

01,10,12

Изучение ГЦК-ОЦК фазового перехода в сплаве Au-Fe

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июня 2021 г.

В окончательной редакции 29 июня 2021 г.

Принята к публикации 30 июня 2021 г.

На основании аналитического метода расчета, в котором используется парный межатомный потенциал Ми–Леннард-Джонса, изучены свойства неупорядоченного сплава замещения Au-Fe. Определены параметры межатомного потенциала для ГЦК- и ОЦК-структур Au и Fe. На основе данных параметров рассчитаны концентрационные зависимости свойств ГЦК- и ОЦК-структур сплава Au-Fe. При нормальных условиях (т.е. давление $P = 0$ и температура $T = 300$ К) рассчитаны изменения свойств сплава Au-Fe при структурном фазовом переходе ГЦК-ОЦК. Используя RP-модель нанокристалла, рассчитано смещение концентрации C_f , при которой происходит ГЦК-ОЦК фазовый переход, обусловленное уменьшением размера наночастицы. Показано, что при изохорно-изотермическом уменьшении числа атомов (N) в наночастице Au-Fe значение C_f смещается в сторону больших концентраций Fe. Для наночастицы с фиксированным числом атомов и неизменной формой поверхности значение C_f увеличивается при изохорном росте температуры, и значение C_f уменьшается при изотермическом уменьшении плотности. Расчеты показали, что при $N < 59900$ для сплава $Au_{1-c}Fe_c$ при $P = 0$, $T \leq 300$ К и при любой концентрации железа ГЦК-структура более стабильна чем ОЦК-структура.

Ключевые слова: золото, железо, сплав замещения, фазовый переход, уравнение состояния, модуль упругости, тепловое расширение, наночастица, поверхностная энергия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51583.145

1. Введение

Как было показано в [1–5], при низких температурах ($T < 600$ К) и давлениях ($P \approx 0$) твердый раствор замещения $Au_{1-c}Fe_c$ образует две стабильные кристаллические структуры (здесь C — атомная концентрация железа):

при $0 < C < 68\%$ стабильна гранецентрированная кубическая (ГЦК, Fm3m) структура типа Cu,

при $68 < C < 100\%$ стабильна смесь из объёмно-центрированных кубических (ОЦК, Im3m) структур типа α -Fe и δ -Fe.

Однако изменения термодинамических свойств при структурном фазовом переходе ГЦК-ОЦК в этом сплаве экспериментально не изучены. Это связано с тем, что в сплаве $Au_{1-c}Fe_c$ при $45 < C < 90\%$ в экспериментах появляется метастабильная аморфная структура [1,2,4], что и затрудняет изучение „чистого“ ГЦК-ОЦК-перехода. В связи с этим и граница стабильности ГЦК- и ОЦК-фаз (т.е. C_f) для сплава Au-Fe определяется очень приближенно, и в литературе приводятся различные оценки для величины C_f . Поэтому экспериментальных данных об изменении термодинамических свойств сплава Au-Fe при ГЦК-ОЦК-переходе даже при нормальных условиях (т.е. при $P \approx 0$ и $T = 300$ К) в литературе нет.

Теоретическое изучение ГЦК-ОЦК-перехода в сплаве Au-Fe затруднено по той причине, что чистое золото

не образует ОЦК структуру, а железо при $P \approx 0$ имеет ГЦК-структуру (γ -фаза, аустенит) только при высоких температурах ($T > 1185$ К). Это приводит к неоднозначности определения параметров межатомного взаимодействия для этих фаз чистых металлов и затрудняет теоретическое изучение ГЦК-ОЦК-перехода в их сплаве замещения.

Свойства твердого раствора замещения $Au_{1-c}Fe_c$ с ГЦК-структурой были изучены нами на основании аналитического метода расчета в [6]. В данной работе, на основе математического метода из [6], изучены свойства данного сплава как в ОЦК-фазе, так и при фазовом ГЦК-ОЦК-переходе. Показано, что главную роль в этом фазовом переходе играет железо и объяснено возникновение метастабильной аморфной фазы в области фазового перехода. Кроме этого, на основании аналитической RP-модели нанокристалла из [6,7] изучено изменение параметров ГЦК-ОЦК-перехода при уменьшении размера наночастицы сплава Au-Fe.

2. Изучение свойств кристаллов Au и Fe в ГЦК- и ОЦК-фазах

Для расчета решеточных свойств однокомпонентного кристалла представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса, который

имеет следующий вид [8]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры.

Для применения метода из [6] к расчету свойств бинарного сплава Au-Fe необходимо определить параметры межатомного потенциала (1) для Au (масса атома $m = 196.967$ а.е.м.) и для Fe ($m = 55.847$ а.е.м.). При этом, для расчета свойств сплава Au-Fe в ГЦК- и в ОЦК-фазах необходимо определить параметры потенциала (1) для Au и для Fe как с ГЦК (где первое координационное число и коэффициент упаковки равны $k_n(\infty) = 12$ и $k_p = 0.7405$), так и с ОЦК (где $k_n(\infty) = 8$ и $k_p = 0.6802$) структурой кристаллов. Для разных кристаллических структур чистого металла параметры потенциала парного межатомного взаимодействия будут разными. Это обусловлено перераспределением электронной плотности по парным межатомным связям при изменении структуры кристалла [9].

Для ГЦК-Au параметры потенциала (1) были получены в [10,11] и использованы в [6] для расчета свойств ГЦК-Au-Fe сплава. Для ГЦК-Fe параметры потенциала (1) были получены в [9] при изучении ОЦК-ГЦК фазового перехода в железе. Для смеси ОЦК-структур α -Fe и δ -Fe параметры потенциала (1) были получены и апробированы в [12].

Что касается ОЦК-Au, то такой структуры золото при нормальных условиях не образует [13]. Поэтому параметры потенциала (1) для этой модификации золота были оценены следующим образом. Для определения r_0 было использовано эмпирическое соотношение между межатомным расстоянием и коэффициентом упаковки кристалла с кубической структурой. Если при полиморфном превращении величина коэффициента упаковки k_p возрастает в последовательности [14, р. 288]:

$$k_p = 0.3401 (A4 = \text{diamond}) \rightarrow 0.5236 (A5 = \text{scp}) \\ \rightarrow 0.6802 (A2 = \text{bcc}) \rightarrow 0.7405 (A1 = \text{fcc}),$$

то длина межатомной связи возрастает в последовательности

$$1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14.$$

Таким образом, при переходе от ГЦК- к ОЦК-структуре расстояние между центрами ближайших атомов можно оценить по соотношению: $r_0(\text{fcc})/r_0(\text{bcc}) = 1.14/1.11 = 1.027$. Так как для ГЦК-Au получено: $r_0(\text{fcc})/[10^{10} \text{ м}] = 2.8751$ [6,10,11], то для ОЦК-Au получим: $r_0(\text{bcc}) = 2.7994 [10^{-10} \text{ м}]$.

Степенные параметры потенциала (1) для ОЦК-Au брали такими же как у ГЦК-Au. Величина глубины потенциала $D(\text{bcc-Au})$ была определена путем подгонки точки пересечения удельных (на атом) термодинамических потенциалов при $T = 10 \text{ К}$ и $R = 1$ для ГЦК-

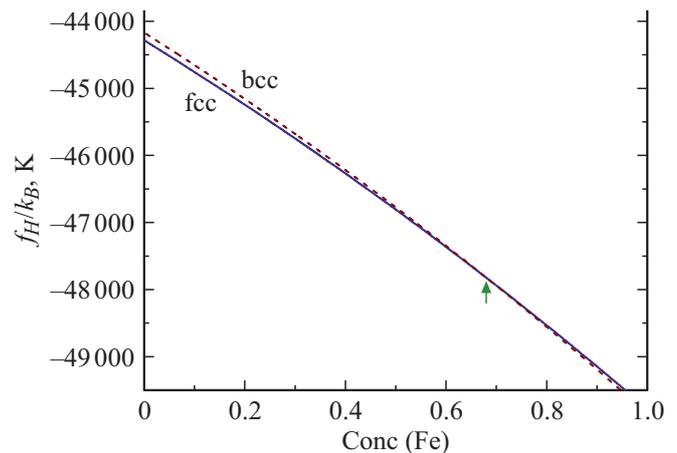


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельных термодинамических потенциалов для ГЦК (сплошная линия) и ОЦК (штриховая линия) структур сплава Au-Fe при $T = 10 \text{ К}$ и $R = 1$. Пересечение термодинамических потенциалов для ГЦК и ОЦК фаз при $C_f = 0.68$ указано стрелкой (при $D(\text{bcc-Au})/k_B = 11101 \text{ К}$).

и ОЦК-фаз $\text{Au}_{1-C}\text{Fe}_C$ сплава для концентрации железа $C_f = 0.68$. Здесь $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла, $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ — удельный объем, V и N — объем и число атомов в кристалле. Полученное пересечение термодинамических потенциалов показано на рис. 1, где k_B — постоянная Больцмана.

При расчете 4-х параметров потенциала (1) для бинарного сплава типа АВ, был использован метод „среднего атома“ [6,15,16]. В этом методе твердый раствор замещения A_{1-C}B_C из N_A и N_B атомов с разной атомной массой m_A и m_B моделируется изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_A + N_B$ одинаковых „средних“ атомов. Значение $m(C)$ — массы „среднего атома“ такого виртуального вещества будет зависеть от концентрации раствора ($C = N_B/N$) и рассчитывается, как среднее гармоническое от масс составляющих сплав атомов по формуле

$$m(C) = \left(\frac{P_A}{m_A} + \frac{P_B}{m_B} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Входящие в (2) функции P_A и $P_B = 1 - P_A$ это геометрические вероятности обнаружить атом А и В в твердом растворе замещения. Они определяются как вероятность того, что точка, случайно поставленная на линию длиной: $(1-C)r_{0A} + Cr_{0B}$, попадет на отрезки r_{0A} или r_{0B} , соответственно

$$P_A(C) = \frac{(1-C)r_{0A}}{(1-C)r_{0A} + Cr_{0B}}, \\ P_B(C) = \frac{(1-C)r_{0B}}{(1-C)r_{0A} + Cr_{0B}}. \quad (3)$$

Для среднего значения какого-либо из четырех H -параметра парного межатомного потенциала Ми–Леннарда-Джонса (1) сплава АВ было получено выражение [15,16]:

$$H(A_{1-c}B_c) = P_A^2 H_A + P_B^2 H_B + 2P_A P_B H_{AB}, \quad (4)$$

где H_{AB} — параметр межатомного потенциала (1) для решетки, в которой с равной вероятностью обнаруживаются атомы обоих сортов ($P_i = 0.5$), с учетом релаксации такой решетки к минимуму термодинамического потенциала [15]:

$$r_{oAB} = \left(\frac{r_{oA}^3 + C_N r_{oB}^3}{1 + C_N} \right)^{1/3}, \quad D_{AB} = (D_A D_B)^{1/2},$$

$$b_{AB} = (b_A + b_B)/2, \quad a_{AB} = (a_A + a_B)/2. \quad (5)$$

Здесь параметр C_N , учитывающий разницу в модулях сжатия (B_i) кристаллов чистых компонент для смешанной решетки, в которой с равной вероятностью можно обнаружить атомы обоих сортов, имеет вид

$$C_N = \frac{B_B}{B_A} \left(\frac{v_{oA}}{v_{oB}} \right) = \frac{B_B}{B_A} \left(\frac{r_{oA}}{r_{oB}} \right)^3. \quad (6)$$

Таким образом, в методе „среднего атома“ масса „среднего атома“ (2) и параметры потенциала из (4) и (5), зависят от концентрации C и параметров потенциала (1) для чистых однокомпонентных кристаллов. Данный метод был использован для расчета свойств твердых растворов замещения ГЦК-Au-Fe в [6] и Si-Ge в [15,16] и показал хорошие результаты.

В данном случае, ввиду отсутствия экспериментальных данных о модуле упругости для ОЦК-Au, параметр C_N из (6) для всех фаз Au и Fe рассчитывался из соотношения, которое следует из формулы для модуля упругости при $P = 0$, $T = 0$ К и $R = 1$:

$$C_N = \frac{B_B}{B_A} \frac{v_A}{v_B} \cong \frac{(k_n Dab)_B}{(k_n Dab)_A} \left(\frac{v_{oA}}{v_{oB}} \right)^2 = \frac{(Dab)_B}{(Dab)_A} \left(\frac{r_{oA}}{r_{oB}} \right)^6. \quad (7)$$

Таким образом для моделирования ГЦК-ОЦК фазового перехода в сплаве Au-Fe были взяты параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса, которые представлены в табл. 1.

Параметр решетки (l) связан с расстоянием между центрами ближайших соседних атомов соотношением: $l(\text{fcc}) = 2^{1/2} r_o(\text{fcc})$ и $l(\text{bcc}) = (2/3^{1/2}) r_o(\text{bcc})$. Поэтому из данных табл. 1 получим

$$l(\text{fcc-Au}) = 4.0660, \quad l(\text{fcc-Fe}) = 3.5927 [10^{-10} \text{ m}],$$

$$l(\text{bcc-Au}) = 3.2325, \quad l(\text{bcc-Fe}) = 2.8608 [10^{-10} \text{ m}].$$

Эти значения параметра решетки хорошо согласуются со значениями параметра решетки для ГЦК- и ОЦК-фаз Au и Fe, которые теоретически получены в [17, Fig. 1]:

$$l(\text{fcc-Au}) = 4.1-4.2, \quad l(\text{fcc-Fe}) = 3.42 - 3.50 [10^{-10} \text{ m}],$$

Таблица 1. Параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса (1) для Au и Fe в ГЦК- и ОЦК-фазах

Crystal	$r_o, 10^{-10} \text{ m}$	$D/k_B \text{ K}$	b	a	Reference
fcc-Au	2.8751	74–19.160	16.05	2.80	[6,10,11]
bcc-Au	2.7994	11101.0	–”–	–”–	
fcc- γ -Fe	2.5404	8374.353	8.37	3.09	[9]
bcc- α -Fe	2.4775	12576.70	8.26	2.95	[12]

$$l(\text{bcc-Au}) = 3.25-3.32, \quad l(\text{bcc-Fe}) = 2.79-2.85 [10^{-10} \text{ m}].$$

При этом, наши значения для l лучше согласуются с экспериментальными данными для ГЦК-Au, и для ГЦК- и ОЦК-фаз Fe из [1]:

$$l(\text{fcc-Au}) = 4.0784, \quad l(\text{fcc-Fe}) = 3.6468,$$

$$l(\text{bcc-Fe}) = 2.8665 [10^{-10} \text{ m}].$$

Расчеты, проведенные с помощью метода из [6,7], показали, что при изобарном ($P = 0$) росте температуры точка пересечения термодинамических потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз $Au_{1-c}Fe_c$ чуть смещается в сторону большей концентрации железа. При $T = 300$ К получено: $C_f = 0.684$ при $R = 1$ и $C_f = 0.683$ при $R = 0.9958$ (это соответствует $P = 0$).

В табл. 2 представлены рассчитанные свойства макрокристаллов Au и Fe в ГЦК- и ОЦК-фазах при $T = 300$ К и $P = 0$, которые получены при использовании параметров потенциала (1) из табл. 1. В табл. 2 введены обозначения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_p$ — изобарный коэффициент теплового объемного расширения, C_v и $C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T)$ — изохорная и изобарная теплоемкость, s — удельная (на атом) энтропия кристалла, μ_p — коэффициент Пуассона, σ — удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100) кристалла, $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$ — изохорная и изобарная производные функции σ по температуре, Δ_p — изотермическая логарифмическая производная функции σ по площади (или по плотности).

Для сравнения можно привести экспериментальные данные по свойствам кристаллов ГЦК-Au, ГЦК-Fe и ОЦК-Fe, которые известны из литературы:

для ГЦК-Au:

$$\Theta/[K] = 165-170 [18], 162.4 \pm 2 [19];$$

$$\gamma = 2.95-3.215 [18];$$

$$B_T/[GPa] = 167.5-180.5 [18];$$

$$B'(P) = 9.58 \pm 0.08 [18];$$

$$\alpha_p/[10^{-6} \text{ K}^{-1}] = 42-42.8 [18];$$

$$\sigma(100)/[10^{-3} \text{ J/m}^2] = 1175-1850 [20], 1510 \pm 160 [21];$$

$$\mu_p = 0.42 [22];$$

для ГЦК- γ -Fe (аустенит, при $T > 1200$ К):

$$\Theta/[K] = 222.5 [23], 250 [24]; \gamma = 2.203 [23], 2.0 [24];$$

$$B_T/[GPa] = 146.2 [23], 140 [24], 88.9 \pm 5.1 [25];$$

$$B'(P) = 4.67 [23], 8 [24], 8.9 \pm 0.7 [25];$$

$$\sigma(100)/[10^{-3} \text{ J/m}^2] = 1950-2500 [20], (2265) [26];$$

Таблица 2. Рассчитанные свойства ГЦК- и ОЦК-фаз Au и Fe при $P = 0$ и $T = 300$ K

Property [unit of measurement]	fcc-Au	bcc-Au	fcc-Fe	bcc-Fe
$R = r_o/c$ — relative linear density	0.995699	0.995699	0.996036	0.995857
$V = [\pi N/(6k_p)]c^3$ [cm ³ /mol]	10.252	10.302	7.0649	7.1378
c [10 ⁻¹⁰ m]	2.8875	2.8115	2.5505	2.4878
l — lattice parameter [10 ⁻¹⁰ m]	4.0835	3.2464	3.6069	2.8727
Θ — Debye temperature [K]	198.043	203.130	404.941	399.514
$\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ — Gruneisen parameter	3.0008	3.0006	1.7205	1.7023
$q \cdot 10^3 = [(\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T] \cdot 10^3$	7.5662	7.7811	7.9065	7.7075
$z = -(\partial \ln q / \partial \ln V)_T$	3.0158	3.0161	1.7361	1.7176
$B_T = -v(\partial P / \partial v)_T$ — elastic modulus [GPa]	166.379	165.176	162.835	151.885
$B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T^{(1)}$	8.3501	8.3496	5.8534	5.7695
$\alpha_p = \gamma C_v / (B_T V)$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	42.997	43.050	34.275	36.068
$\alpha_p \cdot B_T = (\partial P / \partial T)_v = (\partial s / \partial v)_T$ [10 ⁻³ GPa/K]	7.1539	7.1109	5.5811	5.47811
$C_v / (Nk_B)$ — isochoric heat capacity	2.9395	2.9364	2.7564	2.7626
$C_p / (Nk_B) = [C_v / (Nk_B)](1 + \gamma \alpha_p T)$	3.0532	3.0501	2.8052	2.8135
s/k_B — normalized specific entropy	5.1394	5.0649	3.0881	3.1253
$\Theta'(P) = (\partial \Theta / \partial P)_T$ [K/GPa] ⁽¹⁾	3.5708	3.6895	4.2767	4.4782
$C'_v(P) / (Nk_B)$ [10 ⁻³ /GPa] ⁽¹⁾	-2.1343	-2.2947	-4.8746	-5.0693
$\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$ [10 ⁻⁶ /(K·GPa)] ⁽¹⁾	-1.9318	-1.9500	-1.0836	-1.2001
$C'_p(P) / (Nk_B)$ [10 ⁻³ /GPa] ⁽¹⁾	-7.3343	-7.5425	-6.5048	-6.8582
$\sigma(100)$ — surface energy [10 ⁻³ J/m ²]	1531.38	1522.54	2217.38	2204.98
$X_{sc} \cdot 10^3 = 10^3 \cdot \sigma(100) / (c \cdot B_T)$	31.8757	32.7856	53.3909	58.3544
μ_p — Poisson's ratio	0.4274	0.4294	0.3682	0.3768
$\sigma'(T)_v = (\partial \sigma / \partial T)_v$ [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-50.979	-50.756	-61.147	-60.870
$\sigma'(T)_p = (\partial \sigma / \partial T)_p$ [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-98.927	-98.482	-114.194	-116.345
$\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_T$ [10 ⁻³ J/(m ² GPa)] ⁽¹⁾	6.6997	6.7086	9.5022	10.1238
$\Delta_p = -(\partial \ln \sigma / \partial \ln \Sigma)_T = -0.5(\partial \ln \sigma / \partial \ln c)_T$	1.09228	1.09219	1.04699	1.04632

Примечание. ¹⁾ Рассчитано численным дифференцированием параметра по давлению вдоль изотермической зависимости.

для ОЦК- α -Fe (феррит):

- Θ /[K] = 472.7 ± 6 [19], 303.0 [23], 300 [24];
- $\gamma = 1.736$ [23], 1.55 [24];
- B_T /[GPa] = 164.0 [23], 170 [24];
- $B'(P) = 5.50$ [23], 6.2 [24];
- α_p /[10⁻⁶ K⁻¹] = 33–39 [27];
- $\sigma(100)$ /[10⁻³ J/m²] = 2360, (2179–2463) [26], 2400–2500 [28];
- $\mu_p = 0.32$ [29;30, стр. 313].

Из сравнения видно, что результаты из табл. 2 достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заметим, что наши результаты лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты полученные в [17, tabl. 1; 22, tabl. II] с помощью различных компьютерных моделей.

3. Изменение свойств сплава Au-Fe при ГЦК-ОЦК фазовом переходе

Используя метод „среднего атома“ из [6,15,16] и параметры парного потенциала из табл. 1 были рассчитаны свойства сплава Au-Fe. На рис. 2–7 представлены изохорно-изотермические ($R = r_o/c = 1$, $T = 300$ K) концентрационные зависимости свойств твердого раствора замещения Au_{1-c}Fe_c для ГЦК- (сплошная линия)

и ОЦК-структур (штриховая линия). Точками соединенными тонкими сплошными линиями на рис. 2, 3 и 7 показаны результаты расчетов из [22] для ГЦК сплава Au-Fe, которые получены методом функционала плотности (density functional theory). Пунктирными прямыми линиями показаны линейные зависимости среднего арифметического по концентрации Fe от рассчитанных соответствующих свойств чистых кристаллов Au и Fe.

Как видно и рис. 2–7 концентрационные зависимости указанных свойств нелинейные. Зависимости $\Theta(C)$ и $C_p(C)$ для ГЦК- и ОЦК-фаз пересекаются в точках

$$\Theta(C = 0.723) = 357.37 \text{ K} \text{ и } C_p(C = 0.61) / (Nk_B) = 2.897.$$

Расчеты показали, что при $T = 300$ K и $P = 0$ пересечение термодинамических потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз твердого раствора замещения Au_{1-c}Fe_c происходит при

Таблица 3. Значения массы „среднего атома“ и параметров парного потенциала межатомного взаимодействия (1) для Au_{1-c}Fe_c при $C_f = 0.683$ в ГЦК- и ОЦК-фазах

Crystal	m , a.m.u.	r_o , 10 ⁻¹⁰ m	D/k_B , K	b	a
fcc-Au-Fe	74.3614	2.64963	8035.86	11.0389	2.9892
bcc-Au-Fe	74.3355	2.58475	12053.99	10.9643	2.8979

$C_f = 0.683$. При такой концентрации значения массы „среднего атома“ и параметров потенциала (1) для ГЦК- и ОЦК-структур сплава Au-Fe будут иметь значения, которые представлены в табл. 3. Разница в значениях массы „среднего атома“ для ГЦК- и ОЦК-структур обусловлена использованием при усреднении в (2) геометрических вероятностей обнаружить атом Au или Fe в твердом растворе замещения.

Используя параметры из табл. 3 и метод из [6], были рассчитаны свойства ГЦК- и ОЦК-фаз твердого раствора

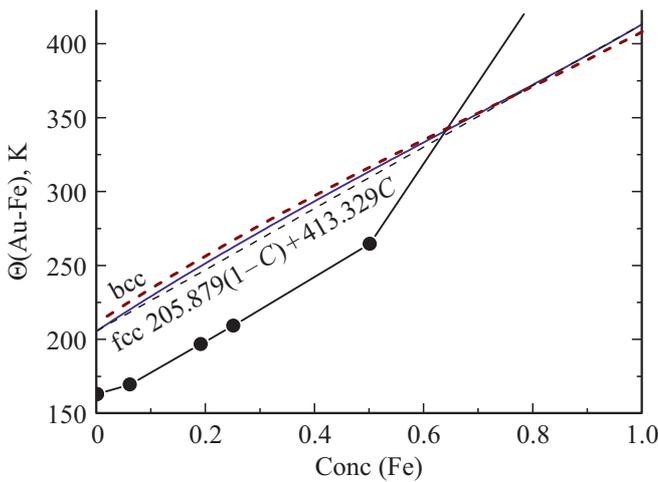


Рис. 2. Концентрационные зависимости температуры Дебая для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe. Точками показаны результаты из [22] для ГЦК-Au-Fe. Пунктирной прямой показана линейная зависимость среднего арифметического по концентрации Fe от температуры Дебая чистых ГЦК кристаллов Au и Fe. Пересечение зависимостей для ГЦК и ОЦК структур происходит при $C = 0.723$ и $\Theta = 357.37$ К.

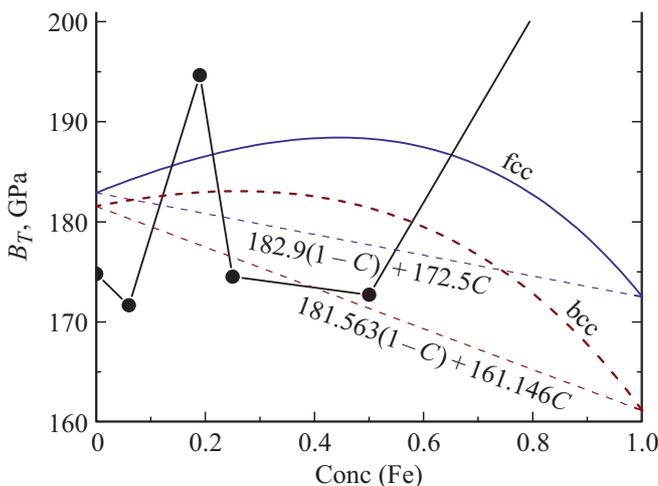


Рис. 3. Концентрационные зависимости модуля упругости для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe. Точками показаны результаты из [22] для ГЦК-Au-Fe. Пунктирными прямыми показаны линейные зависимости среднего арифметического по концентрации Fe от модулей упругости чистых ГЦК и ОЦК кристаллов Au и Fe.

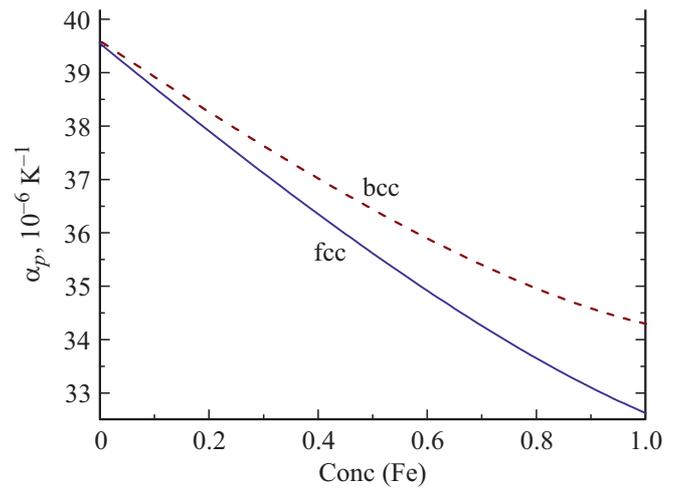


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента теплового расширения для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe при $R = 1$ и $T = 300$ К.

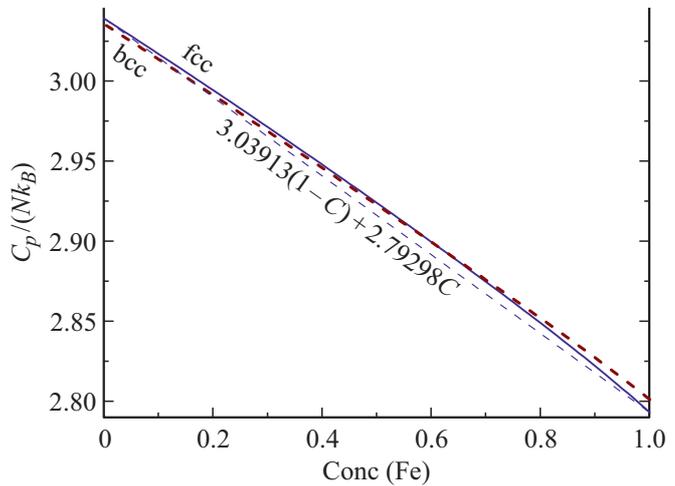


Рис. 5. Концентрационные зависимости нормированной изобарной теплоемкости для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe. Пунктирной прямой показана линейная зависимость среднего арифметического по концентрации Fe от нормированных изобарных теплоемкостей чистых ГЦК-кристаллов Au и Fe. Пересечение зависимостей для ГЦК- и ОЦК-структур происходит при $C = 0.61$ и $C_p/(Nk_B) = 2.897$.

$Au_{1-C}Fe_C$ при $C_f = 0.683$, $T = 300$ К и $P = 0$. Полученные значения свойств и их относительного изменения (в %): $\Delta X = [X(\text{bcc}) - X(\text{fcc})]/X(\text{fcc})$, представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, такие свойства как: R , Θ , γ , z , $B'(P)$, C_v , C_p , s , $\sigma(100)$, $\sigma'(T)_v$, $\sigma'(T)_p$ и Δ_p практически не изменяются при ГЦК-ОЦК-переходе в сплаве Au-Fe при $P = 0$ и $T = 300$ К. Остальные рассчитанные свойства изменяются в пределах 1–7.6%, а параметр решетки испытывает наибольшее изменение: 20%.

Относительное изменение объема при ГЦК-ОЦК в сплаве Au-Fe при $P = 0$ и $T = 300$ К переходе такое

Таблица 4. Рассчитанные свойства ГЦК- и ОЦК-структур сплава Au_{1-c}Fe_c при C_f = 0.683, T = 300 К и P = 0

Property [unit of measurement]	fcc-Au-Fe	bcc-Au-Fe	ΔX × 100
R = r _o /c — relative linear density	0.99600	0.99588	-0.012
V = [πN/(6k _p)]c ³ [cm ³ /mol]	8.0169	8.10496	1.098
c [10 ⁻¹⁰ m]	2.6603	2.5955	-2.436
l — lattice parameter [10 ⁻¹⁰ m]	3.7622	2.9970	-20.339
Θ — Debye temperature [K]	340.063	340.506	0.130
γ = -(∂ ln Θ/∂ ln V) _T — Gruneisen parameter	2.1645	2.1521	-0.573
q · 10 ³ = [(∂ ln γ/∂ ln V) _T] · 10 ³	8.6904	8.6519	-0.443
z = -(∂ ln q/∂ ln V) _T	2.1817	2.1693	-0.568
B _T = -ν(∂P/∂ν) _T — elastic modulus [GPa]	173.750	165.346	-4.837
B'(P) = (∂B _T /∂P) _T ¹⁾	6.720	6.664	-0.833
α _p = γC _v /(B _T V) [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	36.508	37.723	3.328
α _p · B _T = (∂P/∂T) _v = (∂s/∂ν) _T [10 ⁻³ GPa/K]	6.343	6.237	-1.671
C _v /(Nk _B) — isochoric heat capacity	2.82565	2.82522	-0.015
C _p /(Nk _B) = [C _v /(Nk _B)](1 + γα _p T)	2.89264	2.89402	0.048
s/k _B — normalized specific entropy	3.57574	3.57206	-0.103
Θ'(P) = (∂Θ/∂P) _T [K/GPa] ¹⁾	4.2354	4.4327	4.658
C' _v (P)/(Nk _B) [10 ⁻³ /GPa] ¹⁾	-4.1782	-4.3911	5.095
α' _p (P) = (∂α _p /∂P) _T [10 ⁻⁶ /(K·GPa)] ¹⁾	-1.2573	-1.3525	7.572
C' _p (P)/(Nk _B) [10 ⁻³ /GPa] ¹⁾	-6.5877	-6.9689	5.787
σ(100) — surface energy [10 ⁻³ J/m ²]	1955.30	1941.13	-0.725
X _{sc} · 10 ³ = 10 ³ · σ(100)/(cB _T)	42.302	45.232	6.926
μ _p — Poisson's ratio	0.3949	0.4006	1.443
σ'(T) _v = (∂σ/∂T) _v [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-57.650	-57.223	-0.741
σ'(T) _p = (∂σ/∂T) _p [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-108.168	-109.017	0.789
σ'(P) _T = (∂σ/∂P) _T [10 ⁻³ J/(m ² GPa)] ¹⁾	7.9617	8.3012	4.264
Δ _p = -(∂ ln σ/∂ ln Σ) _T = -0.5(∂ ln σ/∂ ln c) _T	1.06156	1.06099	-0.054

Примечание. ¹⁾ — Рассчитано численным дифференцированием параметра по давлению вдоль изотермической зависимости.

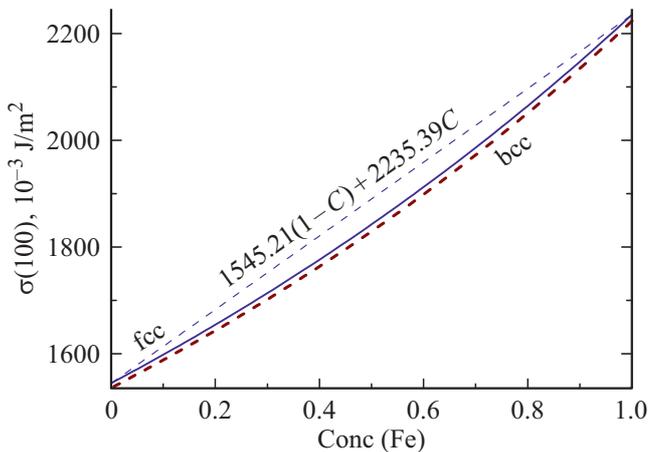


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe. Пунктирной прямой показана линейная зависимость среднего арифметического по концентрации Fe от удельных поверхностных энергий чистых ГЦК-кристаллов Au и Fe.

же как при γ-α-переходе в чистом железе при P = 0 и T = 1184 К [9,31,32]. Это указывает на главную роль железа при этом переходе в сплаве. Но изменения

параметров: γ, z, B_T, B'(P), α_p, α'_p(P), C'_v(P), C'_p(P), X_{sc}, μ_p и σ'(P)_T при данном переходе в сплаве Au-Fe много больше, чем при γ-α-переходе в чистом железе.

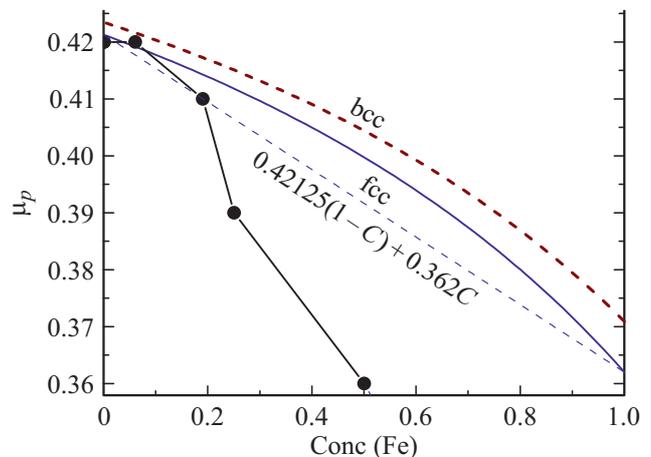


Рис. 7. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона для ГЦК- (сплошная линия) и ОЦК-структур (штриховая линия) сплава Au-Fe. Точками показаны результаты из [22] для ГЦК-Au-Fe. Пунктирной прямой показана линейная зависимость среднего арифметического по концентрации Fe от коэффициентов Пуассона чистых ГЦК-кристаллов Au и Fe.

Из рис. 1 видно, что в широкой области концентраций около ГЦК-ОЦК-перехода энергетическая разница между ГЦК- и ОЦК-структурами сплава Au-Fe очень мала. Отсюда можно сделать вывод о большой склонности к метастабильному сосуществованию ГЦК- и ОЦК-структур в сплаве Au-Fe в широкой области концентраций вокруг ГЦК-ОЦК-перехода. Именно этим можно объяснить существование метастабильной рентгеноаморфной структуры в сплаве $Au_{1-C}Fe_C$ при $45 < C < 90\%$ [1,2,4].

Удельная энтропия при переходе из ГЦК- в ОЦК-структуру в сплаве Au-Fe уменьшается. Это указывает на поглощение скрытой теплоты при этом фазовом переходе, аналогично тому как это происходит при γ - α -переходе в чистом железе. При этом, относительное изменение энтропии при ГЦК-ОЦК-переходе в сплаве Au-Fe на порядок меньше, чем в чистом железе при γ - α -переходе

$$\Delta s(\text{Au-Fe})/k_B = -0.00368,$$

$$\Delta s(\gamma-\alpha\text{-Fe})/k_B = -0.0746 [9], \quad -0.083 [31]. \quad (8)$$

Малая разница между удельными энтропиями ГЦК- и ОЦК-фаз указывает на большую склонность к аморфизации сплава Au-Fe при ГЦК-ОЦК-переходе. Причем, как следует из (8), склонность сплава Au-Fe к аморфизации при ГЦК-ОЦК-переходе намного выше, чем склонность к аморфизации чистого Fe при γ - α -переходе. Появление рентгеноаморфного состояния чистого Fe при γ - α -переходе было экспериментально обнаружено в работе [32].

4. Изменение параметров ГЦК-ОЦК фазового перехода при уменьшении размера наночастицы сплава Au-Fe

Используя метод из [6,7] и параметры межатомного потенциала (1) из табл. 1, были рассчитаны свойства наночастицы сплава Au-Fe как с ГЦК-, так и с ОЦК-структурами. При этом, чтобы не нарушались аксиомы равновесной термодинамики, мы полагали, что компоненты сплава распределены по объему равномерно и градиентов плотности либо концентрации в наночастице нет.

В табл. 5 представлены значения концентрации C_f , при которой происходит пересечение термодинамических потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз сплава $Au_{1-C}Fe_C$ для макрокристалла ($N = \infty$, $k_n(\text{fcc}) = 12$, $k_n(\text{bcc}) = 8$) и для наночастицы кубической формы из $N = 60000$ атомов. При этом значения средних по наночастице первых координационных чисел для ГЦК- и ОЦК-структур равны

$$k_n(\text{fcc}) = 11.756617, \quad k_n(\text{bcc}) = 7.828296.$$

Таблица 5. Изменение концентрации C_f , при которой происходит ГЦК-ОЦК-переход в сплаве $Au_{1-C}Fe_C$ с изменением температуры и плотности для макрокристалла и для нанокристалла из 60000 атомов

N	T, K	$R = r_o/c$	C_f
∞	10	1	0.680
	300	1	0.684
	300	0.9958	0.683
60000	10	1	0.970
	10	0.9958	0.969
	300	1	0.944
	300	0.9958	0.943

Из табл. 5 видно, что при изохорно-изотермическом уменьшении числа атомов в наночастице $Au_{1-C}Fe_C$ значение C_f увеличивается, т.е. ГЦК-ОЦК-переход смещается в сторону больших концентраций железа. Для наночастицы с фиксированным числом атомов и неизменной формой поверхности значение C_f увеличивается при изохорном росте температуры, а при изотермическом уменьшении плотности значение C_f уменьшается.

Расчеты показали, что при $N < 59900$ пересечение термодинамических потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз сплава Au-Fe при $P = 0$ и $T \leq 300 \text{ K}$ уже не происходит. Т.е. при $N < 59900$ (т.е. при диаметре наночастицы $d < 150 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) для сплава Au-Fe ГЦК-структура более стабильна чем ОЦК-структура при любой концентрации железа. При больших концентрациях железа ($C > 0.9$) относительно крупные ($40000 < N < 59900$) наночастицы сплава Au-Fe могут иметь метастабильную аморфную структуру из смеси ГЦК- и ОЦК-структур, но по мере уменьшения размера наночастицы ГЦК-структура становится для нее более энергетически выгоднее.

Отметим, что изменение структуры наночастиц при уменьшении их размера было экспериментально обнаружено для многих однокомпонентных веществ и сплавов [33–36]. Например, в [33] было обнаружено, что при уменьшении размера наночастицы железа структура в ней изменяется из ОЦК- на ГЦК-структуру, которая стабильна для макрожелеза только при высоких температурах. В [34] было экспериментально показано, что наночастицы сплава Au-Fe меньше определенного размера уже не испытывают структурный фазовый переход в ОЦК-фазу. В [35] было экспериментально показано, что для сплава Au-Fe, подвергнутому ГЦК-ОЦК-переходу, высокотемпературная ГЦК-фаза имеет стабильный мелкий размер, меньший, чем ее низкотемпературная ОЦК-фаза. В обзоре [36] указаны экспериментальные работы, в которых были получены наночастицы Au, имеющие стабильные кристаллические структуры, которые были отличны от ГЦК-структуры.

5. Заключение

Самосогласованным образом определены параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса для ГЦК- и ОЦК-структур золота и железа. Данные параметры были получены путем подгонки параметров потенциала для ОЦК-золота под точку пересечения термодинамических потенциалов для ГЦК- и ОЦК-фаз неупорядоченного сплава замещения $Au_{1-c}Fe_c$ при $T = 10$ К, $R = 1$ и при концентрации железа $C_f = 0.68$.

На основе полученных параметров межатомного потенциала (1), в рамках аналитического метода из [6,9] рассчитаны свойства ГЦК- и ОЦК-фаз золота и железа при $P = 0$ и $T = 300$ К. Расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными оценками, что позволяет утверждать корректность данного метода расчета.

Рассчитаны концентрационные зависимости свойств сплава Au-Fe в ГЦК- и ОЦК-фазах при $R = 1$ и $T = 300$ К. Расчеты показали, что данные зависимости имеют нелинейный характер и согласуются с результатами, полученными для ГЦК-Au-Fe методом функционала плотности в [22]. Объяснено появление метастабильной аморфной структуры в широком интервале концентраций вокруг ГЦК-ОЦК-перехода в сплаве Au-Fe.

Рассчитаны изменение свойств сплава Au-Fe при структурном фазовом переходе ГЦК-ОЦК при $P = 0$ и $T = 300$ К. Расчеты показали, что такие свойства как: R , Θ , γ , z , $B'(P)$, C_v , C_p , s , $\sigma(100)$, $\sigma'(T)_v$, $\sigma'(T)_p$ и Δ_p практически не изменяются при ГЦК-ОЦК-переходе. Наибольшее изменение испытывает параметр решетки, а остальные свойства изменяются в пределах 1–7.6%. По изменению параметров при ГЦК-ОЦК-переходе сделан вывод о главной роли железа при фазовом переходе в сплаве Au-Fe.

Рассчитано смещение концентрации C_f , при которой происходит пересечение термодинамических потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз сплава $Au_{1-c}Fe_c$ при уменьшении размера наночастицы. Показано, что при изохорно-изотермическом уменьшении числа атомов в наночастице Au-Fe значение C_f смещается в сторону больших концентраций железа.

Для наночастицы с фиксированным числом атомов и неизменной формой поверхности значение C_f увеличивается при изохорном росте температуры, а при изотермическом уменьшении плотности значение C_f уменьшается. Расчеты показали, что при $P = 0$, $T \leq 300$ К и $N < 59900$ для наночастицы сплава $Au_{1-c}Fe_c$ при любой концентрации железа ГЦК-структура более стабильна чем ОЦК-структура.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхасовой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_МК).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Okamoto, T.B. Massalski, L.J. Swartzendruber, P.A. Beck. Bull. Alloy Phase Diagrams **5**, 6, 592 (1984). DOI: 10.1007/BF02868322
- [2] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. Binary Alloy Phase Diagrams (ASM, USA, 1992), V. 1–3.
- [3] J.A. Munoz, M.S. Lucas, L. Mauger, I. Halevy, J. Horwath, S.L. Semiatin, Y. Xiao, P. Chow, M.B. Stone, D.L. Abernathy, B. Fultz. Phys. Rev. B **87**, 1, 014301 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.014301
- [4] I.A. Zhuravlev, S.V. Barabash, J.M. An, K.D. Belashchenko. Phys. Rev. B **96**, 13, 134109 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134109
- [5] A. Tymoczko, M. Kamp, O. Prymak, C. Rehbock, J. Jakobi, U. Schürmann, L. Kienle, S. Barcikowski. Nanoscale **10**, 35, 16434 (2018). DOI: 10.1039/c8nr03962c
- [6] М.Н. Магомедов. ФТТ **62**, 12, 2034 (2020). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, 12, 2280 (2020).] DOI: 10.1134/S1063783420120197
- [7] М.Н. Магомедов. Кристаллография **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. Crystallography Rep. **62**, 3, 480 (2017).] DOI: 10.1134/S1063774517030142
- [8] Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. В 2-х т. Изд-во ИЛ, М. (1962). 1148 с. [E.A. Moelwyn-Hughes. Phys. Chem. Pergamon Press, London (1961).]
- [9] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 2, 191 (2021). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 2, 215 (2021).] DOI: 10.1134/S1063783421020165
- [10] М.Н. Магомедов. ФТТ **62**, 7, 998 (2020). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, 7, 1126 (2020).] DOI: 10.1134/S1063783420070136
- [11] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **11**, 88 (2020). [M.N. Magomedov. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron Neutron Techniques **14**, 6, 1208 (2020).] DOI: 10.1134/S1027451020060105
- [12] М.Н. Магомедов. ЖТФ **85**, 11, 48 (2015). [M.N. Magomedov. Technical Phys. **60**, 11, 1619 (2015).] DOI: 10.1134/S1063784215110195
- [13] R. Briggs, F. Coppari, M.G. Gorman, R.F. Smith, S.J. Tracy, A.L. Coleman, A. Fernandez-Pañella, M. Millot, J.H. Eggert, D.E. Fratanduono. Phys. Rev. Lett. **123**, 4, 045701 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.045701
- [14] S.S. Batsanov, A.S. Batsanov. Introduction to structural chemistry. Springer Science & Business Media, Heidelberg (2012). 545 p. DOI: 10.1007/978-94-007-4771-5
- [15] М.Н. Магомедов. ФТТ **60**, 5, 970 (2018). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **60**, 5, 981 (2018).] DOI: 10.1134/S1063783418050190
- [16] М.Н. Магомедов. ФТТ **61**, 11, 2169 (2019). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **61**, 11, 2145 (2019).] DOI: 10.1134/S1063783419110210

- [17] F. Calvo, N. Combe, J. Morillo, M. Benoit. *J. Phys. Chem. C* **121**, 8, 4680 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12551
- [18] M.G. Pamato, I.G. Wood, D.P. Dobson, S.A. Hunt, L. Vočadlo. *J. Appl. Crystallography* **51**, 2, 470 (2018). DOI: 10.1107/S1600576718002248
- [19] M.M. Shukla, N.T. Padial. *Rev. Brasil. Física* **3**, 1, 39 (1973). <http://sbfisica.org.br/bjp/download/v03/v03a03.pdf>
- [20] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. *J. Appl. Phys.* **54**, 3, 1346 (1983). DOI: 10.1063/1.332209
- [21] A. Patra, J.E. Bates, J. Sun, J.P. Perdew. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **114**, 44, E9188-E9196 (2017). DOI: 10.1073/pnas.1713320114
- [22] J. Kangsabanik, R.K. Chouhan, D.D. Johnson, A. Alam. *Phys. Rev. B* **96**, 10, 100201 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.100201
- [23] P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, K.D. Litasov, T.S. Sokolova. *Sci. Rep.* **7**, 41863, 1 (2017). DOI: 10.1038/srep41863
- [24] S.K. Saxena, G. Eriksson. *J. Phys. Chem. Solids* **84**, 70 (2015). DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.03.006
- [25] Y. Nishihara, Y. Nakajima, A. Akashi, N. Tsujino, E. Takahashi, K.I. Funakoshi, Y. Higo. *Am. Mineralogist* **97**, 8–9, 1417 (2012). DOI: 10.2138/am.2012.3958
- [26] H. Chamati, N.I. Papanicolaou, Y. Mishin, D.A. Papaconstantopoulos. *Surface Science* **600**, 9, 1793 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.02.010
- [27] С.И. Новикова. *Тепловое расширение*. Наука, М. (1974). 294 p.
- [28] S. Schönecker, X. Li, B. Johansson, S.K. Kwon, L. Vitos. *Sci. Rep.* **5**, 14860 (2015). DOI: 10.1038/srep14860
- [29] D.J. Dever. *J. Appl. Phys.* **43**, 8, 3293 (1972). DOI: 10.1063/1.1661710
- [30] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справочник, Металлургия, М. (1989). 384 с. [V.E. Zinov'ev. *Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh* (The Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures). Metallurgiya, Moscow (1989). 384 p.]
- [31] L.J. Swartzendruber. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **3**, 2, 161 (1982). DOI: 10.1007/BF02892374
- [32] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, И.С. Головин. *Письма в ЖЭТФ* **107**, 9, 583 (2018). [A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, I.S. Golovin. *JETP Lett.* **107**, 9, 558 (2018).] DOI: 10.7868/S0370274X18090084
- [33] P.A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G.K. Shenoy, W. Schulze. In: *Small Particles and Inorganic Clusters* / Ed. C. Chapon, M.F. Gillet, C.R. Henry. Springer, Berlin, Heidelberg (1989). DOI: 10.1007/978-3-642-74913-1_23
- [34] P. Mukherjee, X. Jiang, Y.Q. Wu, M.J. Kramer, J.E. Shield. *J. Phys. Chem. C* **117**, 45, 24071 (2013). DOI: 10.1021/jp409015y
- [35] D. Amram, C.A. Schuh. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 14, 145503 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.145503
- [36] C. Sow, G. Mettela, G.U. Kulkarni. *Annu. Rev. Mater. Res.* **50**, 345 (2020). DOI: 10.1146/annurev-matsci-092519-103517

Редактор Т.Н. Василевская