

УДК 539.8

ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В БИАТОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ СОСТАВА AB И A_3B

© 2017 г. П. В. Захаров¹, М. Д. Старостенков², С. В. Дмитриев³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет имени В. М. Шукшина”, г. Бийск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова”, г. Барнаул

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук”, г. Уфа
E-mail: zakharovpv1@rambler.ru, dmitriev.sergey.v@gmail.com

Методом молекулярной динамики установлены условия существования и изучены свойства дискретных бризеров (ДБ) в биатомных кристаллах состава AB и A_3B , на примере CuAu и Pt_3Al соответственно. Проанализированы фоновые спектры кристаллов, для CuAu получена щель в фоновом спектре путем значительной однородной упругой деформации. У кристалла Pt_3Al щель в фоновом спектре существует при нулевой деформации за счет значительной разницы атомных масс компонент. Найдены значения частот, на которых возможно существование дискретных бризеров в рассмотренных кристаллах. Оценена величина энергии, локализованной на ДБ различного типа. Проведено моделирование прохождения импульса тока через кристалл Pt_3Al , приводящего к возбуждению ДБ с мягким типом нелинейности.

DOI: 10.7868/S0367676517110072

ВВЕДЕНИЕ

Локализованные состояния атомов или групп атомов в кристаллах остаются слабо изученными в силу сложности проведения натурных экспериментов. При этом неуклонно растет число работ, посвященных данной тематике, в которых исследуются различные локализованные состояния атомов с помощью методов атомистического моделирования. Данная работа посвящена изучению локализованного объекта в кристалле – дискретного бризера (ДБ). Дискретный бризер – это нелинейный объект, который представляет собой локализованное в пространстве незатухающее колебание большой амплитуды в бездефектной нелинейной дискретной системе [1]. В кристаллах следует говорить о квазibriзерах, имеющих конечное время жизни и нестрогую периодичность колебаний во времени [2]. Авторы ряда работ высказывают мнение, что ДБ могут оказывать влияние на различные процессы в кристаллах. Так предполагается, что ДБ могут повышать каталитические свойства наночастиц с неупорядоченной структурой, приводить к радиационно стимулированному росту пор в металлах, вносить вклад в диффузию, транспортировать электрический заряд, приводить к отжигу дефектов, снижать энергетический барьер химических реакций в кристаллических твердых телах и т.д. [3–8].

ДБ имеют большое время жизни, так как их частота лежит вне фонового спектра кристалла из-за нелинейной зависимости частоты от амплитуды колебаний. Возможны два варианта такой зависимости. В первом случае с увеличением амплитуды частота уменьшается, такие ДБ демонстрируют мягкий тип нелинейности и являются щелевыми, т.е. имеют частоты в щели фонового спектра кристалла между акустической и оптической ветвями. ДБ с мягким типом нелинейности в основном локализованы на одном или на двух атомах и не обладают мобильностью. Второй случай, когда частота ДБ растет с амплитудой, относят к жесткому типу нелинейности. Частота ДБ с жестким типом нелинейности располагается выше фонового спектра кристалла, или может лежать в щели фонового спектра, такие ДБ могут перемещаться по кристаллу вдоль плотноупакованных рядов атомов. Щелевые ДБ могут возбуждаться в биатомных кристаллах [9–12], а также в графене и графене [13]. ДБ с жестким типом нелинейности обнаруживались в моноатомных системах и в чистых металлах [14].

Принципиальной задачей является поиск механизмов возбуждения ДБ в кристаллах. В случае термодинамического равновесия нами была проведена оценка вероятности возбуждения ДБ с мягким типом нелинейности за счет тепловых флуктуаций. Для кристалла Pt_3Al при температуре 1000 К

получили, что 0.01% атомов легкой подрешетки могут являться носителями нелинейной локализованной моды большой амплитуды с энергией порядка 0.8 эВ [11]. Однако при интенсивных внешних воздействиях вероятность возникновения ДБ должна возрастать. Так, в работе [15] методом моделирования было показано, что облучение кристалла высокоэнергичными частицами может приводить к возбуждению ДБ с мягким типом нелинейности.

Существует ряд эффектов, возникающих при интенсивных воздействиях на металлы, не имеющих объяснения в рамках классических теорий. Во многих экспериментальных работах говорится о том, что только разогрев материала не может объяснить наблюдаемые явления и, следовательно, встает вопрос об описании атермических механизмов взаимодействия потока частиц с кристаллической решеткой и с ее дефектами. Приведем лишь несколько примеров. Ионно-плазменная обработка поверхности монокристаллов германия высокой чистоты привела к отжигу дефектов на глубине в несколько микрон [6, 16]. Воздействие плазмы сводится к бомбардировке поверхности кристалла ионами с энергией в диапазоне от 2 до 8 эВ. Интересно, что простой нагрев не приводит к аналогичному эффекту отжига дефектов в германии.

В работе [17] электроимпульсной обработке был подвергнут магниевый сплав, продеформированный прокаткой. Был измерен и рассчитан разогрев материала в ходе электроимпульсной обработки. Было показано, что импульсный ток способствует статической рекристаллизации материала, в то время как простой нагрев до аналогичных температур не приводит к подобному эффекту. Вклад термических и атермических процессов в формирование структуры и свойств функционально-градиентного титанового сплава, подвергнутого электроимпульсной обработке, обсуждался в работе [18]. Авторы приходят к выводу, что наблюдаемые в сплаве фазовые и структурные превращения не могут быть объяснены только выделением джоулева тепла. Электрический ток, пропускаемый через металл в ходе его пластической деформации, способствует увеличению пластичности и снижению напряжения течения [19–21]. Электрический ток может применяться одновременно с ультразвуковой обработкой металлов, способствуя повышению свойств их поверхности [22]. Снижение напряжения течения за счет облучения пучком электронов с энергией 0.5 МэВ отмечено в поликристаллических образцах алюминия и меди при их растяжении [23]. Миграция атомов, вызываемая электрическим током высокой плотности, может приводить к изменению морфологии границы раздела двух проводников [24–27].

Для объяснения описанных выше эффектов чаще всего используются феноменологические

подходы, не раскрывающие атомистических механизмов взаимодействия потока частиц с кристаллической решеткой.

В данной работе кроме условий существования ДБ в кристаллах стехиометрического состава AB и A_3B рассматривается вопрос, связанный с генерацией ДБ в кристалле Pt_3Al при прохождении импульса тока высокой плотности.

МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод молекулярной динамики заключается в решении классических уравнений движения Ньютона. Основной задачей является выбор потенциала межатомного взаимодействия. При изучении дискретных бризеров в кристаллах нами использовались как парные потенциалы Морзе, так и потенциалы, полученные методом погруженного атома, — EAM-potential. По имеющимся результатам [4, 8–12, 14, 15] можно сделать вывод, что использование того или иного потенциала приводит лишь к некоторым количественным отличиям при решении обозначенных задач, не влияя на качественную составляющую явлений. Поэтому в данной работе сделан уклон на интерпретацию содержательной части наблюдаемых явлений в компьютерном эксперименте без акцента на используемый потенциал взаимодействия.

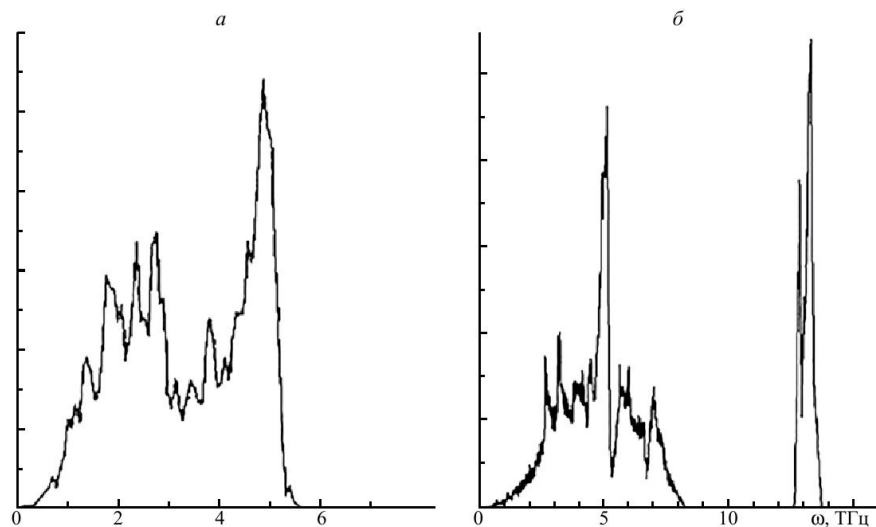
Для изучения возможности существования ДБ в кристаллах необходимо рассмотреть плотность фононных состояний рассматриваемых кристаллов, так как, например, ДБ с мягким типом нелинейности может существовать только в интервале частот в щели фононного спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 *а* и *б* представлены плотности фононных состояний кристаллов $CuAu$ и Pt_3Al .

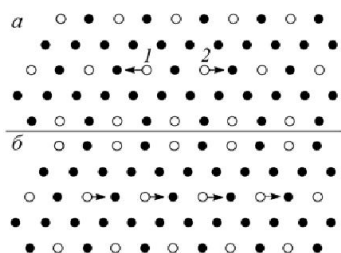
Из анализа рис. 1. следует, что ДБ с мягким типом нелинейности могут существовать в кристалле Pt_3Al ввиду наличия щели в фононном спектре кристалла. Для возбуждения ДБ с мягким типом нелинейности достаточно вывести из положения равновесия один атом легкой подрешетки кристалла в определенном направлении. Проведенные исследования показали, что ДБ с мягким типом нелинейности в кристалле Pt_3Al могут существовать вдоль следующих кристаллографических направлений: $[001]$, $[010]$ и $[100]$. Частота колебаний располагается в щели фононного спектра в интервалах частот 10–12.5 ТГц и зависит от амплитуды колебаний атома. На таком ДБ может локализоваться энергия порядка 1 эВ.

При этом наличие щели не запрещает наличие ДБ с жестким типом нелинейности. Однако поиск

Рис. 1. Плотность фоновых состояний кристалла: a – CuAu, b – Pt₃Al.

таких объектов требует подбора более специфических начальных условий. Для Pt₃Al были получены стационарные и динамические ДБ с жестким типом нелинейности, локализованные на атомах Al. Для возбуждения ДБ с жестким типом нелинейности выводились из положения равновесия два ближайших атома легкой подрешетки вдоль направления $1\bar{1}0$ [рис. 2).

В итоге происходило перераспределение колебательной энергии на 4–6 соседних атомах, после чего такая локализованная мода могла существовать более тысячи периодов колебаний и при наличии асимметрии в профиле смещений перемещаться вдоль указанного направления. Частота колебаний располагается выше фононного спектра кристалла и также зависит от амплитуды колебаний. Такие дискретные бризеры способны локализовать энергию более 2.5 эВ.

Рис. 2. Плоскость (111) кристалла Pt₃Al: a – начальные условия возбуждения ДБ с жестким типом нелинейности, b – после перераспределения колебательной энергии.

При рассмотрении кристалла CuAu на наличие ДБ с жестким типом нелинейности проверялись плотноупакованные ряды атомов. В результате подбора условий для возбуждения ДБ была использована колоколообразная функция:

$$f(x) = A_0 e^{-\frac{x^2}{2C^2}}, \quad (1)$$

где A_0 задает начальную амплитуду центральных атомов дискретного бризера, x – относительная координата пары атомов в ряду, параметр C – степень пространственной локализации дискретного бризера. Варьируя значение A_0 и C , подбираем профиль дискретного бризера, тем самым задавая начальные отклонения из положения равновесия атомам, входящим в ДБ (рис. 3).

Полученный дискретный бризер локализован на 6–8 атомах Cu с частотой колебаний более 5.6 ТГц и может совокупно сосредотачивать энергию до 2.1 эВ.

В ряде работ [27, 28] было показано, что дискретный бризер с мягким типом нелинейности возможно получить в кристаллах путем деформации, что приводило к формированию щели в фононном спектре кристалла, тем самым обеспечивая необходимые условия для существования ДБ.

Нами производилась деформация кристалла CuAu с учетом принципа Пуассона, т.е. объем модельной ячейки сохранялся. Характерным показателем для кристаллов с тетрагональной структурой является отношение параметров решетки c/a , для

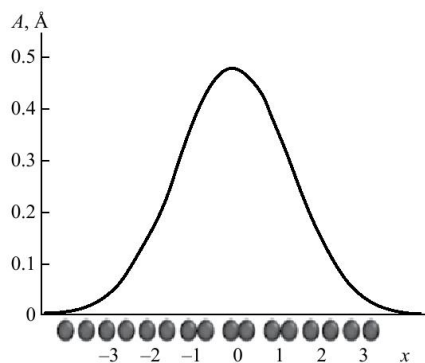


Рис. 3. Начальный профиль дискретного бризера, задаваемый функцией (1) для ряда меди вдоль направления [110].

CuAu при нормальных условиях это соотношение равно 0.92. Деформируя кристалл вдоль кристаллографического направления [001], соответствующего параметру решетки c , учитывая изменения параметра решетки a для сохранения объема рассматриваемой модели, получали плотности фоновых состояний кристалла.

Достаточно широкая щель в фоновом спектре кристалла была получена при $c/a = 0.8$, что составляло 9.5% деформации сжатия вдоль направления [001] (рис. 4).

Для поиска дискретного бризера с мягким типом нелинейности отклонялся из положения равновесия один из атомов Cu вдоль различных

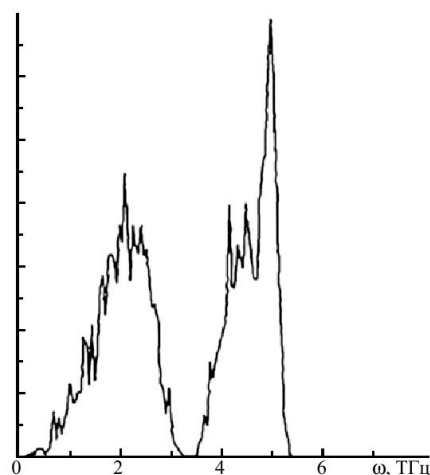


Рис. 4. Плотность фоновых состояний кристалла CuAu при деформации сжатия, соответствующего соотношению $c/a = 0.8$.

кристаллографических направлений. В этом случае удалось получить дискретный бризер вдоль направления [100]. Частота полученного ДБ с мягким типом нелинейности лежит в щели фоновонного спектра и соответствует 3.5 ТГц. Время жизни полученных локализованных колебаний составляет около 2 пс или более 15 периодов колебаний в силу узкой щели в фоновом спектре и незначительного разброса масс компонент сплава. Такой тип ДБ локализован в основном на одном атоме Cu и сосредотачивает энергию порядка 0.8 эВ.

Так как из рассмотренных кристаллов только Pt₃Al поддерживает существование ДБ в недеформированном состоянии и без искусственного занижения массы компонента сплава, дальнейшее исследование генерации ДБ с мягким типом нелинейности будет проводиться на нем.

Моделирование взаимодействия потока частиц (электронов), обладающих энергией до 2.5 эВ, с атомами кристалла проводилось следующим образом. Будем считать столкновение частиц абсолютно неупругими, т.е. электрон полностью будет передавать свою энергию атому при столкновении. Для моделирования столкновения атомов сплава Pt₃Al с электронами при импульсе тока случайным образом выбирался из всего массива некоторый процент атомов (от 0.025% до 1.5%), получающих импульс. Импульсы атомам передавались вдоль одной оси, соответствующей кристаллографическому направлению [100]. Таким образом регулировалась плотность тока, проходящего через модельную ячейку:

$$J = \frac{Ne}{tS}, \quad (2)$$

где N — количество электронов, прошедших площадку S за время t , e — заряд электрона. Управляя количеством атомов, получивших импульс, и временем, через которое происходило повторное столкновение, можно оценить значение плотности тока, в нашем случае она варьировалась от 10^4 до $10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Для генерации ДБ необходимо придать атому Al скорость порядка $50 \text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$. Принимаем, что одно столкновение атома с электронным передает ему пятую часть этой энергии либо более, т.е. атом, будучи неподвижным, получит скорость $10 \text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$ или более. Рассчитаем, какую минимальную скорость должен иметь электрон исходя из закона сохранения энергии. Полученную атомом энергию определим формулой $E = \frac{m_a v_a^2}{2}$ за одно столкновение она составит величину порядка 0.14 эВ. Выясним скорость электрона, обладающего такой энергией, соответственно по формуле: $v_e = \sqrt{\frac{2E}{m_e}}$,

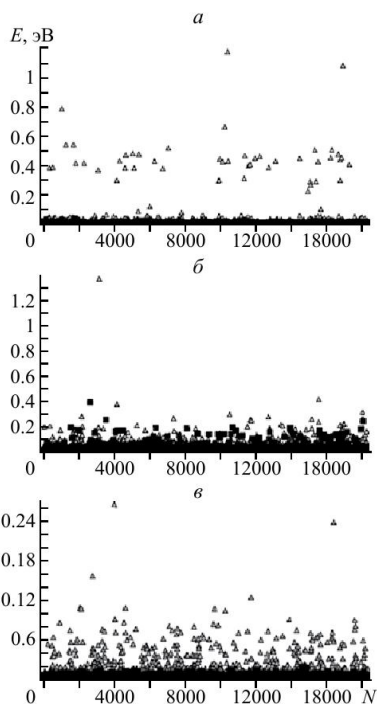


Рис. 5. Распределение энергии в расчетной ячейке кристалла Pt_3Al , вдоль вертикальной оси отложена кинетическая энергия, приходящаяся на атом, вдоль горизонтальной оси порядковый номер атома в ячейке (треугольным маркером обозначены атомы Al, квадратным — Pt): *a* — при плотности тока $10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, *б* — при плотности тока $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, *в* — при плотности тока $10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

получим значение порядка $2 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Для разгона электрона, близкого к состоянию покоя, до такой скорости необходимо приложить напряжение на длине свободного пробега, определяемое из формулы: $\frac{m_e v_e^2}{2} = eU$, тогда $U = \frac{m_e v_e^2}{2e} = 0.139 \text{ В}$. Таким образом, получены оценочные значения, которые являются достижимыми в натурном эксперименте и могут возникать в технологических процессах.

Проведя серию компьютерных экспериментов в рамках указанных диапазонов энергий взаимодействия электронов с атомами и плотностей тока, мы установили, что одного акта взаимодействия недостаточно для возбуждения ДБ. Атом должен получить последовательно несколько столкновений с электронами, чтобы накопить необходимую энергию для формирования ДБ с мягким типом нелинейности.

На рис. 5. представлена последовательная серия экспериментов с разными начальными условиями, когда энергия взаимодействия оставалась постоянной (0.5 эВ), а плотность тока уменьшалась с 10^6 до $10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Очевидно, что при максимальной плотности тока (рис. 5 *a*) вероятность получить серию последовательных соударений, приводящих к накачке энергии в ДБ, больше. В результате можем наблюдать (рис. 5 *a*) в расчетной ячейке три атома с энергией более 0.8 эВ , являющихся носителями нелинейной локализованной моды большой амплитуды, а также целую группу атомов легкой подрешетки, которые при следующем соударении могут накопить достаточную энергию. Уменьшая плотность тока (рис. 5 *б*) до $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, удалось зафиксировать только один атом с достаточной энергией, количество потенциальных ДБ значительно уменьшилось. При плотности тока $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и менее зафиксировать ДБ при данных значениях энергии электронов не удалось. Повышение энергии взаимодействия увеличивало вероятность возбуждения ДБ и при более низких плотностях тока.

ВЫВОДЫ

В работе методом молекулярной динамики рассмотрены такие нелинейные объекты как дискретные бризеры и условия их существования в кристаллах с ГЦК-структурой стехиометрического состава AB и A_3B . Рассмотрены два типа дискретных бризеров: с мягким и жестким типами нелинейности. Для ДБ с мягким типом нелинейности необходимым условием существования является наличие щели в фононном спектре кристалла. Рассмотренные ДБ с жестким типом нелинейности локализованы на десятке атомов в плотноупакованном ряду. Деформация кристалла $CuAu$ приводит к формированию щели в его фононном спектре, что обеспечивает условия для возбуждения ДБ с мягким типом нелинейности с частотами в запрещенной зоне спектра. В силу незначительного отличия масс компонент сплава $CuAu$, время жизни таких ДБ составляет несколько десятков периодов колебаний.

Важным вопросом является поиск механизмов возбуждения дискретных бризеров в кристаллах. Предложена упрощенная модель прохождения потока частиц через кристалл Pt_3Al , который приводит к генерации ДБ с мягким типом нелинейности. Рассмотрен диапазон плотностей тока и энергий частиц, которые могут достигаться в реальных экспериментах и технологических процессах.

Авторский коллектив благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд (РНФ) проект № 16-12-10175.