

Динамические коллективные смещения атомов в металлах и их роль в вакансионном механизме диффузии

© Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru, genphys@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2008 г.)

С помощью метода молекулярной динамики в ГЦК-металлах обнаружен фактор динамических коллективных атомных смещений, играющий важную роль в реализации вакансионного механизма диффузии. Вакансионный механизм осуществляется за счет столкновения двух потоков коллективных атомных смещений, „смещающих“ навстречу друг другу мигрирующий атом и вакансию. Коллективные тепловые смещения атомов из узлов кристаллической решетки образуются в результате неравномерного распределения импульса по атомам в соответствии с распределением Максвелла. Из-за их статистической природы степень согласованности смещений атомов не зависит ни от температуры, ни от потенциала межатомного взаимодействия.

PACS: 66.30.Fq, 66.30.Dn, 66.70.Df

1. Введение

В последнее время особое внимание уделяется процессам и явлениям, связанным с самоорганизацией атомной структуры, кооперативным механизмам ее динамики. Некоторые исследователи считают, что диффузия во многих случаях осуществляется на атомном уровне посредством согласованных движений групп атомов, приводящих к реализации того или иного механизма диффузии [1–3]. Например, вакансионный механизм, являющийся основным механизмом диффузии в кристаллах, в общем случае имеет два варианта реализации. Первый, классический, заключается в неравномерном распределении энергии по атомам согласно распределению Максвелла, в связи с чем имеется вероятность того, что в некоторый момент времени соседний с вакансией атом может приобрести достаточный импульс в нужном направлении, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перескочить на место вакансии. Второй вариант заключается, как говорилось выше, в согласованном движении атомов, окружающих вакансию. В этом случае потенциальный барьер в отношении скачка атома, как считают авторы работ [1,2], понижается. Однако, с другой стороны, невысока и вероятность того, что соседние с вакансией атомы будут двигаться согласованно. Для выяснения того, какой из описанных двух вариантов реализации вакансионного механизма диффузии имеет место в твердых телах, наиболее эффективным методом является компьютерное моделирование. Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики роли кооперативных явлений при миграции вакансии в ГЦК-кристаллах.

2. Методика компьютерного эксперимента

В работе рассматривались двумерные и трехмерные модели ГЦК-металлов Ni, Cu и Al. Использование

двумерных моделей наряду с трехмерными обусловлено в большей степени значительной наглядностью структурных визуализаторов в этом случае. Число атомов в расчетных блоках варьировалось от нескольких сотен до 27 000. Исследования проведены с использованием трех типов потенциалов межатомного взаимодействия: парного потенциала Морзе [4,5] и многочастичных, в форме, предложенной Финнисом и Синклером [6], а также в форме, предложенной авторами работы [7].

При использовании потенциала Финниса–Синклера [6] наблюдалась низкая стабильность кристаллической ГЦК-решетки — имела место тенденция увеличения локальной плотности (координационного числа) даже в ущерб дальнему порядку кристалла. На подобный недостаток данных потенциалов также указывают авторы работы [8]. В результате дополнительных исследований было выяснено, что причиной этого является чрезмерный вклад многочастичной составляющей потенциала. Дело в том, что в настоящее время нет надежного критерия, по которому можно было бы оценить вклад многочастичной составляющей при расчете параметров потенциалов. Таким критерием обычно является давление Коши $1/2(C_{12} - C_{44})$, где C_{12} и C_{44} — упругие модули (все остальные подгоночные характеристики можно описать с помощью парной составляющей). Однако идеально подогнать упругие модули не удастся, и давление Коши получается, как правило, с большими погрешностями. Кроме того, этот критерий соответствует идеальной кристаллической решетке, что не позволяет достоверно оценить вклад многочастичной составляющей в случае неидеальной структуры, например, вблизи дефекта. В связи с этим вполне вероятно, что многочастичная составляющая может иметь заниженный или завышенный вклад. В первом случае многочастичные потенциалы ведут себя почти как парные. Во втором, как наблюдалось в настоящей работе на примере классического потенциала Финниса–Синклера, а также упоминается в [8], из-за чрезмерного вклада многочастичной

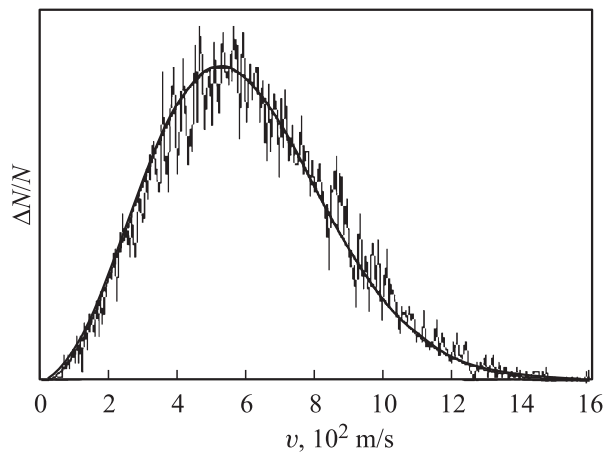


Рис. 1. Распределение скоростей атомов по величине в трехмерном кристалле Ni, содержащем 8400 атомов, при температуре 1000 К в момент времени 50 ps. Жирная кривая — соответствующее распределение Максвелла.

составляющей структура моделируемых металлов может иметь тенденцию к увеличению локальной плотности, иногда даже в ущерб дальнему порядку кристалла.

В связи с изложенным выше в дальнейших исследованиях применялись многочастичные потенциалы в форме, предложенной авторами работы [7], и потенциалы Морзе.

Граничные условия в основной серии экспериментов задавались периодическими, но кроме этого применялись и другие: жесткие, свободные, гибкие. Время одной итерации в компьютерном эксперименте составляло 10^{-14} с. Температура задавалась через начальные скорости атомов: каждый атом расчетного блока в начале эксперимента имел скорость, равную среднеквадратичной скорости по соответствующему распределению Максвелла, умноженную на $\sqrt{2}$,

$$|\mathbf{v}_i| = v_{\text{qu}} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{2\xi k_B T}{m_i}}, \quad \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i = 0, \quad (1)$$

где \mathbf{v}_i — вектор скорости i -го атома, ξ — мерность системы, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, m_i — масса i -го атома, N — число атомов в расчетной ячейке. Направления скоростей задавались случайными, но с условием, что суммарный импульс атомов в расчетном блоке должен быть равен нулю (во избежание смещения всего расчетного блока в процессе эксперимента). Исходное случайное распределение скоростей в процессе моделирования быстро приближается к соответствующему распределению Максвелла [9] (рис. 1).

„Максвеллизация“ распределения скоростей происходит за очень короткое время порядка 0.1 ps (10 итераций). Это связано с тем, что атомы находятся на небольших расстояниях друг от друга, и вследствие их постоянного взаимодействия изменение скоростей атомов согласно распределению Максвелла происходит

очень быстро. Форма потенциала незначительно влияет на время „максвеллизации“. Для одного и того же металла при использовании разных потенциалов различие практически отсутствует. Для металлов с более „жесткой“ связью „максвеллизация“ протекает немного быстрее. В течение первых десяти итераций положение пика распределения атомов по скоростям колеблется. Это объясняется сильной осцилляцией температуры расчетного блока на первых итерациях компьютерного эксперимента. После примерно 0.1 ps с начала эксперимента колебания температуры и пика распределения атомов по скоростям становятся незначительными (при достаточно большом числе атомов в расчетном блоке).

Основным визуализатором динамики структуры в настоящей работе являлся визуализатор смещений атомов из начальных положений. Смещения показывались в виде отрезков, длина которых зависела от выбранного масштаба визуализации, если масштаб равен единице, отрезками соединялись начальные и конечные положения атомов. Увеличение масштаба визуализации позволяло наблюдать слабые смещения, фиксировать области коллективных атомных смещений. Этот визуализатор помимо выявления механизмов диффузии [10] с успехом применялся ранее различными исследователями при изучении распространения упругих волн [11,12], механизмов поведения структуры при деформации [13,14] и т.д. В трехмерной модели в настоящей работе для улучшения визуализации смещения, величина которых была меньше некоторого значения, не показывались, чтобы не загромождать общую картину.

3. Динамические коллективные смещения атомов

С помощью визуализатора атомных смещений в настоящей работе обнаружено, что тепловые колебания атомов содержат элементы кооперативности. Во всех случаях в рассматриваемых двумерных и трехмерных кристаллах при использовании парных и многочастичных потенциалов наблюдались динамические коллективные атомные смещения (ДКАС), представляющие собой согласованные упорядоченные смещения групп атомов. Таким образом, тепловые колебания атомов не совсем хаотичны, как это обычно представляется, а в некоторой степени согласованы. Колеблются в различных направлениях не отдельные атомы, а группы из нескольких десятков или порядка сотни атомов, смещающихся одновременно в одном направлении в некоторый момент времени. Направления смещений атомов в ДКАС преимущественно совпадали с плотноупакованными направлениями кристаллической решетки (рис. 2). ДКАС наблюдались при различных граничных условиях и размерах расчетного блока, а также в том случае, когда при расчете межатомных взаимодействий использовались разные типы потенциалов. В процессе компьютерного эксперимента ДКАС перемещались приблизительно с той же скоростью, что и продольные упругие волны.

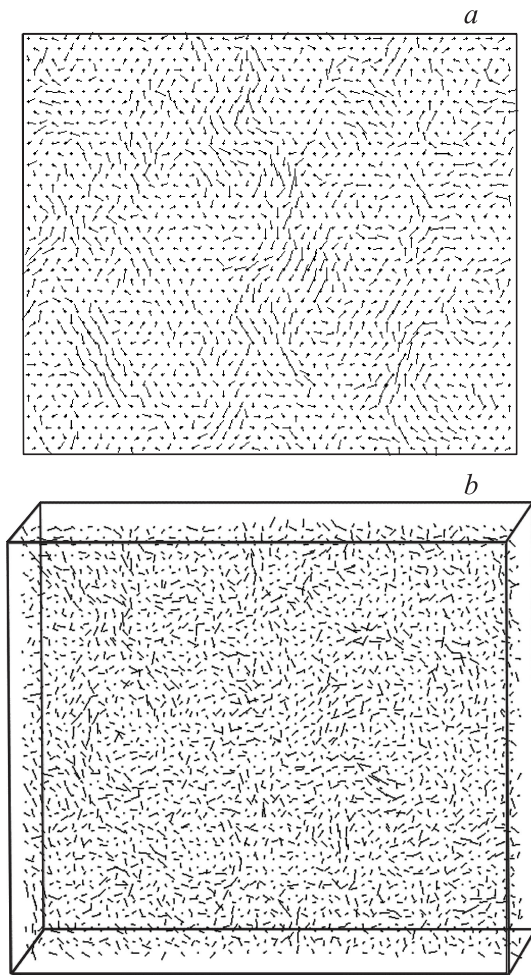


Рис. 2. Атомные смещения (показаны отрезками) в двумерном кристалле Ni (*a*) (смещения увеличены в 5 раз) и в трех соседних атомных слоях (111) трехмерного Ni (*b*) (смещения увеличены в 7 раз) при температуре 1000 К в момент времени 5 ps. Фрагменты расчетных блоков имеют размеры 78×78 (*a*) и $37 \times 37 \text{ \AA}$ (*b*).

Во время перемещения ДКАС происходили их трансформации и взаимодействия друг с другом: наложения, расщепления, образования вихревых смещений.

При анализе рис. 2, *b* может показаться, что в трехмерных моделях ДКАС имеют меньшую интенсивность, чем в двумерных. Однако на рис. 2, *b* изображено лишь сечение (111) трехмерного ГЦК-кристалла, и векторы смещения атомов не лежат в плоскости этого сечения. Поэтому следует предположить, что действительная плотность ДКАС в трехмерных металлах больше той, которая наблюдается на рисунке.

Наличие динамических коллективных атомных смещений в металлах ведет к тому, что колеблются не только атомы, но также их положения равновесия, и тем сильнее, чем выше температура кристалла. Наибольшие изменения положений равновесия происходят в центре ДКАС вследствие согласованного смещения атомов вокруг этого центра.

В качестве параметра, характеризующего согласованность смещений атомов, была введена величина η , которая для трехмерных металлов рассчитывалась по формуле

$$\eta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^{n_i} \Delta x_j\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{n_i} \Delta y_j\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{n_i} \Delta z_j\right)^2}}{\sum_{j=1}^{n_i} \sqrt{\Delta x_j^2 + \Delta y_j^2 + \Delta z_j^2}}, \quad (2)$$

где N — число атомов в расчетном блоке; n_i — число атомов, находящихся на расстоянии не более некоторого радиуса расчетной области r от i -го атома; $\Delta x_j, \Delta y_j, \Delta z_j$ — проекции смещения j -го атома на оси x, y, z . Для двумерных металлов величина η рассчитывалась аналогично, только проекция на ось z принималась равной нулю. Если в формуле (2) числитель и знаменатель умножить на $1/n$, то числитель будет равен модулю суммарного смещения атомов, входящих в область, ограниченную радиусом r , а знаменатель — модулю того смещения, которое было бы у данной группы атомов, если бы они все были смещены в одном направлении. Таким образом, величина η показывает долю согласованно смещенных атомов в областях радиусом r (в расчете рассматривалось N таких областей, соответствующих окружению каждого атома в расчетном блоке): при смещении всех атомов в одном направлении $\eta = 1$, и, напротив, если суммарное смещение атомов в рассматриваемых областях равно нулю, то и $\eta = 0$.

На рис. 3 изображены зависимости η от радиуса расчетной области r для двумерного (*a*) и трехмерного (*b*) кристаллов Cu при температуре 1000 К после первой итерации ($t = 0.01$ ps) и в момент времени 10 ps с начала эксперимента. Как видно из графиков, для двумерных и трехмерных металлов величина η в момент времени 10 ps значительно больше (почти в 2 раза), чем после первой итерации эксперимента, что говорит об увеличении согласованности смещений атомов по сравнению со случайным начальным распределением направлений смещений. Для двумерных металлов согласованность смещений η оказывается больше, чем для трехмерных. Это связано с большим числом степеней свободы в трехмерных металлах по сравнению с двумерными. Следует также отметить, что при увеличении r величина η уменьшается. При достижении r размеров расчетного блока η становится равной нулю — это связано с условием равенства нулю суммарного импульса расчетного блока (см. (1)). Равенство η единице при r меньше радиуса первой координационной сферы объясняется тем, что в расчетную область в этом случае входит только один атом.

В дальнейших расчетах величины η учитывалась только первая координационная сфера, радиус r задавался больше радиуса первой координационной сферы и меньше радиуса второй. В этом случае η характеризует согласованность движения атомов ближайшего соседства.

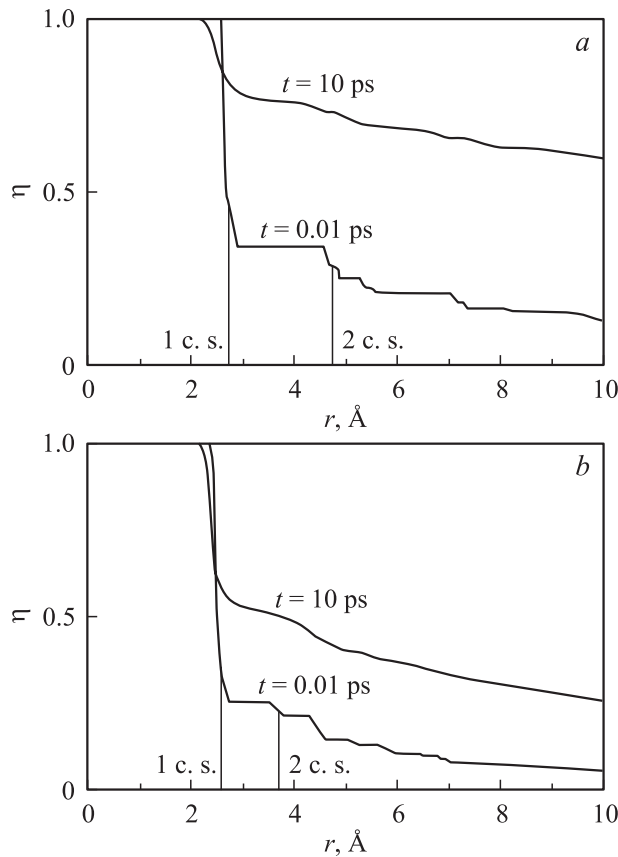


Рис. 3. Зависимость $\eta(r)$ для двумерного ($N = 3600$) (a) и трехмерного ($N = 8400$) (b) кристаллов Cu при температуре 1000 К после первой итерации ($t = 0.01$ ps) и в момент времени 10 ps с начала эксперимента. Радиусы первой и второй координационных сфер показаны тонкими линиями (1 c.s. и 2 c.s.).

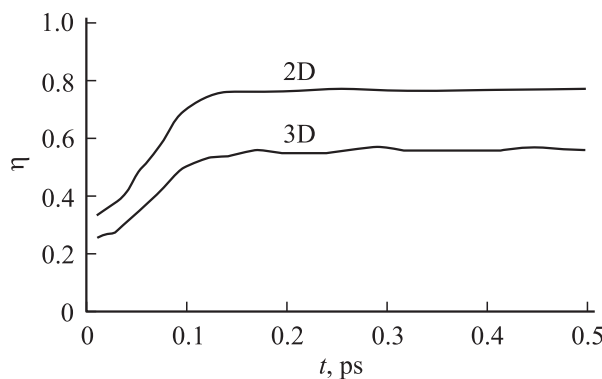


Рис. 4. Зависимость η от продолжительности динамического эксперимента t для двумерного (2D) и трехмерного (3D) кристаллов Cu при температуре 1000 К.

Поскольку направления начальных скоростей атомов задавались в модели случайно, для любых температур начальное ($t = 0.01$ ps) значение η при учете только первой координационной сферы всегда было одно и то же и равно примерно 0.337 для двумерных и 0.257

для трехмерных металлов. В процессе динамического эксперимента η быстро росло (рис. 4) и уже после примерно 10–12 итераций ($t = 0.1$ – 0.12 ps) достигало максимального значения, которое затем оставалось постоянным. Следует обратить внимание на то, что время образования ДКАС совпадает со временем „максвеллизации“ распределения скоростей атомов.

В настоящей работе выявлено, что степень согласованности смещений η не зависит от температуры (рис. 5, a), а также от рода металла (рис. 5, a) и размеров расчетного блока (рис. 5, b). Таким образом, степень согласованности смещений атомов η в металлах, согласно полученным результатам, имеет постоянную величину. При учете первой координационной сферы значение η составляет для двумерных металлов 0.76, для трехмерных — 0.55. Однако энергия ДКАС, а также величина смещений атомов в ДКАС, естественно, увеличиваются с ростом температуры.

Независимость величины η от температуры и характера сил межатомного взаимодействия указывает на ее статистическую природу, какую имеет, например, распределение атомов по скоростям — распределение Максвелла. Кроме того, как указывалось выше, время появления в металле ДКАС совпадает со временем „максвеллизации“. Таким образом, несколько фактов свидетельствуют в пользу того, что природа ДКАС свя-

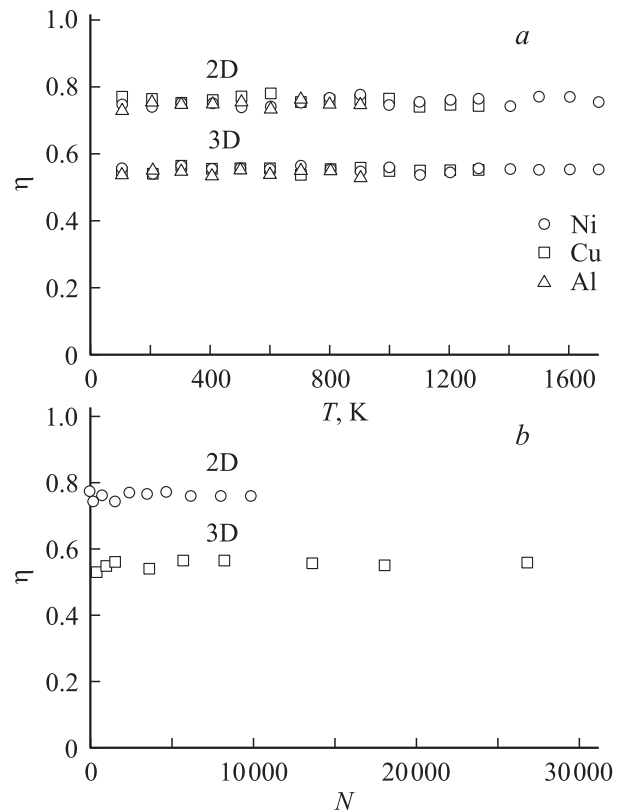


Рис. 5. Зависимость η от температуры и рода металла (a) и от числа атомов в расчетном блоке Cu при температуре 1000 К (b) для двумерного и трехмерного металлов. Все значения получены в момент времени 10 ps с начала эксперимента.

зана с распределением Максвелла. Для подтверждения этого был проведен математический расчет величины η с использованием теории вероятности. Были найдены два значения η : для одинаковых по величине, но имеющих случайное направление смещений атомов и с учетом распределения Максвелла. Как и ожидалось, во втором случае согласованность смещений η оказалась существенно выше, так, как это и имеет место в компьютерном эксперименте.

4. Роль ДКАС в вакансионном механизме диффузии

При изучении вакансионного механизма диффузии в центр расчетного блока вводилась одна вакансия, а на границы расчетного блока накладывались периодические условия. Начальная температура варьировалась в диапазоне 0.3–0.95 от температуры плавления. Для выявления роли ДКАС в вакансионном механизме

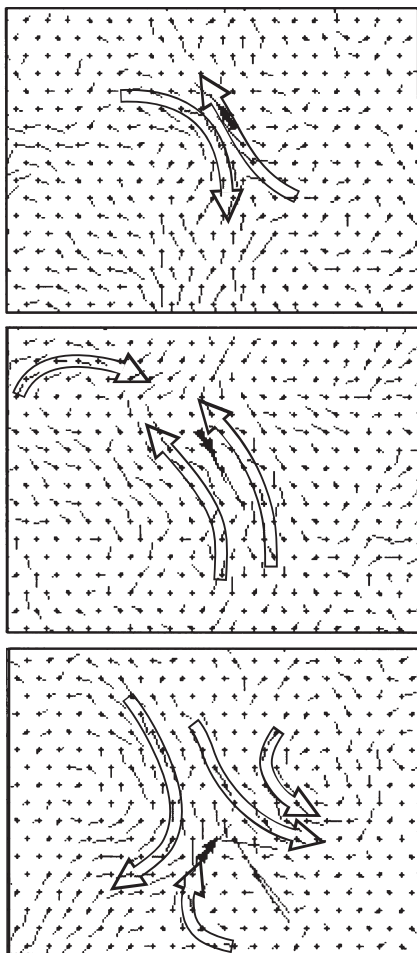


Рис. 6. Картины атомных смещений в момент скачка атома на место вакансии. Темными стрелками показаны направления скачка. Направления ДКАС показаны большими светлыми стрелками. Отрезки, демонстрирующие атомные смещения, увеличены в 3 раза. Результаты получены для двумерного Ni при температуре 1600 К.

использовалась визуализация смещений атомов в тот момент, когда происходил акт диффузии, т.е. тогда, когда происходил скачок атома на место вакансии. В методе молекулярной динамики атомы не привязаны к узлам кристаллической решетки. Поэтому, чтобы зафиксировать момент миграции атома из одного узла в другой, было введено понятие области узла. Радиус такой области был определен из условия, что в ней не могут одновременно находиться два атома. При этом принималось, что энергия активации сближения двух атомов не превышает 3 eV.

На рис. 6 представлены картины атомных смещений в двумерном расчетном блоке в момент скачка атома на место вакансии. Для трехмерных моделей были получены аналогичные результаты. Демонстрация результатов двумерных моделей связана с их наглядностью.

Как видно из рисунков, акт диффузии по вакансионному механизму тесно связан с динамическими коллективными атомными смещениями. Скачок атома на место вакансии происходит в результате столкновения двух ДКАС: „несущего“ мигрирующий атом и „несущего“ вакансии. Таким образом, сталкивающиеся ДКАС как бы „толкают“ навстречу друг другу вакансию и мигрирующий атом. В таком случае потенциальный барьер скачка мигрирующего атома на место вакансии действительно понижается: работа по перескоку вакансии на одно межатомное расстояние осуществляется не одним, а несколькими атомами. В связи с этим кинетическая энергия для выполнения этой работы локализуется не на одном атоме, а на группе атомов.

5. Заключение

С помощью метода молекулярной динамики обнаружено, что тепловые колебания атомов в ГЦК-металлах содержат элемент кооперативности. Колеблются в различных направлениях не отдельные атомы, а группы из нескольких десятков или порядка сотни атомов, смещающихся одновременно в одном направлении в некоторый момент времени. Причина появления этих динамических коллективных атомных смещений связана с распределением Максвелла атомов по скоростям. Неравномерное распределение импульса в объеме металла приводит к инициациям слабых упругих волн, которые, интерферируя друг с другом, образуют сложные картины атомных смещений с минимумами и максимумами интенсивности смещений. Вследствие статистической природы ДКАС величина η , характеризующая согласованность атомных смещений, не зависит ни от температуры, ни от характера сил межатомного взаимодействия.

В работе выяснено, что динамические коллективные смещения атомов играют важную роль в реализации вакансионного механизма диффузии. Вакансионный механизм осуществляется за счет столкновения двух ДКАС, „смещающих“ навстречу друг другу мигрирующий атом и вакансию.

Список литературы

- [1] М.И. Ватник, А.И. Михайлин. ФТТ **27**, 3586 (1985).
- [2] В.Г. Чудинов. ЖТФ **70**, 133 (2000).
- [3] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Naish, I.V. Sagaradze. Phase Trans. **49**, 89 (1994).
- [4] L.A. Girifalco, V.G. Weiser. Phys. Rev. **114**, 687 (1959).
- [5] А.И. Царегородцев, Н.В. Горлов, Б.Ф. Демьянов, М.Д. Старостенков. ФММ **58**, 336 (1984).
- [6] M.W. Finnis, J.E. Sinclair. Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
- [7] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [8] Yu.N. Osetsky, A. Serra, M. Victoria, S.I. Golubov, V. Priego. Phil. Mag. A **79**, 2259 (1999).
- [9] А.Г. Чирков, А.Г. Понаморов, В.Г. Чудинов. ЖТФ **74**, 62 (2004).
- [10] M.D. Starostenkov, D.V. Sinyaev, R.Yu. Rakitin, G.M. Poletaev. Solid State Phenomena **139**, 89 (2008).
- [11] G.M. Poletaev, M.S. Aksenov, M.D. Starostenkov, J.V. Patzeva. Mater. Sci. Forum **482**, 143 (2005).
- [12] С.Г. Псахье, К.П. Зольников, Р.И. Кадыров, Г.Е. Руденский, Д.Ю. Сараев. Физика горения и взрыва **35**, 109 (1999).
- [13] G.M. Poletaev, J.V. Patzeva, N.M. Gurova, M.D. Starostenkov. Eng. Mechanics **11**, 335 (2004).
- [14] С.Г. Псахье, К.П. Зольников, С.Ю. Коростелев. Письма в ЖТФ **21**, 1 (1995).