



УДК 537.9 539.213

РАСЧЁТ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ АТОМОВ ПРИМЕСИ НИОБИЯ В МАТРИЦЕ МЕДИ

И.В. Неласов, А.Г. Липницкий, Во Зуй Дат

Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия e-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru

Аннотация. В рамках функционала электронной плотности проведено компьютерное моделирование растворов ниобия в матрице меди при малых концентрациях примеси. Установлены величины энергий связи и объёмов растворения атомов ниобия при образовании растворов Cu-Nb.

Ключевые слова: медь-ниобий, энергия связи, функционал электронной плотности.

1. Введение. Материалы на основе системы медь-ниобий, имеющие размеры структурных элементов в наноразмерном диапазоне в виде нанопроволок и нанопроволок [1], представляют прототип материалов для перспективных практических приложений, благодаря сочетанию высоких прочностных характеристик, хорошей электропроводности, возможности использования в качестве сверхпроводников и радиационной стойкости [2,3,4]. При этом возникает необходимость описания структуры и термодинамических характеристик системы медь-ниобий при малых концентрациях ниобия, которые реализуются при эволюции межфазной границы Cu/Nb в результате механических, температурных и других воздействиях на материал.

Вместе с тем, существует проблема в однозначном построении фазовой диаграммы Cu-Nb в области малых концентраций ниобия из-за взаимной нерастворимости этих металлов в равновесных условиях. При этом для получения информации об энергии и объёме растворения используют экстраполяцию данных из высокотемпературной области и концентраций ниобия порядка 10 %, предполагая образование разбавленного раствора, в котором отсутствует взаимодействие атомов ниобия. Однако в наших предыдущих работах, направленных на исследование межфазной границы Cu/Nb, было показано, что возможным механизмом эволюции межфазной границы Cu/Nb является кластерное перемешивание элементов вблизи мигрирующей межфазной границы [5], что может быть обусловлено образованием связей между атомами ниобия в матрице меди и как следствие, энергетической предпочтительностью растворения ниобия в меди в виде кластеров по сравнению с растворением согласно приближению разбавленного раствора.

Для решения данного вопроса в настоящей работе проводится расчёт энергетических характеристик меди, содержащей атомы ниобия на узлах ГЦК решетки, с использованием *ab initio* расчетов в рамках функционала электронной плотности [6,7]. Для расчётов использовалась программа ABINIT [8,9] с возможностью параллельных расчётов [10]. Для меди и ниобия использовались PAW потенциалы [11] (метод спроецированных плоских волн) построенные в пакете АТОМРАУ [12].



2. Тестирование потенциалов. Для получения надёжных расчётных данных необходимо всестороннее тестирование используемых потенциалов. Для этого нами исследована сходимость энергии в зависимости от числа k -точек в зоне Бриллюэна и энергии обрезания для равновесных ГЦК и ОЦК решёток меди и ниобия, соответственно. Необходимая сходимость была достигнута при следующих параметрах: сетка k -точек – $12 \times 12 \times 12$ и энергия обрезания – 750 эВ. При этом ошибка в расчётах энергии составляла 0,006 эВ. Рассчитанные с выбранными расчётными параметрами постоянные решётки и энергии атомизации меди и ниобия приведены в табл. 1 и показывают хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 1

Рассчитанные равновесная постоянная решётки и энергия связи меди и ниобия в сопоставлении с экспериментальными данными, приведенных в работах [13,14]

	Постоянная решётки, Å		Энергия атомизации, эВ	
	Расчёт	Эксперимент	Расчёт	Эксперимент
Cu	3,632	3,615	3,518	3,54
Nb	3,313	3,30	7,763	7,57

2. Описание метода расчёта. Для вычисления энергии и объёма на один атом как в идеальных решётках (ГЦК меди и ОЦК ниобия), так и в решётках, содержащих атомы примеси замещения, использовалась сверхструктура, содержащая 32 атома в узлах ГЦК решетки и сверхструктура, содержащая 16 узлов ОЦК решетки. При этом периоды трансляции сверхструктур составляли две постоянные решётки вдоль каждой оси декартовых координат как в случае ГЦК, так и в случае ОЦК решётки. Выбор геометрии сверхструктур проиллюстрирован на рис. 1. Размеры периодов сверхструктур позволили рассмотреть модельные растворы замещения при малых концентрациях атомов примесей.

Положения атомов в построенных сверхструктурах релаксировались к минимуму энтальпии при температуре 0 К и нулевом давлении с помощью пакета ABINIT. Процесс релаксации завершался, если максимальная сила, действующая на каждый атом, не превышала 25 мэВ/Å. После окончания процесса релаксации рассчитывались энергии и объёмы сверхструктур для последующего вычисления энтальпий и объёмов растворения в растворах системы Cu-Nb в области малых концентраций атомов примесей. Здесь следует отметить, что энтальпия при 0 К и нулевом давлении совпадает с потенциальной энергией, которая рассчитывалась пакетом ABINIT. При этом мы не учитывали квантовые эффекты в смещениях атомов, считая эти эффекты пренебрежимо малыми для существенного влияния на результаты расчётов величин, рассмотренных в данной работе, из-за большой массы ядер меди и ниобия.

Для расчёта энергии и объёма растворения ниобия в меди в приближении разбавленного раствора сверхструктура образовывалась заменой одного из 32 атомов меди в периодической ячейке на атом ниобия (атом №1 на рис. 1). При этом формировался модельный раствор с концентрацией 3 ат. % ниобия.

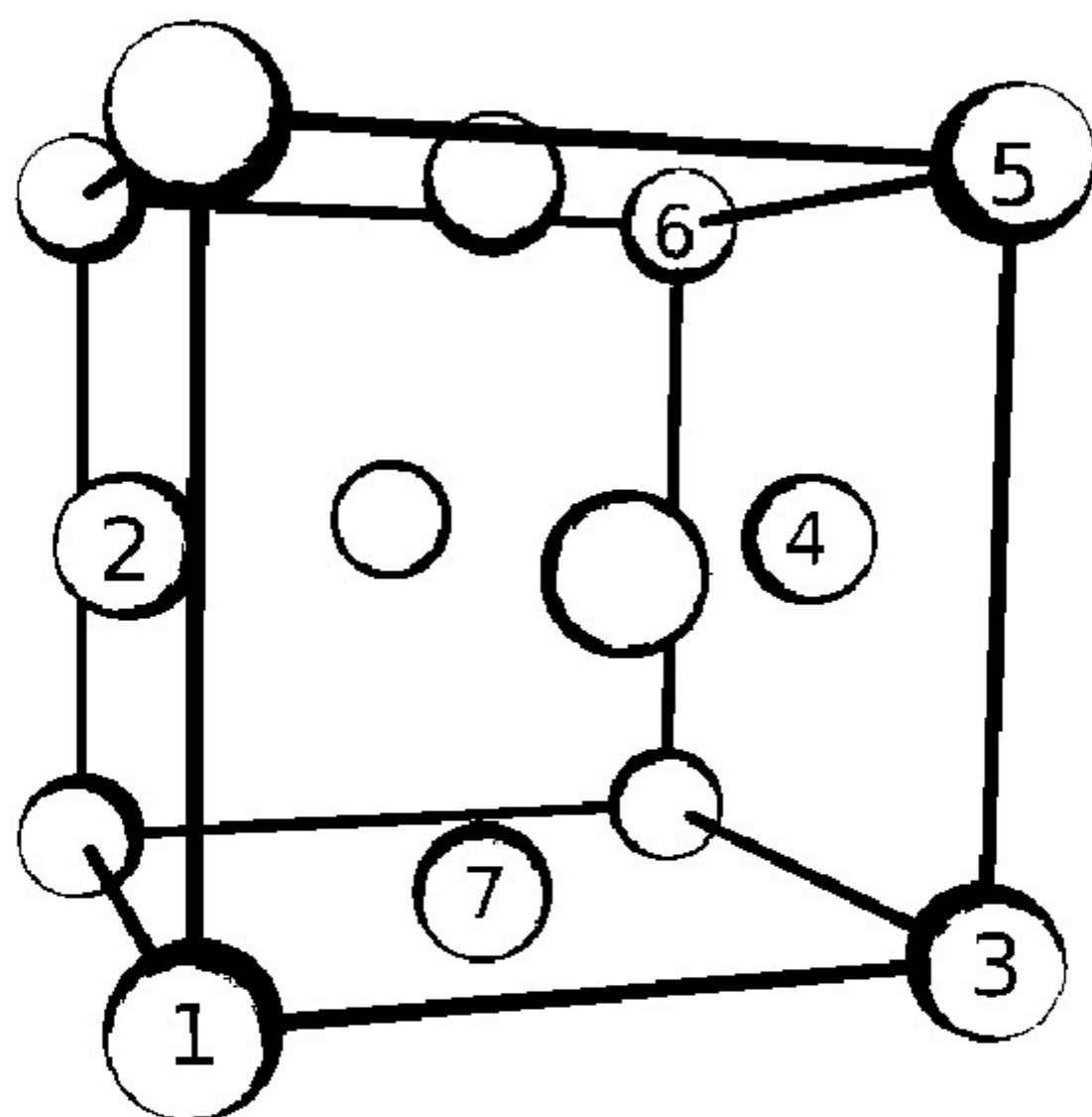


Рис. 1. Часть расчётной ячейки ГЦК сверхструктуры меди, включающая атомы в вершинах и центрах граней куба с ребром a . Номера узлов 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют номерам координационных сфер с центром в узле №1 в вершине куба. Узлы выделены номерами для ссылок при описаниях структур модельных растворов.

Формирование модельных растворов посредством замены двух атомов меди в периодической ячейке на два атома ниобия, расположенные на 5-ти различных расстояниях между ними (см. рис. 1), позволило установить энергии связи атомов ниобия в ГЦК решётке меди. В данном случае энергия связи определялась как минимальная работа, которую необходимо совершить для удаления атомов ниобия из связанного положения на расстояние, большее радиуса их взаимодействия. При этом сходимость рассчитанной энергии связи с увеличением расстояния между атомами ниобия, определяла ошибку вычисления данной величины. Расчёт энергии сверхструктуры, моделирующей кластер из трёх атомов ниобия в ГЦК решётке меди, позволил установить энергетическую выгодность образования кластеров ниобия в растворе при малых концентрациях ниобия. Характеристики взаимного расположения атомов примеси ниобия в рассмотренных сверхструктурах обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики сверхструктур, моделирующих растворы ниобия в матрице меди

Тип сверхструктуры	Расстояние между атомами в единицах постоянной решётки a	Номера узлов ГЦК решетки согласно рис. 1
1.— $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2_{\text{R1}}$	$a/\sqrt{2}$	1-2
2.— $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2_{\text{R2}}$	a	1-3
3.— $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2_{\text{R3}}$	$\sqrt{3/2} \cdot a$	1-4
4.— $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2_{\text{R4}}$	$\sqrt{2} \cdot a$	1-5
5.— $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2_{\text{R5}}$	$\sqrt{3} \cdot a$	1-6
6.— $\text{Cu}_{29}\text{Nb}_3$	$a/\sqrt{2}$; $a/\sqrt{2}$; a	1-7-3



3. Результаты расчётов. Энергия растворения атомов ниобия в матрице меди рассчитывалась по формуле

$$E_{sol(Cu_{32-x}Nb_x)} = E_{(Cu_{32-x}Nb_x)} - \frac{1}{32}E_{(Cu_{32})} \cdot (32 - x) - \frac{1}{16}E_{(Nb_{16})} \cdot x, \quad (1)$$

где $E_{(Cu_{32-x}Nb_x)}$ – энергия сверхструктуры, содержащей $(32-x)$ – атомов меди и x атомов ниобия, после релаксации сверхструктуры к минимуму энтальпии при 0 К. $E_{Cu_{32}}$ – энергия равновесной решётки меди, приходящаяся на 32 атома и $E_{Nb_{16}}$ – энергия равновесной ОЦК решётки ниобия, приходящаяся на 16 атомов.

Выигрыш в энергии (энергия связи) при образовании двухатомных и трёхатомных кластеров ниобия в матрице по отношению к разбавленному раствору ниобия в меди, который формируется одиночными атомами примеси ниобия, не взаимодействующими между собой, рассчитывался по формуле

$$E_{b(Cu_{32-x}Nb_x)} = x \cdot E_{sol(Cu_{31}Nb_1)} - E_{sol(Cu_{32-x}Nb_x)} \quad (2)$$

Объём растворения ниобия, который определяется увеличением объёма раствора при замене атомов меди на атомы ниобия, приведённым на один атом ниобия, рассчитывался по формуле

$$V_{sol/atom} = \frac{V(Cu_{32-x}Nb_x) - V(Cu_{32})}{x}, \quad (3)$$

где $V(Cu_{32-x}Nb_x)$ – объём периодической ячейки сверхструктуры $Cu_{32-x}Nb_x$ после её релаксации, $V(Cu_{32})$ – объём 32 атомов в равновесной ГЦК решётке меди при 0 К.

Рассчитанные энергетические характеристики и объёмы растворения рассмотренных модельных растворов Cu-Nb приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики включений ниобия в матрице меди

Система	Е растворения	Е растворения на атом примеси	Е связи	V растворения на атом
Cu ₃₂	—	—	—	—
Nb ₁₆	—	—	—	—
Cu ₃₁ Nb	0.694	0.694	—	9.0
Cu ₃₀ Nb ₂ R1	1.300	0.65	0.09	9.4
Cu ₃₀ Nb ₂ R2	1.175	0.59	0.21	8.0
Cu ₃₀ Nb ₂ R3	1.279	0.64	0.11	7.8
Cu ₃₀ Nb ₂ R4	1.746	0.87	-0.36	8.9
Cu ₃₀ Nb ₂ R5	1.382	0.69	0.01	8.5
Cu ₂₉ Nb ₃	1.567	0.52	0.52	8.2

Из данных в табл. 3 видно, что энергия связи атомов ниобия в матрице меди в общем случае положительна. Таким образом, образование кластеров энергетически выгодно с



энергией связи вплоть до 0,5 эВ для кластеров из трёх атомов ниобия, что существенно превосходит кинетическую энергию атомов $\sim 0,1$ эВ в области температуры плавления меди. При этом энергия связи атомов ниобия на максимальном расстоянии $\sqrt{3}a$ равна 0,01 эВ. Это значение определяет ошибку вычисления энергии связи, обусловленную конечным размером периодической ячейки в сверхструктуре. В случае двух атомов ниобия, находящихся на расстоянии $\sqrt{2}a$ (сверхструктура $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_2$ _R4) энергия связи отрицательна и данное взаимное положение атомов примеси ниобия энергетически невыгодно в матрице меди. Такое немонотонное поведение энергии связи от расстояния между атомами ниобия указывает на большую роль релаксации положений атомов в формировании энергии связи, благодаря значительной разнице атомарных объёмов меди и ниобия, соответственно 12.0 \AA^3 и 18.6 \AA^3 .

4. Заключение. В результате проведенных расчётов энергий связи и объёмов растворения атомов примеси ниобия в матрице меди в рамках функционала электронной плотности показано, что атомы ниобия образуют устойчивые кластеры вплоть до температуры плавления меди. Это подтверждает сделанные нами ранее выводы из результатов моделирования с использованием классических потенциалов о преимущественно кластерном механизме растворения ниобия в матрице меди с наследованием ГЦК структуры меди [15] и о необходимости учёта данного механизма при построении фазовых диаграмм для системы медь-ниобий.

Работа выполнена при поддержке АВЦП РНПВШ 2.1.2/9427 и гранта РФФИ 09-02-00857-а

Литература

1. Карпов М.И. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев // М.И. Карпов, В.И. Внуков, К.Г. Волков., и др.// Материаловедение. – 2004. – 1. – С.48-53.
2. Zhang X. Nanostructured Cu/Nb multilayers subjected to helium ion-irradiation / X. Zhang, N. Li, O. Anderoglu, [et al.] // Nuclear instruments and methods in Physics research section B: Beam interactions with materials and atoms. – 2007. – 261;1-2. – P.1129-1132.
3. Misra A. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites / A. Misra, M.J. Demkowicz, X. Zang, R.G. Hoagland // Journal of the minerals. Metals and materials society. – 2007. – 58;9. – P.62-65.
4. Demkowicz M.J. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites / M.J. Demkowicz, R.G. Hoagland, J.P. Hirth // Physical review letters. – 2008. – 100. – P.136102.



5. Неласов И.В. Исследование эволюции межфазной границы Cu/Nb методом молекулярной динамики / И.В. Неласов, А.Г. Липницкий, Ю.Р. Колобов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – 52;11. – С.75-80.
6. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – 136. – P.864-871.
7. Kohn W. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – 140. – P.1133.
8. Gonze X. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project / X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, et al. // Computational Materials Science. – 2002. – 25. – P.478-492.
9. Gonze X. A brief introduction to the ABINIT software package / X. Gonze, G.M. Rignane, M. Verstraete // Kristallogr. – 2005. – 220. – P.558-562.
10. Bottin F. Large scale ab initio calculations based on three levels of parallelization / F. Bottin, S. Leroux, A. Knyazev, G. Zerah // Computational Materials Science. – 2008. – 42;2. – P.329-336.
11. Holzwarth N.A.W. Complete projector functions for the projector augmented wave (PAW) method of electronic structure calculations / N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, A.R. Tackett, R.B. Dunning // Phys. Rev. B. – 1998. – 57. – P.1827-11830.
12. Tackett A.R. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions and Part II: pwpaw for periodic solids in a plane wave basis / A.R. Tackett, N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews // Computer physics Communications. – 2001. – 135. – P.329-376.
13. Mishin Y. Structural stability and lattice defects in copper: ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations / Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – 63. – P.1-16.
14. Липницкий А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование многослойного композита Cu/Nb / А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Д.Н. Клименко, и др. // Материаловедение. – 2009. – 6. – С.7-11.
15. Неласов И.В. Молекулярно-динамическое моделирование включений ниобия в матрице меди / И.В. Неласов, А.Г. Липницкий, Ю.Р. Колобов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – 76;10. – С.36-38.



**CALCULATION OF BOUND ENERGY IN THE SOLUTION
OF NIOBIUM ATOMS IN COPPER ON THE BASIS
OF THE ELECTRON DENSITY FUNCTIONAL**

I.V. Nelasov, A.G. Lypnitskii, Vo Duy Dat

Abstract. The computer simulations of solutions consisting of niobium atoms in the copper matrix at small impurity concentrations is carried out. It is done in frameworks of the theory based on the electron density functional. Energies and volumes of niobium atoms dissolving at the formation of Cu-NB solutions are set.

Key words: copper-niobium, bound energy, the electron density functional.