

СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИВАКАНСИЙ В СПЛАВЕ CUAU I

Попова Людмила Анатольевна,
кандидат физико-математических наук, доцент,
Рубцовский индустриальный институт (филиал),
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
Рубцовск, Россия
E-mail: pla34@mail.ru

Предмет исследования: модельный сплав CuAu I.

Цель исследования: изучение влияния бивакансий разного типа на структурно-энергетические характеристики сплава.

Методы и объекты исследования: методом молекулярной динамики проведены компьютерные эксперименты для расчетного блока упорядоченного сплава CuAu I со сверхструктурой L1₀

Основные результаты исследования: вычислена энергия образования каждого типа бивакансии и энергетический выигрыш бивакансии по сравнению с двумя не взаимодействующими вакансиями, определён наиболее энергетически выгодный тип бивакансии, показаны картины смещений атомов вблизи данного типа дефекта.

Ключевые слова: сплав, кристаллическая решетка, вакансия, бивакансия, смещение, метод молекулярной динамики.

STRUCTURAL AND ENERGY PROPERTIES OF BIVACANSIONS IN CUAU I ALLOY

Lyudmila A. Popova
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor
Rubtsovsk Industrial Institute (branch),
Altai State Technical University named after I. I. Polzunov
Rubtsovsk, Russia
E-mail: pla34@mail.ru

Subject of research: model alloy CuAu I.

The purpose of research: to study the influence of divacancies of various types on the structural and energy characteristics of the alloy.

Methods and objects of research: computer experiments were carried out using the method of molecular dynamics for the calculation block of an ordered CuAu I alloy with the L1₀ superstructure.

The main results of research: the formation energy of each type of divacancy and the energy gain of the divacancy compared to two non-interacting vacancies were calculated, the most energetically favorable type of divacancy was determined, and the patterns of displacements of atoms near this type of defect were shown.

Keywords: alloy, crystal lattice, vacancy, bivacansion, displacement, molecular dynamics method.

Введение

Исследование процессов, происходящих в материалах (металлах и сплавах) на микроуровне, с помощью реальных экспериментов является очень сложной задачей, так как процессы фазового перехода порядок-беспорядок-порядок имеют длительную протяженность во времени и регулируются законами, описываемыми на атомном уровне.

Расположение атомов в сплавах зависит от концентрации входящих в их состав веществ. Упорядочивающиеся сплавы обладают рядом уникальных свойств, благодаря которым они находят свое практическое применение [2].

Изменения структуры материала, в том числе наличие в ней дефектов, оказывают влияние на характеристики материала [1].

Вакансия относится к основным структурным дефектам кристаллической решетки. Бивакансия образуется из двух одиночных вакансий, расположенных на расстоянии одной координационной сферы.

В данной статье рассматриваются структурные изменения в модельном сплаве CuAu I при наличии в нем одной бивакансии.

Ставилась задача определения энергии бивакансии и выполнение расчета энергетического выигрыша кристалла с бивакансией по сравнению с кристаллом, содержащим две не взаимодействующие вакансии.

Данные исследования проводились методом молекулярной динамики в рамках компьютерного эксперимента при температуре, близкой к 0 К.

Результаты и обсуждение

В упорядоченном сплаве CuAu I атомы компонентов находятся в узлах гранцентрированной тетрагональной решетки, соответствующей структуре $L1_0$ (рисунок 1).

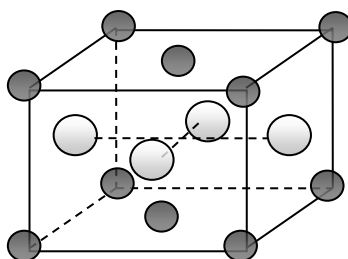


Рисунок 1 – Элементарная ячейка сверхструктуры $L1_0$

Расположение атомов в модельном сплаве CuAu I показано на рисунке 2.

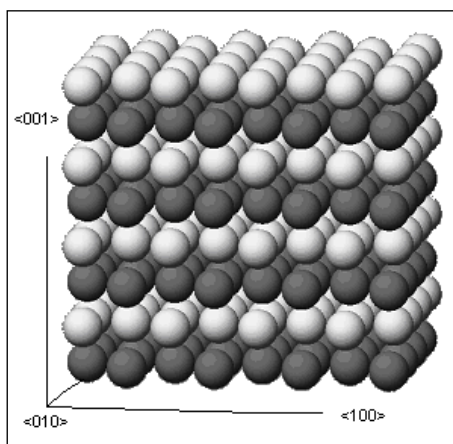


Рисунок 2 – Модель упорядоченного сплава состава CuAu I, соответствующего сверхструктуре $L1_0$. Темным цветом обозначены атомы Cu, светлым цветом – атомы Au

Параметры кристаллической решетки для каждого из трех направлений модельного сплава CuAu I были определены для температуры 0 К с использованием метода градиентного спуска. Межатомное взаимодействие задавалось с использованием парного потенциала Морзе:

$$\varphi(r_{ij}) = D_{KL} \beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r_{ij}} \left(\beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r_{ij}} - 2 \right), \quad (1)$$

где $\alpha_{KL}, \beta_{KL}, D_{KL}$ – параметры потенциалов, описывающих связи пар атомов сортов К-L; r_{ij} – расстояние между атомами.

Основным критерием вычисления параметров решетки сплава было условие минимума конфигурационной энергии модельного кристалла.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \varphi(r_{ij}), \quad (2)$$

где φ – потенциальная функция взаимодействия пары отдельных атомов i и j ; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами, M – число соседних атомов, $i \neq j$.

Получены следующие параметры решетки $a_{x0}=a_{y0}=3,96 \text{ \AA}$ (параметр a) и $a_{z0}=3,65 \text{ \AA}$ (параметр c). Степень тетрагональности кристалла равна $c/a=0,92$, что согласуется с данными, полученными при проведении экспериментальных исследований [3].

Количество атомов в трехмерном расчетном блоке было определено таким образом, чтобы бивакансия не оказывала воздействие на граничные атомы. На расчетный блок накладывались жесткие граничные условия. Бивакансия вводилась в центр модельной кристаллической решетки. Затем проводилась процедура релаксации по методу молекулярной динамики. Температура кристалла задавалась относительно низкой (10 К) для того, чтобы ни один из соседних атомов не мог мигрировать на место вакансии.

Сила, действующая на атом в соответствии с потенциалами Морзе (1), вычислялась по формуле:

$$\vec{F}_i = - \sum_{j=1}^M 2D_{KL} \alpha_{KL} \left[\left(\beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL} \vec{r}_{ij}) - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]. \quad (3)$$

В таком состоянии кристалл подвергался релаксации в течение 10 Пс. После этого сплав охлаждался при 0 К до стабилизации положения атомов. Рассчитывалось новое значение потенциальной энергии кристалла, и определялись положения атомов в конечном состоянии. После этого были получены картины смещений атомов после релаксации.

В сплаве CuAu I возможны три типа бивакансий (рисунок 3). Бивакансии, образованные из вакантных узлов одного сорта, располагаются на моноатомных плоскостях в направлении $\langle 001 \rangle$. Бивакансии, образованные из вакантных узлов разного сорта, – на биатомных плоскостях в направлении $\langle 100 \rangle$ или $\langle 010 \rangle$.

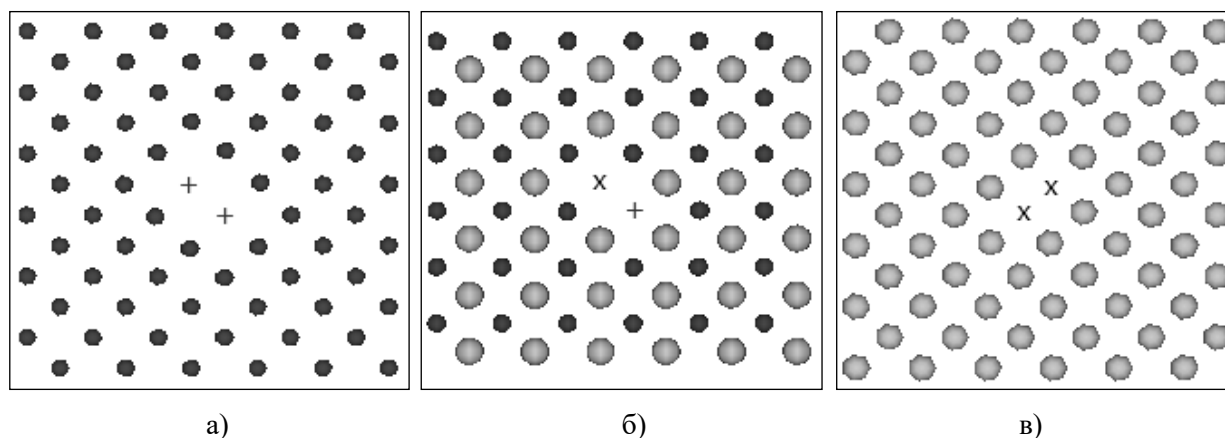


Рисунок 3 – Конфигурации бивакансий сплава CuAu I, образованные из вакантных узлов:
а) Cu-Cu; б) Cu-Au; в) Au-Au

Вычисление энергии образования бивакансии определялось при 0 К в статической модели по формулам:

$$\begin{aligned} E_{2v}^{fCu-Cu} &= E^{Cu-Cu} - E_i - E_v^{Cu}; \\ E_{2v}^{fCu-Au} &= E^{Cu-Au} - E_i - \frac{E_v^{Cu}}{2} - \frac{E_v^{Au}}{2}; \\ E_{2v}^{fAu-Au} &= E^{Au-Au} - E_i - E_v^{Au}. \end{aligned} \quad (4)$$

где E^{AB} – энергия кристалла, содержащего две вакансии сорта А и В.

Таким образом, энергия образования бивакансии равна разности энергий кристалла, содержащего данный дефект, и идеального кристалла, за исключением энергии, затраченной на восстановление двух атомов на поверхности кристалл. Энергия, затраченная на восстановление атома, равна половине значения энергии на атом данного типа..

Энергетический выигрыш кристалла вычисляется по формуле:

$$\Delta E = 2E_v - E_{2v}. \quad (5)$$

Полученные значения энергии образования двух не взаимодействующих вакансий, бивакансии и энергетического выигрыша для каждой конфигурации в статическом приближении содержатся в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение энергии связей при образовании пары вакансий в первом соседстве

Типы вакансий	Энергия не взаимодействующих вакансий (эВ)	Энергия бивакансий (эВ)	Энергетический выигрыш (эВ)
Cu-Cu	7,146	6,785	0,361
Cu-Au	7,525	7,141	0,384
Au-Au	7,905	7,529	0,376

Как показывают расчеты, наибольшей энергией образования обладает бивакансия из двух атомов Au так же, как и две одиночные не взаимодействующие вакансии из атомов этого типа. Это связано с тем, что атомы Au более тяжелые и менее подвижные по сравнению с атомами Cu. Однако наибольший энергетический выигрыш будет у бивакансии Cu-Au. Полученные результаты подтверждают факт того, что при термоактивации в случае наличия в сплаве одиночных вакансий, они будут стремиться к образованию вакансионных комплексов, например, бивакансий.

Статическая модель лишь частично описывает картину образования дефектов, так как в реальном мире происходит смещение атомов вблизи дефектов за счет разорванных связей. Поэтому методом молекулярной динамики для каждой конфигурации бивакансий и двух одиночных вакансий была проведена релаксация атомов.

Изменение энергетических характеристик сплава при наличии в нем двух вакансий представлено схемой (рисунок 4). Во всех случаях расчетные блоки содержат одинаковое число атомов в объеме кристалла.

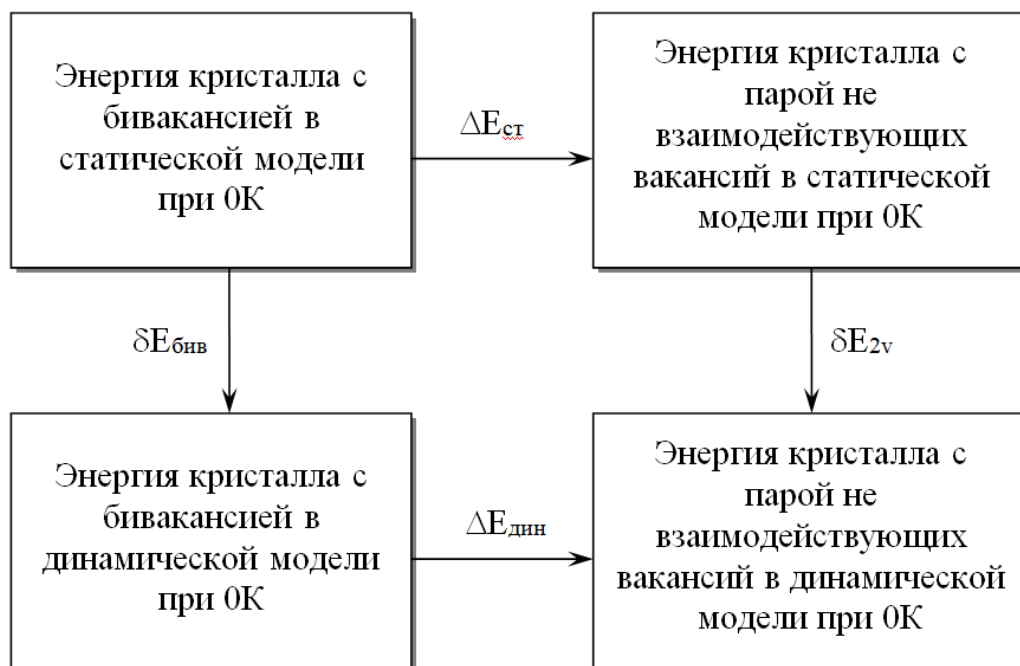


Рисунок 4 – Схема изменения энергий бивакансии и пары отдельных вакансий в различных приближениях и полученные энергетические выигрыши

На схеме (рисунок 4) стрелками показаны варианты сравнения для случаев получения энергетических выигрышей.

- 1) Выигрыш энергий кристалла с бивакансией по сравнению с парой одиночных вакансий:
 - а) $\Delta E_{ст}$ – в статической модели,
 - б) $\Delta E_{дин}$ – в динамической модели;
- 2) выигрыш энергий при переходе от статической к динамической модели:
 - с) $\delta E_{бив}$ – для бивакансии,
 - д) δE_{2v} – для пары не взаимодействующих вакансий (δE_{2v}).

Вычисление энергия образования бивакансии в динамической модели выполнялось по формулам:

$$\begin{aligned}
 E_{2v}^{fCu-Cu}(rel) &= E^{Cu-Cu}(rel) - E_i - E_v^{Cu}; \\
 E_{2v}^{fCu-Au}(rel) &= E^{Cu-Au}(rel) - E_i - \frac{E_v^{Cu}}{2} - \frac{E_v^{Au}}{2}; \\
 E_{2v}^{fAu-Au}(rel) &= E^{Au-Au}(rel) - E_i - E_v^{Au}.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

В расчетах по формулам используются значения энергии, полученные при релаксации кристаллической решетки вблизи дефекта, но не учитываются процессы, происходящие на поверхности кристалла, в связи с ее неоднородностью. В таблице 2 приведены полученные значения описанных выше энергетических выигрышей бивакансионных комплексов.

Таблица 2 – Изменение энергии связей при образовании бивакансий

	Cu-Cu	Cu-Au	Au-Au
$\Delta E_{ст}, \text{эВ}$	0,361	0,384	0,376
$\Delta E_{дин}, \text{эВ}$	1,431	0,514	0,550
$\square E_{2v}, \text{эВ}$	1,137	1,123	1,109
$\square E_{бив}, \text{эВ}$	2,206	1,252	1,283

Как было описано выше, в статическом приближении максимальный выигрыш энергии будет у бивакансии Cu-Au, тогда как в динамической модели наибольшим выигрышем будет

обладать бивакансия Cu-Cu, которая имеет наименьшую энергию образования. Наименьшей релаксационной поправкой обладает пара не взаимосвязанных вакансий Au-Au.

На рисунке 5 приведены картины смещений атомов вблизи бивакансии на плоскости, содержащей данный дефект, и на проекциях двух предыдущих плоскостей для каждого типа бивакансий. Для удобства сравнения направлений релаксационных смещений атомов они приведены в увеличенном масштабе.

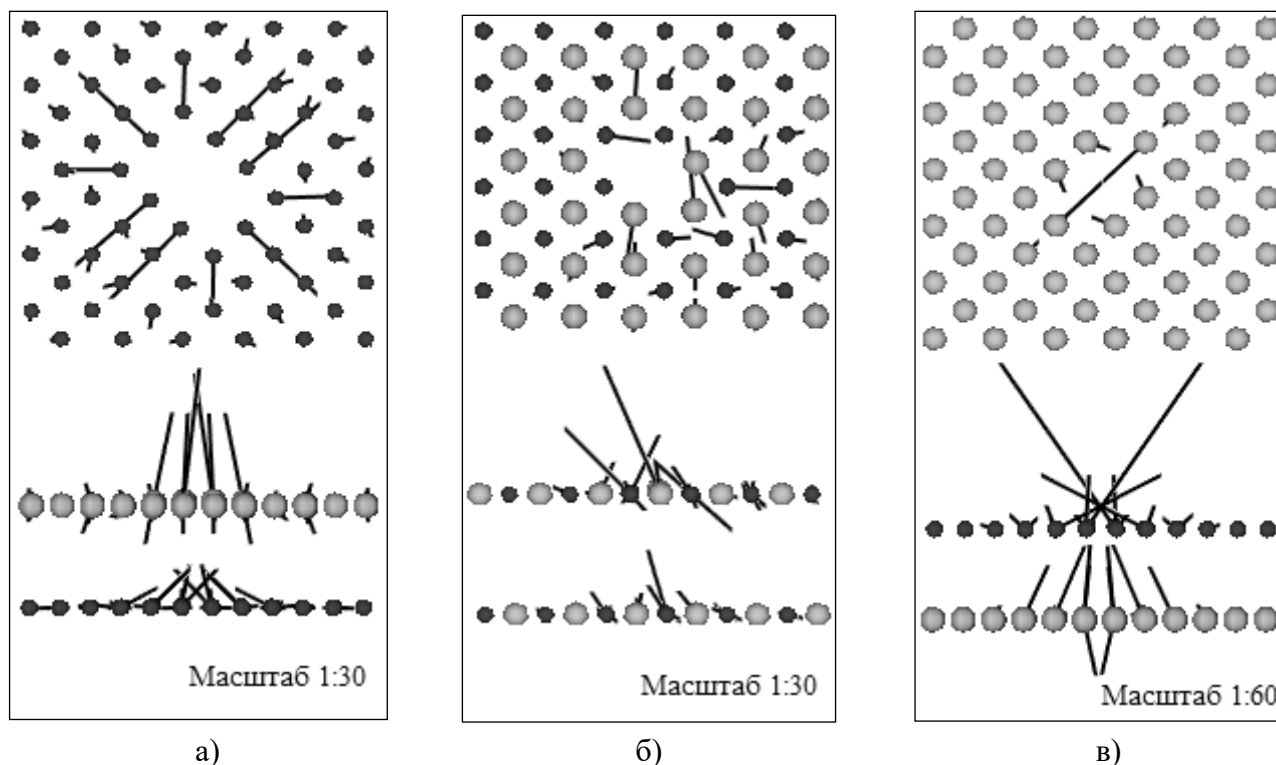


Рисунок 5 – Картины атомных смещений вблизи бивакансионного комплекса:
а) Cu-Cu; б) Cu-Au; в) Au-Au

В силу однородности атомов в бивакансиях Cu-Cu и Au-Au на моноатомных плоскостях с бивакансией, смещения атомов симметричны относительно заданных дефектов. При наличии в сплаве бивакансии Cu-Cu ближайшие к свободным узлам атомы Au из двух соседних моноатомных плоскостей смещаются в сторону бивакансии, при этом атомы Cu на плоскости с бивакансией вынуждены двигаться в направлении, противоположном дефекту. В следующих за ними моноатомных плоскостях атомы Cu притягиваются в сторону дефекта. При наличии бивакансии Au-Au на моноатомной плоскости с дефектом наблюдается неравномерное смещение атомов Au в направлении вакантных узлов. Большему смещению подвержены атомы Cu из соседних плоскостей, которые направлены в сторону дефекта, причем, чем ближе атомы к вакантным узлам, тем больше они смещены. Для бивакансии Cu-Au характерно отсутствие симметрии, большие смещения атомов наблюдаются вблизи вакантного узла Cu.

Вакансии, находящиеся на расстоянии далее одной координационной сферы, образуют комплексы вакансий и оказывают влияние друг на друга. Но это влияние уменьшается по мере удаления их друг от друга.

Проводимые исследования показали, что энергии комплексов стремятся к значениям, соответствующим энергии двух одиночных вакансий. Пара вакансий Au-Au характеризуется меньшим радиусом взаимодействия по сравнению с парами Cu-Cu и Cu-Au.

Заключение и выводы

В ходе проведения компьютерного эксперимента получены значения энергий образования точечных дефектов. Выявлены энергетически предпочтительные бивакансии, соответствующие паре вакансий в узлах Cu-Cu.

Степень анизотропии смещений зависит от типа точечного дефекта и его месторасположения.

Литература

1. Физика конденсированного состояния: дефекты строения в металлах: учебник / А. Н. Чуканов, Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев [и др.] ; под ред. А. Н. Чуканова. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 298 с. – ISBN 978-5-9729-0703-8. – Текст : непосредственный.

2. Физика конденсированного состояния: прочность и разрушение материалов: учебник / А. Н. Чуканов, Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев [и др.] ; под ред. А. Н. Чуканова. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 260 с. – ISBN 978-5-9729-0771-7. – Текст : непосредственный.

3. Атомная структура АФГ и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$ / А. И. Царегородцев, Н. В. Горлов, Б. Ф. Демьянов, М. Д. Старостенков. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1984. – Т. 58, Вып. 2. – С. 336–343.