

## AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ РАСТВОРЕНИЯ АЗОТА В ГЦК-РЕШЁТКЕ ЖЕЛЕЗА\*

Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

В программном пакете WIEN2k проведено ab initio моделирование равновесной структуры и свойств раствора внедрения азота в ГЦК-железе. Вычислена энергия растворения атома азота в немагнитном (НМ) и антиферромагнитном двухслойном (АФМД) состояниях ГЦК-железа.

*Ключевые слова:* первопринципное моделирование, ГЦК-железо, примеси азота, WIEN2k.

### Введение

Легирование примесями повышает прочность железа, а также влияет на магнитные, электрические и упругие свойства. Обычно легирование осуществляется растворением атомов замещения (хром, марганец, никель [1–3]) или атомов внедрения (углерод, азот [4–5]). Влияние большинства примесей хорошо изучено как экспериментально, так и методами первопринципного моделирования [1–9]. Например, растворённый в матрице азот улучшает стойкость к локальным типам коррозии, что позволяет создавать высокопрочные нержавеющие стали. Несмотря на это работ посвящённых первопринципному моделированию эффектов растворения азота [5] очень мало. В частности отсутствуют расчёты энергии растворения азота в аустените. Попытки моделирования энергии растворения из первых принципов, были предприняты только для ОЦК-железа [6].

Растворение азота в ГЦК-железе представляет собой экзотермическую реакцию (протекает с выделением тепла). Обзор экспериментальных работ проведён в книге [10]. Энтальпия растворения азота в ГЦК-железе составила  $-0,13$  эВ. Но этот результат лишь качественно совпадает с результатами, полученными Фриском при помощи термодинамической оценки с использованием базы данных Calphad [11].

ГЦК-фаза железа стабильна в температурной области, существенно выше точки Нееля, оцениваемой 80 К, и даже выше точки Кюри  $\alpha$ -Fe. Её следует рассматривать как парамагнетик с магнитным моментом  $0,6\mu_B$  [12–13]. Моделирование парамагнитного состояния методами зонной теории довольно затруднительно, поэтому возникает вопрос, какая модель его лучше всего описывает. В нашей предыдущей работе [4] моделирование проводилось в немагнитном (НМ) и антиферромагнитном двухслойном состоянии (АФМД), причём АФМД состояние лучше воспроизводило экспериментальные результаты.

Одним из первых получивших, что АФМД состояние является основным для ГЦК-решётки, был Кюблер [7]. В своей работе он ASW методом выполнил расчёты для НМ, АФМД и ферромаг-

нитного (ФМ) состояний. В последующих исследованиях Херпера [8] и Медведевой [9], в которых к рассмотрению было добавлено антиферромагнитное однослойное состояние, также было получено, что АФМД состояние является наиболее стабильным из коллинеарных магнитных структур ГЦК-железа. Моделирование в НМ состоянии менее ресурсоёмкое, в отличие от других состояний, поэтому его удобно использовать для качественных оценок.

Таким образом, проведя анализ работ, мы пришли к выводу, что целесообразно рассмотреть: энергию растворения, влияние азота на геометрические параметры системы после его растворения, а также отделить упругий вклад от растворения азота от химического. Следовательно, целью данной работы являлось ab initio моделирование энергии растворения азота в различных магнитных фазах ГЦК-железа, с помощью программного пакета WIEN2k [14]. Как и в нашей предыдущей работе [4], моделирование проводилось в двух различных магнитных состояниях ГЦК-железа: НМ и АФМД состоянии.

### Методика

В данной работе расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом FLAPW [15], с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA [16] в программном пакете WIEN2k, обеспечивающим высокую точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров.

В нашей работе использована ГЦК-суперячейка, состоящая из 32 атомов с параметрами  $R_{\text{mt}}(\text{Fe})=2,0$  а.е.,  $K_{\text{max}}=5$  а.е.<sup>-1</sup>. Для определения геометрических параметров необходимо использование  $N_k=64$  точки в схеме Монхорста–Пака [17], а чтобы гарантировать точность вычисления полной энергии в 1 мРб, необходимо его увеличить до  $N_k=343$ . Обсуждение параметров моделирования было проведено нами в работе [4].

Энергия растворения азота определялась формулой

$$\Delta H = E(\text{Fe}_{32}\text{N}) - E(\text{Fe}_{32}) - \frac{1}{2}E(\text{N}_{2(g)}),$$

\* Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-00138.

Таблица 1

## Энтальпия диссоциации молекулы азота

Работа	Значение энергии, эВ
Данная работа	10,5
[18]	9,867
[19]	10,558
Эксп. [20]	9,8

Таблица 2

## Параметры решётки ГЦК железа до и после растворения азота

Суперячейка	НМ, Å	АФМД, Å	Эксп. [21], Å
Fe <sub>32</sub>	3,45	3,54	3,534
Fe <sub>32</sub> N (3 ат. % N)	3,475	3,56	3,574

где  $E(\text{Fe}_{32}\text{N})$  – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и 1 атома углерода, находящегося в октапоре;  $E(\text{Fe}_{32})$  – энергия суперячейки, состоящей из 32 атомов железа;  $E(\text{N}_{2(g)})$  – энергия молекулы газообразного азота.

Атом азота при растворении упруго расталкивает ближайшие атомы железа, а также вступает в химическое взаимодействие с атомами железа. Упругое и химическое взаимодействие можно вычислить, используя формулы:

$$E_{\text{упр}} = E(\text{Fe}_{32}\text{N})_{\text{нер}} - E(\text{Fe}_{32}\text{N});$$

$$E_{\text{хим}} = E(\text{Fe}_{32}\text{N})_{\text{нер}} - E(\text{Fe}_{32}\text{N}) - \frac{1}{2}E(\text{N}_{2(g)}),$$

где  $E(\text{Fe}_{32}\text{N})_{\text{нер}}$  – энергия нерелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и 1 атома азота.

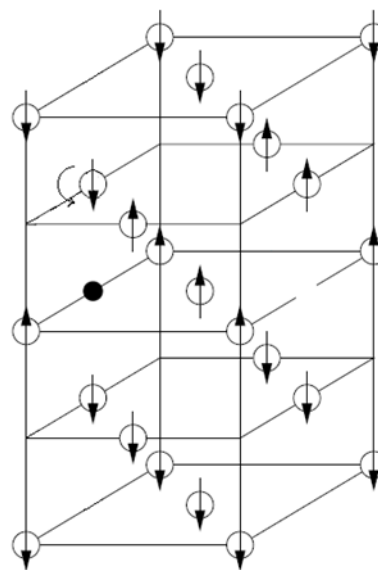
Молекула азота моделировалась в кубе со стенками 15 а.е. При интегрировании в обратном пространстве, для достижения необходимой точности было достаточно 1  $k$ -точки в ЗБ [18–19]. Для проверки точности нашей модели произведено сравнение энтальпии диссоциации со значением энтальпии в работах других авторов (табл. 1). Из-за перекрытия маффин-тин радиусов в молекуле азота, нам пришлось взять  $R_{\text{мт}}(\text{N}) = 1,0$  а.е.

Из табл. 1 видно, что наш результат отличается от экспериментального на 7 % [20], но совпадает с результатами полученными в работе из первых принципов [19], что позволяет говорить о достоверности расчетов.

#### Результаты расчета энергии растворения азота

При растворении одиночного атома N в суперячейке НМ ГЦК-железа увеличивается параметр решётки с 3,45 до 3,475 Å и атом азота расталкивает ближайшие атомы железа на 6,6 %. При растворении азота в АФМД состоянии происходит увеличение параметра решётки с 3,54 до 3,56 Å (табл. 2) и образование в первом окружении слегка искажённого октаэдра, у которого магнитные моменты апиальных атомов выстраиваются в одном

направлении, т.е. происходит переворот спинов (см. рисунок). При этом планарные атомы смещаются на 6,6 % и имеют магнитный момент 1,46  $\mu_B$ , а апиальные: один поменявший направление спина смещается на 3,4% и имеет магнитный момент 0,3  $\mu_B$ , другой атом с магнитным моментом 2,08  $\mu_B$  смещается на 5,1 %.



Результат растворения атома азота в решётке ГЦК-железа в АФМД состоянии

Сравнение энергии растворения азота проведено в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что значение энергии растворения азота согласно АФМД расчёту, ближе к экспериментальному значению, чем в НМ, как и в ранней нашей работе [4]. Тем не менее, при использовании АФМД магнитной структуры возникает проблема. Нарушается магнитное состояние ячейки. Из-за переориентации спинов атомов железа в ближнем окружении атома азота ячейка приобретает отличный от нуля магнитный момент, что отличается от реального состояния парамагнитного ГЦК-железа.

Упругий и химический вклады в энергию растворения азота представлены в табл. 4.

Таблица 3

Энергия растворения азота в ГЦК Fe

Работа	Энергия, эВ
Данная работа, АФМД	$-0,27 \pm 0,02$
Данная работа, НМ	$-0,42 \pm 0,02$
Эксп. [10]	$-0,13 \pm 0,005$
[11]	$-0,53$

Таблица 4

Упругий и химические вклады в энергию растворения азота

Магнитное состояние	Упругий вклад, эВ	Химический вклад, эВ
НМ	1,47	1,08
АФМД	1,35	1,05

Из табл. 4 видно, что при растворении азота упругий вклад больше, чем химический. Химический вклад почти не зависит от того, в каком магнитном состоянии проводилось моделирование.

**Заключение**

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1. Впервые из первых принципов была вычислена энергия растворения азота в ГЦК-железе, а также разделён упругий и химический вклад в неё. Получено, что упругий вклад при растворении азота больше химического.

2. Показано, что при растворении одиночного атома N в ГЦК-железе увеличивается параметр решётки с 3,45 до 3,475 Å и атом азота раздвигает ближайшие атомы железа на 6,6 %. При растворении азота в АФМД состоянии происходит увеличение параметра решётки с 3,54 до 3,56 Å и образование в первом окружении слегка несимметричного октаэдра, у которого спины апикальных атомов выстраиваются в одном направлении.

**Литература / References**

1. Каблиман Е.А., Мирзоев А.А., Удовский А.Л. Первопринципное моделирование упорядоченной сигма-фазы системы Fe–Cr в ферромагнитном состоянии. *Физика металлов и металловедение*. 2009. Т. 108, № 5. С. 1–7. [Kablman E.A., Mirzoev A.A., Udovskii A.L. First-Principles Simulation of an Ordered Sigma Phase of the Fe-Cr System in the Ferromagnetic State. *The Physics of Metals and Metallography*, 2009, vol. 108, no. 5, pp. 435–440. doi: 10.1134/S0031918X09110027].

2. Мирзоев А.А., Ялалов М.М., Мирзаев Д.А. Первопринципные расчеты энергии смешения и магнитных моментов компонентов сплавов Fe–Mn, Fe–Cr и Fe–Ni с ОЦК и ГЦК решетками. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. 2011. Вып. 4, № 10 (227). С. 84–94. [Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A. First Principles of Calculation of the Energy of Mixing and Magnetic Moments of Components of Alloys Fe-Mn, Fe-Cr and Fe-Ni with BCC and FCC Lattices. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics.*

*Physics*, 2011, no. 10 (227), iss. 4, pp. 84–94. (in Russ.)].

3. Мирзаев Д.А., Каблиман Е.А., Мирзоев А.А. Устойчивость решетки аустенита высоконикелевого сплава железа по отношению к мартенситному превращению. *Физика металлов и металловедение*. 2012. Т. 113, № 8. С. 816–820. [Mirzaev D.A., Kablman E.A., Mirzoev A.A. Stability of the Austenite Lattice of a High-Nickel Iron-Based Alloy Toward the Martensitic Transformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 8, pp. 774–778. doi: 10.1134/S0031918X12080078].

4. Ридный Я.М., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. Ab-initio моделирование влияния ближнего окружения примесей углерода на энергию их растворения в ГЦК-железе. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. 2013. Т. 5, № 2. С. 108–116. [Ridnyy Ya.M., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Ab-Initio Simulation of Influence of Short-Range Ordering Carbon Impurities on the Energy of Their Dissolution in the FCC-Iron]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 108–116].

5. Timoshevskii A.N., Yablonovskii S.O. Ab-Initio Modeling of the Short Range Order in Fe-N and Fe-C Austenitic Alloys. *Functional Materials*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 517–522.

6. Domain C., Becquart C.S., Foct J. Ab initio Study of Foreign Interstitial Atom (C, N) Interactions with Intrinsic Point Defects in  $\alpha$ -Fe. *Physical Review B*, 2004, vol. 69, 144112. doi: 10.1103/PhysRevB.69.144112.

7. Kübler J. Magnetic Moments of Ferromagnetic and Antiferromagnetic BCC and FCC Iron. *Physics Letters A*, 1981, vol. 81, pp. 81–83. doi: 10.1016/0375-9601(81)90311-X.

8. Herper H.C., Hoffmann E., Entel P. Ab initio Full-Potential Study of the Structural and Magnetic Phase Stability of Iron. *Physical Review B*, 1999, vol. 60, pp. 3839–3848. doi: 10.1103/PhysRevB.60.3839.

9. Medvedeva N.I., Aken D.V., Medvedeva J.E. Magnetism in BCC and FCC Fe with Carbon and Manganese. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, vol. 22, pp. 316002. doi:10.1088/0953-8984/22/31/316002.

10. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 206 с. [Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika splavov zheleza* (Thermodynamics of Iron Alloys). Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 206 p.]
11. Frisk K. A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems. *CALPHAD*, 1991, vol. 15, no. 1, pp. 79–106. doi: 10.1016/0364-5916(91)90028-I.
12. Acet M., Wassermann E.F., Andersen K. et al. The Role of the Nature of Magnetic Coupling on the Martensitic Transformation in Fe-Ni. *Journal de Physique IV France*, 1997, vol. 7, no. C5, pp. 401–404. doi: 10.1051/jp4:1997563.
13. Weiss R.J., Tauer K.J. Components of the Thermodynamic Functions of Iron. *Physical Review*, 1956, vol. 102, no. 6, pp. 1491–1495. doi: 10.1103/PhysRev.102.1490.
14. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences. *Computer Physics Communications*, 2002, vol. 147, no. 1–2, pp. 71–76. doi: 10.1016/S0010-4655(02)00206-0.
15. Cottenier S. Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction. 2004. Available at: [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/DFT\\_and\\_LAPW-2\\_cottenier.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf).
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
17. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 1976, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192.
18. Stampfl C., Van de Walle C.G. Density-Functional Calculations for III–V Nitrides Using the Local-Density Approximation and the Generalized Gradient Approximation. *Physical Review B*, 1999, vol. 59, no. 8, pp. 5521–5535. doi: 10.1103/PhysRevB.59.5521.
19. Zoroddu A., Bernardini F., Ruggerone P., Fiorentini V. First-Principles Prediction of Structure, Energetics, Formation Enthalpy, Elastic Constants, Polarization, and Piezoelectric Constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of Local and Gradient-Corrected Density-Functional Theory. *Physical Review B*, 1999, vol. 64, 045208. doi: 10.1103/PhysRevB.64.045208.
20. Chase, M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition. (*J. Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9). Amer. Chem. Soc., Amer. Inst. of Physics, 1998, 1-1951.
21. Saker A., Leroy Ch., Michel H., Frantz C. Properties of Sputtered Stainless Steel-Nitrogen Coatings and Structural Analogy with Low Temperature Plasma Nitrided Layers of Austenitic Steels. *Materials Science and Engineering A*, 1991, vol. 140, pp. 702–708. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90500-M](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90500-M).

**Ридный Ярослав Максимович**, студент кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); [yaroslav@physics.susu.ac.ru](mailto:yaroslav@physics.susu.ac.ru).

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); [mirzoev@physics.susu.ac.ru](mailto:mirzoev@physics.susu.ac.ru).

**Мирзаев Джалал Аминулович**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); [mirzaev@physmet.susu.ac.ru](mailto:mirzaev@physmet.susu.ac.ru).

*Поступила в редакцию 13 марта 2014 г.*

## **AB INITIO SIMULATION OF THE ENERGY OF NITROGEN DISSOLUTION IN THE FCC LATTICE OF IRON**

**Ya.M. Ridnyy**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
yaroslav@physics.susu.ac.ru,

**A.A. Mirzoev**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
mirzoev@physics.susu.ac.ru,

**D.A. Mirzaev**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
mirzayev@physmet.susu.ac.ru

The *ab initio* simulation of equilibrium structure and characteristics of solid solution of nitrogen in fcc iron was carried out with the WIEN2k software package. Energies of nitrogen atom dissolution were calculated for both non-magnetic and double-layer antiferromagnetic states of fcc iron.

*Keywords: ab initio simulation, fcc iron, nitrogen impurity, WIEN2k.*

*Received 13 March 2014*