

Министерство образования и науки Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет  
«МИФИ»

И.В. Ершова, А.В. Назаров

**ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
И ХАРАКТЕРИСТИК ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ  
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

*Рекомендовано УМО  
«Ядерные физика и технологии»  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений*

Москва 2012

УДК 548.4.991(075)+539.219.3(075)

ББК 22.37я7+34.2я7

Е 80

Ершова И.В., Назаров А.В. Теория и моделирование структуры и характеристик точечных дефектов в твердых телах: учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 80 с.

В учебном пособии рассматриваются существующие на сегодняшний день теоретические подходы и модели для определения атомарной структуры в окрестности дефектов и их характеристик в металлах и сплавах с кубическими решетками.

Каждый раздел учебного пособия содержит описание теоретического подхода, лежащего в основе рассматриваемой модели, основных моментов используемого в данной модели алгоритма и результаты работ различных авторов.

Составлено в соответствии с образовательными стандартами по дисциплинам «Моделирование в физике конденсированных сред», «ФКС: моделирование в материаловедении» и «Компьютерные технологии в материаловедении».

Предназначено для студентов и аспирантов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного состояния».

Пособие подготовлено в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ.

Рецензент д-р физ.-мат. наук В.В. Виноградов

ISBN 978 – 5 – 7262 – 1692 – 8

© *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2012*

Содержание	
Введение.....	5
1. Точечные дефекты и их свойства. Теория.....	7
1.1. Термодинамическая теория точечных дефектов .....	9
1.2. Микроскопическая теория диффузионных скачков атомов .....	15
1.3. Влияние давления на энергию системы с дефектом и обусловленный этим эффектом вклад в величину объема образования .....	19
1.4. Влияние давления на энергию системы с атомом в седловой позиции и обусловленный этим эффектом вклад в величину объема миграции .....	21
2. Расчет объема образования дефекта, основанный на термодинамической теории .....	23
3. Метод молекулярной статики.....	25
3.1. Некоторые элементы теории упругости .....	25
3.2. Модель Джонсона.....	28
3.3. Свойства вакансий и междоузельных атомов .....	31
3.3.1. Моновакансии .....	31
3.3.2. Междоузельные атомы в ГЦК решетке .....	35
3.3.3. Междоузельные атомы в ОЦК решетке.....	37
4. Теория сил Канзаки .....	40
4.1. Модели, основанные на теории сил Канзаки .....	44
5. Новая модель для расчета диффузионных характеристик точечных дефектов.....	49
5.1. Описание модели .....	49
5.2. Вакансии .....	50
5.3. Дивакансии и междоузельные атомы .....	55
5.4. Миграционные характеристики дефектов.....	57

5.4.1. Модель “Катапульты” .....	58
6. Моделирование диффузионных характеристик вакансий в ОЦК и ГЦК металлах .....	63
6.1. Характеристики вакансий в ОЦК металлах .....	63
6.2. Характеристики вакансий в ГЦК металлах .....	68
Заключение .....	72
Список литературы .....	74

## Введение

Точечные дефекты определяют кинетику формирования структуры в металлах и сплавах, особенно при внешних воздействиях [1-6]. В свою очередь, упругие поля, создаваемые дефектами различного типа, такими как дислокации, границы зерен, включения фаз, поры, влияют на частоты скачков атомов и, следовательно, на кинетику изменения структуры материалов в процессе их эксплуатации. Таким образом, для прогнозирования поведения конструкционных материалов в реальных (реакторных) условиях необходимо уметь рассчитывать характеристики точечных дефектов в этих материалах.

При теоретических рассмотрениях и моделировании свойств дефектов, как правило, удается получить удовлетворительные оценки для энергетических характеристик точечных дефектов. В то же время величины активационных объемов, рассчитанные разными авторами, редко согласуются между собой и с немногочисленными экспериментальными данными. На сегодняшний день не существует общепринятого подхода, позволяющего с единых позиций определить атомарную структуру в локальной окрестности дефекта (в том числе для активированного состояния системы) и установить связь структуры и упомянутых характеристик для различных механизмов диффузии. К сожалению, число экспериментальных работ по изучению упомянутых вопросов тоже невелико. Кроме того, многие теоретические работы и работы, связанные с компьютерным моделированием, не нашли своего отражения в монографиях и далеко не всегда доступны потенциальному читателю.

В учебном пособии рассматриваются существующие на сегодняшний день основные теоретические подходы и модели для определения атомарной структуры в окрестности дефектов и их характеристик в металлах и сплавах.

Каждый раздел учебного пособия содержит описание теоретического подхода, лежащего в основе рассматриваемой модели, основных моментов используемого в данной модели алгоритма и результаты работ различных авторов.

В заключительной главе данного пособия излагаются новый теоретический подход и разработанные на его основе модели, а также полученные при моделировании результаты, авторами кото-

рых являются авторы данного учебного пособия. Разработанные модели позволяют более точно по сравнению с существующими на сегодняшний день подходами рассчитывать атомарную структуру в окрестности дефекта и, особенно, структуру для активированного состояния системы, т.е. состояния, когда атом находится в седловой позиции на вершине потенциального барьера. Приведены для сравнения данные работ других авторов и результаты экспериментов.

1. Новиков И. И., Розин К. М.. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. М.: Metallurgy, 1990.
2. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
3. Орлов А. И. Введение в теорию дефектов в кристаллах. – М.: Высшая школа, 1983.
4. Physical Metallurgy / edited by R.W. Cahn, P. Haasen. – V. 2, North-Holland: Elsevier Science B.V., 1996.
5. Лейбфрид Г., Бройер Н. Точечные дефекты в металлах; Пер. с англ. - М. : Мир, 1981 год.
6. Залужный А.Г. Физическое материаловедение. Т1. Физика твердого тела (учебник) / Под ред. Б. А. Калина. М.: МИФИ, 2007.

# 1. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИХ СВОЙСТВА. ТЕОРИЯ

Глубокое понимание различных диффузионных явлений необходимо для прогнозирования кинетики диффузионных фазовых превращений, определяющих формирование структуры и, следовательно, свойств металлов и сплавов. При этом важные особенности диффузионных процессов непосредственно связаны с характеристиками (свойствами) точечных дефектов, которые являются простейшими несовершенствами кристаллической решетки твердого тела. Точечные дефекты не только участвуют в процессах диффузии, но оказывают также существенное влияние на многие свойства кристаллов. Они дают вклад в электрическое и тепловое сопротивление и играют роль при росте пор в ходе пластической деформации и при радиационном воздействии. Через взаимодействие с дислокациями точечные дефекты влияют на микроструктуру и на механические свойства металлов. Значимость точечных дефектов связана с тем, что присутствие их играет решающую роль во многих процессах и явлениях в твердых телах. Таким образом, вопросы об атомарной структуре в ближайшей окрестности этих дефектов, их характеристиках, определяемых структурой, таких в частности, как концентрация и подвижность, а также связи этих характеристик с различными термодинамическими параметрами представляют большой интерес.

Дефектами кристалла называют всякое нарушение трансляционной симметрии кристалла — идеальной периодичности кристаллической решетки. Различают несколько разновидностей дефектов по размерности: нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двумерные (плоские) и трёхмерные (объемные) дефекты.

К точечным дефектам кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями. Они возникают при нагреве, легировании, в процессе роста кристалла и в результате радиационного облучения. Могут вноситься также в результате имплантации.

Вакансия — свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки.

Собственный междоузельный атом — атом основного элемента, находящийся в междоузельном положении элементарной ячейки.

Примесный атом замещения — замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. В позициях замещения могут находиться атомы, которые по своим размерам и электронным свойствам относительно мало отличаются от атомов основы.

Примесный атом внедрения — атом примеси, располагающийся в междоузлии кристаллической решетки. В металлах примесями внедрения обычно являются водород, углерод, азот и кислород.

В кристаллах часто наблюдаются также комплексы, состоящие из нескольких точечных дефектов, например: пара Френкеля (вакансия + собственный междоузельный атом), дивакансия (вакансия + вакансия) и др.

Выделяют два механизма образования точечных дефектов: по Шоттки и по Френкелю. Первый и основной механизм образования вакансий заключается в том, что один из атомов, занимающих узел в поверхностном слое кристалла, в результате теплового возбуждения приобретает энергию не столь большую, которая необходима для испарения, а несколько меньшую, но достаточную для отрыва от его соседей и перемещения на поверхность кристалла. Если теперь освободившийся узел будет заполнен атомом, лежащим в более глубоком атомном слое, то на его месте возникнет вакансия, уже полностью окруженная занятыми узлами. Эта вакансия путем последовательного замещения ее соседними атомами может перемещаться внутри кристалла. Очевидно, и междоузельные внедренные атомы могут возникать независимо от вакансий, если атом, занимающий поверхностный узел, перейдет в соседнее междоузлие и затем будет перемещаться по междоузлиям в глубь кристаллической решетки. При этом вакансии внутри кристалла не образуются, а возникает лишь неровность на его поверхности. Рассмотренные процессы образования вакансий и внедренных атомов не связаны между собой и число образующихся в результате их дефектов того и другого типа не обязательно должно быть одинаковым.

В металлах, и особенно в металлах, имеющих плотноупакованную кристаллическую решетку, имеются сравнительно небольшие объемы, в которые могли бы внедриться атомы металла. По этой причине такие процессы оказываются связанными с затратой зна-

чительной энергии и маловероятны. Поэтому в металлах равновесное даже при высоких температурах число внедренных атомов (того же металла) ничтожно мало и основным типом точечных дефектов в них являются вакансии.

Вакансия и междоузельный атом могут возникать одновременно за счет перехода одного из атомов решетки из узла в междоузлие. Причиной такого перехода может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, близких к температуре плавления, или выбивание атома быстродвижущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара дефектов называется дефектом по Френкелю. Следует отметить, что настоящая вакансия образуется лишь после того, как внедренный атом отойдет от нее с соседнего междоузлия на более удаленное или вакансия заменится другим атомом, занимающим соседний с ней узел, в результате чего она удалится от внедренного атома. В дальнейшем внедренный атом может перемещаться по междоузлиям и вакансия может перемещаться по узлам, если ее будут замещать соседние атомы, находящиеся на узлах решетки. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока либо вакансия не встретится с внедренным атомом и не произойдет их рекомбинация, либо пока внедренный атом или вакансия не выйдут на поверхность кристалла либо достигнут какого-либо другого стока. Согласно этому механизму возникновения вакансий последние образуются одновременно с внедренными атомами, и потому количество возникающих вакансий и внедренных атомов должно быть одинаковым.

## 1.1. Термодинамическая теория точечных дефектов

С точечным дефектом связана энергия образования дефекта  $E_d^f$ : в случае вакансии – это энергия, необходимая для удаления атома на поверхность кристалла; в случае междоузельного атома – энергия, необходимая для перемещения атома с поверхности кристалла в междоузлие.

Поскольку образование вакансий связано с тепловым возбуждением поверхностных атомов, число образующихся вакансий должно расти с увеличением температуры. Наоборот, при понижении температуры равновесное число вакансий будет уменьшаться, ибо вакансии будут выходить на поверхность (или во внутренние по-

лости, или на какие-либо внутренние дефекты типа границ зерен, если они имеются в кристалле).

Определим равновесную концентрацию вакансий, имеющих в кристалле чистого металла при некоторой температуре  $T$ , следуя [1]. Обозначим через  $E_v^f$  энергию, необходимую для образования в чистом металле одной вакансии (т. е. увеличение энергии кристалла при появлении в нем одной вакансии). Образование вакансии при помощи механизма Шотки, по существу, сводится к переходу атома из внутренней области кристалла на его поверхность. Энергия, необходимая для перевода атома на поверхность в среднем приблизительно равна энергии удаления атома с поверхности на бесконечно большое расстояние (т. е. энергии испарения).

Если в кристалле содержится  $n$  вакансий, то энергия такого кристалла имеет вид

$$E_n^v = E^0 + n E_v^f, \quad (1.1)$$

где  $E^0$  – энергия кристалла, не имеющего вакансий.

Замечая, что в кристалле, содержащем  $N$  атомов и  $n$  вакансий, имеется  $N + n$  узлов, находим число  $W$  различных перестановок атомов и вакансий по узлам решетки:

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!}. \quad (1.2)$$

Определим свободную энергию  $\Psi = E_n^v - kT \ln W$ . Воспользовавшись формулой Стирлинга, находим:

$$\Psi = E^0 + nE_v^f - kT \left\{ \begin{array}{l} (N+n) [\ln(N+n) - 1] - N(\ln N - 1) \\ -n(\ln n - 1) \end{array} \right\}. \quad (1.3)$$

Из условия равновесия  $\frac{\partial \Psi}{\partial n} = 0$  получаем

$$\frac{n}{N+n} = \exp \left( -\frac{E_v^f}{kT} \right), \quad (1.4)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Поскольку число вакансий значительно меньше числа атомов ( $n \ll N$ ), можно пренебречь в знаменателе этой дроби числом  $n$ . Тогда

$$n = N \exp \left( -\frac{E_v^f}{kT} \right) \quad (1.5)$$

Вводя относительную концентрацию вакансий  $c_v = \frac{n}{N}$ , находим

$$c_v = \exp\left(-\frac{E_v^f}{kT}\right). \quad (1.6)$$

Оценка величины  $c_v$ , сделанная по этой формуле, показывает, что при температуре плавления относительная концентрация вакансий может быть несколько меньшей одного процента. С понижением температуры величина  $c_v$  быстро убывает.

Получим зависимость числа вакансий от внешнего давления  $p$  в простейшем предположении о независимости энергии образования вакансии  $E_v^f$  от давления. Для этого следует воспользоваться не свободной энергией, а термодинамическим потенциалом  $G = \Psi + pV$ . Запишем объем металла  $V$  в виде

$$V = V_0 + nv, \quad (1.7)$$

где  $V_0$  – объем металла, не содержащего вакансий, а  $v$  – увеличение объема, вызванное появлением одной вакансии. Тогда

$$G = \Psi + pV_0 + pnv, \quad (1.8)$$

где  $\Psi$  определяется формулой (1.3). Из условия равновесия  $\frac{\partial G}{\partial n} = 0$ , получаем равенство

$$E_v^f - kT \ln \frac{N+n}{n} + pv = 0, \quad (1.9)$$

откуда, опять учитывая что  $n \ll N$ , находим

$$n = N \exp\left(-\frac{E_v^f + pv}{kT}\right). \quad (1.10)$$

В монографии Смирнова А.А. [1] отмечается, что в ряде случаев может оказаться существенной зависимость  $E_v^f$  от  $p$ . В последующих главах показано, что эта зависимость может и должна быть учтена.

Аналогичные выкладки могут быть проведены и в случае собственных междоузельных атомов.

Итак, энергия образования дефекта определяется как разность между энергией системы с дефектом  $E^d$  и энергией идеальной системы  $E^0$ . При моделировании следует учитывать, что общее число

атомов в системе не изменяется, так как один из атомов из объема системы выходит на поверхность (образование вакансии по механизму Шоттки) или, наоборот, уходит с поверхности, занимая междоузельную позицию (образование междоузельного атома). Таким образом, энергия образования дефекта может быть записана [2]:

$$E_d^f = E^d - E^0 = E_{N-1}^d - E_N^0 + E_A^s, \quad (1.11a)$$

$$E_d^f = E^d - E^0 = E_{N+1}^d - E_N^0 - E_A^s, \quad (1.11б)$$

где  $E_{N-1}^d$ ,  $E_{N+1}^d$  – энергия системы с дефектом ( $N - 1$  атом в объеме системы в случае вакансии и  $N+1$  атом в объеме системы для случая междоузельного атома),  $E_N^0$  – энергия идеальной системы без дефекта ( $N$  атомов в объеме),  $E_A^s$  – энергия атома на поверхности; уравнение (1.1a) – энергия образования вакансии, (1.1б) – энергия образования междоузельного атома.

Вероятность образования точечного дефекта вычисляется по формуле Больцмана:

$$P_d^f = \exp\left(-\frac{E_d^f}{kT}\right). \quad (1.12)$$

Как уже отмечалось, плотность дефектов убывает экспоненциально с уменьшением температуры и оказывается очень малой величиной при температурах ниже комнатной. Однако и при низких температурах плотность дефектов может оказаться высокой, если кристалл облучить или нагреть до высокой температуры, а затем быстро охладить (закалить).

Атомы в кристаллах могут переходить из одного положения в другое. Два или несколько атома могут поменяться местами. Однако атому гораздо легче перескочить в вакансию. Также сравнительно легко совершают скачки междоузельные атомы. Поэтому основными механизмами диффузии в твердых телах считают вакансионный, связанный с перегруппировками атомов вблизи вакансий, и междоузельный, связанный с перемещениями атомов по междоузлиям.

Во всех случаях диффузии атомы должны преодолевать потенциальный барьер  $Q$ , происхождение которого связано, главным об-

разом, с квантовыми силами отталкивания, сильно увеличивающимися при сближении атомов. Энергия, необходимая для скачка атома в новую позицию, называется энергией миграции  $E_d^m$ . В случаях однокомпонентной однородной системы без внешних полей (например, в монокристалле металла) или в однородном сплаве, представляющим собой разбавленный раствор внедрения, атомы при диффузионных скачках преодолевают барьеры одинаковой величины и в этих случаях энергия миграции равна высоте потенциального барьера. Именно такие системы будут рассматриваться в этом издании в дальнейшем, и поэтому обе эти энергетические характеристики почти равноправны и идентичны, т.е. взаимозаменяемы. Заметим, однако, что во многих других системах в неоднородных и однородных по концентрации сплавах, при наличии внутренних и внешних полей, атомы при миграции будут преодолевать барьеры различной высоты, поэтому экспериментально определяемая энергия миграции будет усредненной величиной по большому количеству барьеров различной высоты.

Основываясь на работах по теории диффузионных скачков (см. раздел 1.2), при моделировании полагают, что энергия миграции дефекта есть разность двух энергий. Энергии системы с перескакивающим атомом в седловой позиции  $E^w$  (это может быть, например, атом, перескакивающий в вакансию) и энергией системы с дефектом и перескакивающим атомом в исходной позиции  $E^d$  (т.е. энергией равновесного состояния системы с дефектом):

$$E_d^m = E^w - E^d. \quad (1.13)$$

Обычно как параметр, определяющий зависимость коэффициента диффузии от температуры, используют энергию активации диффузии:  $E^{act} = E_d^f + E_d^m = E^w - E^0$ . Влияние давления  $p$ , в свою очередь, определяется величиной активационного объема  $V^{act}$ , являющегося суммой двух составляющих: объема образования  $V_d^f$  и объема миграции  $V_d^m$  дефекта[3-5]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d^f + E_d^m + p(V_d^f + V_d^m)}{kT}\right), \quad (1.14)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Зависимость коэффициента диффузии от внешнего давления является очень важной и в то же время недостаточно изученной на сегодняшний день характеристикой. В соответствии с известным выражением, полные объемы образования и миграции дефекта определяются как [3, 6]:

$$V^f = \left. \frac{\partial(\Delta G^f)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial((E^d - E^0) + p(V^d - V^0) - TS_v)}{\partial p} \right|_T = V_E^f + \Delta V^f, \quad (1.15)$$

$$V^m = \left. \frac{\partial(\Delta G^m)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial((E^w - E^d) + p(V^w - V^d))}{\partial p} \right|_T = V_E^m + \Delta V^m, \quad (1.16)$$

где  $\Delta G^f$ ,  $\Delta G^m$  – изменения свободной энергии Гиббса, необходимые для образования и миграции дефекта соответственно;  $S_v$  – вибрационная часть энтропии (этим слагаемым обычно пренебрегают, так как энтропия практически не зависит от давления);  $E^d$ ,  $V^d$  – энергия и объем системы, содержащей дефект;  $E^0$ ,  $V^0$  – энергия и объем идеальной системы,  $E^w$ ,  $V^w$  – энергия и объем системы с дефектом и перескакивающим атомом в седловой позиции.

Таким образом, полный объем образования представляет собой сумму двух частей. Первая часть связана с влиянием давления на энергию основного состояния системы [6-10]. Вторая – с выходом атома из объема системы на поверхность (в случае образования вакансии) или, наоборот, с переходом атома с поверхности в объем кристалла (междоузельный атом) и с релаксацией атомарной структуры:

$$\Delta V^f = \pm n\Omega + \Delta V^r. \quad (1.17)$$

Здесь  $\Delta V^r$  – объем релаксации,  $\Omega$  – объем, приходящийся на атом; “+” – для случая вакансий, “-” – для случая междоузельных атомов,  $n$  – изменение числа узлов решетки при образовании дефекта.

Объем миграции точечного дефекта также представляет собой сумму двух частей. Первая часть обусловлена разным влиянием давления на энергию усредненного по ансамблю скачков состояния системы с атомом в седловой позиции и энергию основного состояния системы с дефектом. Вторая - связана с изменением объема системы как целого при миграции дефекта, т.е. при переходе

атома из основной в седловую позицию, и представляет собой разность “объемов релаксации” в активированном (в седловой точке) и основном состояниях:

$$\Delta V^m = V^W - V^d. \quad (1.18)$$

Если учесть, что процесс миграции очень быстрый и изменения объема системы как целого за время перескока атома произойти не успевают, то это последнее слагаемое в выражении для объема миграции должно быть равно нулю. Тогда слагаемое, связанное с зависимостью энергии системы от давления, является определяющим. Однако большинство исследователей не принимают в расчет данные слагаемые в объемах образования и миграции, необоснованно считая их пренебрежимо малыми [7]. Поэтому очень важным является создание модели, позволяющей вычислять вклады в активационные объемы, обусловленные разной зависимостью энергий идеальной системы, системы с дефектом и системы в активированном состоянии от давления.

Для реализации этой программы необходимо использовать наиболее строго обоснованную теорию диффузионных процессов. Поэтому в следующем разделе излагается теоретический подход, разработанный Глайдом (Glyde) [11], в основе которого лежат методы статистической физики. Далее приводится вывод выражений для первых слагаемых в объемах образования и миграции (см. уравнения (1.15) и (1.16)), связанных с разным влиянием давления на энергию идеальной системы, системы с дефектом и системы с атомом в седловой позиции.

## 1.2. Микроскопическая теория диффузионных скачков атомов

До 1950-х годов все расчеты частот скачков атомов при диффузии в кристаллах были основаны на теории абсолютных скоростей реакций, заимствованной из кинетики химических реакций. При этом для упомянутой частоты применялось выражение [11]:

$$\Gamma = \tilde{\nu} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (1.19)$$

где  $\Gamma$  – частота скачков атомов,  $Q$  – высота энергетического барьера, который атом должен преодолеть, чтобы перейти в вакантный

узел,  $\tilde{\nu}$  – эффективная частота колебаний атома в узле решетки. С фундаментальной точки зрения данный подход имеет ряд ограничений. Во-первых, атом должен двигаться в вакантный узел настолько медленно, чтобы на каждом шаге систему можно было рассматривать как квазиравновесную. Во-вторых, параметры  $Q$  и  $\tilde{\nu}$  определяются не точно, так что теория не дает возможности фундаментального расчета  $\Gamma$ . Позднее развитые подходы Виньярда (Vineyard), Райса (Rice), Манли (Manley) и др. имеют ряд недостатков, которые также не позволяют с приемлемой точностью оценивать частоты скачков [11].

Глайд (Glyde) [11] рассмотрел диффузию в решетке Бравэ, состоящей из  $N$  атомов с вакансией. Узлы решетки задаются с помощью простых векторов трансляции  $\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_i + n_2 \mathbf{a}_j + n_3 \mathbf{a}_k$ , где  $\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j, \mathbf{a}_k$  – единичные векторы координационных осей. Через  $i, j, k$  определяются координаты узлов решетки, а координаты и скорости всех атомов через  $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$  и  $\{\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N\}$  соответственно. Частоту скачков Глайд искал, используя вероятность флуктуации, приводящей к тому, что, например, атом 1 перескакивает (по направлению  $\mathbf{i}$ ) в узел 2, до этого вакантный. Эта вероятность  $P(r_1^i = \frac{a_0}{2}; \dot{r}_1^i \geq 0; r_1^j, r_1^k, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_m)$  флуктуации, удовлетворяющей определенным условиям:

- 1) атом 1 имеет достаточно большую амплитуду отклонения от первоначальной позиции в узле, в результате чего оказывается примерно на границе между двумя узлами: 1 и 2;
- 2) также атом 1 обладает некоторой положительной составляющей скорости в направлении узла 2;
- 3) наконец,  $(m-1)$  атомы, окружающие атом 1, занимают некоторые позиции  $\{\mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_m\}$  (так же, как сам атом 1 в направлениях  $j$  и  $k$ ) такие, что потенциальная энергия данного состояния  $E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$  ненамного превосходит статическую потенциальную энергию  $E(\mathbf{r}_1 = \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{r}_m = \mathbf{a}_m) = E_0$ .

Далее, Глайд рассмотрел несколько идентичных систем, содержащих  $m$  атомов определенной частной конфигурации, так, чтобы их можно было рассматривать как канонический ансамбль таких подсистем.

Вклад в частоту скачков при реализации упомянутого ансамбля определяется микроскопическим “атомным потоком” в соседнюю ячейку:

$$\Gamma = \int_0^\infty P(r_1^i = \frac{a_0}{2}; \dot{r}_1^i \geq 0; r_1^j, r_1^k, r_3, \dots, r_m) \dot{r}_1^i dr_1^i. \quad (1.20)$$

Статистика для каждой подсистемы задается канонической функцией распределения (система находится в состоянии термодинамического равновесия), и, таким образом, вероятность рассматриваемой флуктуации:

$$\begin{aligned} P\left(r_1^i = \frac{a_0}{2}; \dot{r}_1^i \geq 0; r_1^j, r_1^k, r_3, \dots, r_m\right) &= \\ &= \frac{\int \dots \int \exp[-H_{3m}(\dot{r}_n r_n)/kT] d\dot{r}_1^j d\dot{r}_1^k dr_3 \dots d\dot{r}_m}{\int \dots \int \exp[-H_{3m}(\dot{r}_n r_n)/kT] dr_1 \dots dr_m, d\dot{r}_1 \dots d\dot{r}_m}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

где гамильтониан  $H_{3m}(\dot{r}_n r_n) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^m m_n \dot{r}_n^2 + E(r_1, \dots, r_m)$ . Интегрирование по каждой компоненте скорости (например  $n_i$ ) даст множитель  $(2\pi kT/m_n)^{1/2}$ . Так как  $E(r_1, \dots, r_m)$  находится в показателе экспоненты, то все вклады в интеграл по координатам будут близки к минимуму  $E$ , т.е. к статической потенциальной энергии  $E_0$ . Разложение в ряд Тейлора вокруг  $E_0$  с сохранением гармонических слагаемых даст:

$$\begin{aligned} P\left(r_1^i = \frac{a_0}{2}; \dot{r}_1^i \geq 0; r_1^j, r_1^k, r_3, \dots, r_m\right) &= \\ &= \frac{\exp[-E_{3m}(r_1^i = \frac{a_0}{2}, r_1^j, r_1^k, r_3, \dots, r_m)/kT] \exp(-\frac{1}{2} m_1 (\dot{r}_1^i)^2 / kT)}{\left(\frac{2\pi kT}{m_1}\right)^{1/2} \exp(-\frac{E_0}{kT}) \int \dots \int \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}(\sum_{n,n'}^m A_{nn'} \delta r_n \delta r_{n'})}{kT}\right] d\delta r_1 \dots d\delta r_m}, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где  $A_{nn'} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_{n'}}\right)_{a_n, a_{n'}}$ . Интеграл в знаменателе – стандартный

матричный интеграл.

Подставляя (1.22) в (1.20) и интегрируя, можно получить:

$$\Gamma = |A|_{(3m)}^{\frac{1}{2}} [(2\pi)^{3m+1} (kT)^{3m-1} m_1]^{\frac{1}{2}} \times \exp \left[ -\frac{E(r_1^i = \frac{a_0}{2}, r_1^j, r_1^k, r_3, \dots, r_m) - E_0}{kT} \right]. \quad (1.23)$$

Следует отметить, что Глайд получил аналогичное выражение и при рассмотрении диффузионного скачка в рамках динамического подхода [11]. Уравнение (1.23) для частоты скачков, однако, не полное. Реальная частота скачков есть вероятность скачка в единицу времени при любой конфигурации окружающих атомов, а не только конкретной частной рассмотренной выше. Глайд предполагает существование одной конфигурации с минимальной энергией  $E(r_1^j = r_1^{j+}, \dots, r_m = r_m^+) = E_{\min}$  и раскладывает все возможные  $E(r_1, \dots, r_m)$  в окрестности минимальной с точностью до 2-го порядка по отклонениям координат:

$$\begin{aligned} E(r_1, \dots, r_m) &= E_{\min} + \sum_n^{3m-1} \left( \frac{\partial E}{\partial r_n} \right)_{r_n^+} \delta r_n + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq 1}^{3m-1} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_{n'}} \right)_{r_n^+, r_{n'}^+} \delta r_n \delta r_{n'} = \\ &= E_{\min} + 0 + \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq 1}^{3m-1} A_{nn'}^+ \delta r_n \delta r_{n'}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Подставляя (1.24) в (1.23) и интегрируя, получим окончательное выражение для частоты скачков:

$$\Gamma = \frac{|A|_{(3m)}^{1/2}}{|A^+|_{(3m-1)}^{1/2}} (2\pi m_1^{1/2})^{-1} \exp \left[ -\frac{E_{\min} - E_0}{kT} \right] = \tilde{\nu} \exp \left[ -\frac{E_{\min} - E_0}{kT} \right]. \quad (1.25)$$

Следует отметить, что не существует возможности определить  $A^+$  из экспериментов, где проводится усреднение по макроскопическим временам.  $|A^+|$  и  $|A|$  в предэкспоненциальном множителе  $\tilde{\nu}$  возникают вследствие включения в интегрирование некоторых областей в окрестности конфигураций: исходной, т.е. до начала скачка, имеющей статическую энергию, и конфигурацию в окрестности седловой точки, с находящейся в этой позиции атомом, с ми-

нимальной потенциальной энергией. Учет этих областей настолько точен, насколько гармоническое приближение верно вплоть до значений  $E \gg E_{\min}$ . В дальнейшем мы будем обозначать энергию основного состояния системы (т.е. состояния с минимальной энергией) для седловой конфигурации как  $E^W$ .

Полученные Глайдом выражения очень важны. Они позволяют сделать вывод, что энергию миграции дефекта или точнее высоту барьера для диффузионного скачка атома в новую позицию можно рассчитывать как разность энергий **основных состояний** системы для конфигураций, когда перескакивающий атом находится в седловой позиции и когда перескакивающий атом находится в исходном узле решетки.

### 1.3. Влияние давления на энергию системы с дефектом и обусловленный этим эффектом вклад в величину объема образования

Полный объем образования представляет собой сумму двух частей. Первая часть связана с влиянием давления на энергию основного состояния системы [3,7,10]. Вторая – с выходом атома из объема системы на поверхность и с релаксацией атомарной структуры:

$$V^f = \left. \frac{\partial((E^d - E^0) + p(V^d - V^0) - TS_v)}{\partial p} \right|_{T=\text{const}} = V_E^f + \Delta V^f, \quad (1.26)$$

где  $S_v$  – вибрационная часть энтропии (этим слагаемым обычно пренебрегают);  $E^d$ ,  $V^d$  – энергия и объем системы, содержащей дефект;  $E^0$ ,  $V^0$  – энергия и объем идеальной системы;  $E^W$ ,  $V^W$  – энергия и объем системы с перескакивающим атомом в седловой позиции.

Потенциальная энергия атома  $i$  зависит от относительного расположения этого атома и его соседей в системе и может быть представлена в форме  $E_i = E_i(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$ ,  $j = \{1, n\}$ ,  $n$  – число атомов в системе. Так как любое поле напряжений изменяет положения атомов в системе, то, следовательно, оно изменяет и энергию атома  $i$  на  $E_i = E_i(\mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j - \mathbf{r}_i - \mathbf{u}_i)$ ,  $j = \{1, n\}$ , где  $\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{u}(\mathbf{r}_j)$  – смещение атома  $j$ , являющееся функцией его положения  $\mathbf{r}_j$ . Следует отметить, что это справедливо как для идеальной системы и системы с дефектом в

равновесной позиции, так и для системы с атомом в седловой конфигурации. Причем приложенное поле напряжений приводит к различному изменению атомных конфигураций в этих системах и, следовательно, по-разному изменяет энергии этих систем. Поэтому изменение потенциальной энергии системы при образовании дефекта  $E^d - E^0$  (разность энергий в уравнении (1.26)) в общем случае должна зависеть от поля деформации и, в частности, при изотропном гидростатическом сжатии – от давления.

Изменение энергии системы  $\Delta E$  при приложении внешнего поля напряжений можно разложить в ряд Тейлора по относительным смещениям атомов и их соседей [8,9,12,13]:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[ \frac{\partial E}{\partial (|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)} (|\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i|) + \dots \right]. \quad (1.27)$$

Суммирование в уравнении (1.27) ведется по всем атомам системы  $i$  и по атомам  $j$ , взаимодействующим с  $i$ . В большинстве случаев разность смещений соседних атомов мала, и можно принимать во внимание только величины первого порядка при разложении в ряд.

Так как  $\mathbf{u}$  изменяется мало на расстояниях, порядка межатомных, мы представляем все  $\mathbf{u}_j$  в виде [8,9]:

$$\mathbf{u}_j^x = u_i^x + \frac{\partial u_i^x}{\partial x} R_{ij}^x + \frac{\partial u_i^x}{\partial y} R_{ij}^y + \dots, \quad (1.28)$$

где верхние индексы  $x, y$  означают проекцию вектора смещения на направление соответствующей оси ( $x$  или  $y$ ),  $\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{u}(\mathbf{r}_j)$ ,  $\mathbf{r}_j$  – положение атома  $j$ , и  $R_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| = \sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2}$ .

Если мы можем учитывать только величины первого порядка в уравнении (1.28), то после алгебраических преобразований получаем:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{R_{ij}} \frac{\partial E}{\partial R} \Big|_{R_{ij}} \left[ x_{ij}^2 \varepsilon_{11}(\mathbf{r}_i) + y_{ij}^2 \varepsilon_{22}(\mathbf{r}_i) + z_{ij}^2 \varepsilon_{33}(\mathbf{r}_i) + 2x_{ij}y_{ij} \varepsilon_{12}(\mathbf{r}_i) + 2x_{ij}z_{ij} \varepsilon_{13}(\mathbf{r}_i) + 2y_{ij}z_{ij} \varepsilon_{23}(\mathbf{r}_i) \right], \quad (1.29)$$

где  $\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right)$  – компоненты тензора деформации,

$\alpha, \beta = \{1, 2, 3\}$ ,  $u_1 \equiv u^x$ ,  $u_2 \equiv u^y$ ,  $u_3 \equiv u^z$ ;  $x_1 \equiv x$ ,  $x_2 \equiv y$ ,  $x_3 \equiv z$ .

Полученное выражение справедливо как для изменения энергии идеальной системы, так и для изменения энергии системы с дефектом (в том числе и для случая, когда атом находится в седловой позиции) в поле напряжений.

В случае гидростатического давления  $P$ :  $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = P/K_0$ ,  $\varepsilon_{\alpha\alpha} = -P/3K_0$ ;  $\varepsilon_{\alpha\beta} = 0$  ( $\alpha \neq \beta$ ). Подставляя  $\Delta E^d$  (изменение энергии системы с дефектом) и  $\Delta E^0$  (изменение энергии идеальной системы) в уравнение (1.26), получаем выражение для первого слагаемого в объеме образования дефекта, связанного с зависимостью энергии системы от внешнего давления:

$$V_E^f = -\frac{1}{6K_0} \sum_i \sum_j \left( R_{ij}^d \frac{\partial E^d}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^d} - R_{ij}^0 \frac{\partial E^0}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^0} \right), \quad (1.30)$$

где  $K_0$  – модуль всестороннего сжатия,  $R_{ij}^d$  – расстояние между атомом  $i$  и атомом  $j$  в системе с дефектом,  $R_{ij}^0$  – расстояние между атомом  $i$  и атомом  $j$  в идеальной системе (без дефекта).

#### **1.4. Влияние давления на энергию системы с атомом в седловой позиции и обусловленный этим эффектом вклад в величину объема миграции**

Объем миграции так же, как и объем образования, представляет собой сумму двух частей. Первая часть обусловлена разным влиянием давления на энергию системы с атомом в седловой и основной позициях, а вторая – связана с изменением объема системы как целого при миграции дефекта:

$$V^m = \frac{\partial((E^w - E^d) + p(V^w - V^d))}{\partial p} \Big|_{T=\text{const}} = V_E^m + \Delta V^m. \quad (1.31)$$

Согласно Глайду [11] частоты скачков атомов в разных направлениях определяются следующим выражением:

$$\Gamma_i = \nu_i \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right), \quad (1.32)$$

где  $\Gamma_i$  – частота скачков атомов в направлении  $i$ ;  $Q_i = E^w - E^0$  – активационный барьер перехода атома в направлении  $i$ ;  $\nu_i$  – частотный множитель. Поле напряжений в общем и давление в частности меняют атомную конфигурацию окружения дефекта. Причем следует отметить, что здесь учитываются не только изменения расстояний между перескакивающим атомом и его соседями, но и изменения расстояний между остальными атомами системы (например, расстояния, обозначенные пунктирными линиями на рис. 1.1).

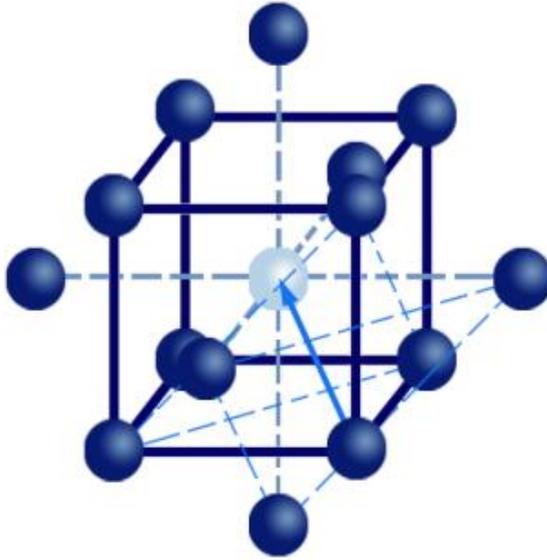


Рис. 1.1. Схема скачка атома в вакансию. ОЦК структура. Голубой шарик изображает вакансию

Следовательно, локальная величина активационного барьера перескока атома также изменяется в соответствии с изменением атомной конфигурации:  $\Delta Q = Q_i - Q_i^0 = \Delta E^w - \Delta E^d$ , где  $Q_i^0$  – активационные барьеры в системе с дефектом в отсутствие внешнего поля. Изменения в поле напряжения энергий систем с дефектом в основной и седловой позициях определяются выражением (1.19). По-

сле подстановки в уравнение (1.21) и преобразований, аналогичных описанным в разделе 1.2, можно получить [8,9,12,13]:

$$V_E^m = -\frac{1}{6K_0} \sum_i \sum_j \left( R_{ij}^w \frac{\partial E^w}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^w} - R_{ij}^d \frac{\partial E^d}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^d} \right), \quad (1.33)$$

где  $R_{ij}^w$ ,  $R_{ij}^d$  – расстояние между атомом  $i$  и атомом  $j$  в системе с вакансией, когда перескакивающий атом находится в седловой позиции и когда перескакивающий атом находится в исходной позиции соответственно.

Следующие разделы посвящены применению известных теоретических подходов и моделей для расчета диффузионных характеристик точечных дефектов (в частности характеристик, описывающих влияние давления на диффузию).

## 2. РАСЧЕТ ОБЪЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТА, ОСНОВАННЫЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Финнис (Finnis) и Сачдев (Sachdew) [14] получили общее выражение для объема образования. Полагая температуру равной нулю, полная энергия, необходимая для создания вакансии, может быть записана:

$$\Delta U = E^f - pV^f. \quad (2.1)$$

Здесь  $E^f$  – ключевая величина их теории, представляет собой энергию образования вакансии при постоянном объеме (различие не существенно, когда давление обращается в ноль, но оно весьма значимо при взятии производной по объему). Тогда свободная энергия Гиббса:

$$\Delta G = \Delta U + pV^f = E^f, \quad (2.2)$$

и, используя стандартное термодинамическое выражение для объема образования [13], получим:

$$V^f = \frac{d\Delta G}{dp} = \frac{dE^f}{d\Omega} \frac{d\Omega}{dp} = -\frac{\Omega}{B} \frac{dE^f}{d\Omega}. \quad (2.3)$$

Это выражение подходит для любых расчетов, в том числе с использованием теории псевдопотенциала второго порядка Поповича и др. (PCP) [15], которую применяли Финнис и Сачдев [14].

Финнис и Сачдев для своих расчетов использовали модель с жесткими граничными условиями и расчетные ячейки, содержащие менее 500 атомов. Изменяя  $\Omega$  на  $\pm 3\%$ , строя зависимость энергии образования точечного дефекта от  $\Omega$  и определяя угол наклона этой зависимости в точке, соответствующей реальному объему, приходящемуся на атом для данного металла при нулевом давлении, они рассчитывали объем образования точечного дефекта, используя уравнение (2.3). При этом релаксация атомов расчетной ячейки проводилась с использованием метода сопряженных градиентов.

Авторы рассчитали энергии образования для натрия и алюминия и объемы образования по полученному ими выражению (2.3) для тех же металлов, используя псевдопотенциал (объемозависимый), теорию Поповича и др. [15] (PCP) и стандартный жесткий парный потенциал (в гармоническом приближении). Описанный выше теоретический подход примечателен тем, что в нем объем образования не рассматривается как разность объемов каких-то состояний системы, а определяется исходя из общих термодинамических соотношений. Однако сами авторы отмечают, что их результаты не являются полностью удовлетворительными (так объем образования для натрия, рассчитанный с использованием жесткого парного потенциала, оказался отрицательным), и что необходимо использовать более надежные потенциалы, а также разработать более самосогласованную модель для расчетов.

В дальнейшем некоторые авторы стали использовать подобное выражение и для расчета объема миграции, строя зависимости энергии от объема, приходящегося на атом, и для случая активированного состояния системы, хотя использование уравнения (2.3) для неравновесного процесса является необоснованным.

### 3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИКИ

Эта глава посвящена описанию одного из основных методов моделирования на атомном уровне – методу молекулярной статистики. Этот метод изначально развивался как метод нахождения атомарной структуры в ближайшей окрестности дефекта и в ряде случаев структуры самого дефекта путем минимизации энергии системы, содержащей дефект, посредством варьирования координат составляющих систему атомов. В связи с указанным математическим аппаратом метод на начальных этапах развития назывался вариационным. В этой главе вначале приводятся в кратком изложении некоторые элементы классической линейной теории упругости, используемые в дальнейшем в алгоритмах рассматриваемых здесь моделей, затем подробно описывается одна из получивших широкое распространение при использовании метода молекулярной статистики модель – модель Джонсона, и далее приводятся полученные с ее помощью результаты, касающиеся атомарной структуры и характеристик наиболее значимых точечных дефектов.

#### 3.1. Некоторые элементы теории упругости

В классической теории упругости дефект рассматривается как центр дилатации системы. Если дефект введен в любую точку внутри замкнутой поверхности  $S$ , проведенной в бесконечной матрице, то элемент поверхности  $dS$  с нормалью  $\mathbf{n}$  смещается и проходит объем  $\mathbf{u}ndS$ , где  $\mathbf{u}$  (вектор смещения) определяется при решении уравнения равновесия статической изотропной теории упругости [16,17]:

$$(\lambda + 2\mu)\nabla(\nabla \times \mathbf{u}) - \mu\Delta(\Delta\mathbf{u}) = 0. \quad (3.1)$$

Здесь  $\lambda$  – модуль Ламе,  $\mu$  – модуль сдвига. Решение этого уравнение представимо в виде ряда по сферическим функциям, имеющего, вообще говоря, бесконечное число слагаемых, зависит от сферических координат, и если центр системы отсчета совпадает с центром дилатации, то, прежде всего, от расстояния до центра дилатации (т.е. дефекта) [17]. Так, например, первое слагаемое ряда, обладающее сферической симметрией, имеет вид [16,17]:

$$\mathbf{u}_1 = C_1 \mathbf{r}/r^3, \quad (3.2)$$

где  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  – расстояние до дефекта,  $C_1$  – константа. Следующее слагаемое этого ряда с кубической симметрией обычно записывают в виде [17]:

$$\mathbf{u}_2 = C_2 \nabla \left[ \frac{1}{r^5} \left( \frac{x^4 + y^4 + z^4}{r^4} - \frac{3}{5} \right) \right], \quad (3.3)$$

где  $C_2$  – константа. Третье слагаемое с цилиндрической симметрией в цилиндрических координатах можно записать [17]:

$$\mathbf{u}_3 = C_3 \frac{1}{r^4} \left[ \frac{3}{2} (1 - 3\cos^2\theta) \mathbf{e}_r - 3\cos\theta\sin\theta \mathbf{e}_\theta \right]. \quad (3.4)$$

Здесь  $C_3$  – также некоторая константа. Остальные слагаемые быстрее убывают с расстоянием, поэтому здесь не приводятся.

Итак, объем, ограниченный поверхностью  $S$ , изменяется на величину [16]:

$$\Delta V_\infty = \int_S \mathbf{u} n dS = C_1 \int_S \frac{r n}{r^3} dS = 4\pi C_1. \quad (3.5)$$

Изменение объема определяется только сферически-симметричным слагаемым решения уравнения статической изотропной упругости  $\mathbf{u}_1$ , так как остальные слагаемые убывают быстрее с расстоянием от дефекта и не дают прямого вклада в изменение объема. Таким образом, изменение объема при образовании дефекта, связанное с релаксацией решетки, линейно зависит от константы  $C_1$ .

Таким образом, когда в кристалле происходит релаксация, любая сферическая поверхность с центром в месте расположения дефекта, удерживаемая окружающими атомами, сжимаясь (или расширяясь), уменьшает (увеличивает) объем на величину  $\Delta V_\infty$ . Искажения в расположении атомов вокруг дефекта приводят к возникновению напряжений во всем кристалле. Однако поверхность кристалла должна быть свободна от напряжений, и для уравновешивания поверхностных сил, вызванных полем напряжений, порождаемым дефектом, на поверхности кристалла необходимо приложить дополнительные силы изображения. Эти силы дадут добавочный вклад  $\Delta V^I$  в величину объема релаксации [16]. Таким образом:

$$\Delta V^r = \Delta V_\infty + \Delta V^I. \quad (3.6)$$

Объем  $\Delta V^I$  можно вычислить в рамках теории упругости при помощи методов, разработанных Эшелби [16]. Так как в однородной изотропной среде или материале с кубической решеткой изменение объема, вызванное объемными силами с плотностью  $\mathbf{f}$  и поверхностными усилиями  $\mathbf{T}$ , можно записать [16]:

$$\Delta V^r = \frac{1}{3B} \int \mathbf{r} \mathbf{T} dS + \frac{1}{3B} \int \mathbf{r} \mathbf{f} dV, \quad (3.7)$$

то изменение объема  $\Delta V^I$ , связанное со смещением  $\mathbf{u}^I$ , получается подстановкой в это уравнение выражения для поверхностных сил  $-p_{ij}^\infty n_j = (1 - 2\nu)u_{ij}^\infty n_j - p_{ij}^\infty$ , где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, индексы  $i, j$  – обозначают проекции на различные направления (оси координат). Тогда:

$$\Delta V^I = -\frac{1-2\nu}{2B} \int_S r_i \frac{\partial u_j}{\partial r_i} dS_j. \quad (3.8)$$

Так как  $\mathbf{u} \cong \mathbf{u}_1$  – однородная функция степени -2, то этот интеграл равен удвоенному интегралу (3.5), взятому со знаком минус и

$$\Delta V^I = 4\pi C_1 \frac{2(1-2\nu)}{1+\nu} = \frac{2(1-2\nu)}{1+\nu} \Delta V_\infty. \quad (3.9)$$

Полное изменение объема:

$$\Delta V^r = \Delta V_\infty \gamma, \quad (3.10)$$

где  $\gamma = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu}$  – поправка Эшелби [16].

С помощью вариационного метода можно показать, что в анизотропном случае выражение (3.9) приблизительно верно, если  $\nu$  рассчитывается через упругие константы  $c_{11}, c_{12}, c_{44}$  следующим образом [18]:

$$\nu = \frac{c_{12} + \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{2(c_{12} + c_{44}) + \frac{4}{5}(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}. \quad (3.11)$$

### 3.2. Модель Джонсона

Джонсон разработал модель [17,19], позволяющую рассчитывать характеристики образования и миграции точечных дефектов, основанную на атомарном моделировании и некоторых результатах теории упругости. В модели, используемой Джонсоном, кристаллическая решетка представлена кристаллитом (область I, рис. 3.1), в котором атомы взаимодействуют друг с другом в соответствии с выбранным потенциалом взаимодействия и могут быть относительно подвижны. Атомы в этом кристаллите определяют так называемую расчетную ячейку. Расчетная ячейка в модели Джонсона окружена пограничной областью, необходимой для моделирования неподвижного "остатка" кристалла. Полагают, что атомы в пограничной области погружены в упругую сплошную среду. Смещения атомов в упругой сплошной среде  $\mathbf{u}$  находятся на основании решений уравнения равновесия статической изотропной теории упругости (3.1). Эти смещения зависят от положения атома в решетке, т.е. являются функцией расстояния от дефекта  $\mathbf{r}$ . Дальнейшее "дробление" упругой среды выполняется на основе предположений об области действия межатомных сил. В связи с этим все атомы в сплошной среде, находящиеся внутри области действия силы  $\mathbf{r}_c$  одного или более атомов в расчетной ячейке, приписываются к области II, а все атомы, расположенные далее, – к области III (рис. 3.1) [17,19].

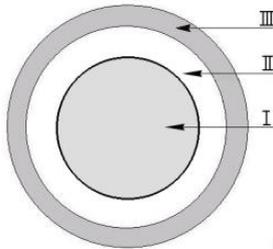


Рис. 3.1. Схема расчетной ячейки в модели Джонсона:

I – атомы расчетной ячейки; II – атомы упругой среды, взаимодействующие с атомами области I; III – атомы упругой среды, не взаимодействующие с атомами области I

Первоначально Джонсон и Браун считали, что смещение атома сплошной среды является суммой нескольких первых решений уравнения упругости (3.1) [17]:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_4, \quad (3.12)$$

где

$$\mathbf{u}_1 = C_1 \mathbf{r}/r^3, \quad (3.13a)$$

$$\mathbf{u}_2 = C_2 \nabla \left[ \frac{1}{r^5} \left( \frac{x^4 + y^4 + z^4}{r^4} - \frac{3}{5} \right) \right], \quad (3.13b)$$

$$\mathbf{u}_3 = C_3 \frac{1}{r^4} \left[ \frac{3}{2} (1 - 3\cos^2\theta) \mathbf{e}_r - 3\cos\theta \sin\theta \mathbf{e}_\theta \right], \quad (3.13c)$$

$$\mathbf{u}_4 = C_3 \frac{1}{r^2} \left[ -\frac{11}{6} (1 - 3\cos^2\theta) \mathbf{e}_r - \cos\theta \sin\theta \mathbf{e}_\theta \right]. \quad (3.13d)$$

Здесь  $\mathbf{u}_1$  – есть сферически симметричное решение, а  $\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$  и  $\mathbf{u}_4$  соответствуют нерадиальным решениям:  $\mathbf{u}_2$  – решение с кубической симметрией, в то время как  $\mathbf{u}_3$  и  $\mathbf{u}_4$  – цилиндрически симметричное решение (причем при выводе уравнения для  $\mathbf{u}_4$  использовалось приближение  $\lambda = 2\mu$ , справедливое для меди). Джонсон утверждает, однако, что конфигурация и энергия дефектов нечувствительны ко всем членам кроме  $\mathbf{u}_1$ . Учитывая это, только  $\mathbf{u}_1$  использовали во всех последующих расчетах, чтобы представить смещение атома в сплошной среде [17].

В модели Джонсона энергия атомов в расчетной ячейке (область I, рис. 3.1) связана с константой  $C_1$  из уравнения (3.13a) и равна:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Phi_{ij} + \sum_i \sum_k \Phi_{ik} + aC_1 + bC_1^2, \quad (3.14)$$

где  $\Phi_{ij}$  – потенциальная энергия взаимодействия между атомами  $i$  и  $j$ ;  $a$  и  $b$  – константы. Суммирование по  $i$  производится по всем атомам в расчетной ячейке I; суммирование по  $j$  – по всем атомам в расчетной ячейке, взаимодействующим с атомом  $i$ ; суммирование по  $k$  – по атомам в области II, взаимодействующим с  $i$ -м атомом.

Если атомы в расчетной ячейке смещаются из своих положений в идеальной решетке, то совершается работа против сил, требуемых для удержания идеальной решетки в равновесии. Эта работа представлена членом  $aC_1$  в уравнении (3.14). Движение атомов из их положений в идеальной решетке в расчетной ячейке вызывает

также смещения атомов в сплошной среде. Эти смещения приводят к увеличению члена  $bC_1^2$  в уравнении (3.14).

Сила, с которой атом  $j$  действует на атом  $i$ :

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

где  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ . Суммарная сила, действующая на атом  $i$ :

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} + \sum_k \mathbf{F}_{ik}. \quad (3.16)$$

Для того чтобы рассчитать объем релаксации, необходимо найти обобщенную силу  $F^c$ , действующую на атомы в области I, которая связана с упругой переменной  $C_1$  соотношением:

$$F^c = -\frac{\partial E}{\partial C_1} = -\sum_i \sum_j \mathbf{F}_{ij} \frac{\partial \mathbf{r}_j}{\partial C_1} - a - 2bC_1. \quad (3.17)$$

Процесс расчета конфигураций дефектов и характеристических энергий связан с выражениями для сил и энергий, определенных выше [17, 19]. Удерживая все атомы в областях II и III в фиксированных положениях (см. рис. 3.1), изменяют каждую координату каждого атома в расчетной ячейке до тех пор, пока компонента соответствующей силы (уравнение (3.16)) не станет равной или близкой к 0. Атомы перебираются в определенной последовательности до тех пор, пока все атомы в области I не достигнут равновесных положений (т.е. используется вариационная процедура метода молекулярной статики с релаксацией по силе, действующей на атом, для всех атомов области I). Все положения атомов в расчетной ячейке затем фиксируют, а положения атомов в областях II и III вместе с упругой переменной  $C_1$  изменяют, используя уравнения (3.13а) и (3.17), так, чтобы обобщенная сила  $F^c$  приближалась к нулю. Для малых смещений, имеющих место в области II, координаты векторов положения и упругая переменная могут быть точно согласованы путем линейной интерполяции для установления конфигурации, соответствующей нулевой обобщенной силе.

Описанный цикл согласования векторов положения атомов в расчетной ячейке и упругой константы  $C_1$ , описывающей смещения атомов, погруженных в упругую среду (область II), представляет собой одну итерацию. Обычно для обеспечения сходимости требуется 10 – 25 итераций. Ясно, что чем лучше аппроксимирова-

на конфигурация при конструировании системы векторов первоначальных положений всех атомов в системе для первой итерации, тем меньшее число итераций требуется для сходимости.

Поскольку изменение объема пропорционально  $C_1$  (см. уравнение (3.5)), константа  $a$  в уравнении (3.17) пропорциональна давлению, которое удерживает решетку [20]:

$$P = \frac{1}{2} (c_{12} - c_{44}). \quad (3.18)$$

Однако в случае расчетной ячейки без плоских граней  $a$  не будет определяться точно давлением  $P$ . В этом случае значение  $a$  может быть точно определено при использовании условия  $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$  для совершенного кристалла. Полагая величину  $bC_1^2$  равной накопленной упругой энергии, связанной с полем смещения  $\mathbf{u}_1$ , уравнение для  $b$  можно представить в виде [20]:

$$b = \frac{32\pi^2}{5N\Omega} \left[ c_{44} + \frac{(c_{11} - c_{12})}{3} \right], \quad (3.19)$$

где  $N$  – число узлов решетки в расчетной ячейке.

Для расчета объема миграции дефекта Джонсон использовал следующий подход. Один из атомов из ближайшего окружения вакансии на каждом шаге смещается в направлении вакансии на несколько процентов от расстояния до вакансии. Причем состояние системы, полученное при моделировании образования точечного дефекта (т.е. полностью отрелаксированная система с дефектом), принимается за начальное. На каждом шаге атома в вакансию проводится описанная выше процедура релаксации атомов области I и согласования положения атомов этой области с упругой переменной  $C_1$ .

### 3.3. Свойства вакансий и междоузельных атомов

#### 3.3.1. Моновакансии

*a. Расчет энергии миграции точечного дефекта (вакансии).* Если кооперативное движение атомов, связанное с процессом миграции, может быть вызвано движением одиночного атома из одной

плоскости решетки в соседнюю параллельную плоскость решетки, то можно использовать вариационный метод для расчета пути миграции и энергии миграции в прямом направлении. Общий метод может быть проиллюстрирован при использовании в качестве примера миграции вакансии (рис. 3.2). Миграция вакансии происходит при обмене местами между атомом и вакансией.

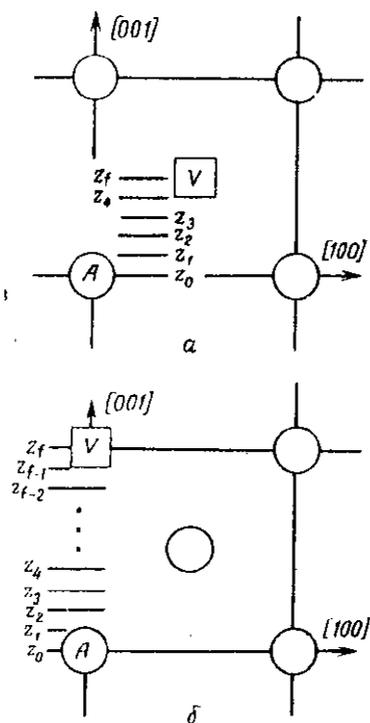


Рис. 3.2. Последовательные шаги в расчете энергии миграции вакансии:  
 $a$  – обмен с ближайшим соседом;  $b$  – обмен со вторым соседом

Чтобы найти энергию активации для обмена местами между вакансией и одним из ближайших к ней атомов  $A$ , рассматриваемый атом размещают на плоскости  $z = z_1$ , немного выше плоскости  $z = z_0$ , на которой атом размещается в его обычном *релаксированном* (равновесном) положении в присутствии вакансии. В связи с

этим интересно отметить, что релаксация атома около вакансии в кубических металлах, как показывают машинные эксперименты, имеет следующие особенности. Первые соседи релаксируют внутрь к вакансии на  $\sim 3\%$  от межатомного расстояния вдоль плотноупакованных направлений, вторые соседи релаксируют наружу примерно на то же расстояние вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ . Расчет конфигурации с минимальной энергией выполняется затем с атомом  $A$ , находящимся на плоскости  $z = z_1$ , но имеющим возможность относительно свободно двигаться по этой плоскости в направлении  $x$  и  $y$ . Серия таких расчетов может быть проведена для последующих более высоких плоскостей  $z = z_2, z = z_3$ , и т.д. (см. рис. 3.2,б) до тех пор, пока не будет совершен обмен местами атома и вакансии [20].

График зависимости энергии системы от  $z$  позволяет оценить координату  $z$  седловой точки ( $z_{sp}$ ). Расчет с атомом  $A$ , размещенным в плоскости  $z = z_{sp}$ , позволяет далее установить конфигурацию атомов в окрестности седловой точки и рассчитать энергию системы для такой конфигурации. Обычно для данного дефекта пригодны несколько возможных вариантов миграции, и каждый из них необходимо исследовать. Имеются основания полагать, что в некоторых материалах обмен местами вакансии с атомами второй координационной сферы может конкурировать с процессом обмена местами с ближайшим соседом при диффузии атомов. Энергия активации для обмена местами вакансии с атомом второго порядка может быть рассчитана методом, указанным на рис.3.2,б. Чтобы не затруднялось изучение различных асимметричных конфигураций и путей миграции, программа вариационного метода должна иметь возможность ограничивать движение данного атома на любой взятой плоскости. Энергетический барьер для миграции одиночной вакансии в  $\alpha$ -железе приведен на рис.3.3. Этот барьер иллюстрирует тот факт, что даже в случае простого дефекта в чистом металле седловая точка не обязательно должна быть простой и оставаться точно посередине между координатами конечных точек скачка.

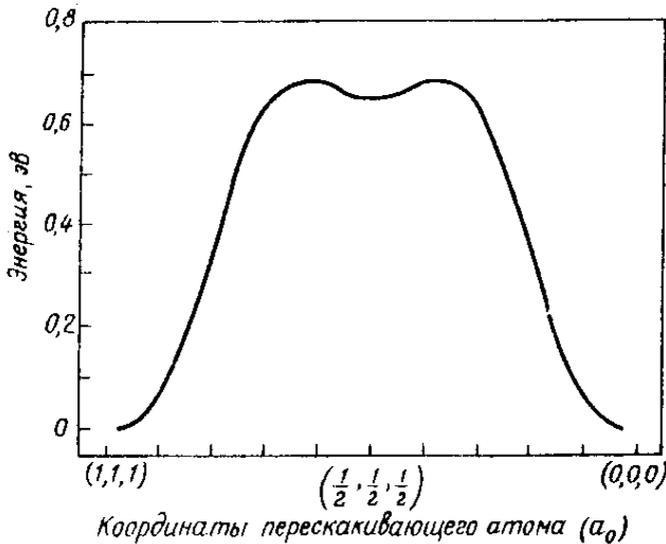


Рис. 3.3. Энергетический барьер для миграции вакансии. Энергия конфигурации показана как функция положения перескакивающего атома, когда вакансия мигрирует из положения  $(0, 0, 0)$  слева в положение  $(1, 1, 1)$  справа. Кривая не доходит до  $(1, 1, 1)$  и  $(0, 0, 0)$  из-за того, что атом релаксирует к вакансии

Объем миграции Джонсон рассматривает как разность между объемом системы с дефектом, когда мигрирующий атом находится в седловой позиции  $V^W$ , и объемом системы с дефектом, когда мигрирующий атом находится в основной позиции  $V^d$ . При этом он может быть выражен через соответствующие константы  $C_1$  [20]:

$$\Delta V^m = V^W - V^d = 4\pi(C_1^W - C_1), \quad (3.20)$$

где  $C_1^W$  и  $C_1$  – константы, рассчитанные для активированного и основного состояний соответственно. Таким образом, активированное состояние системы рассматривается как квазиравновесное и не учитывается то обстоятельство, что в реальных макроскопических системах процесс перескока происходит за очень малые времена (порядка времени нескольких колебаний атома в узле решетки) и, следовательно, состояние системы с атомом в седловой позиции не является квазиравновесным. Видимо поэтому для большинства ме-

таллов и используемых потенциалов Джонсону не удалось получить разумных значений объемов миграции вакансии (см. табл. 3.1).

### 3.3.2. Междоузельные атомы в ГЦК решетке

Рассмотрим конфигурации, образуемые при внедрении дополнительного атома в ячейку ГЦК решетки. Имеется восемь основных конфигураций междоузельных атомов в ГЦК решетке. Эти конфигурации и обозначения, введенные Джонсоном для междоузельных атомов, показаны на рис.3.4.

При размещении избыточного атома в кубической ячейке возникают значительные локальные нарушения атомарной структуры, которые сильнее нарушений, вызываемых любым другим простым дефектом. Действительно, наблюдается тот факт, что ни в каких других процессах два атома никогда не достигают меньшего расстояния удаления, чем для наиболее стабильной расщепленной конфигурации. В ГЦК металлах это расстояние составляет  $0,6 a$ , где  $a$  – постоянная решетки. Более того, всегда имеется один атом в пределах радиуса  $0,3 a$ , проведенного из каждого нормального узла

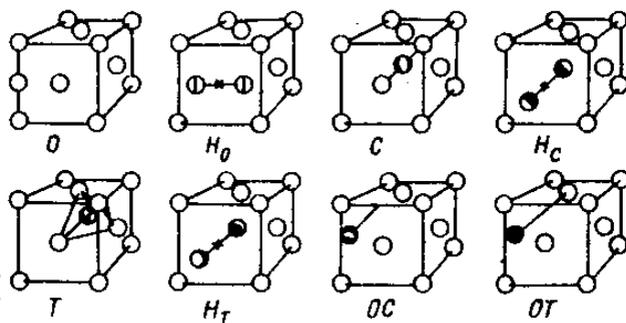


Рис. 3.4. Восемь основных конфигураций междоузельных атомов: O – объемно-центрированная конфигурация, имеющая октаэдрическую симметрию; H<sub>0</sub> – гантельная конфигурация  $\langle 100 \rangle$ ; C – краудионная конфигурация; H<sub>c</sub> – гантельная краудионная конфигурация или гантельная конфигурация  $\langle 110 \rangle$ ; T – конфигурация с тетраэдрической симметрией. H<sub>T</sub> – гантельная конфигурация  $\langle 111 \rangle$ ; OC – конфигурация, в которой междоузельный атом лежит на линии между конфигурациями O и C, ближе к O; OT – конфигурация, в которой междоузельный атом лежит на линии между конфигурациями O и T, ближе к O. Релаксация соседних атомов к междоузельным атомам не показана



Энергетические барьеры, преодолеваемые внедренным атомом, когда он движется вдоль основных линий симметрии в решетке, показаны на рис. 3.6.

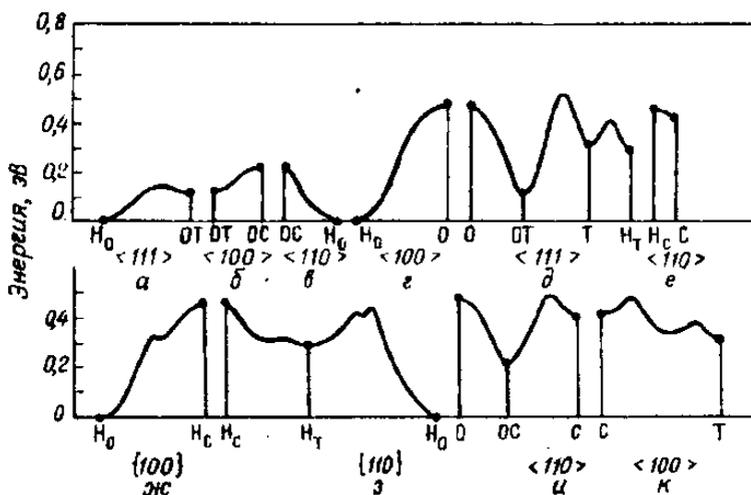


Рис. 3.6. Энергетические барьеры, преодолеваемые междуузельными атомами при очень медленном движении вдоль основных линий симметрии решетки. В случаях *д* и *ж* линии являются дугами на поверхности сферы, определяемой расщепленными конфигурациями из пересечений сфер с плоскостями  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , проходящими соответственно через центр сферы

Совместно рис. 3.5 и 3.6 показывают сложность путей миграции дополнительного атома в решетке.

### 3.3.3. Междуузельные атомы в ОЦК решетке

В ОЦК структуре имеются шесть конфигураций междуузельных атомов. Их геометрия показана на рис. 3.7, а их энергии относительно наиболее стабильной конфигурации в  $\alpha$ -железе приведены в табл. 3.1 [21].

Аналогично тому, как восемь основных конфигураций междуузельных атомов были приписаны ГЦК решетке, имеются семь основных конфигураций междуузельных атомов в ОЦК решетке (шесть показаны на рис. 3.7).

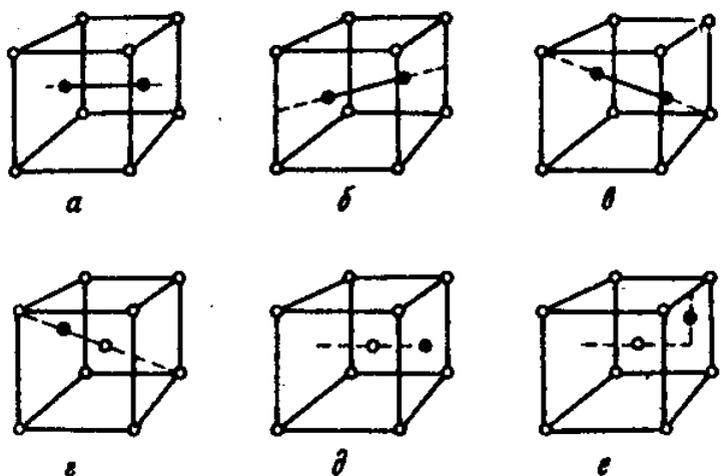


Рис. 3.7. Шесть расщепленных конфигураций решетки железа: *a* –  $I_1$  расщепленная конфигурация  $\langle 100 \rangle$ ; *b* –  $I_2$  расщепленная конфигурация  $\langle 110 \rangle$ , *c* –  $I_3$ , расщепленная конфигурация  $\langle 111 \rangle$  или краудион, *d* –  $I_4$ , активированный краудион, *e* –  $I_5$  – междуузельный атом в октаэдрической позиции, *e* –  $I_6$  междуузельный атом в тетраэдрической позиции

Поле напряжений гантельной конфигурации  $\langle 110 \rangle$  в ОЦК решетках сильно анизотропно. Анизотропия настолько велика, что этот дефект можно с успехом рассматривать как планарное включение.

Джонсон провел расчеты для точечных дефектов в меди (используя потенциал Борна – Майера) [17], железе, вольфраме, молибдене, ванадии, тантале, серебре, золоте и никеле (используя собственные потенциалы, подогнанные по упругим константам) [19, 22, 23]. Некоторые из полученных им результатов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристики точечных дефектов, полученные Джонсоном

Характеристика	Металл и потенциал								
	$\alpha$ -Fe [19]	$\alpha$ -Fe [23]	W [22]	Ni [20]	Ni [23]	Ag [23]	Au [23]	Cu [23]	Cu [17]
$E_v^f$ , эВ	-	-	3.60	1.49	1.40	1.14	2.51	1.19	-0.74
$V_v^f/\Omega$	-	-	0.79	0.85	-	-	-	-	0.52
$E_v^m$ , эВ	0.68	0.71	2.00	1.32	1.22	0.68	0.35	0.81	0.43
$V_v^m/\Omega$	$\sim 0.0$	-	-0.08	-0.05	-	-	-	-	0.25
$E_{i-100}^f$ , эВ	$E_{i-110}^f + 1.29$	-	9.85	4.08	3.34	3.48	-	3.44	4.139
$V_{i-100}^f/\Omega$	1.7	-	-0.86	0.7	-	-	-	-	1.20
$E_{i-110}^f$ , эВ	min	-	9.43	4.14	4.21	3.72	-	3.55	4.588
$V_{i-110}^f/\Omega$	1.6	-	-0.70	-	-	-	-	-	1.37
$E_{i-111}^f$ , эВ	$E_{i-110}^f + 0.32$	-	9.82	4.24	3.53	2.83	-	2.74	4.613
$V_{i-111}^f/\Omega$	1.7	-	-0.67	-	-	-	-	-	1.44
$E_{i-octa}^f$ , эВ	$E_{i-110}^f + 1.12$	-	10.54	4.57	3.78	3.70	-	3.45	4.223
$V_{i-octa}^f/\Omega$	1.4	-	-0.87	-	-	-	-	-	1.46
$E_{i-tetra}^f$ , эВ	$E_{i-110}^f + 0.85$	-	9.97	4.34	3.78	3.01	-	2.72	4.729
$V_{i-tetra}^f/\Omega$	1.5	-	-0.88	-	-	-	-	-	1.58

Таким образом, резюмируя материал этой главы, можно утверждать, что разработанная Джонсоном с сотрудниками модель является очень важным достижением в развитии методов Молекулярной статистики. Она хорошо обоснована как с позиции физики металлов, так и математики. Использование этой модели позволило получать данные об изменении атомарной структуры в окрестности точечных дефектов и на этой основе рассчитывать различные характеристики точечных дефектов, в том числе и миграционные. Один из результатов, базирующийся на анализе полученных при моделировании координат атомов в ближайшей окрестности точечных дефектов в ГЦК и ОЦК металлах, заключается в том, что обусловленная наличием дефектов атомарная структура оказывается гораздо более сложной, чем это можно было бы ожидать на основании решений классической изотропной теории упругости.

В работах Джонсона использовались расчетные ячейки, состоящие всего из 500 атомов, что не позволяет учесть тот факт, что дискретность решетки проявляется в особенностях атомарной структуры в окрестности точечных дефектов даже на больших рас-

стояниях от дефекта, чем диаметр расчетной ячейки. С другой стороны, модель Джонсона не позволяет использовать очень большие расчетные ячейки, так как при этом сильно уменьшается относительная доля упругой энергии, накопленной в области III (см. рис.3.1), в полной энергии системы, что приводит к значительному увеличению погрешности расчетов и плохой сходимости итерационной процедуры, связанной с нахождением константы  $C_1$ . Также следует отметить, что в упомянутых работах не учитывается вклад в активационные объемы, обусловленный зависимостью энергии системы атомов, содержащей точечный дефект, от давления. Поэтому возникла необходимость в разработке новых моделей, лишенных некоторых недостатков присущих модели Джонсона. Вариант такой модели описан в главе 5.

#### 4. ТЕОРИЯ СИЛ КАНЗАКИ

Важным свойством точечного дефекта является поле смещения, вызванное силами, с которыми дефект действует на своих соседей. Смещения часто записывают через так называемые силы Канзаки. Коротко рассмотрим, как получаются основные выражения теории сил Канзаки и как, используя эту теорию, можно рассчитывать такую характеристику дефекта, как объем релаксации.

Рассмотрим модель кристаллической решетки с точечным дефектом в позиции  $\mathbf{r} = 0$ . Обозначим  $V(\mathbf{r})$  – потенциал взаимодействия атомов в решетке,  $W(\mathbf{r})$  – потенциал взаимодействия атомов с дефектом [24],  $\mathbf{r}^0 = \{\mathbf{r}_i^{0\alpha}\}$  – позиции атомов в идеальной решетке (т.е. набор  $3N$  координат, где  $N$  – число атомов,  $\alpha = \{1,2,3\}$  – проекции на оси координат),  $\mathbf{u}_i$  – смещения атома  $i$ . Тогда полную энергию решетки с дефектом можно записать как

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i - \mathbf{r}_j^0 - \mathbf{u}_j|) + \sum_i W(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i|). \quad (4.1)$$

Равновесные смещения определяются следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \left\{ \sum_j V(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i - \mathbf{r}_j^0 - \mathbf{u}_j|) \right\} = - \frac{\partial \{W(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i|)\}}{\partial u_i^\alpha} = F^\alpha(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i|). \quad (4.2)$$

Можно интерпретировать это уравнение, как уравнение равновесия идеального ангармонического кристалла под действием внешней силы  $\mathbf{F}$ . Чтобы связать это уравнение с теорией гармонической решетки, разложим левую часть в ряд вокруг положения равновесия [24]:

$$\sum_j \sum_\beta \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \sum_{\beta,\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(3)ijk} u_\beta^j u_\gamma^k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \sum_{\beta,\gamma,\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)ijkl} u_\beta^j u_\gamma^k u_\delta^l + \dots = F^\alpha(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i|), \quad (4.3)$$

здесь  $\Phi$  – гармоническая матрица связи идеальной и обратной решеток,  $\Phi^{(3)}$ ,  $\Phi^{(4)}$  ... – коэффициенты ангармонического разложения, суммирование по  $j, k, l$  ведется по атомам системы от 1 до  $N$ , суммирование по  $\beta, \gamma, \delta$  – по проекциям на оси координат  $\{x, y, z\}$  от 1 до 3. Можно формально переписать (4.3) как

$$\sum_j \sum_\beta \left[ \Phi_{ij}^{\alpha\beta} + \Delta\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{u}) \right] u_j^\beta = F_i^\alpha.$$

Или

$$u_i^\alpha = \sum_j \sum_\beta G_{ij}^{0\alpha\beta} \left[ F_j^\beta(|\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i| - \sum_k \sum_\gamma \Delta\Phi_{jk}^{\beta\gamma}(\mathbf{u}) u_k^\gamma) \right] = \sum_j \sum_\beta G_{ij}^{0\alpha\beta} K_i^\alpha(\mathbf{u}), \quad (4.4)$$

где  $G^0$  – матрица функции Грина идеальной решетки [24]:

$$\Phi G^0 = 1. \quad (4.5)$$

Силы Канзаки  $\mathbf{K}$ , определенные в (4.4) – это такие силы в гармонической решетке, которые вызывают такие же смещения, как и силы  $\mathbf{F}$  в ангармонической решетке. Область действия  $\mathbf{K}$  определяется областью действия  $\mathbf{F}$  и ангармоничностью  $\Delta\Phi$  [25].

Чтобы получить асимптотическое поведение смещений  $u_i^\alpha$ , обычно делают мультипольное разложение уравнения (4.4) [25]:

$$\begin{aligned} u_i^\alpha &\equiv u^\alpha(\mathbf{r}_i^0) = \\ &= \sum_j \sum_\beta \left[ G^{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^0) + \sum_\gamma \left( \partial_\gamma G^{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_j^0) \right) r_i^{0\gamma} + \dots \right] K_i^\beta \approx \\ &\approx \sum_{\beta,\gamma} \left( \partial_\gamma G^{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_j^0) \right) P^{\gamma\beta}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где дипольный тензор

$$P^{\gamma\beta} = \sum_j r_j^{0\gamma} K_j^\beta. \quad (4.7)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (4.6) обращается в ноль, так как точечный дефект не создает сил, действующих на кристалл, и [24]:

$$\sum_i \mathbf{K}_i = 0.$$

Таким образом, поле смещения на бесконечности определяется первым моментом сил Канзаки  $\mathbf{K}$ , а не реальных сил  $\mathbf{F}$ .

Дипольный тензор  $P^{\alpha\beta}$  целиком определяется упругим поведением дефекта. Часто очень полезно бывает его представление с помощью трех собственных значений  $P^{(s)}$ , ( $s = 1, 2, 3$ ) и собственных векторов  $e^{(s)}$ :

$$P^{\alpha\beta} = \sum_{s=1}^3 P^{(s)} e^{(s)\alpha} e^{(s)\beta}, \quad |e^{(s)}| = 1. \quad (4.8)$$

Основные оси  $e^{(s)}$  в большинстве случаев определяются симметрией конфигурации дефекта. Информация о дипольном тензоре может быть получена путем измерений параметров решетки или из экспериментов по релаксации.

Для кристаллов со статистическим распределением точечных дефектов (атомная концентрация  $c$ ) получается выражение, напрямую связанное с дипольными тензорами. Плотность дипольных сил  $\frac{c}{\Omega} P^{\alpha\beta}$  влияет как постоянное напряжение  $\sigma^{P\alpha\beta}$ , которое посредством закона Гука связано с постоянной деформацией  $\varepsilon^{P\alpha\beta}$ :

$$\sigma^{P\alpha\beta} = \frac{c}{\Omega} P^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} C^{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon^{P\gamma\delta}$$

или

$$\varepsilon^{P\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} S^{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{c}{\Omega} P^{\gamma\delta}. \quad (4.9)$$

Здесь  $C^{\alpha\beta\gamma\delta}$  – тензор упругих констант, а  $S^{\alpha\beta\gamma\delta}$  – тензор жесткости (обратный  $C^{\alpha\beta\gamma\delta}$ ). Относительное изменение объема кубических кристаллов, следовательно, выражается как [24]:

$$\frac{\Delta V^r}{\Omega} = \sum_{\alpha} \varepsilon^{P\alpha\beta} = \frac{c}{\Omega} \frac{1}{c_{11}+2c_{12}} \sum_{\alpha} P^{\alpha\beta} = \frac{c}{\Omega} \frac{Tr(P^{\alpha\beta})}{3B},$$

и

$$\Delta V^r = \frac{Tr(P^{\alpha\beta})}{3B} = \frac{1}{3B} \sum_i r_i^0 \mathbf{K}_i. \quad (4.10)$$

Этот результат справедлив только для конечных кристаллов со свободной поверхностью. Для бесконечных кристаллов изменение объема  $\Delta V_{\infty}$  рассчитывается на основании смещений (4.6), и оно обычно меньше, чем  $\Delta V^r$  [24]:

$$\Delta V_{\infty} = \int_{r=r_0}^{\infty} \mathbf{u}(\mathbf{r}) dS = \int \frac{d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}}}{4\pi} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \widehat{k}^{\alpha} g^{T\beta\gamma}(\mathbf{k}) \widehat{k}^{\gamma} P^{\beta\gamma}, \quad (4.11)$$

где  $g^{T\beta\gamma}$  – чисто угловые функции, зависящие от соответствующих направлений  $\widehat{\mathbf{k}}$  и  $\widehat{\mathbf{r}}$  векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{r}$ . В изотропном случае получается уравнение (3.8):

$$\Delta V^r = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} \Delta V_{\infty}.$$

Так как и  $\Delta\Phi$  и  $\mathbf{F}$  зависят от смещений атомов  $\mathbf{u}$ , то для реальных систем самосогласованное решение уравнений (4.6) требует обращения матриц размера  $N \times N$ , где  $N$  – число атомов в системе [24]. Для упрощения расчетов обычно принимают ангармоническую часть пренебрежимо малой и упрощают (4.6):

$$\mathbf{u} = G^0 \mathbf{F}(\mathbf{r}^0 + \mathbf{u}). \quad (4.12)$$

Такое приближение было предложено Харди. Отсюда:

$$\mathbf{K}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}^0 + \mathbf{u}) \quad \text{и} \quad P^{H\alpha\beta} = \sum_i r_i^{0\alpha} F_i^{\beta}(\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i),$$

$$\Delta V^H = \frac{1}{3B} \sum_i \mathbf{r}_i^0 \mathbf{F}_i(\mathbf{r}^0 + \mathbf{u}). \quad (4.13)$$

Донеган (Doneghan) предложил другое приближение, которое, однако, дает практически такие же результаты [24]:

$$P^{D\alpha\beta} = \sum_i (r_i^{0\alpha} + u_i^\alpha) F_i^\beta(\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i). \quad (4.14)$$

Как видно, теория сил Канзаки позволяет получить объемы релаксации дефектов, т.е. характеристики равновесного состояния системы. Однако некоторые авторы пытаются рассчитывать также объемы миграции, рассматривая их как разность объемов релаксации для системы с атомом в седловой и основной позиций и рассчитывая эти объемы релаксации, используя уравнение (4.10). Таким образом, состояние системы с атомом в седловой позиции рассматривается ими как равновесное. Но скачок атома в вакансию очень быстрый процесс, и, следовательно, такое состояние системы не является даже квазиравновесным. Использование же уравнения (4.10) для неравновесного процесса является необоснованным.

#### 4.1. Модели, основанные на теории сил Канзаки

При моделировании атомарной структуры и характеристик точечных дефектов, основанном на теории сил Канзаки, равновесное положение атомов и энергии дефектов определяются, также как и на первом этапе модели Джонсона (см. гл.3), путем минимизации энергии системы за счет последовательного смещения всех атомов (метод молекулярной статики). В зависимости от поставленной задачи система может содержать от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов. Для моделирования дефекта расчетную ячейку (область I, рис.3.1) обычно окружают атомами, жестко закрепленными в узлах идеальной решетки (области II и III, рис.3.1). Поле смещения вокруг дефекта, полученное при моделировании, используют для определения сил Канзаки путем инверсии уравнения (4.4):

$$\mathbf{K} = \Phi \mathbf{u} \quad (\text{в области I}). \quad (4.15)$$

Дипольный тензор, таким образом, может быть рассчитан непосредственно по смещениям и описанные выше приближения (приближения Харди (4.13) и Донегана (4.14)) не требуются. Кроме того, дипольный тензор может быть получен, если известны силы,

действующие между областью I и областью II. То, что атомы области II остаются неподвижными при моделировании, аналогично тому, что на эти атомы действуют внешние силы  $F_{ext}$ , которые противодействуют силам, действующим со стороны области I и вызванным присутствием дефекта. При условии, что область I содержит всю решеточную ангармоничность  $\Delta\Phi$ , имеем:

$$\begin{aligned} \text{Область I:} \quad & \mathbf{u}^n \neq 0 \quad \mathbf{K}^n \neq 0 \quad \mathbf{F}^n \neq 0 \quad \mathbf{F}_{ext} = 0; \\ \text{Область II:} \quad & \mathbf{u}^n = 0 \quad \mathbf{K}^n = 0 \quad \mathbf{F}^n = 0 \quad \mathbf{F}_{ext} \neq 0. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Подставляя условия для области II в уравнение (4.15), получаем [24]:

$$u^\alpha(\mathbf{r}_i^0) = 0 = \sum_{\beta, \gamma} \left[ (\partial_\gamma G^{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^0)) \sum_j r_j^{0\gamma} (K_i^\beta - F_{ext\ i}^\beta) \right] \quad (4.17a)$$

и

$$P_i^{\alpha\beta} = - \sum_j r_j^{0\alpha} F_{ext\ i}^\beta. \quad (4.17b)$$

Точность определения дипольного тензора, а значит и объема релаксации, с помощью уравнений (4.15) или (4.17) зависит от размера расчетной ячейки (область I). Результаты показывают, что для единичного междоузельного атома и короткодействующего межатомного потенциала вполне достаточно 600 атомов в расчетной ячейке, чтобы значения  $P_{\alpha\beta}$ , рассчитанные для двух разных близких размеров системы, совпадали с точностью порядка 1 процента. Для кластера из 37 междоузельных атомов и расчетной ячейки, содержащей около 3500 атомов, эти два рассчитанных значения, однако, могут отличаться больше, чем на 10%, так как область ангармоничности в решетке сильно увеличивается. Приближения Харди (4.13) и Донегена (4.14) при моделировании с междоузельным атомом дают ошибку до 60%, не зависимо от размера расчетной ячейки [24]. Типичная погрешность при моделировании с вакансией составляет 30%. Это связано с тем, что любая небольшая неточность при моделировании смещений ближайших соседей дефекта может вызвать гораздо большую ошибку при расчете дипольного тензора из-за ангармонических слагаемых.

Шобер (Schober) и Ингл (Ingle) [24] проводили расчеты для междоузельного атома в ГЦК решетке, используя межатомный потенциал типа Борна – Майера и приближения Харди (4.13) и Донегена (4.14). Полученные результаты представлены на рис. 4.1.

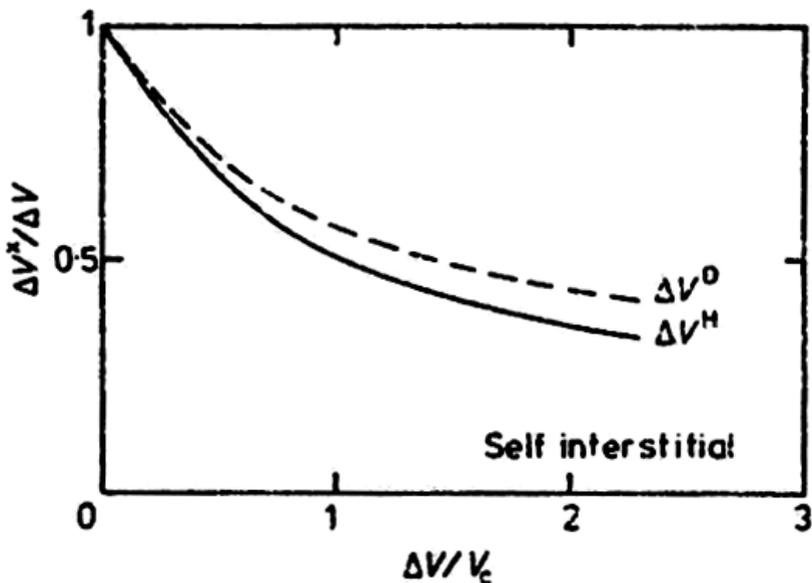


Рис 4.1. Отношение объема релаксации дефекта, рассчитанного с помощью приближений Харди ( $\Delta V^H$ ) (4.13) и Донегана ( $\Delta V^D$ ) (4.14), к реальному объему релаксации (рассчитанному без использования приближений) как функция величины реального объема релаксации

Здесь  $V_c \equiv \Omega$  – атомный объем. Как видно ошибки расчета с использованием приближений увеличиваются с увеличением размера дефекта. Таким образом, эти приближения можно использовать только для расчетов характеристик дефектов, вызывающих небольшие релаксации в системе. Подобные результаты были получены и для других потенциалов (типа Морзе и сплайновых). Использование же приближения нулевого порядка в (4.13), т.е. замена  $F(\mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i)$  на  $F(\mathbf{r}_i^0)$ , ведет в случае собственного межузельного атома к ошибке в определении объема релаксации порядка 300% [24].

Дедерикс и др. [25] проводили расчеты с использованием трех парных потенциалов для меди. Первый потенциал Борна – Майера (БМ), второй – потенциал Морзе, третий – модифицированный потенциал Морзе (ММ). Результаты представлены в табл. 4.1. БМ потенциал дает довольно большой объем релаксации, в то же время объем релаксации, рассчитанный с использованием потенциала

Морзе, близок к нулю (видимо по причине того, что этот потенциал слишком короткодействующий). Дипольный тензор для вакансии – изотропен, однако, конфигурация с атомом в седловой точке крайне анизотропная. Еще раз подчеркнем, что возможность использования уравнения (4.13) для неравновесного процесса, которым является процесс миграции, крайне сомнительна.

Таблица 4.1  
Характеристики моновакансии в ГЦК кристаллах меди

Дефект	Потенциал	$E^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$	$P^{(1)}$ , эВ	$P^{(2)}$ , эВ	$P^{(3)}$ , эВ	$e^{(1)}$	$e^{(2)}$	$e^{(3)}$
Вакансия	БМ	-0.41	-0.47	-3.11	-3.11	-3.11	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
	Морзе	1.17	-0.02	-0.15	-0.15	-0.15			
	ММ	1.29	-0.02	-0.22	-0.22	-0.22			
Атом в седловой точке	БМ	-0.08	-0.30	-3.69	-2.61	0.34	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
	Морзе	2.0	0.20	-1.38	0.40	6.59			
	ММ	2.22	0.16	-1.57	0.49	5.75			

По сравнению с ГЦК кристаллами ОЦК кристаллам посвящено очень мало работ как теоретических, так и экспериментальных. Симонели (Simonelli) и др. [26] использовали метод погруженного атома (МПА) и метод погруженного дефекта (МПД) для расчета характеристик вакансии и междоузельного атома в ОЦК железе. Результаты представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2  
Результаты расчетов характеристик точечных дефектов в железе [26]

Дефект	МПА		МПД	
	$E_v^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$	$E_v^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$
Вакансия	1.567	-0.14	1.634	-0.11
<110> междоузельный атом	4.15	1.2	4.36	1.8

Дедерикс и др. [25] использовали потенциал Джонсона для  $\alpha$  – железа, подогнанный по трем упругим константам [19]. С помощью этого потенциала Дедерикс и др. в рамках теории сил Канзакки рассчитали объемы релаксации и дипольные тензоры для различ-

ных конфигураций междоузельных атомов в ОЦК решетке. Результаты представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3  
Характеристики междоузельных атомов в ОЦК железе (потенциал Джонсона)

Конфигурация	$E^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$	$Tr(P)$ , эВ	$P^{(1)}$ , эВ	$P^{(2)}$ , эВ	$P^{(3)}$ , эВ	$e^{(1)}$	$e^{(2)}$	$e^{(3)}$
110	4.6	2.34	62.38	1.29	0.61	1.10	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
001	5.90	2.22	65.9	0.82	0.82	1.36	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
111	4.88	2.20	61.7	1.94	0.53	0.53	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}$
Октаэдрическая	5.73	1.85	52.0	1.32	0.84	0.84	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Наиболее устойчивая конфигурация – <110>-гантель. По сравнению с почти изотропной <100>-гантелью в ГЦК кристаллах, дипольный тензор для <110>-гантели крайне анизотропный.

ОЦК металлы имеют достаточно низкую энергию миграции междоузельных атомов. Немногочисленные экспериментальные результаты дают значения от нескольких сотых до 0.3 эВ. Дедерикс [25] провел численные расчеты для Mo и W, используя различные парные потенциалы, но полученная активационная энергия плохо совпадает с экспериментом. Это значит, что в ОЦК кристаллах, во-первых, используемые компьютерные модели могут не достаточно адекватно описывать процесс миграции, а во-вторых, электронные эффекты, которые не учитываются парными потенциалами, играют значительную роль и сильно влияют на энергетические характеристики.

## **5. НОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ**

### **5.1. Описание модели**

Как ясно из предыдущих глав, существует ряд моделей, позволяющих рассчитывать энергии активации и образования точечных дефектов [2,6,10,14,15,17,19 – 28], но в рамках этих моделей не всегда удается получить оценки для активационных объемов [6, 10]. Причем большинство авторов работ по моделированию, рассчитывая энергии образования и миграции вакансии, приводят только объем образования. Вероятно, эти авторы разделяют точку зрения Лазаруса, полагавшего, что практически невозможно получить устойчивых оценок объемов миграции дефектов [10].

Данная глава посвящена новой модели [29-31], основанной на методе молекулярной статики, в которой для более точного определения атомарной структуры в окрестности дефекта, используются граничные условия, позволяющие смоделировать квазибесконечную систему. При этом атомы в приграничных слоях как бы погружены в упругую среду, и их смещения определяются на основании уравнения теории упругости, справедливых на достаточном удалении от дефекта. В модели реализуется новый алгоритм, позволяющий самосогласованным образом рассчитывать параметры, входящие в уравнения теории упругости, и координаты атомов расчетной ячейки с учетом дискретного характера атомарной структуры.

Расчетная ячейка (I зона; рис. 5.1) имеет сферическую форму и содержит до нескольких десятков тысяч атомов. Равновесные позиции этих атомов моделируются с помощью вариационной процедуры, аналогичной обычно используемой в методе молекулярной статики [21], путем минимизации силы, действующей на каждый атом. Расчетная ячейка окружена атомами, погруженными в упругую среду (II зона; рис. 5.1).

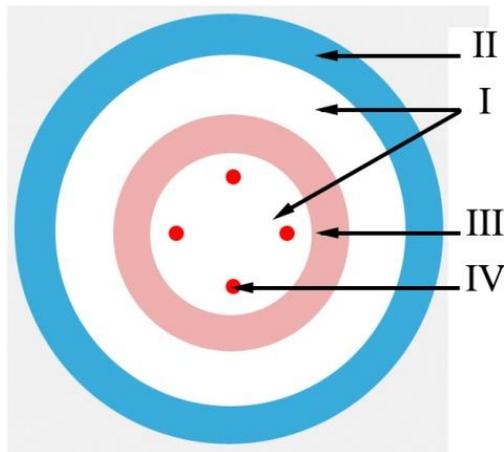


Рис. 5.1. Схема расчетной ячейки: I – расчетная ячейка; II – атомы, погруженные в упругую среду; III – атомы сферического слоя, по смещениям которых рассчитывается константа  $C_1$ ; IV – атомы, по смещениям которых рассчитывается константа  $C_2$

Смещения атомов упругой среды  $\mathbf{u}$ , связанные с возмущениями, вызываемыми точечным дефектом, находятся на основании решения уравнения равновесия теории статической изотропной упругости (3.1), а именно первых двух слагаемых этого решения (3.2) и (3.3) в случае вакансии и только первого слагаемого (3.2) в случае дефектов с меньшей симметрией.

## 5.2. Вакансии

В работах Джонсона [19, 20] смещения атомов второй зоны  $\mathbf{u}$  определялись на основании сферически-симметричного решения (3.2). По данным этих работ учет следующих слагаемых этого ряда, в частности  $\mathbf{u}_2$ , не влияет на результаты моделирования. Однако для вакансии в ОЦК структурах кроме сферически-симметричного слагаемого также полезно учитывать решение с кубической симметрией (3.3). Предварительные результаты моделирования для ОЦК железа с использованием потенциала Джонсона [19] показали, что смещения, рассчитанные только с учетом первого слагаемого упомянутого ряда, недостаточно хорошо согласуются с результатами вариационных расчетов даже вблизи внешней границы расчетных ячеек относительно большого размера, что в итоге проявля-

ется в оценках объемов образования и миграции (рис. 5.2). Это несогласие результатов связано с тем, что и на больших расстояниях от центра дилатации, близких к размеру расчетной ячейки, все еще проявляется дискретность среды. Учет слагаемого  $u_2$  позволяет более точно определить смещения атомов во второй зоне, а, следовательно, и равновесные положения всех атомов в окрестности дефекта.

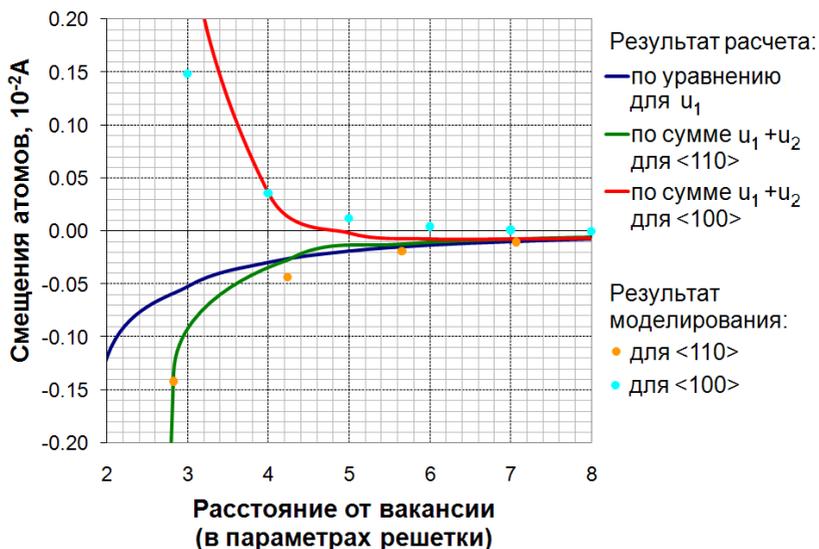


Рис. 5.2. Смещения атомов в окрестности вакансии в ОЦК железа для различных кристаллографических направлений, рассчитанные с использованием решений уравнения классической теории упругости (уравнения (3.2), (3.3)) и полученные при моделировании (потенциал Джонсона [19])

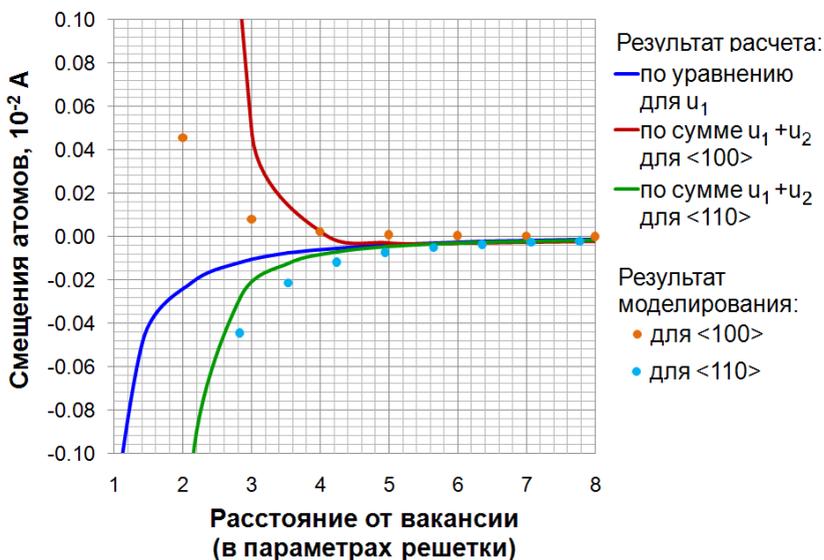


Рис. 5.3. Смещения атомов в окрестности вакансии в ГЦК никеле для различных кристаллографических направлений, рассчитанные с использованием решений уравнения классической теории упругости (уравнения (3.2), (3.3)) и полученные при моделировании (потенциал [32])

Кроме того, из рис. 5.2 и 5.3 видно, что по разным кристаллографическим направлениям смещения атомов кардинально различаются даже в пределах одной координационной сферы. Так, например, атомы, расположенные по направлению  $\langle 111 \rangle$  на расстоянии порядка четырех параметров решетки от дефекта, смещаются к вакансии примерно на 0.03% от параметра решетки, а атомы, расположенные по направлению  $\langle 100 \rangle$  на таком же расстоянии от дефекта, смещаются от вакансии примерно на 0.003% от параметра решетки. Таким образом, смещения атомов по разным кристаллографическим направлениям различаются не только по абсолютной величине, но и по знаку. Хотя эти различия уменьшаются с увеличением расстояния от дефекта (см. рис. 5.2), необходимость более точного определения атомной структуры требует, с одной стороны, увеличения количества атомов в расчетной ячейке, а с другой – уточнения смещений атомов в упругой среде, окружающей расчетную ячейку (например, учет кубически-симметричного решения

уравнения равновесия теории статической изотропной упругости (см. рис. 5.2)).

Как видно из графиков, представленных на рис. 5.2, результаты расчета смещений атомов в окрестности вакансии в ОЦК железе по сумме двух слагаемых решения уравнения равновесия теории изотропной упругости (т.е. с учетом кубически симметричного слагаемого) гораздо лучше согласуются с результатами вариационного расчета.

Хотя подобная ситуация наблюдается и для плотноупакованной ГЦК структуры (см. рис. 5.3), но, как показали предварительные оценки зависимости характеристик вакансий от размера расчетной ячейки, здесь достаточно использовать только сферически-симметричное решение (3.2) при расчете смещений атомов в упругой среде уже при радиусе расчетной ячейки в восемь параметров решетки.

Важной особенностью модели является самосогласованная итерационная процедура расчета констант  $C_1$  и, для ОЦК структур,  $C_2$  и моделирования атомарной структуры в кристалле с дефектом. Константа  $C_1$  рассчитывается на основании результатов моделирования смещений атомов в расчетной ячейке для сферического слоя, находящегося примерно посередине между дефектом и границей расчетной ячейки, путем их усреднения:

$$C_1 = \frac{1}{N_l} \sum_{i=1}^{N_l} \frac{1}{3} \left( \frac{u_i^x r_i^3}{x_i} + \frac{u_i^y r_i^3}{y_i} + \frac{u_i^z r_i^3}{z_i} \right), \quad (5.1)$$

где  $N_l$  – число атомов в сферическом слое,  $u_i^x$ ,  $u_i^y$ ,  $u_i^z$  – проекции смещения  $i$ -го атома на оси координат,  $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$  – расстояние от  $i$ -го атома до дефекта. Константа  $C_1$ , рассчитанная на предыдущем шаге итерационной процедуры, используется для определения смещений атомов упругой среды. Затем заново проводится релаксация атомов первой зоны и вычисляется константа  $C_1$ .

В ОЦК решетке, после того как  $C_1$  сойдется к определенному значению, константа  $C_2$  находится из уравнения (3.3) на основании разности между смещениями атомов, полученными после их релаксации, и смещениями, рассчитанными из уравнения (3.2) с использованием найденной константы  $C_1$ . Так как слагаемое с кубической симметрией в смещениях атомов убывает быстрее с рас-

стоянием от дефекта, то для расчета константы  $C_2$  используются смещения атомов, расположенных ближе к дефекту, чем атомы описанного выше сферического слоя (IV, рис. 5.1). Причем константа  $C_2$  рассчитывается по смещениям атомов, расположенных по направлению  $\langle 100 \rangle$  от вакансии, так как из выражения (3.3) следует, что слагаемое с кубической симметрией вносит максимальный вклад в смещения именно этих атомов. После расчета константы  $C_2$  атомы второй зоны смещаются уже с учетом двух констант:  $C_1$  и  $C_2$ . Эта процедура повторяется до тех пор, пока обе константы не сойдутся к некоторым значениям. Схематически данный алгоритм можно представить в виде, приведенном на рис. 5.4.

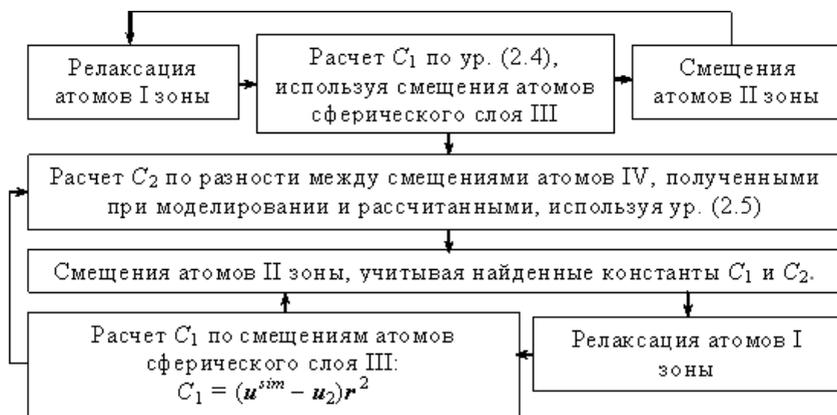


Рис 5.4. Схема итерационной процедуры

Получена устойчивая сходимость по константам  $C_1$  (рис. 5.5) и  $C_2$  при различных начальных значениях, причем константа  $C_2$  сходится за меньшее число итераций.

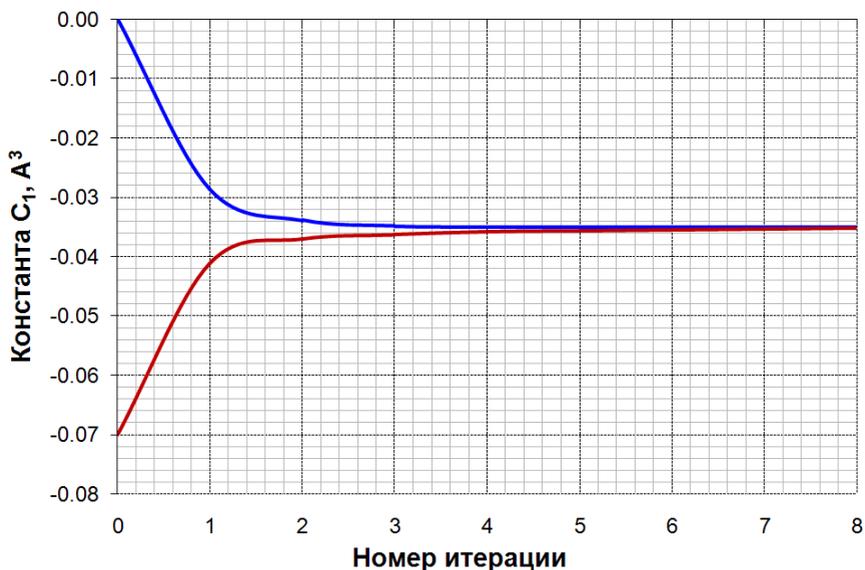


Рис. 5.5. Сходимость константы  $C_1$  к некоторому значению за несколько итераций

Рис. 5.5 показывает, что константа  $C_1$  сходится к одной и той же величине не зависимо от первоначально заданного для нее значения.

### 5.3. Дивакансии и междоузельные атомы

Предварительные результаты расчетов, проведенных для железа с использованием потенциала Джонсона [19], показали, что смещения атомов в системе с междоузельным атомом (рис. 5.6) различаются не только по разным кристаллографическим направлениям, но и для кристаллографических направлений одного типа. Из-за значительного нарушения кубической симметрии в системе смещения атомов второй зоны определяются на основании только сферически-симметричного решения уравнения статической изотропной упругости (3.2).

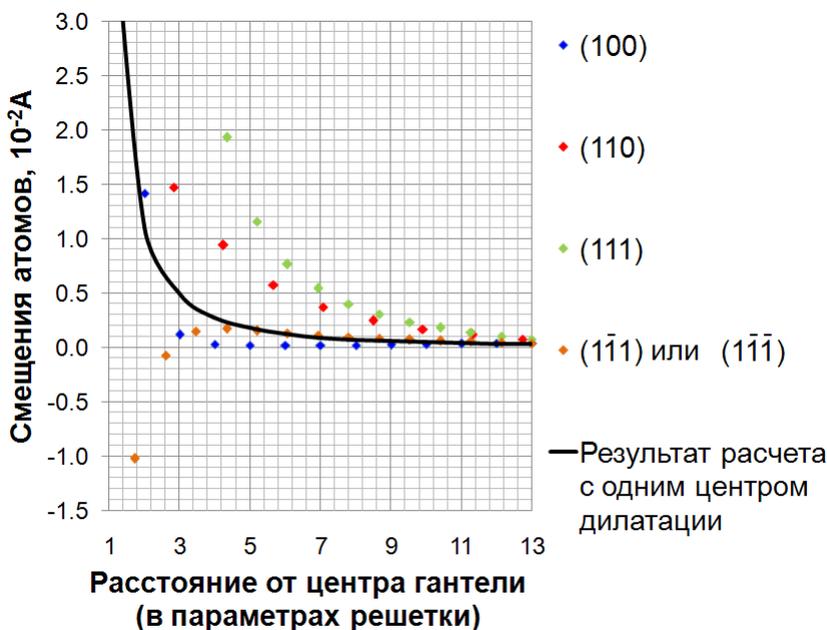


Рис. 5.6. Смещения атомов, расположенных по разным кристаллографическим направлениям вокруг  $\langle 110 \rangle$  гантельной конфигурации междоузельного атома в железе, рассчитанные на основании решения уравнения упругости и полученные при моделировании (потенциал Джонсона [19])

Значительное нарушение центральной симметрии при помещении одного дополнительного атома в центр решетки связано с тем, что атом стремится образовать гантельную конфигурацию со своим соседом. Аналогичная ситуация возникает и в случае дивакансий. В связи с этим в модели вводятся два центра дилатации для расчета константы  $C_1$ . Координаты первого связаны с одним атомом гантели (одной вакансией из дивакансии), а второго – с другим атомом (вакансией). Таким образом, можно разложить поле смещений на две компоненты относительно двух указанных центров дилатации:

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_1^{(1)} + \mathbf{u}_1^{(2)}, \quad \mathbf{u}_1^{(1)} = \frac{1}{2} C_1 \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3}, \quad \mathbf{u}_1^{(2)} = \frac{1}{2} C_1 \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3}, \quad (5.2)$$

где  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  – расстояния от атомов до первого и второго центров дилатации соответственно. Константа  $C_1$  рассчитывается с учетом этих двух центров дилатации, используя итерационную процедуру, ана-

логичную описанной выше. Это позволило точнее определить атомарную структуру во второй зоне, а, следовательно, и в окрестности дефекта.

Таким образом, зная константу  $C_1$  и получив атомарную структуру в окрестности дефекта, можно рассчитать характеристики этого дефекта:

$$V^f = V_E^f + \Delta V^f, \quad \Delta V^f = \pm n\Omega + 4\pi C_1,$$

$$V_E^f = -\frac{1}{6K_0} \sum_i \sum_j \left( R_{ij}^d \frac{\partial E^d}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^d} - R_{ij}^0 \frac{\partial E^0}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^0} \right). \quad (5.3)$$

#### 5.4. Миграционные характеристики дефектов

При моделировании миграции дефекта, как и в модели Джонсона, один из атомов из ближайшего окружения вакансии на каждом шаге смещается в направлении вакансии на несколько процентов от расстояния до вакансии. Состояние системы, полученное при моделировании образования точечного дефекта, принимается за начальное.

Однако, как уже упоминалось, при миграции дефекта в реальных системах скачок атома в вакансию происходит за время порядка нескольких колебаний атомов в узлах кристаллической решетки [31]. Атомы, окружающие дефект, не успевают отреагировать на возмущения в системе, волна смещений не успевает дойти до границ кристалла, а, значит, за время скачка изменения объема кристалла как целого не происходит [5,30,33]. Исходя из этих соображений, следует полагать, что вклад в объем миграции дефекта будет давать только слагаемое, связанное с зависимостью энергии системы от давления (1.23):

$$V_E^m = -\frac{1}{6K_0} \sum_i \sum_j \left( R_{ij}^w \frac{\partial E^w}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^w} - R_{ij}^d \frac{\partial E^d}{\partial R_{ij}} \Big|_{R_{ij}^d} \right). \quad (5.4)$$

Обычно принимаемая в расчет часть объема миграции (1.8), связанная с разностью объемов системы с мигрирующим атомом в седловой и основной позиции, при этом не рассчитывается.

Для того чтобы учесть кратковременность процесса перехода атома в вакансию, при моделировании миграции атома на каждом шаге следует проводить релаксацию только тех атомов, которые успевают отреагировать на возникшие возмущения в системе за время скачка. Данные о том, какие атомы успевают сместиться за время скачка можно получить, используя модель “Катапульти” (см. раздел 5.4.1), основанную на методе молекулярной динамики. Из результатов, полученных с использованием модели “Катапульти”, можно увидеть, как идет волна смещения во время скачка атома в вакансию, и насколько сильно успевают сместиться атомы в окрестности вакансии за время этого скачка. Полученные результаты (см. рис. 5.7-5.10) показывают, что за время скачка успевают сместиться только атомы, расположенные на расстоянии менее чем пять параметров решетки от вакансии. Поэтому при моделировании миграции атома в вакансию на каждом шаге проводится релаксация только тех атомов, которые находятся на расстоянии меньше пяти параметров решетки от дефекта.

#### ***5.4.1. Модель “Катапульти”***

Модель “Катапульти” основана на методе молекулярной динамики, учитывает кратковременность процесса перескока атома в вакансию и позволяет определить, какие атомы успевают сместиться из положений равновесия существенным образом за время достижения перескакивающим атомом седловой позиции.

Согласно результатам молекулярно-динамического моделирования перескок атома в вакансию происходит за время порядка времени одного колебания атома, и поэтому за такое малое время полная релаксация системы не успевает произойти [34, 35]. Следовательно, атомарная структура, соответствующая перевальной точке, будет отличаться от квазиравновесной, что согласуется с результатами микроскопического теоретического подхода Глайда [11]. Обычно при компьютерном моделировании данный факт в расчет не принимается, и в результате энергии миграции получаются занижены.

Ранее уже были попытки учесть кратковременность процесса перескока атома в вакансию. Бенет (Bennet) [36] предложил метод индуцированных траекторий, в котором функция потенциальной

энергии изменяется в процессе моделирования для получения событий, происходящих очень редко в атомном масштабе и, соответственно, при прямом моделировании. Стимулирование атомного перехода в системе состоит в том, чтобы начать вычисления в конфигурации седловой точки с некоторым произвольным множеством скоростей, распределенных по Максвеллу. Но этот метод имеет существенный недостаток: неизвестна точная конфигурация седловой точки, с которой начинают вычисления, а, следовательно, невозможно рассчитать характеристики, соответствующие перевальной точке.

В рамках подхода Глайда [11] показано, что энергию основного состояния системы с атомом в перевальной точке (т.е. минимально возможную) следует рассчитывать, используя значения координат атомов усредненных по ансамблю возбужденных состояний, а энергию основного состояния, используя значения координат атомов усредненных по колебаниям в окрестности узлов решетки. Следовательно, атомарная структура в окрестности дефекта (и высота потенциального барьера) должны зависеть от температуры. В связи с этим актуально построение модели, в рамках которой можно находить конфигурацию системы, соответствующую усредненной по ансамблю возбужденных состояний. В такой модели должен быть исключен разброс координат атомов из-за тепловых колебаний, но учтены смещения атомов, окружающих перескакивающий, когда он находится на вершине барьера. Этого удастся достичь в предлагаемом варианте метода молекулярной динамики, которому дано название модель «Катапульты».

В данной модели в начале готовится состояние системы с вакансией, соответствующее основному при заданной температуре, путем усреднения координат всех атомов по достаточно большому числу колебаний, учитывая атомарную структуру в окрестности дефекта. После этого одному из атомов, окружающих вакансию, придается импульс, минимальный, но достаточный для преодоления барьера и перемещения атома в вакантный узел. Так как остальные атомы при этом движутся в соответствии с уравнениями молекулярной динамики и фактором, возмущающим их состояние, является движение перескакивающего атома, то они при этом будут смещаться. Однако за время перескока они не успеют занять положения, соответствующие квазиравновесным для перевальной

точки. Так как при этом тепловые колебания в модели исключены, то смещения атомов при положении перескакивающего атома на вершине барьера будут близки к усредненным по ансамблю скачков, что согласуется с микроскопической теорией Глайда. Таким образом, можно изучать атомарную структуру в окрестности перескакивающего в вакансию атома, когда он находится в седловой позиции.

Расчеты методом молекулярной динамики проводились с использованием потенциалов Джонсона [19] для  $\alpha$ -железа и [32] для никеля. Выполнено моделирование поведения атомов в окрестности дефекта и получены зависимости смещений атомов в окрестности вакансии и перескакивающего в нее атома от времени и положения перескакивающего атома. Графики данной зависимости представлены на рис. 5.7 – 5.10.

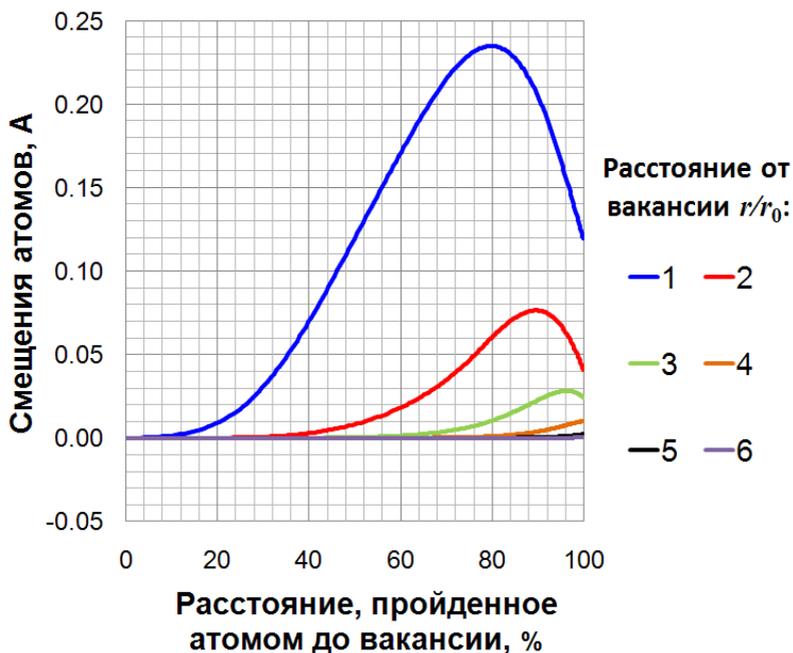


Рис. 5.7. Смещения атомов, расположенных по направлению [1-1-1] от вакансии, за время перескока атома (первоначальная позиция [[-1-1-1]]) в вакансию [[000]]:  $r$  – расстояние от атома до вакансии,  $r_0$  – минимальное расстояние между атомами в решетке. ОЦК железо, потенциал [19]

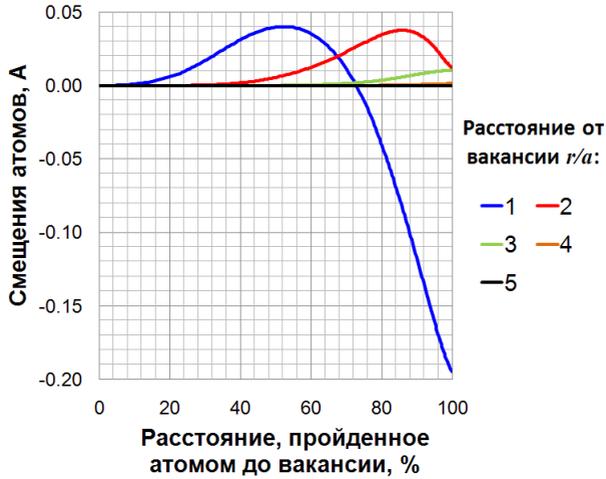


Рис. 5.8. Смещения атомов, расположенных по направлению  $[-100]$  от вакансии, за время перескока атома (первоначальная позиция  $[-1-1-1]$ ) в вакансию  $[[000]]$ :  $r$  – расстояние от атома до вакансии,  $a$  – параметр решетки. ОЦК железо, потенциал [19]

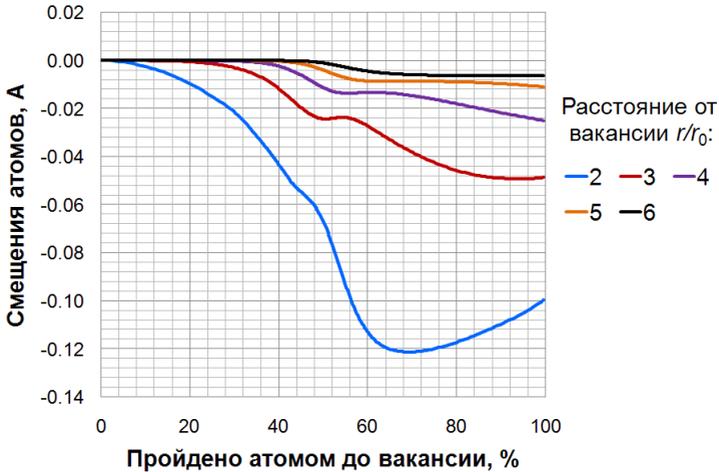


Рис. 5.9. Смещения атомов, расположенных по направлению  $[-1-10]$  от вакансии, за время перескока атома (первоначальная позиция  $[-1-10]$ ) в вакансию  $[[000]]$ :  $r$  – расстояние от атома до вакансии,  $r_0$  – минимальное расстояние между атомами в решетке. ГЦК никель, потенциал [32]

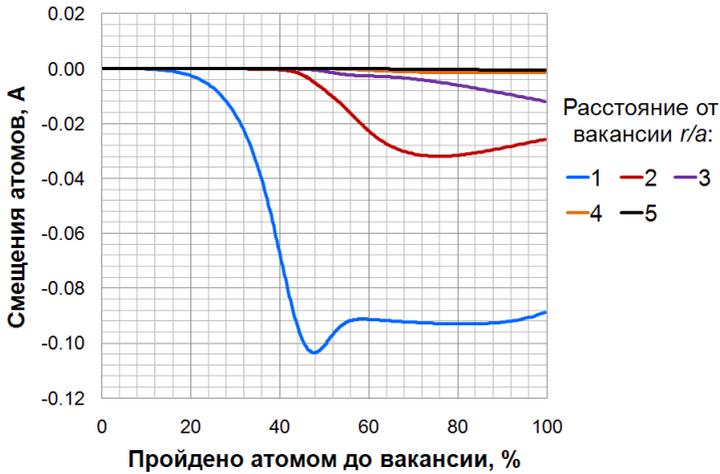


Рис. 5.10. Смещения атомов, расположенных по направлению  $[-100]$  от вакансии, за время перескока атома (первоначальная позиция  $[-1-10]$ ) в вакансию  $[[000]]$ :  $r$  – расстояние от атома до вакансии,  $a$  – параметр решетки. ГЦК никель, потенциал [32]

Из приведенных на рис. 5.7-5.10 зависимостей видно, что за время скачка атома в вакансию успевают сместиться только атомы в пределах пяти параметров решетки вокруг вакансии. Остальные атомы остаются в первоначальных положениях. Данное обстоятельство должно быть учтено при выборе размера релаксируемой области в молекулярно-статической модели при расчете объемов миграции вакансий.

## **6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВАКАНСИЙ В ОЦК И ГЦК МЕТАЛЛАХ**

В этой главе приводятся результаты моделирования атомарной структуры в системах, содержащих вакансии, и результаты расчетов энергий и объемов образования и миграции вакансий в этих системах. При этом рассмотрены такие металлы, как ОЦК железо, молибден, вольфрам и ванадий и ГЦК никель, медь, алюминий, золото и серебро.

### **6.1. Характеристики вакансий в ОЦК металлах**

В разделе представлены результаты расчетов диффузионных характеристик вакансий для ряда ОЦК металлов с использованием как парных, так и многочастичных потенциалов. Для описания межатомного взаимодействия в железе использовались потенциал Джонсона [19] (Fe-I), многочастичный потенциал Экланда [2] (Fe-II) и эффективный парный потенциал [32] (Fe-III). Расчеты для молибдена (Mo-I) и вольфрама (W-I) проводились с использованием многочастичных потенциалов [37] и парных потенциалов [23] (Mo-II, W-II). Для ванадия (V) использовался потенциал [37]. Также были проведены расчеты для вольфрама (W-III) с использованием потенциала Джонсона [22].

Потенциальные рельефы для железа и потенциалов [2, 19] имеют два максимума, расположенных примерно на  $1/3$  пути атома до вакансии (рис. 6.1), что характерно для ОЦК металлов [19, 38].

Потенциальный рельеф для железа, полученный с использованием эффективного парного потенциала [32], имеет один максимум в центре. Потенциальные рельефы вольфрама и молибдена, полученные с использованием парных потенциалов [22] и [23], так же как и в случае железа [2, 19] имеют два симметрично расположенных относительно центра пути максимума.

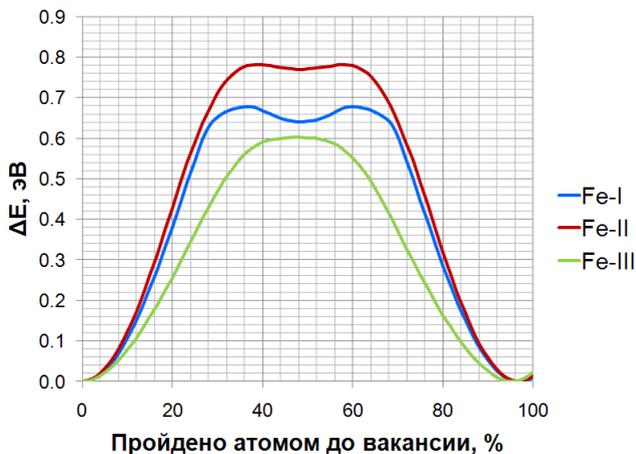


Рис. 6.1. Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ОЦК железе.  $\Delta E = E - E_{\min}$ , где  $E$  – энергия системы на текущем шаге атома в вакансию,  $E_{\min}$  – энергии исходного состояния системы

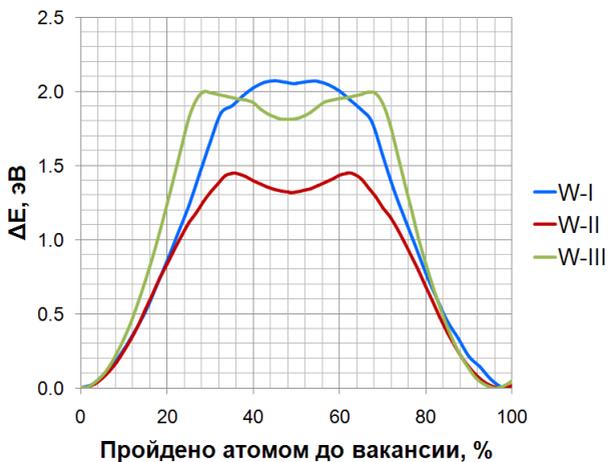


Рис. 6.2 Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ОЦК вольфраме. Обозначения как на рис. 6.1

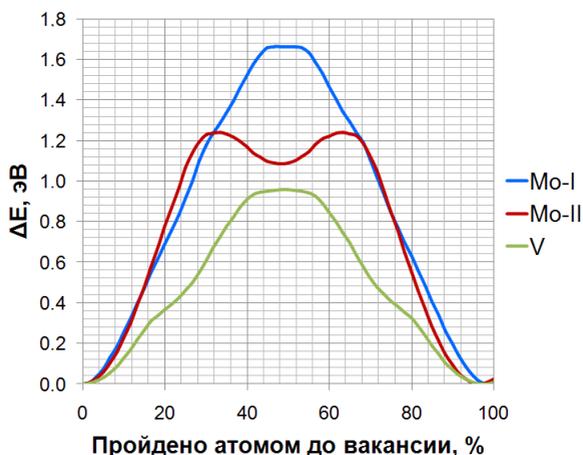


Рис. 6.3 Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ОЦК молибдена и ванадии. Обозначения как на рис. 6.1

В ОЦК молибдене, вольфраме, ванадии потенциальные рельефы имеют более сложный вид, максимумы расположены ближе к центру, а боковые ветви имеют некоторые особенности (рис. 6.2, 6.3). Следует также отметить существенное различие высот потенциальных барьеров, полученных для молибдена с использованием парного [22] и многочастичного [37] потенциалов.

Результаты моделирования характеристик вакансий в ОЦК металлах, полученные при использовании различных потенциалов и моделей расчетов, представлены в табл. 6.1. В этой таблице для сравнения приведены также экспериментальные результаты.

Следует отметить, что получены явно заниженные энергии образования для молибдена и вольфрама с использованием парных потенциалов [23]. Параметры этих потенциалов недостаточно хорошо подобраны для описания характеристик точечных дефектов, поэтому в дальнейшем не будем приводить рассчитанные с их использованием характеристики.

Таблица 6.1

## Диффузионные характеристики вакансий в ОЦК металлах

Металл	Метод/потенциал	$E_v^f$ , эВ	$\frac{\Delta V^r}{\Omega}$	$\frac{V_E^f}{\Omega}$	$\frac{V^f}{\Omega}$	$E_v^m$ , эВ	$\frac{V_E^m}{\Omega}$	$\frac{V^{act}}{\Omega}$
Fe	Новая модель ММС / [19]	1.37	-0.039	-0.021	0.940	0.68	-0.040	0.900
	Новая модель ММС/ [2]	1.70	-0.126	-0.172	0.703	0.77	-0.076	0.627
	Новая модель ММС / [23]	1.51	-0.054	-0.036	0.910	0.71	-	-
	модель Джонсона / [19]	1.37	-	-	-	0.68	~0.00	-
	теория Сил Канзаки / [24]	1.634	-0.11	-	0.89	-	-	-
	теория Сил Канзаки [24]/[32]	1.63	-	-	0.82	0.67	-	-
	МС [46]	1.94	-	-	-	0.85	-	-
	теория Сил Канзаки [48]	1.85	-0.13	-	-	0.74	0.05	-
Эксперимент	1.6 – 1.7 [49]	-	-	0.95 [50]	0.9 – 1.3 [49]	-	-	
	1.8 [51]	-	-		0.55 [51]	-	-	
W	Новая модель ММС / [37]	3.55	-0.062	-0.048	0.890	2.07	-0.030	0.860
	Новая модель ММС / [32]	1.68	-0.085	-0.068	0.848	1.45	-	-
	Новая модель ММС / [22]	3.95	-0.133	-0.110	0.756	1.998	-0.126	0.496
	модель Джонсона / [22]	3.60			0.79	2.00	-0.08	0.71
	Эксперимент	3.5-4.1 [52]	-	-	-	-	-	-
3.31-3.82 [53]		-	-	-	1.60-2.02 [53]	-	-	
V	Новая модель ММС / [37]	2.50	-0.092	-0.030	0.877	0.96	-0.195	0.682
	Теория Сил Канзаки [48]	2.24	-0.28	-	-	0.47	0.02	-
	Эксперимент	2.1-2.2 [52]	-	-	-	-	-	-
		1.8-2.6 [54]	-	-	-	0.9-1.6 [54]	-	-

Из приведенных в табл. 6.1 значений диффузионных характеристик вакансий видно, что для объема образования вакансии слагаемое, связанное с зависимостью энергии от внешнего давления, сравнимо с объемом релаксации. Таким образом, утверждение некоторых авторов о том, что вклад этого слагаемого в объем образования мал, по сравнению с вкладом объема релаксации [7, 38], является несправедливым.

Сравнивая характеристики, полученные различными авторами, можно отметить, что значения энергий образования и миграции довольно близки, за исключением парных потенциалов [23], для которых значения энергий образования вакансий явно занижены. Величины энергий образования различаются также для ОЦК железа. Для вольфрама и потенциала из работы [37] рассчитанная энергия миграции несколько выше, чем значение, полученное в работе [20]. Величины характерных объемов сильно зависят от выбранных для описания межатомного взаимодействия потенциалов и от используемой модели.

Обращает на себя внимание, что большинство авторов работ по моделированию характеристик дефектов приводят значения как энергий и объемов образования, так и энергий миграции вакансий, но в этих работах отсутствуют данные по объемам миграции. Этому факту возможны два объяснения. Первое: авторы объем миграции не считают, что, казалось бы, нелогично. Видимо, используемые этими авторами модели не позволяют определить объем миграции. Второе: рассчитанные величины имеют неправдоподобные значения. Если рассчитывать объем миграции, используя формулу (3.20), то имеются по крайней мере две причины, приводящие к значительным ошибкам. Первая связана с тем, что активированное состояние имеет симметрию, существенно отличающуюся от сферической, и смещения даже на больших расстояниях от седловой точки плохо описываются уравнением (3.2). Вторая причина отчасти связана с первой и заключается в том, что константы  $C_1^w$  и  $C_1^d$  мало отличаются друг от друга по величине и каждая из них определяется с некоторой погрешностью, что приводит при вычислении их разности и соответствующей части объема миграции к большим относительным ошибкам. Расчет объема миграции по формуле (5.4), используемой в работах [30,31], позволяет избежать этих

трудностей, что подтверждается данными, приведенными в табл. 6.1.

Следует отметить, что рассчитанные в работах [30,31] объемы миграции отрицательны для всех ОЦК металлов. При этом величина относительного объема активации самодиффузии ( $V^{act}/\Omega$ ) меньше единицы. К сожалению, экспериментальных данных по объемам миграции и самодиффузии для рассмотренных металлов обнаружить не удалось.

## 6.2. Характеристики вакансий в ГЦК металлах

На рис. 6.4, 6.5 и 6.6 представлены полученные для ГЦК металлов потенциальные рельефы.

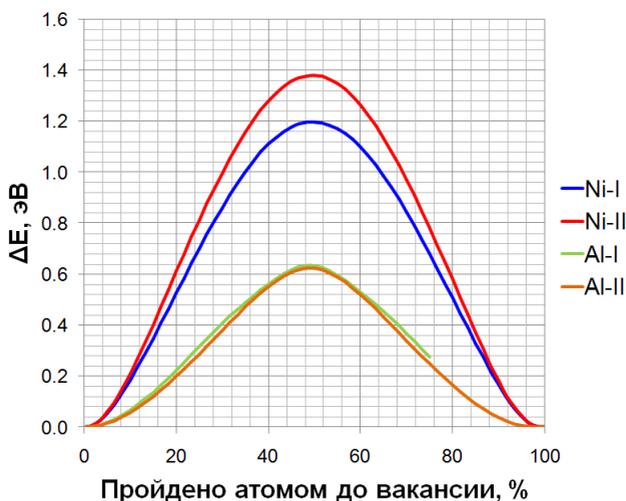


Рис. 6.4. Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ГЦК никеле и алюминии. Обозначения как на рис. 6.1

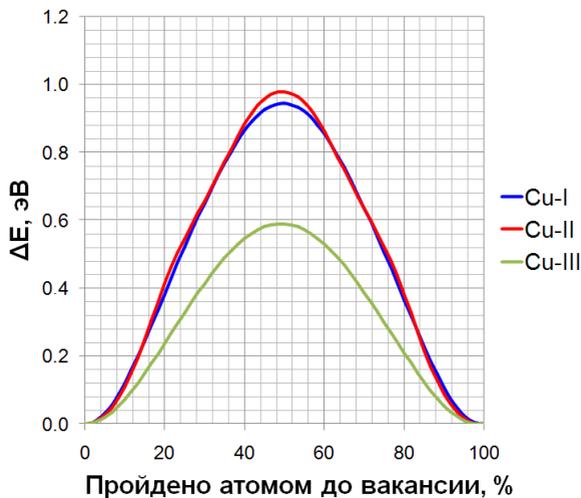


Рис. 6.5. Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ГЦК меди. Обозначения как на рис. 6.1

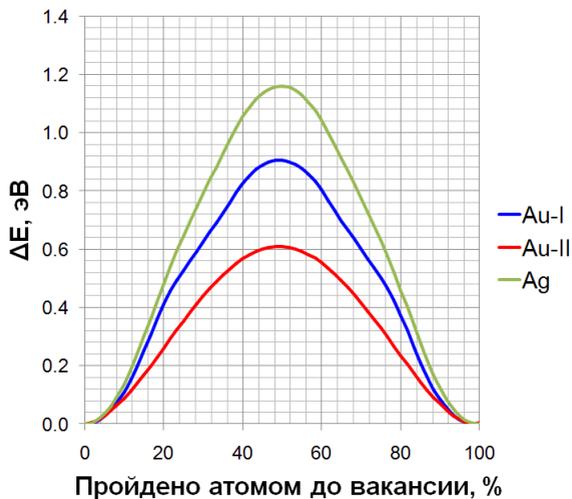


Рис. 6.6. Потенциальные рельефы перехода атома в вакансию в ГЦК золоте и серебре. Обозначения как на рис. 6.1

Видно, что, в отличие от ОЦК металлов, потенциальные рельефы для всех ГЦК металлов имеют один максимум на середине расстояния, пройденного атомом до вакансии. Потенциальные релье-

фы, полученные для алюминия с использованием разных потенциалов, практически совпадают, в то время как величины потенциальных барьеров для никеля, меди и золота различаются для разных потенциалов.

В табл. 6.2 даны результаты расчетов диффузионных характеристик вакансий в никеле, алюминии и золоте. В таблице также приведены экспериментальные значения энергий образования и миграции вакансий в ГЦК металлах.

Таблица 6.2

Диффузионные характеристики вакансий в ГЦК металлах

Металл	Метод/потенциал	$E_v^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$	$V_{E^f}^f/\Omega$	$V^f/\Omega$	$E^m$ , эВ	$V_{E^m}^m/\Omega$	$V^{act}/\Omega$
Ni	Новая модель ММС / парный [32]	1.54	-0.020	-0.018	0.962	1.20	0.648	1.610
	Новая модель ММС / многочастичный [32]	1.99	-0.110	0.049	0.842	1.38	0.614	1.456
	МД / [42]	1.60	-	-	-	1.29	-	-
	МД / [55]	1.51	-0.14	-	-	-	-	-
	Модель Джонсона [20]	1.49			0.85	1.32	-0.05	0.80
	Эксперимент	1.74-1.84 [56]	-0.2 [56]	-	-	1.00-1.08 [56]	-	-
		1.6 [55]	-	-	0.7 [55]	-	-	-
Al	Новая модель ММС / [42]	0.83	-0.339	-0.133	0.528	0.63	0.131	0.659
	Новая модель ММС / [43]	0.74	-0.300	-0.098	0.601	0.62	0.238	0.839
	МД / [55]	0.68	-	-	0.72	-	-	-
	Эксперимент	0.68 [55]	-	-	-	-	-	0.52-1.35 [57]
		0.62 [58]	-	-	0.54-0.64 [58]	0.61-0.75 [44]	0.15-0.20 [44]	-
	0.64-0.70 [56]	-0.05 [56]	-	-	0.59-0.64 [56]	-	-	

Металл	Метод/потенциал	$E_p^f$ , эВ	$\Delta V^r/\Omega$	$V_E^f/\Omega$	$V^f/\Omega$	$E^m$ , эВ	$V_E^m/\Omega$	$V^{act}/\Omega$
Au	Новая модель ММС / [40]	0.94	-0.228	-0.102	0.670	0.90	1.420	2.090
	Новая модель ММС / [41]	0.99	-0.330	-0.024	0.645	0.61	0.177	0.822
	МД / [55]	0.90	-0.36	-	-	-	-	-
	Эксперимент	0.90 [47]	-	-	0.65 [47]	-	-	0.60-0.81 [29]
		0.98 [58]	-	-	0.42-0.68 [58]	-	0.15 [45]	0.57-0.83 [45]
0.89-0.97 [56]		-0.15 [56]	-	-	0.64-0.94 [56]	-	-	

МД – молекулярная динамика.

Особо следует отметить, что, во-первых, для объема образования вакансии слагаемое, связанное с зависимостью энергии от внешнего давления, так же как и в случае ОЦК металлов, сравнимо с величиной объема релаксации. Во-вторых, полученные при использовании новой модели объемы миграции для золота и алюминия очень близки к величинам, полученным в экспериментах по прямому измерению этих характеристик [44, 45]. Такое совпадение, вероятно, подтверждает представления о том, что в объем миграции дает вклад только слагаемое, обусловленное влиянием давления на энергию системы (5.4).

Для ГЦК металлов и используемых потенциалов взаимодействия полученные значения объемов миграции – положительные, в то время как для ОЦК металлов эта характеристика отрицательна. Такое различие ОЦК и ГЦК металлов весьма интересно и впервые отмечено в работах [30,31]. Однако величины относительных объемов активации самодиффузии в некоторых случаях меньше единицы, как и в ОЦК металлах, за исключением результатов, полученных с использованием потенциалов Эккланда [2,40]. Вообще, полученные с использованием потенциалов Эккланда объемы и энергии миграции явно завышены. Это можно объяснить тем, что параметры данных потенциалов подгонялись для моделирования свойств сплавов Ag-Au, Ag-Cu, Au-Cu и Fe-Cu [2, 40], а не чистых металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном учебном пособии изложены основные теоретические подходы к проблеме определения структуры в окрестности точечных дефектов и описаны известные на сегодня модели, позволяющие рассчитывать такие структуры и различные характеристики дефектов. Обсуждаются плюсы и минусы теоретических подходов и моделей, в том числе и модели, разработанной относительно недавно авторами.

Разработанная модель для расчета диффузионных характеристик точечных дефектов, в частности характеристик, описывающих влияние давления (объемы образования и миграции) на диффузию в металлах, имеет ряд преимуществ по сравнению с моделями других авторов. В модели учитываются смещения атомов в среде, окружающей расчетную ячейку, т.е. вдали от дефекта. Необходимость учета этих смещений следует из результатов теории упругости, связанных с описанием любого центра дилатации. И одним из проявлений этих эффектов является изменение объема системы в целом за счет релаксации атомов, окружающих дефекты (т.е. отличие объема релаксации от нуля).

В модели учитывается тот факт, что энергия идеальной системы и системы с дефектом по-разному зависят от внешнего давления или поля напряжений. Это позволяет вычислять изменения энергии системы при приложении упругого поля и слагаемые, дающие вклады в объемы образования и миграции дефекта, связанные с зависимостью энергии системы от давления. Подчеркнем, что эти вклады очень чувствительны к атомарной структуре в окрестности дефекта и зависят, в частности, от того учитываются ли смещения атомов во второй зоне или нет.

Модель Джонсона, в основе которой также учитываются смещения атомов, погруженных в упругую среду [19, 20], окружающую расчетную ячейку, дает возможность рассчитать характеристики дефектов для систем с относительно небольшим числом частиц. Однако при попытках ее использования в моделях с несколькими тысячами частиц возникают вычислительные сложности, обусловленные тем, что энергия упругого поля области кристалла, окружающей расчетную ячейку, на несколько порядков меньше энергии атомов в самой расчетной ячейке. При вариационной про-

цедуре константа  $C_1$  определяется с большой погрешностью. Разработанная новая модель позволяет самосогласованным образом рассчитывать атомарную структуру в окрестности дефекта и параметры, определяющие смещения атомов в упругой среде, окружающей расчетную ячейку, и подобные упомянутым проблемы не возникают.

Кроме того, в разработанной модели учитывается кратковременность процесса перескока атома в вакансию, за время которого на возникшие возмущения в системе успевают отреагировать только атомы, расположенные в непосредственной близости от перескакивающего атома. Для учета этого обстоятельства при моделировании миграции вакансии проводится релаксация атомов лишь части системы в непосредственной близости от перескакивающего атома.

Так как за время скачка волна смещений не успевает дойти до границ кристалла, то изменения объема как целого не происходит и соответствующее слагаемое в объеме миграции равно нулю. Поэтому в модели учитывается, что в объем миграции дает вклад только слагаемое, связанное с зависимостью энергии от давления.

Авторы выражают свою благодарность Германову А.Б. за большую помощь в оформлении этого издания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966.
2. Ackland G.J., Bacon D.J., Calder A.F., Harry T. Computer simulation of point defect properties in dilute Fe-Cu alloy using a many-body potential // *Phil. Mag. A.* – 1997. – V. 75. – № 3. – P. 713 – 732.
3. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975.
4. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974.
5. Mehrer H. Diffusion in solids. Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
6. Kedves F. J., Erdelyi G. Diffusion under high pressure // *Defects and Diffusion Forum.* – 1989. – V. 66-69. – P. 175 – 188.
7. Bourassa R. R., Lazarus D., Blackburn D. A. Effect of high pressure on thermoelectric power and electrical resistance of aluminum and gold // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 65. – № 3. – p. 853-864.
8. Nazarov A. V., Mikheev A. A. Effect of elastic stress field on diffusion // *Defect and Diffusion Forum.* – 1997. – V. 143-147. – P. 177 – 184.
9. Nazarov A. V., Ganchenkova M. G., Mikheev A. A. Theory of diffusion under pressure // *Defect and Diffusion Forum.* – 2001. – V. 194 – 199. – P. 49 – 55.
10. Lazarus D. Diffusion under high pressures // *Proc. DIMETA-82, Diffusion in metals and alloys*, Eds. F.J. Kedves, P.L. Beke. – 1983. P. 134 – 139.
11. Glyde H. R. Rate processes in solids // *Rev. of Mod. Phys.* – 1967. – V. 39. – P. 373-382.
12. Nazarov A. V., Mikheev A. A. Diffusion under a stress in fcc and bcc metals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. - V. 20. - P. 48520-1 – 48520-5.
13. Valikova I.V., Nazarov A.V., Mikheev A.A. Calculation of atom configuration and characteristic of vacancy in bcc lattice of  $\alpha$ -Fe // *Defect and Diffusion Forum.* - 2006. - V. 249. - P. 55-60.

14. Finnis M. W., Sachdev M. Vacancy formation volumes in simple metals // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1976. – V. 6. – № 6. – P. 965-978.
15. Popovic Z. D., Carbotte I. P., Piercy G. R. On the vacancy formation energy and volume of simple cubic metals // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1974. – V. 4. – № 3. – P. 351-360.
16. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
17. Johnson R. A., Brown E. Point defects in copper // *Phys. Rev. B.* – 1962. – V. 127. – № 2. – P. 446-454.
18. Eshelby J. D. The Continuum Theory of Lattice Defects / in *Solid State Physics* edited by F. Seitz and D. Turnbull. – V. 3. – Academic Press Inc., New York, 1956. – P. 79-144.
19. Johnson R.A. Interstitials and vacancies in  $\alpha$  iron // *Phys. Rev. B.* – 1964. – V. 134. – № 5A. – P. 1329-1336.
20. Johnson R.A. Point defect calculations for an fcc lattice // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 145. – № 2. – P. 423-433.
21. Билер Дж.П. Роль машинных экспериментов в исследовании материалов. Машинное моделирование при исследовании материалов. Сб. ст. М.:Мир, 1974, с.31-250.
22. Johnson R.A. Point defect calculations for tungsten // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27. – № 4. – P. 2014-2018.
23. Johnson R., Wilson W.D. Defect calculations for fcc and bcc metals. Interatomic potentials and simulation lattice defects. – Battelle Inst., Seattle, Wash-Harrison Hot Springs, 1971. – P. 301-317.
24. Schober H. R., Ingle K. W. Calculation of relaxation volumes, dipole tensors and Kanzaki forces for point defects // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1980. – V. 10. – № 4. – P. 575-581
25. Dederichs P. H., Lehmann C., Schober H. R., Scholz A., Zeller R. Lattice theory of point defects // *J. Nuclear Materials.* – 1978. – V. 69-70. – P. 176-199.
26. Simonelli G., Pasianot R., Savino G. Point – defect computer simulation including angular forces in bcc iron // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – № 2. – P. 727-738.
27. Domain C., Becquart C. S. Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 65. – P. 024103-1 – 024103-14.

28. Varotsos P., Ludwig W., Alexopoulos K. Calculation of the formation volume of vacancies in solids // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 18. – № 6. – P. 2683-2691
29. Valikova I.V., Nazarov A.V. Simulation of Diffusion under pressure in BCC Metals // *Online Journal Diffusion Fundamentals.* – 2005. – V. 3. – P. 11.1 – 11.15. [http://www.uni-leipzig.de/diffusion/journal/pdf/volume3/diff\\_fund\\_3\(2005\)11.pdf](http://www.uni-leipzig.de/diffusion/journal/pdf/volume3/diff_fund_3(2005)11.pdf).
30. Валикова И.В., Назаров А.В. Моделирование характеристик, определяющих влияние давления на концентрацию и диффузионную подвижность вакансий в ОЦК металлах // *ФММ.* – 2008. – Т. 105. – № 6. – С.1-9.
31. Valikova I., Nazarov A. Simulation of Pressure Effects on Self-Diffusion in BCC Metals // *Defect and Diffusion Forum.* – 2008. – V. 277. – P. 125-133.
32. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – № 14. – P. 9765-9774.
33. Lojkowski W. Evidence for pressure effect on impurity segregation in grain boundaries and interstitial grain boundary diffusion mechanism // *Defect and Diffusion Forum.* – 1996. – V. 129-130. – P. 269-278.
34. Гусак А. М., Богатырев А. О., Запорожец Т. В. [и др.] Модели твердофазных реакций. – Черкассы: Черкасский национальный университет, 2004. – 314 с.
35. Voter A.F. Hyperdynamics: accelerated molecular dynamics of infrequent events // *Phys. Rev. Letters.* – 1997. – V. 78. – № 20. – P. 3908-3911.
36. Bennet J. L., Schmidt C. Calculation in model substances / in “Diffusion in Solids” edited by A.S. Nowick and J.J. Burton. – New-York: Academic Press, 1975. – P. 72-113.
37. Derlet P. M., Nguyen-Manh D., Dudarev S. L. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals // *Phys. Rev. B.* - 2007. - V. 76. - P. 054107-1 - 054107-22.
38. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. - М: Энергоатомиздат, 1983.

39. Huebener R. P., Homann C. G. Pressure effect on vacancy formation in gold // Phys. Rev. - 1963. - V. - 129. - № 3. - P. 1163-1171.
40. Ackland G. J., Vitek V. Many-body potentials and atomic scale relaxations in noble-metal alloys // Phys. Rev. B. - 1990. - V. 41. - № 15. - P. 10324-10333.
41. Doyama M., Kogure Y. Embedded atom potentials in fcc and bcc metal // Comp. Mat. Science. - 1999. - V. 14. - P. 80-83.
42. Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and *ab initio* calculations // Phys. Rev. B. - 1999. - V. 59. - № 5. - P. 3393-3407.
43. Ercolessi F., Adams J. B. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method // Europhys. Lett. - 1994. - V. 26. - № 8. - P. 583-588.
44. Buescher B. J., Emrick R. M. Pressure effect on defect migration in aluminum // Phys. Rev. - 1970. - V. 1. - № 10. - P. 3922-3928.
45. Emrick R. M. Pressure effect on vacancy migration rate in gold // Phys. Rev. - 1961. - V. 122. - № 6. - P. 1720-1733.
46. Osetsky N., Serra A. Study of Cu precipitates in iron by computer simulation // Phil. Mag. A. - 1995. - V. 72. - P. 361 - 381.
47. Dang H.-F., Bacon D. J. Simulation of point defects and threshold displacements in pure Cu and a dilute Cu-Au alloy // Phys. Rev. B. - 1993. - V. 48. - № 14. - P. 10022-10030.
48. Sivak A. B., Romanov V. A., Chernov V. M. Influence of stress fields of dislocations on formation and spatial stability of point defects (elastic dipoles) in V and Fe crystals // J. Nuclear Materials. - 2003. - V. 232. - P. 380-387.
49. Furderer K., Doring K. P., Gladisch M. [et al.]. Migration and Formation of Vacancies in  $\alpha$ -Iron // Mater. Sci. Forum. - 1987. - V. 15-18. - P. 125-131.
50. Ehrhart P., Robrock K.H., Schober H.R. Physics of Radiation Effects in Crystals / edited by R.A. Johnson and A.N Orlov. – Amsterdam, Elsevier, 1986. - P. 63.
51. Schober H. R., Petry W., Trampenau J. Migration enthalpies in FCC and BCC metals // J. Phys.: Condens. Matter. - 1992. - V. 4. - P. 9321-9338.

52. Soderlind P., Yang L. H., Moriarty J. A., Wills J. M. First-principles formation energies of monovacancies in bcc transition metals. // *Phys. Rev. B.* - 2000. - V. 61. - № 4. - P. 2579-2586 and references there in.
53. Satta A., Willaime F., De Gironcoli S. Vacancy self-diffusion parameters in tungsten: Finite electron-temperature LDA calculations // *Phys. Rev. B.* - 1998. - V. 57. - № 18. - P. 11184-11192 and references there in.
54. Adams J. B., Foiles S. M. Development of an embedded atom potentials for a bcc metal: Vanadium // *Phys. Rev. B.* - 1990. - V. 41. - № 6. - P. 3316-3328 and references there in.
55. Lee B.-J., Shim J.-H., Baskes M. I. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method // *Phys. Rev. B.* - 2003. - V. 68. - P. 144112-1 - 144112-11.
56. *Physical Metallurgy* / edited by R.W. Cahn, P. Haasen. – V. 2, North-Holland: Elsevier Science B.V., 1996.
57. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III: Crystal and solid state physics. Diffusion in solid metals and alloys / edited by H. Mehrer. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990, - V. 26. - 747 p.
58. Emrick R. M., McArdle P. B. Effect of pressure on quenched-in electrical resistance in gold and aluminum // *Phys. Rev.* - 1969. - V. 188. - № 3. - P. 1156-1162.

Ершова Ирина Валентиновна  
Назаров Андрей Васильевич

**Теория и моделирование структуры и характеристик  
точечных дефектов в твердых телах**

Учебное пособие

Редактор Е.К. Коцарева  
Оригинал-макет изготовлен А.В. Назаровым

Подписано в печать 15.11.2011.      Формат 60×84    1/16  
Печ.л. 5,0.    Уч.-изд. л. 5,0.    Тираж 100 экз.  
Изд. № 2/2.      Заказ № 33.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».  
115409 Москва, Каширское ш., 31

ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».  
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42

