N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES
ISSN 1991-346X
Volume 5, Number 297 (2014), 16 – 24

CALCULATION METHODS OF VACANCY MIGRATION ENERGY IN FCC METALS

K. Baigisova

Kazakh national technical university named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: kymbat_b@mail.ru, baigisova.k@gmail.com

Key words: vacancy migration energy, calculation methods, comparative analysis of calculation methods.

Abstract. In this paper several modern calculation methods of vacancy migration energy in metals using density functional theory and semi-empirical methods are considered. The comparative analysis was performed on such items as comparability of the calculated values of vacancy migration energy with experimental results, taking into account the relaxation of atoms around vacancies, and simplicity of calculations. Al, Cu и Ni were taken for comparative analysis.

УДК 538.9

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ ВАКАНСИЙ В ГЦК МЕТАЛЛАХ

К. Б. Байгисова

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: энергия миграции вакансий, методы расчета, сравнительный анализ методов расчета.

Аннотация. Рассмотрены методы расчета энергии миграции вакансий в металлах с использованием теории функционала плотности и полуэмпирических методов. Сравнительный анализ проводился по таким показателям, как сопоставимость рассчитанных значений энергии миграции вакансий с экспериментальными результатами, учет релаксации атомов вокруг вакансий, и простота вычислений. Для сравнительного анализа были выбраны Al, Cu и Ni.

В результате экстремальных воздействий таких, как пластическая деформация, быстрое охлаждение, и радиационное повреждение образуются неравновесная концентрация точечных дефектов в металлах. Изменение структуры проявляется и в изменении функциональных характеристик и свойств металла. Одним из основных параметров, определяющих поведение точечных дефектов в металлах, является энергия миграции вакансий. Зная значение энергии миграции вакансий, можно понять и предсказать поведение дефектов и свойств материалов [1].

Расчетные данные энергии миграции вакансий в металлах, полученные различными методами, как правило, не совпадают с экспериментальными значениями. Поэтому совершенствование методов расчета энергии миграции вакансий в твердых телах остается актуальной задачей.

Исходным пунктом при решении таких задач является определение потенциала взаимодействия атомов [2, 3]. Наряду с определением потенциала взаимодействия атомов для расчета энергии миграции вакансий также важен и учет релаксации атомов вокруг вакансии.

В данной работе для сравнительного анализа были выбраны три показателя: сопоставимость рассчитанных значений энергии миграции вакансий с экспериментальными результатами, поскольку применимость рассчитанных значений с помощью любого метода определяется в сравнении с

экспериментальными данными; учет процесса релаксации атомов вокруг вакансий: это дает более реалистичное описание поведения дефектов; простота вычислений: во избежание использования множества подгоночных параметров необходимо упростить метод вычислений.

Парный потенциал Морзе является одним из наиболее простых видов межатомных потенциалов для описания межатомных взаимодействий в молекулярной динамике. Он не имеет квантовомеханического обоснования и относится к полуэмпирическим потенциалам. Для определения энергии миграции вакансии с помощью потенциала Морзе используют несколько подходов.

В работе [4] реализован один из таких подходов. Суть метода заключается в том, что модельный кристалл с ГЦК структурой, состоящий из N атомов, разбивается на семейство конфигурационных сфер. Для этого выбирается один атом в качестве центрального. Атомы, ближайшие к центральному атому, образуют первую конфигурационную сферу.

Следующие атомы, расположенные на одинаковом расстоянии от центрального атома, образуют вторую конфигурационную сферу (в расчете был выбран ГЦК кристалл, состоящий из центрального атома и 1060 атомов, расположенных в 30-ти конфигурационных сферах вокруг центрального атома). Эта процедура продолжается до полного размещения всех атомов модельного кристалла по конфигурационным сферам. В таком случае i-ая конфигурационная сфера будет иметь радиус

$$R_i = a\sqrt{m_i^2 + n_i^2 + l_i^2},$$

где m_i, n_i, l_i – кристаллографические индексы атомов, расположенных на i-ой конфигурационной сфере; a – параметр кристаллической решетки.

Далее с помощью потенциала Морзе вычисляется энергия взаимодействия между собой всех атомов кристалла при наличии вакансии в первой конфигурационной сфере, затем во второй конфигурационной сфере и т.д.

Потенциал Морзе выражается следующей формулой:

$$U_i = U(r_i) = D\left\{\exp\left[-2\alpha(r_i - r_0)\right] - 2\exp\left[-\alpha(r_i - r_0)\right]\right\}. \quad (1)$$

где D – параметр, показывающий величину минимума потенциала, r0 – расстояние между атомами, соответствующее минимуму потенциала, α – параметр, определяющий кривизну потенциала. Если ввести постоянную $\zeta = \exp(\alpha r_0)$, а расстояние между атомами выразить, используя кристаллографические индексы m_i, n_i, l_i положения i-го атома относительно начального атома в решетке кубического кристалла и параметр решетки a (при температуре T=0 K параметр решетки будет a_o), то потенциал Морзе можно представить удобной для расчетов формулой

$$U_i(a) = D\zeta^2 \exp(-2\alpha a M_i) - 2D\zeta \exp(-\alpha a M_i).$$

где

$$r_i = aM_i,\ M_i = \sqrt{m_i^2 + n_i^2 + l_i^2}.$$

Энергия взаимодействия N атомов находится по формуле

$$E_s = \frac{1}{2}ND\zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a_0 M_i) - ND\zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a_0 M_i). \quad (2)$$

Коэффициент 1/2 появляется из-за того, что в качестве начального может быть любой атом решетки и $U_{1i} = U_{i1}$.

Для определения α, D и r_0 используются три уравнения [5]:

$$\varepsilon_s = \frac{1}{2}D\zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a_0 M_i) - D\zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a_0 M_i),$$

$$0 = -\zeta \sum_i^N M_i \exp(-2\alpha a_0 M_i) + \sum_i^N M_i \exp(-\alpha a_0 M_i), \quad (3)$$

$$-\frac{9Ka_0}{c} = 2\alpha^2 D\zeta^2 \sum_i^N M_i^2 \exp(-2\alpha a_0 M_i) - \alpha^2 D\zeta \sum_i^N M_i^2 \exp(-\alpha a_0 M_i),$$

где ε_s – энергия сублимации, приходящаяся на один атом, K – модуль объемной упругости. Промежуточная величина M_i, используемая для вычисления параметров потенциала Морзе, и зависящая от суммы квадратов кристаллографических индексов, меняется скачками (дискретна).

В таблице 1 дано сравнение значений параметров потенциала Морзе, взятых из литературных источников и полученных нами по предложенной методике, для Al, Cu и Ni.

Таблица 1 – Сравнительные данные о параметрах потенциала Морзе ГЦК металлов

Металл	Параметры, вычисленные в настоящей работе			Параметры, полученные в других работах			Источник
	$\alpha, \times 10^{-1}$ нм$^{-1}$	D, эВ	$r_0, \times 10^{-1}$, нм$^{-1}$	$\alpha, \times 10^{-1}$ нм$^{-1}$	D, эВ	$r_0, \times 10^{-1}$, нм$^{-1}$	
Al	1.084	-0.270	3.552	1.165	-0.270	3.253	[6]
Cu	1.363	-0.332	2.987	1.359	-0.343	2.866	[6]
Ni	1.283	-0.375	3.039	1.420	-0.420	2.780	[6]

Обозначим через E_{i1} энергию взаимодействия атомов при наличии вакансии в i-ой конфигурационной сфере. Миграция вакансии внутри этой сферы начинается с того, что ближайший к вакансии атом «поднимается» на соседнюю седловину потенциального рельефа в точку, находящуюся посередине между двумя соседними узлами кристаллической решетки, т.е. оказывается между i-ой и (i–1) конфигурационными сферами (в случае i=1 – между первой конфигурационной сферой и центральным атомом). Для этого состояния кристалла характерно наличие двух вакансий: одной в i-ой конфигурационной сфере и второй на месте атома, находящегося в седловой точке между i-ой и (i-1) конфигурационными сферами. Энергия, соответствующая этому состоянию будет E_{i2}. Тогда энергия миграции вакансий в кубическом кристалле определяется простой формулой

$$E_m^v = E_{i2} - E_{i1} \tag{4}$$

В таблице 2 приведены значения энергии миграции вакансий в ГЦК металлах, вычисленные по предлагаемому методу, в сравнении с экспериментальными результатами и данными расчетов, известными из литературы.

Таблица 2 – Значения энергии миграции вакансий в ГЦК металлах

Металл	ε_s, эВ	E_m^v, эВ				
		Метод 1	Метод 2	Метод 3	Литературные данные	Экспериментальные данные [8]
Al	3,04 [16]	1,17	0,69	0,59	0,66 [7] 0,775; 0.96 [8]	0,58-0,66
Cu	3,52 [15]	1,19	0,80	0,68	0,77-1,00 [8]	0,60-1,08
Ni	4,39 [15]	1,07	1,0	0,86	1,04-1,25 [8]	1,20-1,27

В последнее время для расчета E_m^v чаще всего используется метод погруженного атома (МПА) [9-14]. Суть МПА состоит в том, что каждый атом системы рассматривается как примесь, погруженная в ансамбль, состоящий из всех оставшихся атомов. Формула определения потенциальной энергии системы атомов в кристалле, которая впервые была предложена в работах M.S. Dow и M.I. Baskes имеет следующий вид:

$$U = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \Phi(\rho_i) \right], \tag{5}$$

где r_{ij} – расстояние между исходным i-ым атомом и другим атомом j, $\varphi(r_{ij})$ – парный потенциал, $\Phi(\rho_i)$ – энергия погружения атома, которая зависит от локальной величины электронной плотности ρ_i в точке расположения i-го атома.