

07,01,10

Влияние вакансий и межузельных атомов в гантельной конфигурации на модуль сдвига и колебательную плотность состояний меди

© Р.А. Кончаков, В.А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: konchakov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2013 г.)

Методом молекулярной динамики показано, что введение в кристалл меди межузельных атомов в гантельной конфигурации приводит к значительно более сильному снижению модуля сдвига, чем введение вакансий. В спектре колебательных состояний „дефектных“ атомов появляются специфические низкочастотные моды. Энтальпия образования вакансий слабо зависит от их концентрации, а энтальпия образования межузельных гантелей при больших концентрациях может снижаться в 8 раз. При этом функция радиального распределения принимает вид, характерный для некристаллических веществ. Полученные результаты подтверждают межузельную теорию конденсированного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 2014/310 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части) и при поддержке внутреннего гранта Воронежского государственного педагогического университета.

1. Введение

В 30-х годах прошлого столетия Френкель [1] высказал предположение о том, что точечные дефекты структуры кристаллов играют большую роль в формировании их физических свойств. В физике конденсированного состояния известны два типа собственных равновесных точечных дефектов, которые могут возникать посредством тепловой активации: вакансии и межузельные атомы. Исходя из имевшегося в то время уровня понимания свойств этих дефектов Френкель предположил, что плавление кристаллов обусловлено генерацией вакансий („дырок“) и наступает тогда, когда „относительное число этих дырок превысит некоторое предельное значение“ [1]. Сомнения в том, что вакансии действительно ответственны за плавление, стали возникать давно. Одним из первых высказал сомнение Слэтер [2] на основе простых (и относительно грубых) расчетов. Предполагая, что энтропия плавления меди связана с генерацией вакансий в точке плавления, он пришел к нереалистичному выводу, что предплавленная концентрация вакансий тогда должна составлять около 50%.

До 70-х годов прошлого века предполагалось, что, например, в ГЦК-решетке межузельные атомы занимают октаэдрическую (т.е. в центре куба) позицию, определяя тем самым их энергетику, подвижность и влияние на термодинамические функции кристалла. Представления о межузельных атомах в кристаллах изменились после того, как Гранато с соавторами реализовали уникальный (не повторенный до сих пор) эксперимент — облучение монокристалла меди тепловыми нейтронами при $T = 4$ К с одновременным измерением всех упругих констант [3]. Облучение приводило к образованию долгоживущих при этой температуре пар Френкеля. При этом все упругие модули снижались с ростом концентрации

пар Френкеля, но модуль сдвига снижался наиболее быстро. Экстраполяция полученной зависимости в область больших концентраций привела к неожиданному выводу о том, что при концентрации пар, равной 2–3%, модуль сдвига должен обратиться в нуль. Нулевой (или очень малый [1]) модуль сдвига характерен для жидкости. Анализ величины и анизотропии обнаруженного эффекта позволил заключить, что он обусловлен межузельными атомами, причем не в октаэдрической конфигурации, а в гантельной, когда два атома стремятся занять одно и то же положение в центре грани куба [3,4]. Этот результат оказался фундаментальным. В настоящее время установлено, что межузельные гантели существуют во всех основных кристаллических структурах [5]. При этом гантельная конфигурация, по видимому, является основным состоянием межузельных атомов в кристаллах.

Межузельные гантели обладают двумя основными свойствами. Поскольку при приложении сдвигового напряжения в движение приходят около двух десятков атомов вокруг ядра гантели [6], образование этих дефектов вызывает сильное неупругое снижение модуля сдвига. Расчеты [7] показали, что в спектре колебательных состояний дефектного кристалла появляются моды, частоты которых в разы ниже дебаевской частоты. Соответственно колебательная энтропия дефекта становится большой, превышая таковую для вакансий примерно на порядок.

Констатация этих фактов позволила Гранато сформулировать „межузельную теорию конденсированного состояния“ [8], согласно которой плавление происходит в результате лавинообразного роста концентрации межузельных гантелей до нескольких процентов. Модуль сдвига при этом становится очень низким, определяя текучесть жидкости, а высокая колебательная энтропия

объясняет наблюдаемую теплоту плавления [8]. В жидком состоянии гантели сохраняют индивидуальность [9] (ядро дефекта представляет собой два атома, стремящихся занять один и тот же минимум потенциальной энергии [10]), становясь при этом скорее неотъемлемым элементом структуры, нежели ее „дефектом“, и определяя во многом термодинамические свойства жидкости [11,12].

Развитие этой модели плавления позволило количественно объяснить эмпирические правила плавления Ричардса [12] и Линдемана [13], а также установить ранее неизвестную корреляцию температуры плавления и модуля сдвига кристалла [13]. Быстрая закалка расплава частично фиксирует „дефектную“ гантельную структуру жидкости, а последующую структурную релаксацию полученного стекла можно интерпретировать в терминах изменения концентрации „дефектов“ гантельного типа. Этот подход оказался весьма плодотворным, позволив объяснить целый ряд важных свойств металлических стекол [14–19]. Таким образом, межузельная теория является перспективной для интерпретации физических свойств равновесных, переохлажденных расплавов, а также стекол (замороженных расплавов).

Основное уравнение межузельной модели определяет экспоненциальное снижение модуля сдвига G с ростом концентрации c межузельных гантелей

$$G = G_0 \exp(-\beta c), \quad (1)$$

где $G_0 = G(c = 0)$, а безразмерный параметр

$$\beta = -\frac{d \ln G}{dc} \quad (2)$$

характеризует скорость уменьшения модуля сдвига с ростом концентрации дефектов и называется сдвиговой восприимчивостью. Грубая оценка дает $\beta = 4\pi^2 \sim 40$ [8]. Экспериментальное значение $\beta = 26 \pm 5$ для меди при гелиевых температурах было получено в описанном выше эксперименте по облужению медленными нейтронами [3]. В работе [20] приведены аналогичные данные для Al, Mo и Fe. Проведение таких экспериментов ограничено гелиевыми температурами, когда подвижность межузельных атомов низка, делая времена их жизни достаточно большими. Компьютерное моделирование [21] показало, что для меди в области предплавильных температур $\beta \sim 50$. Другие данные о сдвиговой восприимчивости кристаллов нам неизвестны. Исходя из изложенного выше можно ожидать, что β существенно зависит от температуры. Определение этой величины в компьютерной модели меди является одной из задач настоящей работы.

Успешное применение межузельной теории для стекол [14–19] позволяет предполагать, что дефекты, подобные межузельным гантелям в элементарных кристаллических металлах, существуют и в многокомпонентных кристаллических и некристаллических веществах. Однако если структурная идентификация межузельных гантелей в элементарных кубических кристаллах не вызывает сложностей, то вопрос об их идентификации в низкосимметричных кристаллах и некристаллических веществах является нетривиальным. Можно предположить,

что критерием идентификации межузельных гантелей в таких системах будут служить локальные колебательные плотности состояний атомов, входящих в структуру дефекта. Мы ожидаем, что выявление низкочастотных мод в колебательной плотности состояний атомов может стать методом идентификации межузельных гантелей в тех системах, для которых применение геометрических способов идентификации затруднительно или вообще невозможно. В настоящей работе этот метод апробирован на компьютерной модели кристаллической и аморфной меди.

Наконец, еще одной задачей работы являлась проверка исходной гипотезы межузельной теории о том, что именно межузельные гантели, а не вакансии определяют важные механические и термодинамические параметры вещества. Для этого были выполнены сравнение энтальпии формирования точечных дефектов обоих типов и оценка степени их влияния на структуру.

2. Методика моделирования

Расчеты проводились методом молекулярной динамики с помощью математического пакета LAMMPS [22]. Важнейшей частью этого метода является выбор межузельного потенциала. Известно, что свойства металлических систем достаточно хорошо описываются потенциалами типа EAM (embedded atom method) [23]. В настоящих расчетах был выбран EAM-потенциал для меди, представленный и апробированный в работе [24]. Для проверки потенциала и вычислительного алгоритма были выполнены расчеты температурной зависимости плотности, модуля сдвига и колебательной плотности состояний меди. При расчете плотности и температурной зависимости сдвиговой восприимчивости модельная система представляла собой куб из 4000 атомов меди (по десять трансляций элементарной ячейки в каждом из направлений) с периодическими граничными условиями. Интегрирование уравнений движения осуществлялось методом Верле [25,26], шаг интегрирования по времени выбран равным 2 fs, что соответствует примерно 0.015 периода колебаний атомов. Контроль температуры осуществлялся термостатом Нозе–Гувера [27,28], контроль давления производился баростатом Берендсена [29].

Для определения модуля сдвига вычислялась зависимость механического напряжения от сдвиговой деформации; при интегрировании уравнений движения использовался SLLOD-алгоритм [30], позволяющий учитывать дополнительные компоненты скоростей атомов, возникающие при деформации образца. Модуль сдвига рассчитывался как угловой коэффициент линейной части зависимости напряжения от деформации. На рис. 1 представлены рассчитанные температурные зависимости плотности и модуля сдвига меди в сравнении с соответствующими экспериментальными данными, представленными в работах [31,32]. Как видно, модель практически точно воспроизводит модуль сдвига и его температурную зависимость в рамках погрешности эксперимента,

а максимальное отклонение рассчитанной плотности от эксперимента не превышает 3%.

Для расчета колебательных спектров размер модельной системы был увеличен до 32 000 атомов (20 трансляций элементарной ячейки). Колебательная плотность состояний (vibrational density of states, VDOS) определялась как квадрат модуля Фурье-преобразования автокорреляционной функции скорости движения атомов [33]

$$VDOS(\omega) = \left| \int e^{i\omega t} \frac{\langle v(t)v(0) \rangle}{\langle v(0)v(0) \rangle} dt \right|^2, \quad (3)$$

где $v(t)$, $v(0)$ — скорости атомов, ω — частота, $\frac{\langle v(t)v(0) \rangle}{\langle v(0)v(0) \rangle}$ — нормированная усредненная автокорреляционная функция скорости.

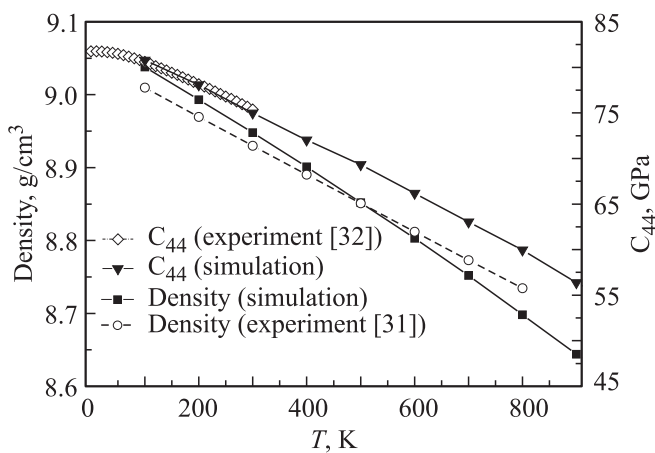


Рис. 1. Оценка адекватности модели: расчетные температурные зависимости плотности и модуля сдвига C_{44} монокристалла меди в сравнении с экспериментальными данными [31,32].

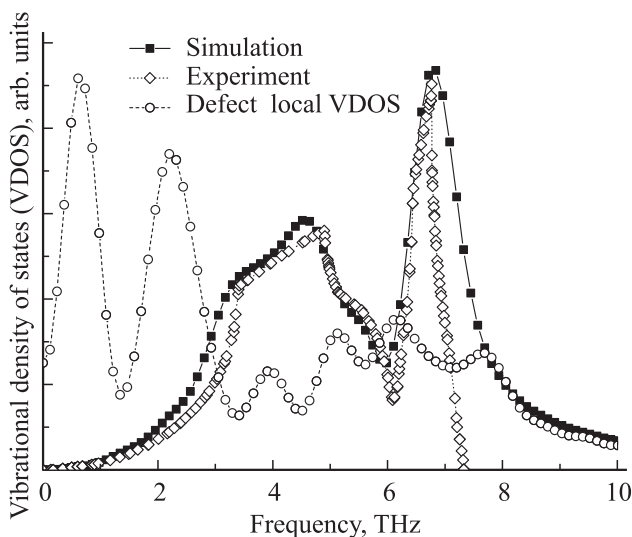


Рис. 2. Расчетная колебательная плотность состояний монокристалла меди в сравнении с данными эксперимента [7]. Темными квадратами показана колебательная плотность состояний, усредненная по всем атомам модели. Светлыми кружками обозначена локальная колебательная плотность состояний одного из атомов межузельной гантели.

На рис. 2 представлены экспериментальная [7] и рассчитанная кривые колебательной плотности состояний для монокристалла меди, демонстрирующие в целом хорошее взаимное соответствие. Из рис. 1 и 2 следует, что реализованная компьютерная модель вполне удовлетворительно описывает интересующие нас характеристики меди.

Модель меди в аморфном состоянии создавалась следующим образом. Система из 32 000 атомов выдерживалась при температуре 2000 К и давлении 1 atm в течение 1 ns. Далее следовали охлаждение до температуры 300 К со скоростью порядка 10^{12} К/с и последующая релаксация в течение 1 ns.

Энтальпия формирования точечных дефектов H_f рассчитывалась по формуле $H_f = H_2 - \frac{N \pm 1}{N} H_1$, где H_2 и H_1 — энтальпии „дефектного“ и идеального кристаллов соответственно, а N — число атомов. Знаки „плюс“ и „минус“ в числителе второго слагаемого правой части соответствуют случаю межузельных гантелей и вакансий соответственно.

3. Результаты моделирования и обсуждение

Первым этапом исследования был анализ упругих свойств модели при введении точечных дефектов. Для этого в идеальный кристалл, состоящий из 4000 атомов, внедрялись точечные дефекты и определялся модуль сдвига. На рис. 3 представлена зависимость модуля сдвига C_{44} от концентрации точечных дефектов при температуре 300 К. Как видно, введение как вакансий, так и межузельных атомов снижает модуль сдвига, однако для межузельных гантелей этот эффект является гораздо более сильным, что находится в прямом согласии с межузельной теорией [8–12]. Эффект снижения

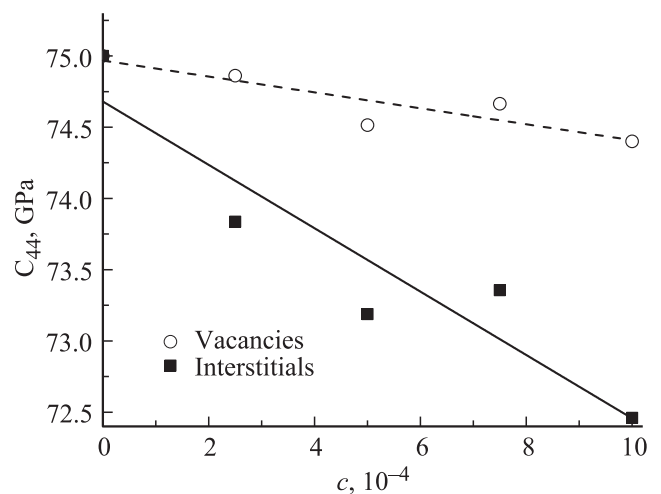


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига C_{44} монокристалла меди при температуре 300 К от концентрации вакансий c и межузельных гантелей. Сплошной и штриховой линиями показана линейная аппроксимация расчетных данных.

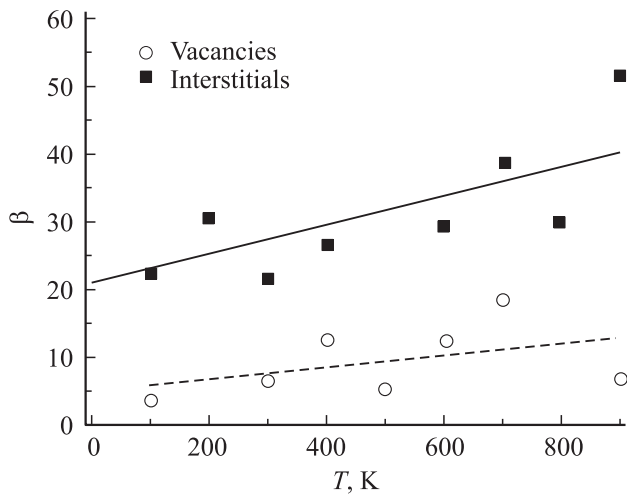


Рис. 4. Температурная зависимость сдвиговой восприимчивости β монокристалла меди по отношению к вакансиям и межузельным гантелям. Сплошной и штриховой линиями показана линейная аппроксимация расчетных данных.

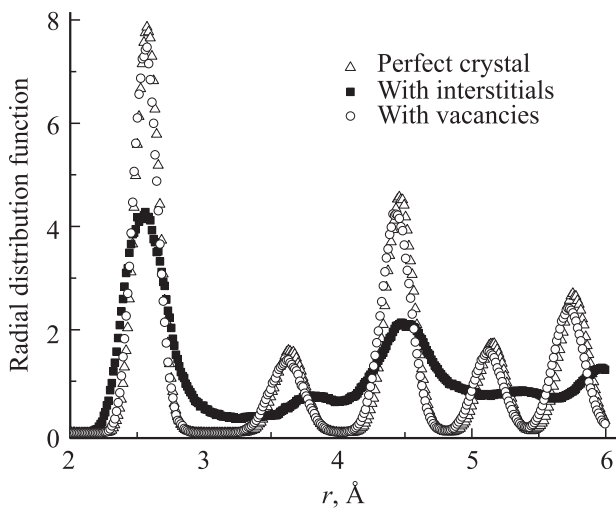


Рис. 5. Функция радиального распределения при температуре 300 К для идеального кристалла меди, а также для кристаллов, содержащих 9% вакансий или межузельных гантелей.

модуля сдвига с ростом концентрации дефектов удобно характеризовать путем вычисления сдвиговой восприимчивости β по формуле (2). Соответствующие результаты показаны на рис. 4. Видно, во-первых, что β для межузельных гантелей в соответствии с ожиданием [34] в 3–4 раза больше, чем для вакансий. Во-вторых, сдвиговая восприимчивость для межузельных гантелей гораздо быстрее растет с температурой. В области гелиевых температур $\beta \sim 20$, что близко к упомянутому выше экспериментальному значению для меди $\beta = 28 \pm 5$.

Оценка концентрации межузельных гантелей в жидкой меди дала значение 9% [8]. С этой точки зрения представляло интерес исследовать структуру настоящей модели при введении такого же количества вакансий и межузельных гантелей. На рис. 5 приведены функции

радиального распределения (ФРР) идеального кристалла при температуре 300 К в сравнении с ФРР, рассчитанными после введения в кристалл 9% вакансий или межузельных атомов. Размытие пиков ФРР в идеальном кристалле обусловлено тепловым движением атомов. Видно, что вакансии существенным образом ФРР не меняют. Однако после введения межузельных гантелей ФРР претерпевает кардинальные изменения, качественно принимая вид, характерный для аморфных материалов и жидкостей. Это может служить подтверждением упомянутой выше гипотезы межузельной теории о том, что плавление кристалла происходит путем генерации межузельных гантелей [8,13].

Причина лавинообразной генерации межузельных гантелей, приводящей к плавлению, в рамках межузельной теории состоит в уменьшении энтальпии образования вследствие их взаимодействия при больших концентрациях. Поэтому нами были рассчитаны энтальпии образования точечных дефектов в настоящей модели в зависимости от их концентрации. Соответствующие результаты показаны на рис. 6. Как видно, при малых концентрациях дефектов энтальпии образования точечных дефектов слабо снижаются с ростом c . При этом энтальпия формирования межузельных гантелей примерно в 3 раза превышает энтальпию формирования вакансий, что соответствует литературным данным [35]. При концентрациях более 7%, однако, ситуация кардинально меняется: если энтальпия образования вакансий продолжает слабо снижаться с ростом c , то энтальпия формирования межузельных гантелей начинает быстро падать, уменьшаясь от 2.8 до 0.36 eV (т.е. в 8 раз) при $c \sim 9\%$. Резкое снижение энтальпии образования межузельных гантелей вызывает соответствующий экспоненциальный рост их концентрации, приводя к дестабилизации кристаллической решетки.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что межузельные гантели существенно влияют на механические и термодинамические свойства вещества. Поэтому важной задачей становится нахождение надеж-

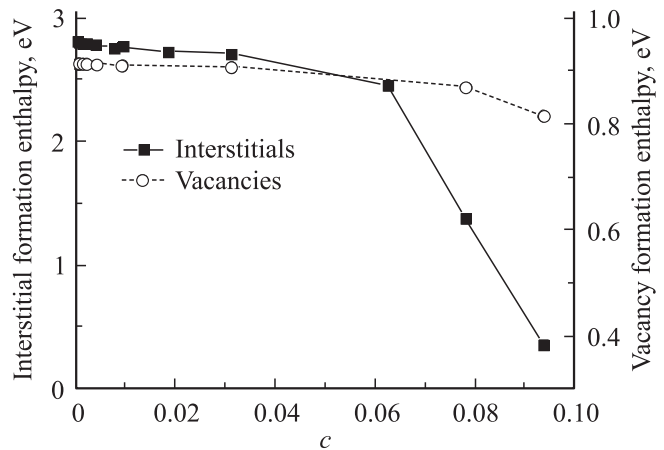


Рис. 6. Энтальпия формирования межузельных гантелей и вакансий в зависимости от их концентрации c .

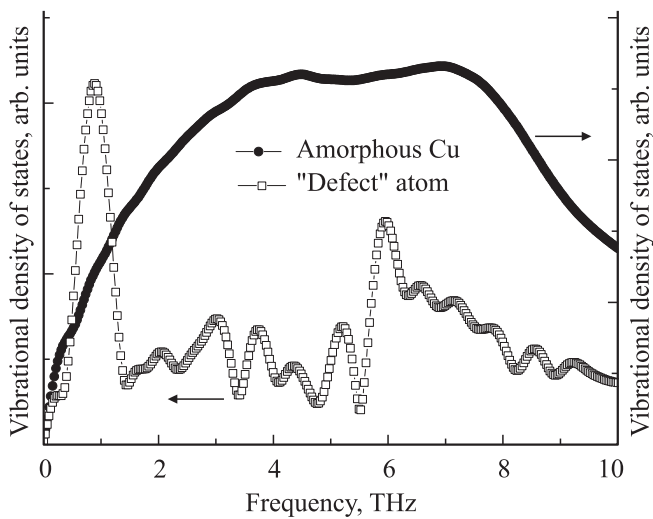


Рис. 7. Колебательная плотность состояний аморфной меди. Темными кружками показана колебательная плотность состояний, усредненная по всем атомам модели. Светлыми квадратами показана локальная колебательная плотность состояний одного атома, который может быть идентифицирован как входящий в состав „дефекта“.

ного метода их идентификации. С целью отработки такого метода нами были проведены расчеты колебательной плотности состояний. На рис. 2 показана локальная колебательная плотность состояний для атома, входящего в состав межузельной гантели в кристалле. Как видно, этот спектр кардинально отличается от спектра колебательных состояний атомов бездефектного кристалла, а его наиболее яркой особенностью является острый максимум на низкочастотной стороне VDOS вблизи 0.7 THz. Можно предположить, что подобные низкочастотные пики в колебательном спектре „дефектных“ атомов могут наблюдаться для материалов различного химического состава — как кристаллов, так и некристаллических веществ.

С целью проверки этого предположения мы провели анализ колебательных свойств атомов модели аморфной меди. Соответствующие результаты показаны на рис. 7. Видно, что колебательная плотность состояний, усредненная по всем атомам модели, меняется при аморфизации кардинальным образом: вместо двух отчетливых максимумов в кристалле (рис. 2) появляется куполообразный спектр (темные кружки) без особенностей, свидетельствующий об отсутствии характерных частот атомных колебаний. Однако в структуре при этом появляются „дефектные“ атомы с ярко выраженными низкочастотными колебательными модами. Пример колебательного спектра такого атома показан светлыми квадратами на рис. 7. Наиболее существенной отличительной особенностью этого спектра является большой низкочастотный пик плотности состояний вблизи 0.9 THz, что довольно близко к положению наибольшего пика VDOS атома, составляющего межузельную гантель в кристалле (рис. 2). Другие пики VDOS „дефектного“

атома на рис. 7 (при 3.0, 3.7, 5.2 и 6.0 THz) также близки к положениям пиков VDOS атома межузельной гантели в кристалле (2.2, 4.0, 5.0 и 6.0 THz). Таким образом, колебательные спектры „дефектных“ атомов аморфной меди сохраняют основные черты колебательных спектров межузельных гантелей в кристалле. Таких атомов в настоящей модели при $T = 300$ К оказалось около 0.3%, что по порядку величины близко к оценке концентрации „дефектов“ типа межузельных гантелей в металлическом стекле [36]. Исходя из изложенного имеются основания ожидать, что описанный выше способ окажется действительно пригодным для идентификации „дефектов“ типа межузельных гантелей не только в простых кристаллах с кубической симметрией, но и в сложных многокомпонентных кристаллах и некристаллических веществах.

4. Заключение

Рассчитана температурная зависимость сдвиговой восприимчивости кристалла меди по отношению к межузельным гантелям и вакансиям. Установлено, что в температурном диапазоне от 0 К до предплавильных температур сдвиговая восприимчивость растет в несколько раз, причем сдвиговая восприимчивость по отношению к межузельным гантелям примерно в 5 раз превышает таковую для вакансий.

Определены энтальпии формирования точечных дефектов в зависимости от их концентрации. Если энтальпия образования вакансий незначительно снижается с ростом их концентрации, то энтальпия образования межузельных гантелей при концентрациях $c > 6\%$ резко снижается, уменьшаясь в 8 раз при $c = 9\%$. В рамках межузельной теории это приводит к экспоненциальному росту концентрации межузельных гантелей и плавлению вещества.

Показано, что если введение 9% вакансий слабо влияет на ФРП, то после введения такой же концентрации межузельных гантелей ФРП меняется кардинально, становясь качественно похожей на ФРП некристаллических веществ.

Расчет локальных колебательных спектров атомов, входящих в состав межузельных гантелей, выявил появление специфических низкочастотных колебательных мод. Похожие низкочастотные моды характерны для некоторых „дефектных“ атомов аморфной меди. Высказано предположение о том, что выявление локальных низкочастотных колебательных мод атомов сложных кристаллов и некристаллических материалов может послужить способом идентификации „дефектов“ типа межузельных гантелей.

Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [2] J.C. Slater. Introduction to Chemical Physics. McGraw-Hill Book Company, N Y–Toronto–London (1963). P. 263.

- [3] J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn. Phys. Rev. Lett. **32**, 1054 (1974).
- [4] J. Holder, L.E. Rehn, A.V. Granato. Phys. Rev. B **10**, 349 (1974).
- [5] K.-H. Robrock. Mechanical Relaxation of Interstitials in Irradiated Metals. Springer, Berlin (1990). 106 p.
- [6] A.V. Granato. J. Phys. Chem. Solids **55**, 931 (1994).
- [7] P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz, R. Zeller. J. Nucl. Mater. **69**, 176 (1978).
- [8] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
- [9] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato. Europhys. Lett. **71**, 625 (2005).
- [10] A.V. Granato. Mater. Sci. Eng. A **521–522**, 6 (2009).
- [11] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **307–310**, 376 (2002).
- [12] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **352**, 4821 (2006).
- [13] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. Appl. Phys. Lett. **97**, 171911 (2010).
- [14] A.V. Granato, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **93**, 155502 (2004).
- [15] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **100**, 065501 (2008).
- [16] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik, A.M. Khoviv. Appl. Phys. Lett. **100**, 171901 (2012).
- [17] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **357**, 334 (2011).
- [18] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. J. Appl. Phys. **109**, 073518 (2011).
- [19] A.N. Tsyplakov, V.A. Khonik, A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, G.V. Afonin, N.P. Kobelev, R.A. Konchakov, A.V. Lysenko. J. Phys.: Cond. Matter **25**, 345402 (2013).
- [20] B. Igarashi, E.C. Johnson, A.V. Granato. Phys. Rev. B **48**, 2909 (1993).
- [21] A. Kanigel, J. Adler, E. Polturak. Int. J. Mod. Phys. C **12**, 727 (2001).
- [22] S. Plimpton. J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [23] S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. Lett. **50**, 1285 (1983).
- [24] H.W. Sheng, M.J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M.W. Chen. Phys. Rev. B **83**, 134118 (2011).
- [25] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [26] M.E. Tuckerman, J. Alejandre, R. Lopez-Rendon, A.L. Jochim, G.J. Martyna. J. Phys. A **39**, 5629 (2006).
- [27] S. Nose. J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [28] W.G. Hoover. Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [29] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [30] M.E. Tuckerman, C.J. Mundy, S. Balasubramanian, M.L. Klein. J. Chem. Phys. **106**, 5615 (1997).
- [31] M.E. Straumanis, L.S. Yu. Acta Cryst. A **25**, 676 (1969).
- [32] W.C. Overton, Jr., J. Gaffney. Phys. Rev. **98**, 969 (1955).
- [33] J.M. Dickey, A. Paskin. Phys. Rev. **188**, 1407 (1969).
- [34] H.R. Schober. J. Nucl. Mater. **126**, 220 (1984).
- [35] K. Nordlund, R.S. Averback. Phys. Rev. Lett. **80**, 4201 (1998).
- [36] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. Appl. Phys. Lett. **102**, 091908 (2013).