Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 7, с. 473 – 478 © 2019 г. 10 апреля

Соотношение между сдвиговой и дилатационной упругой энергией межузельных дефектов в металлических кристаллах

Р. А. Кончаков[+1)], *А. С. Макаров*[+], *Г. В. Афонин*[+], *М. А. Кретова*[+], *Н. П. Кобелев*[*], *В. А. Хоник*[+]

[+]*Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 4 февраля 2019 г.
После переработки 4 февраля 2019 г.
Принята к публикации 20 февраля 2019 г.

Проведено молекулярно-статическое моделирование межузельных дефектов для четырех металлов с гранецентрированной кубической решеткой. Рассчитаны объемы полиэдров Вороного для атомов, образующих дефекты, и их ближайшего окружения. На этой основе показано, что отношение дилатационного вклада в упругую энергию к сдвиговому для наиболее устойчивых расщепленных межузлий не превышает 0.12–0.13. Аргументируется справедливость такого же вывода для дефектов типа межузельных гантелей в металлических стеклах.

DOI: 10.1134/S0370274X19070075

1. Введение. Как известно, собственные точечные дефекты металлических кристаллов – вакансии и межузельные атомы – оказывают значительное влияние на их свойства. Основные свойства вакансий известны довольно хорошо. Ситуация с межузельными атомами более сложна: относительно малоизвестный факт состоит в том, что они образуют в решетке так называемые гантели (или "расщепленные межузлия"), когда два атома стремятся занять один и тот же узел кристаллической решетки [1]. При этом межузельные атомы в октаэдрической конфигурации (т.е. в центре элементарной ячейки гранецентрированной кубической решетки (ГЦК)) имеют более высокую энтальпию формирования и их концентрация поэтому пренебрежимо мала в сравнении с концентрацией межузельных гантелей. Вакансии являются центро-симметричными дефектами, а межузельные гантели обладают ярко выраженной анизотропной структурой. Соответственно, вакансии не взаимодействуют с внешним полем сдвиговых напряжений, а межузельные гантели относятся к категории так называемых упругих диполей, эффективно взаимодействующих с этим полем [2].

В отношении межузельных гантелей распространено мнение о том, что, поскольку их энтальпия формирования в разы больше таковой для вакансий, то их равновесная концентрация должна быть много меньше концентрации вакансий, и это утверждение вошло даже в современные учебники по материаловедению [3]. При этом еще в 1970-х гг. было установлено, что расщепленные межузлия имеют низкочастотные колебательные моды [4], с которыми связана высокая колебательная энтропия [5]. Это уменьшает энергию формирования Гиббса и может вызвать сильный рост концентрации вблизи температуры плавления T_m.

Представляет фундаментальный интерес вопрос о факторах, определяющих энтальпию формирования дефектов. Вакансии и межузельные атомы создают локальные упругие напряжения, и работа по созданию этих упруго-напряженных областей при $T = 0$ K представляет собой соответствующую энтальпию формирования. Упругая энергия решетки вокруг дефектов может быть разделена на сдвиговую и дилатационную (т.е. связанную с изменением объема при образовании дефекта) составляющие, одна из которых может доминировать. Соответственно, возможны различные подходы к интерпретации механизма формирования дефектов. Так, известная $cB\Omega$-модель исходит из того, что энтальпия формирования определяется дилатационной составляющей упругой энергии дефекта, и поэтому зависит от модуля объемной упругости B [6–8]. Эта модель позволила, в частности, интерпретировать ряд явлений, связанных с образованием, миграцией и рекомбинацией дефектов в кристаллах [9, 10].

С другой стороны, Зинер еще в 1951 г. при анализе диффузии предположил, что изменение энергии Гиббса металла пропорционально модулю сдвига G [11]. Позднее аналогичный вывод был сделан при ис-

[1)]e-mail: konchakov.roman@gmail.com

следовании термодинамических свойств кристаллов с дефектами [12]. Основываясь на предположении о превалирующей роли сдвигового вклада в упругую энергию кристалла, авторы [11, 12] пришли в итоге к разумным оценкам величин термодинамических характеристик точечных дефектов. Недавний подробный анализ определения энтальпии образования дефектов на основе данных об их концентрации привел к выводу о том, что для корректного ее определения необходимо учитывать температурную зависимость упругих модулей [13]. При этом ответ на вопрос о том, какие именно модули (B или G) определяют энтальпию образования, остался нерешенным.

В 1992 г. Гранато предложил межузельную теорию (МТ) конденсированного состояния [5], представляющую значительный интерес. Основу теории составила идея о том, что термодинамическое равновесие металлических конденсированных фаз связано с межузельными атомами в гантельной конфигурации. Свободную энергию f в расчете на один межузельный дефект Гранато представил в виде $f = \alpha_1 G\Omega + \alpha_2 B\Omega$, где α_1 и α_2 – безразмерные константы, G и B – модули сдвига и объемной упругости, Ω – объем, приходящийся на один атом. Используя данные для меди, Гранато пришел к выводу о том, что основную часть упругой энергии межузельного атома в кристалле составляет сдвиговая энергия (т.е. $\alpha_1 \gg \alpha_2$) [5]. Это утверждение, по сути, составляет краеугольный камень МТ, поскольку мгновенный модуль сдвига G является ее главным термодинамическим параметром (являясь второй производной энергии Гиббса по сдвиговой деформации).

Гранато вычислил энергию Гиббса кристалла с межузельными гантелями и показал, что возможны различные равновесные и метастабильные состояния ниже и выше T_m [5, 14]. Эти состояния были интерпретированы как равновесный и перегретый кристалл, равновесная и переохлажденная жидкость, в зависимости от температуры и концентрации дефектов. Плавление в рамках МТ неразрывным образом связано с генерацией межузельных дефектов. Специально поставленные для проверки этого предположения недавние эксперименты на Al и In дали убедительные свидетельства быстрого роста концентрации межузельных гантелей по мере приближения к T_m [15, 16]. Компьютерное моделирование показало, что межузельные гантели остаются идентифицируемыми объектами в жидком и твердом некристаллическом состояниях [17–19]. При этом они сохраняют все свойства межузельных гантелей в кристаллах (высокая чувствительность к внешнему сдвиговому напряжению, специфические поля напряжений и особые низкочастотные колебательные моды, определяющие высокую энтропию дефекта), хотя и не имеют однозначного геометрического образа, как в кристаллах (два атома, стремящиеся занять один и тот же узел кристаллической решетки).

Согласно МТ, свойства замороженных расплавов – металлических стекол – должны контролировать вмороженные дефекты межузельного типа и изменение их концентрации при внешних воздействиях. Этот подход оказался весьма плодотворным и дал возможность интерпретировать целый спектр релаксационных явлений в металлических стеклах (см. обзор [20]). В частности, МТ дает удивительно точное описание кинетики тепловыделения и теплопоглощения при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол [21]. При этом подходе с энергетической точки зрения металлический кристалл является основным состоянием стекла, а его избыточная энтальпия определяется упругой энергией системы дефектов межузельного типа.

Изложенное определяет актуальность апробации исходных гипотез МТ. В частности, следует проверить, действительно ли сдвиговая компонента энергии межузельной гантели является доминирующей. Этот вопрос имеет и самостоятельное значение для физики дефектов, поскольку какие-либо другие данные об упругой энергии межузельных атомов, помимо упомянутых выше, нам неизвестны.

2. Постановка задачи и методика расчетов. Известна теоретическая оценка соотношения дилатационной (объемной) E_{bulk} и сдвиговой E_{shear} упругой энергий точечного дефекта в упругом континууме. Для сферического дефекта в изотропном теле в дипольном приближении Дайре [22] получил простое соотношение

$$\frac{E_{\text{bulk}}}{E_{\text{shear}}} \leq \frac{2k}{9k^2+8k+4}, \qquad (1)$$

где $k = B/G$. Оценка по этой формуле показывает, что энергия дефекта более чем на 90 % должна состоять из упругой энергии сдвига [22]. Однако, во-первых, формула (1) получена для сферически симметричного дефекта, тогда как межузельная гантель обладает ярко выраженной анизотропией. Во-вторых, эта формула не учитывает упругую энергию области, непосредственно примыкающей к дефекту, ибо получена в рамках линейной теории упругости. Можно ожидать, что эта энергия будет весьма существенна. Соответственно, возможность применения формулы (1) для расчета энергии межузельной гантели остается *a priori* неопределенной.

С учетом изложенной проблематики мы провели моделирование методом молекулярной статики ($T = 0$ K) межузельных атомов в четырех ГЦК металлах. Модельные расчеты были выполнены в пакете LAMMPS [23] с межатомными потенциалами типа eam (*embedded atom method*) для Al, Ag, Cu и Ni, взятыми из работ [24–27] соответственно. Модельная система представляла собой ГЦК-решетку из $N = 32000$ атомов ($20\times20\times20$ трансляций элементарной ячейки). Сначала строилась идеальная решетка и вычислялся атомный объем V_0. Далее в модельную систему вводился дефект и после ее релаксации для каждого атома вычислялся объем соответствующей ему ячейки Вороного V_i. Релаксация структуры выполнялась методом сопряженных градиентов.

В первую очередь, были вычислены локальные изменения объема $\Delta V_i = V_0 - V_i$, вызванные дефектом. Затем был рассчитан дилатационный (объемный) вклад U_d в полную упругую энергию дефекта в линейном приближении:

$$U_d = \frac{B}{2V_0}\int_V (\Delta V/V)^2 dV \approx \frac{B}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{(V_0 - V_i)^2}{V_0^2}, \quad (2)$$

где B – изотермический модуль объемного сжатия, остальные величины определены выше. Объемный модуль определялся как $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$, модуль сдвига принимался как среднее модулей сдвига по Ройсу (G_R) и Фойгту (G_V), т.е. $G = \frac{1}{2}(G_R + G_V)$, где $G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$ и $G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/\,[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$ [28]. В этих формулах компоненты тензора упругих модулей C_{11}, C_{12} и C_{44} (фойгтовская нотация) принимались равными их экспериментальным значениям вблизи гелиевых температур для соответствующих металлов, см. ниже табл. 1. Сдвиговая компонента упругой энергии определялась как разность $H_f - U_d$, где H_f – энтальпия формирования дефекта, рассчитывавшаяся по формуле $H_f = H_{\rm rel} - H_{\rm ini}\frac{N+1}{N}$, $H_{\rm ini}$ и $H_{\rm rel}$ – энтальпия системы до и после внедрения дефекта [15].

3. Результаты и обсуждение. На рисунке 1 показана межузельная гантель (*dumbbell interstitial*) ориентацией [001] в меди (рис. 1a) и изменение объема многогранников Вороного (рис. 1b) для атомов, составляющих межузельную гантель, а также для близлежащих атомов, лежащих вдоль оси гантели, перпендикулярно ей и в направлении [111]. Видно, что для атомов, составляющих дефект, объем полиэдра Вороного уменьшен примерно на 10 %. Можно сказать, что на ту же величину увеличена локальная плотность. Для более удаленных атомов вдоль оси дефекта объем полиэдра Вороного увеличен (локальная плотность уменьшена), хотя эффект быстро падает по мере удаления от гантели. Для атомов в направлении [110] (перпендикулярно оси гантели) объем полиэдров Вороного сначала растет (на ≈ 9 %), затем быстро уменьшается до нуля и становится слабо отрицательным по мере удаления от оси дефекта. Знакопеременные изменения объема полиэдров Вороного имеют место также под углом 45° к оси гантели. Можно прийти к довольно неожиданному выводу о том, что локальная плотность при создании дефекта как растет, так и уменьшается, в зависимости от направления и расстояния от его оси.

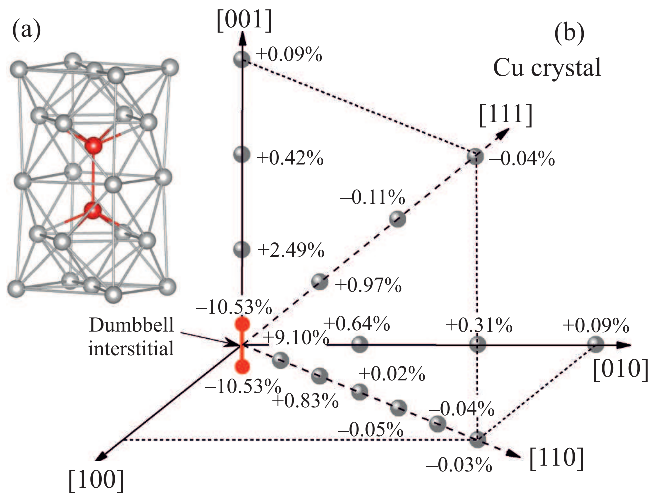

Рис. 1. (Цветной онлайн) Межузельная гантель (a) и относительные изменения объема многогранников Вороного (указаны цифрами) в сравнении с идеальной решеткой для атомов в кристалле меди (показаны кружками), составляющих межузельную гантель ориентации [001], и для соседних атомов, лежащих вдоль и перпендикулярно оси гантели, а также в направлении [111] (b)

Как отмечено выше, межузельные атомы в октаэдрической позиции (т.е. в центре ГЦК-ячейки, см. рис. 2a) имеют более высокую энтальпию формирования в сравнении с гантельной конфигурацией, и поэтому в реальных условиях не возникают. Однако при нулевой температуре они стабильны и их изучение представляет интерес, поскольку они являются центро-симметричным дефектом, в отличие от анизотропной межузельной гантели. На рисунке 2b показаны результаты вычислений относительного изменения объема полиэдров Вороного для межузельного атома в октаэдрической позиции (в центре системы координат), а также для атомов, расположенных вдоль осей [001] и [111] (в силу центросимметричности дефекта, изменения вдоль осей [010] и [100] совпадают с таковыми для оси [001]). Видно,

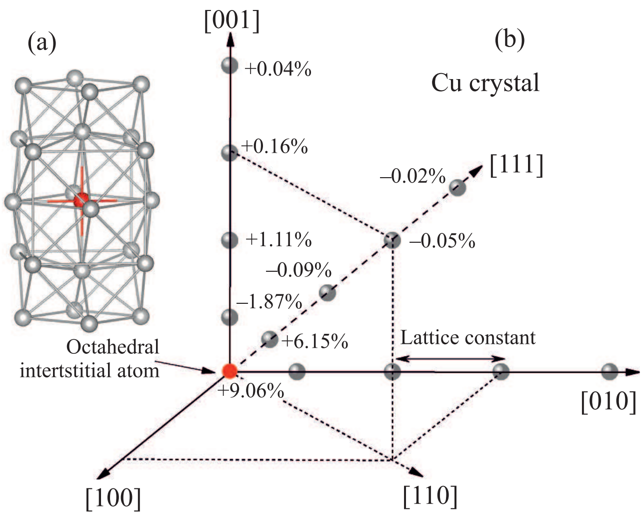

Рис. 2. (Цветной онлайн) Межузельный атом в октаэдрической позиции (a) и относительное изменение объема многогранников Вороного (указано цифрами) для атома, формирующего октаэдрическое межузлие (в центре системы координат), и атомов, расположенных вдоль осей [001] и [111] в кристалле меди (b)

что как и в случае межузельной гантели (рис. 1), область самого дефекта сжата, тогда как вдоль разных направлений имеются положительные и отрицательные изменения плотности. Подчеркнем, что макроскопическая плотность кристалла при наличии обоих видов межузельных атомов снижается, причем величина этого снижения по порядку величины равна снижению плотности при введении вакансий [29].

Таблица 1. Компоненты тензора упругих модулей C_{11}, C_{12} и C_{44}, модули сдвига и объемной упругости ГЦК металлов в области гелиевых температур [30]

Металл	C_{11} (ГПа)	C_{12} (ГПа)	C_{44} (ГПа)	B (ГПа)	G (ГПа)
Al	114.3	62.0	31.7	79.4	29.3
Ag	131.5	97.3	51.1	108.7	33.0
Cu	176.2	124.9	81.7	142.0	51.4
Ni	261.0	151.0	132.0	187.7	92.9

В таблице 1 представлены компоненты C_{11}, C_{12} и C_{44} тензора упругих модулей, а также модули сдвига G и модули объемной упругости B исследуемых ГЦК металлов в области гелиевых температур по данным работы [30]. Модули сдвига даны для случая поликристалла, т.е. после усреднения по Ройсу и Фойгту, как описано выше. Данные этой таблицы были использованы для расчета дилатационной и сдвиговой составляющих упругой энергии межузельных дефектов, как описано выше.

Таблица 2. Энтальпии формирования межузельных атомов в гантельной (H_f^{int}) и октаэдрической (H_f^{oct}) конфигурациях, отношение объемной и сдвиговой упругой энергии для межузельных атомов в гантельной ($\varepsilon_{\text{int}}^{\text{eam}}$) и октаэдрической ($\varepsilon_{\text{oct}}^{\text{eam}}$) конфигурациях по данным настоящей работы и рассчитанное по формуле (1) (ε^D)

Металл	H_f^{int} (эВ)	H_f^{oct} (эВ)	$\varepsilon_{\text{int}}^{\text{eam}}$	$\varepsilon_{\text{oct}}^{\text{eam}}$	ε^D
Al	2.58	2.78	0.115	0.066	0.059
Ag	3.26	3.45	0.126	0.080	0.051
Cu	3.07	3.25	0.120	0.075	0.058
Ni	4.53	4.82	0.102	0.083	0.071

В таблице 2 приведены рассчитанные энтальпии формирования межузельных атомов в гантельной (H_f^{int}) и октаэдрической (H_f^{oct}) конфигурации. Видно, что во всех случаях $H_f^{\text{int}} < H_f^{\text{oct}}$, подтверждая тем самым, что гантельная конфигурация является более устойчивой. Отношение дилатационной и сдвиговой упругой энергии в табл. 2 представлено величиной $\varepsilon^{\text{eam}} = U_d/(H_f - U_d)$ для гантельных и октаэдрических межуздоузлий, где дилатационная энергия U_d рассчитана по формуле (2), а способ определения энтальпии формирования H_f описан выше. Как видно, это отношение весьма близко для всех четырех металлов и составляет $\approx 11.6\,\%$ для расщепленных межузлий и $\approx 7.6\,\%$ для октаэдрических межузлий. Сдвиговая упругая энергия, таким образом, в обоих случаях доминирует.

Интересно оценить, в какой степени формула (1) работоспособна для расчета отношения дилатационной и сдвиговой упругой энергии междоузлий. Расчет по этой формуле представлен в табл. 2 величиной $\varepsilon^D = E_{\text{bulk}}/E_{\text{shear}}$. Видно, что величина ε^D для всех металлов составляет $6-7\,\%$, что немного меньше наших данных для октаэдрического междоузлия ($\varepsilon_{\text{oct}}^{\text{eam}}$) и примерно вдвое меньше расчетов этого отношения для гантельного междоузлия ($\varepsilon_{\text{int}}^{\text{eam}}$). Причина этого различия очевидна – анизотропия расщепленного междоузлия и неучет упругой энергии вблизи ядра дефекта в рамках линейной теории упругости при выводе соотношения (1). Последнее обстоятельство в определенной степени устраняется использованием при расчетах eam-потенциала.

Тем не менее, поскольку наши модельные расчеты для всех четырех металлов дают примерно в два раза больший результат в сравнении с расчетом по формуле (1), то ее можно использовать для оценки отношения дилатационной и сдвиговой упругой энергии межузельных гантелей в других металлах с известными модулями B и G, если получающийся результат удвоить. Соответствующие данные показаны на рис. 3 в виде гистограмм для 63 поликристалличе-

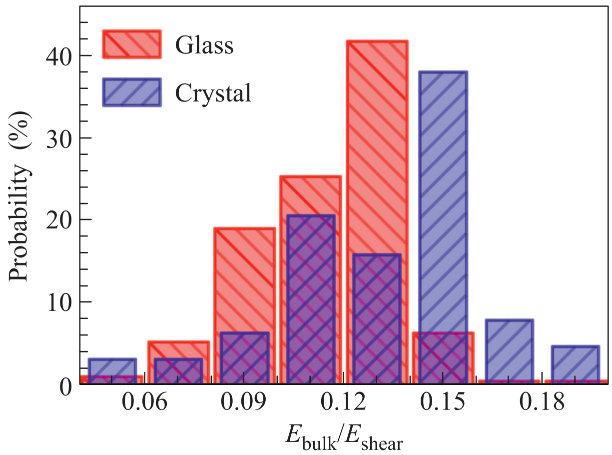

Рис. 3. (Цветной онлайн) Гистограммы распределения отношения дилатационной и сдвиговой энергии $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear}$ расщепленного межузлия для 63 поликристаллических металлов и аналогичных дефектов для 189 металлических стекол. Показаны удвоенные результаты расчета по формуле (1) с использованием значений упругих модулей B и G, взятых из работ [31, 32]

ских металлов, значения B и G для которых при комнатной температуре приведены в монографии [31]. Как видно, для $\approx 90\,\%$ металлов таблицы Менделеева величина $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear} \leq 0.15$. Эта величина весьма близка к нашим расчетам для межузельной гантели (табл. 2) и может служить подтверждением как описанного способа использования формулы (1), так и исходной гипотезы МТ о доминировании сдвиговой энергии в полной упругой энергии дефекта.

МТ предполагает наследование металлическим стеклом системы дефектов типа межузельных гантелей, образующихся при плавлении материнского кристалла. Поэтому расчет $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear}$ по удвоенной правой части формулы (1) имеет смысл проделать и для металлических стекол. Соответствующие результаты для 189 металлических стекол, упругие модули B и G которых представлены в обзоре [32], показаны на рис. 3. Гистограмма распределения $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear}$ для металлических стекол весьма сходна с таковой для поликристаллических металлов. Небольшое отличие состоит лишь в ее небольшом сдвиге в сторону меньших значений этого отношения так, что для подавляющего числа металлических стекол $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear} \leq 0.13$. Это показывает, что сдвиговая составляющая упругой энергии дефектов типа межузельных гантелей в металлических стеклах также доминирует. Это обстоятельство оправдывает применение формализма МТ к металлическим стеклам.

4. Заключение. Проведенные молекулярно-статические расчеты с потенциалом типа eam для кристаллов Al, Ag, Cu и Ni показали, что отношение дилатационной составляющей $E_{\rm bulk}$ к сдвиговой компоненте упругой энергии $E_{\rm shear}$ расщепленного межузлия не превышает 0.12–0.13, что подтверждает базовую гипотезу межузельной теории о доминирующей роли сдвиговой компоненты у упругой энергии дефектов. Расчет этого же отношения по формуле (1), полученной для изотропного дефекта в рамках линейной теории упругости, дает примерно вдвое меньшие величины. Это обстоятельство использовано для оценки отношения $E_{\rm bulk}/E_{\rm shear}$ для 63 металлов и 189 металлических стекол. Эта оценка хорошо согласуется с результатами нашего моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (задание 3.1310.2017/4.6).

1. W. G. Wolfer, *Fundamental properties of defects in metals*, Comprehensive Nuclear Materials, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Amsterdam (2012).
2. А. С. Новик, Б. С. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, М. (1975).
3. Г. Готтштейн, *Физико-химические основы материаловедения*, БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2014).
4. P. H. Dederichs, C. Lehman, H. R. Schober, A. Scholz, and R. Zeller, J. Nucl. Mater. **69–70**, 176 (1978).
5. A. V. Granato, Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
6. P. Varotsos and K. Alexopoulos, Phys. Rev. B **15**, 2348 (1977).
7. P. Varotsos, W. Ludwig, and K. Alexopoulos, Phys. Rev. B **18**, 2683 (1978).
8. P. Varotsos and K. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with the Bulk Properties*, North-Holland, Amsterdam (1986).
9. P. Varotsos, J. Appl. Phys. **101**, 123503 (2007).
10. B. Zhang, X. Wu, J. Xu, and R. Zhou, J. Appl. Phys. **108**, 053505 (2010).
11. C. Zener, J. Appl. Phys. **22**, 372 (1951).
12. J. Holder and A. V. Granato, Phys. Rev. **182**, 729 (1969).
13. Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, ЖЭТФ **153**, 409 (2018).
14. A. V. Granato, Eur. J. Phys. B **87**, 18 (2014).
15. E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, A. Yu. Vinogradov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 215401 (2016).
16. Е. В. Гончарова, А. С. Макаров, Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, Письма в ЖЭТФ **106**, 39 (2017).
17. K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R. S. Averback, and A. V. Granato, Europhys. Lett. **71**, 625 (2005).

18. Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, А. С. Макаров, ФТТ **58**, 209 (2016).
19. E. V. Goncharova, R. A. Konchakov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, V. A. Khonik, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 305701 (2017).
20. V. A. Khonik, Chin. Phys. B **26**, 016401 (2017).
21. Y. P. Mitrofanov, D. P. Wang, A. S. Makarov, W. H. Wang, and V. A. Khonik, Sci. Rep. **6**, 23026 (2016).
22. J. C. Dyre, Phys. Rev. B **75**, 092102 (2007).
23. J. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
24. Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **59**, 3393 (1999).
25. H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, and M. W. Chen, Phys. Rev. B **83**, 134118 (2011).
26. Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, and J. D. Kress, Phys. Rev. B **63**, 224106 (2001).
27. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **37**, 10378 (1988).
28. R. Meister and L. Peselnick, J. Appl. Phys. **37**, 4121 (1966).
29. V. A. Khonik and N. P. Kobelev, J. Appl. Phys. **115**, 093510 (2014).
30. G. Simons and H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties*, MIT Press, Cambridge, MA (1977).
31. М. А. Штремель, *Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки*, М. (1990).
32. W. H. Wang, Prog. Mater Sci. **57**, 487 (2012).