 GPa , respectively .

Keywords : elastic constants , magnetostrictive material , FLAPW , CASTEP

PACC : 6220D , 7580 , 7115B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50471003 , 50531010) and the New Century Program for Excellent Talents from Ministry of Education of China (Grant No. NCET - 04 - 0165) .