



УДК 537.9 539.213

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Cu/Nb³⁾**А.Г. Липницкий, Д.Н. Марадудин, А.И. Картамышев, И.В. Неласов**Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru

Аннотация. Для определения энергии межфазных границ между кристаллическими материалами преимущественно используются методы компьютерного моделирования в силу ограничений современной экспериментальной базы. Вместе с тем достоверность результатов моделирования существенно зависит от используемых потенциалов взаимодействия между атомами. Для обоснования надежности используемых потенциалов в работе проведено сопоставление величин энергий модельных структур Cu/Nb, рассчитанных в рамках модельного подхода и методом функционала электронной плотности. Из результатов моделирования установлена отрицательная величина энергии межфазной границы Cu(111)/Nb(110) для ориентации Курдюмова-Загса, которая преимущественно реализуется в наноламинатах Cu/Nb. Исследована анизотропия энергии границы Cu/Nb при отклонении взаимной ориентации решеток от сопряжения по плотноупакованным плоскостям меди и ниобия.

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

Введение. Энергия межфазной границы (избыток энергии Гиббса, отнесенный к единице площади границы) является основной термодинамической характеристикой материалов с большой плотностью внутренних границ раздела на единицу объема, определяющей направленность процессов формирования и стабильность структуры. Один из классов материалов, где энергия границ оказывает определяющее влияние на структуру, представляют многослойные композиты несмешиваемых или обладающих ограниченной взаимной растворимостью металлов с нанометровой 10 нм толщиной слоев каждого компонента (наноламинаты). Наноламинаты рассматриваются как перспективные материалы для различных технологических приложений благодаря их радиационной стойкости, термическим, механическим, электрическим и магнитным свойствам, обусловленным специфичной структурой с большой плотностью межфазных границ [1]. В последние годы интерес исследователей к наноламинатам из ГЦК и ОЦК металлов особенно увеличился в связи с перспективой их использования в качестве материалов нового поколения для ядерной энергетики (недавняя работа сотрудников Los Alamos National Laboratory [2] и ссылки в ней). Впервые такой композит был получен методом магнетронного напыления для системы Cu-Nb [3], которая в настоящее время является наиболее подробно изученным примером из всех искусственно созданных металлических многослойных структур и часто используется в качестве модельного объекта при изучении свойств наноламинатов. Данная работа посвящена определению энергии межфазной границы Cu/Nb и изучению ее анизотропии в рамках метода погруженного

³Работа выполнена при поддержке ГК 14.740.11.1170 и гранта РФФИ 09-02-00857-а



атома (МПА) при задании потенциалов межатомных взаимодействий [4, 5] в сочетании с расчетами энергии модельных структур Cu-Nb «из первых принципов» (в этом случае описание взаимодействий не использует параметры, подгоняемые для воспроизведения экспериментальных данных) пакетом ABINIT [6] для обоснования достоверности используемых потенциалов в приложении к решаемым в работе задачам.

К настоящему времени возможности экспериментальных методик не позволяют определять энергии межфазных границ между различными кристаллическими фазами, поэтому данная информация устанавливается методами компьютерного моделирования. Общей проблемой опубликованных к настоящему времени результатов расчетов энергий некогерентных межфазных границ в гетеросистемах, включая рассчитанные значения энергии границы Cu(111)/Nb(110) с ориентацией Курдюмова-Загса [7], остается значительное влияние используемых модельных потенциалов на результаты расчетов. Для преодоления отмеченной проблемы в работе проводится сопоставление энергий модельных систем, содержащих когерентные границы раздела Cu/Nb, рассчитанных «из первых принципов» и с помощью специально построенных МПА потенциалов для изучения межфазных границ в системе Cu-Nb [5]. Хорошее согласие этих энергий является обоснованием достоверности результатов моделирования МПА более сложных систем, включающих некогерентные границы Cu/Nb, недоступных подходу «первых принципов» из-за высоких требований к вычислительным ресурсам, недостижимым в современных суперкомпьютерах.

1. Результаты расчетов энергий когерентных границ в модельных системах Cu/Nb. Для формирования когерентных границ Cu/Nb модельные системы строились из кристаллической решетки ГЦК меди с равновесной постоянной решетки $a=3.615 \text{ \AA}$, воспроизводимой МПА потенциалами в согласии с экспериментальным значением этой величины [5]. При этом n соседних плоскостей (111) заполнялись атомами меди, а последующие n плоскостей (111) заполнялись атомами ниобия. Далее такое чередование в заполнении узлов решетки распространялось на всю кристаллическую ГЦК решетку. В результате получалась сверхструктура Cu_nNb_n , в которой присутствуют идентичные межфазные границы Cu(111)/Nb(111) при числе плоскостей каждого металла n кратном трем (поскольку период ГЦК решетки в кристаллографическом направлении [111] содержит три плоскости (111), чередующиеся по типу ABCABC...). Пример такой сверхструктуры проиллюстрирован на рис. 1 для случая $n=6$, из которого видно, что каждая межфазная граница в модельной системе формируется на стыке плоскостей типа C/A. Набор сверхструктур выбирался так, чтобы достигнуть числа слоев металлов, при котором взаимодействие между межфазными границами Cu(111)/Nb(111) в сверхструктурах становилось достаточно малым для получения однозначной величины ее энергии из «первых принципов».

Здесь следует отметить, что макроскопические кристаллы ниобия обладают ОЦК решеткой при нормальных условиях. Авторам не известны примеры реализации ГЦК решетки ниобия в нанолaminaх из доступной литературы, вместе с тем, экспериментально с использованием методов аннигиляции позитронов наблюдался фазовый переход ОЦК=>ГЦК при уменьшении размеров нанокластеров ниобия в меди [8]. В данной работе мы оставляем вне рассмотрения вопрос о существовании реальных аналогов вы-



бранной модельной структуры Cu/Nb, в данном случае она используется только для теста потенциалов МПА при описании границы из сопоставления с результатами более точных расчетов «первопринципным» методом функционала электронной плотности (ФЭП).

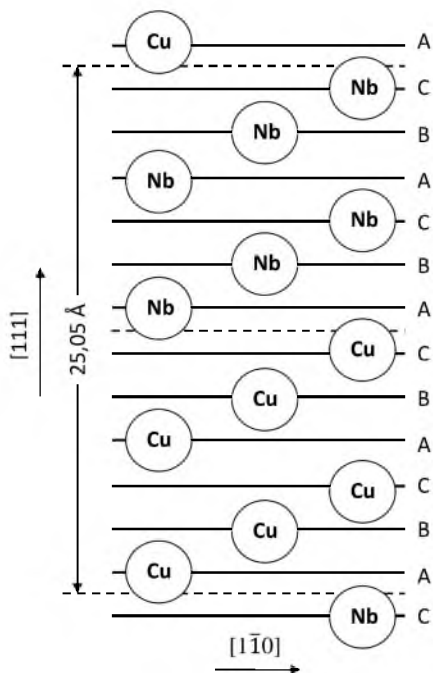


Рис. 1. Схематичное изображение сверхструктуры Cu_6Nb_6 , построенной в ГЦК решетке при постоянной решетки $3,615 \text{ \AA}$. Период сверхструктуры в кристаллографическом направлении $[111]$ составляет $25,05 \text{ \AA}$. Пунктирной линией показаны положения кристаллографически эквивалентных межфазных границ между плоскостями типа С и типа А.

«Первопринципные» расчеты выполнялись с помощью пакета ABINIT [6], реализующих метод ФЭП в базе плоских волн и подход спроецированных присоединенных волн (PAW) для эффективного описания движения валентных электронов в поле атомного остова. Обменно-корреляционный потенциал задавался в приближении GGA (обобщенное градиентное приближение). Кинетическая энергия плоских волн обрезалась при 750 эВ и сетка k точек ($12 \times 12 \times 12$) в зоне Бриллюэна выбиралась так, чтобы гарантировать точность расчета энергии модельных систем не хуже $0,2 \text{ мэВ/атом}$. При этом ошибка в рассчитанных энергиях межфазных границ не превышала $0,01 \text{ Дж/м}^2$ (6 мэВ/\AA^2).

Результаты расчетов энергий когерентных межфазных границ в модельных сверхструктурах Cu_nNb_n методами ФЭП и МПА представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что ФЭП значение энергии границы $-1,32 \text{ Дж/м}^2$ не зависит от числа слоев металлов при $n \geq 9$ в пределах ошибки вычислений. Значение энергии той же границы $-2,29 \text{ Дж/м}$, полученное методом МПА, не зависит от n при $n \geq 6$, поскольку радиус обрезания 5.69 \AA



используемых потенциалов в системе Cu-Nb меньше толщины слоя из 6 плоскостей (111) в рассматриваемых сверхструктурах. При этом квантово-механический расчет также показывает незначительное взаимодействие границ в Cu_6Nb_6 , которое приводит к изменению эффективной энергии границы $\sim 1\%$.

Таблица 1

Энергия γ когерентных межфазных границ в сверхструктурах Cu_nNb_n , рассчитанная «из первых принципов» ФЭП и с использованием потенциалов МПА

Сверхструктура	γ , Дж/м ²	
	ФЭП	МПА
Cu_6Nb_6	-1,30	-2,29
Cu_9Nb_9	-1,32	-2,29
$\text{Cu}_{12}\text{Nb}_{12}$	-1,32	-2,29

Из проведенного сопоставления следует, что МПА потенциалы правильно описывают знак энергии модельной когерентной границы Cu/Nb и хорошо воспроизводят ее величину с учетом того, что использованные для сопоставления сверхструктуры не включались в оптимизацию параметров потенциалов Cu-Nb [5]. Такое согласие является хорошим для МПА потенциалов, которые при этом достаточно просты и эффективны в приложении к моделированию сложных гетеросистем, таких как наноламинаты с некогерентными границами раздела.

2. Энергии некогерентных границ Cu/Nb. В общем случае однозначное положение границы раздела между двумя кристаллическими решетками задается выбором пяти параметров. Два параметра определяют вектор единичной длины, нормальный к плоскости формирования границы в одной решетке. Два параметра аналогично определяют плоскость границы в другой решетке. После соединения двух кристаллов по сформированным границам остается неоднозначность поворота одного кристалла на некоторый угол вокруг оси, перпендикулярной плоскости границы. Задание этого угла определяет пятый параметр. Например, межфазная граница Cu(111)/Nb(110) с известной ориентацией Курдюмова-Закса (КЗ) формируется соединением двух кристаллов по наиболее плотноупакованным плоскостям (111) и (110), ГЦК решетки и ОЦК решетки, соответственно. При этом в плоскости границы одно из кристаллографических направлений ГЦК $\langle 110 \rangle$ параллельно направлению $\langle 111 \rangle$ в ОЦК решетке. Ориентация КЗ часто наблюдается в многослойных композитах ГЦК и ОЦК металлов, полученных магнетронным напылением [9]. Некогерентные межфазные границы, рассмотренные в данной работе, включали границу Cu(111)/Nb(110) в ориентации КЗ и границы, отличающиеся от данной ориентации симметричным поворотом кристаллов вокруг общей оси $x // [11-2]$ ГЦК $// [-112]$ ОЦК, как проиллюстрировано на рис. 2, для изучения анизотропии энергии границы Cu/Nb при нарушении сопряжения ОЦК и ГЦК кристаллов по наиболее плотноупакованным плоскостям.

Методы расчета энергии несоизмеримых межфазных границ из результатов компьютерного моделирования в подходе полуэмпирических потенциалов обычно используют

искусственное наложение периодических граничных условий в плоскости границы для устранения влияния свободных поверхностей на результаты расчетов [1]. В этом случае подбор достаточно больших периодов трансляций, минимизирующих возникающие деформации решеток для конкретной ориентации межфазной границы, гарантирует требуемую точность расчета энергии, однако данный метод не позволяет исследовать анизотропию этой энергии, которая требует рассмотрения большого набора ориентаций границы.

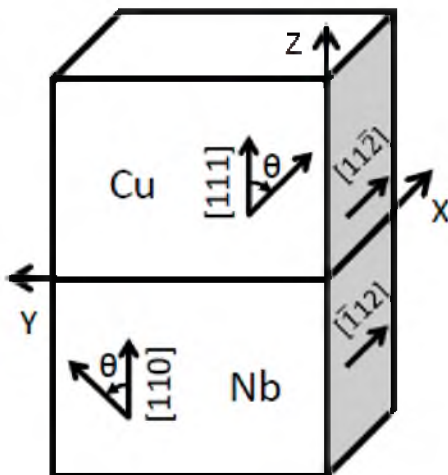


Рис. 2. Схематичное изображение кристаллов меди и ниобия, разделенных межфазной границей Cu(111)/Nb(110) с ориентацией Курдюмова-Закса: ось $z // \text{Cu}[111] // \text{Nb}[110]$, $y // \text{Cu}[-110] // \text{Nb}[1-11]$, $x // \text{Cu}[11-2] // \text{Nb}[-112]$. Поворот кристаллов на угол θ вокруг оси x формирует границу Cu/Nb, отклоненную от ориентации КЗ.

В данной работе использован разработанный нами ранее метод расчета энергии межфазной границы между несоизмеримыми решетками без привлечения искусственных периодических граничных условий и учитывающий влияние свободных поверхностей с требуемой точностью. Метод использует серии модельных образцов двухслойных пленок (бикристаллов) с различной площадью границы заданной ориентации, но с постоянными толщинами слоев металлов [10]. В этом методе энергия межфазной границы определяется благодаря линейной зависимости избыточной энергии двухслойной пленки от площади границы в модельных образцах. Рассчитанная данным методом с использованием протестированных выше МПА потенциалов энергия границы Cu(111)/Nb(110) с ориентацией КЗ составила $-0,17 \text{ Дж/м}^2$. Интересно отметить отрицательный знак этой величины. Для сравнения, авторы работы [1] получили положительное значение $0,54 \text{ Дж/м}^2$ для этой величины. Здесь следует отметить, что в работе [1] использовались МПА потенциалы, данные о тестировании которых в случае описания энергий межфазных границ Cu/Nb не известны. Поэтому отмеченное расхождение можно отнести на использование различных потенциалов для системы Cu-Nb. Недавно отрицательное поверхностное натяжение (равное поверхностной энергии в случае жидкостей) было установлено на межфазной границе Cu/Ta между жидкими металлами [11] с использованием потенциалов МПА. Отрицательное натяжения предсказывает существование

нового механизма формирования термодинамически стабильной коллоидной структуры на примере дисперсного распределения наноразмерных частиц тантала в жидкой меди [11]. Обнаруженная в нашей работе отрицательная величина энергии межфазной границы между кристаллическими решетками указывает на возможность аналогичного механизма формирования дисперсных распределений в кристаллических металлических материалах.

Отрицательная энергия границы Cu(111)/Nb(110) с ориентацией КЗ объясняет физическую природу реализации структуры ламинатов Cu/Nb, получаемых методом магнетронного напыления. Однако низкое значение энергии межфазной границы недостаточно для обеспечения устойчивости определенной ориентации границы Cu/Nb, для понимания которого необходимо знать зависимость энергии границы от ее ориентации – анизотропию энергии межфазной границы. На рис. 3 представлены результаты наших расчетов энергии межфазной границы Cu/Nb как функции угла, характеризующего отклонение границы от ориентации КЗ.

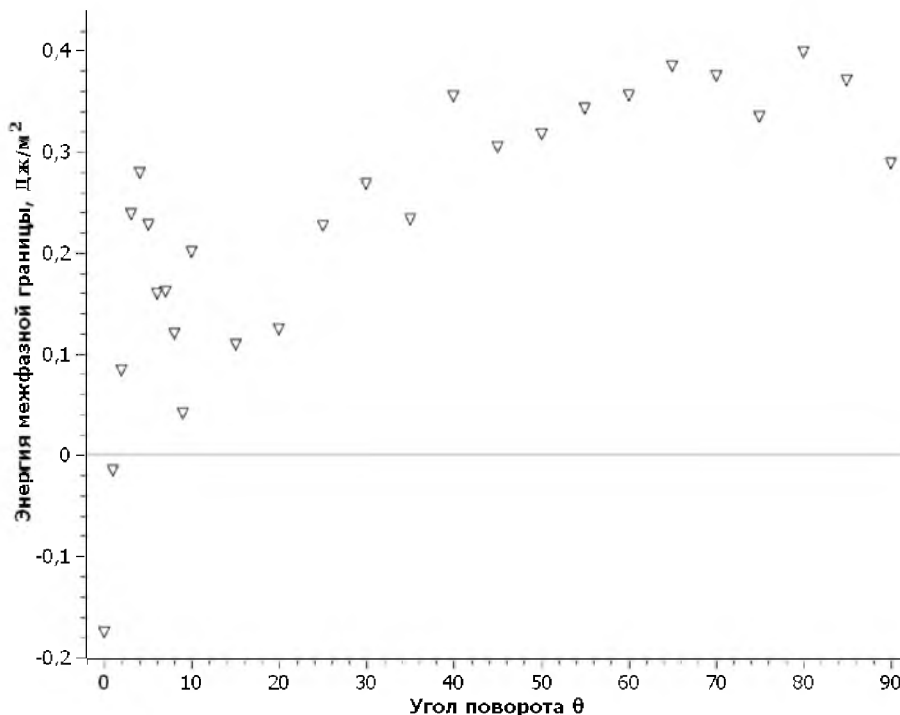


Рис. 3. Зависимость энергии межфазной границы $\gamma_{\text{Cu/Nb}}$ от угла θ , описывающего отклонение границы от ориентации Курдюмова-Закса посредством поворота кристаллов меди и ниобия как показано на рис. 2.

Из данных на рис. 3 видно, что отклонение взаимной ориентации решеток от сопряжения по плотноупакованным плоскостям ГЦК(111)//ОЦК(110) более чем на 2° приводит к быстрому увеличению энергии межфазной границы до положительных величин и далее до максимальных значений $0,4 \text{ Дж/м}^2$. Такая большая анизотропия энергии межфазной границы совместно с установленным нами ранее быстрым увеличением энер-



гии межфазной границы Cu/Nb при отклонении от ориентации КЗ, благодаря относительному повороту кристаллов меди и ниобия с сохранением сопряжения плоскостей Cu(111) и Nb(110) [10], объясняет термодинамическую устойчивость межфазной границы Cu/Nb с ориентацией КЗ. Ранее эта устойчивость обосновывалась только на основе геометрических соображений о схождении плотноупакованных плоскостей ГЦК и ОЦК металлов при ориентации Курдюмова-Закаса.

Заключение. В работе проведены расчеты энергии некогерентной межфазной границы Cu/Nb методом погруженного атома. Для обоснования надежности используемых потенциалов Cu-Nb проведено сопоставление величин энергий модельных структур Cu/Nb с когерентными границами раздела, рассчитанных в рамках модельного подхода и методом функционала электронной плотности. Из результатов моделирования установлена отрицательная величина энергии межфазной границы Cu(111)/Nb(110) при ориентации Курдюмова-Закаса в отличие от положительного значения этой величины по результатам работ авторов, использующих менее обоснованные полуэмпирические потенциалы для системы Cu-Nb. Поэтому достоверность результатов моделирования межфазных границ между ГЦК и ОЦК металлами требует целенаправленного тестирования используемых потенциалов межатомного взаимодействия. В работе показано, что энергия межфазной границы ГЦК Cu/ОЦК Nb обладает большой анизотропией с минимумом при сопряжении на границе плотноупакованных плоскостей решеток меди и ниобия, что объясняет устойчивость структуры наноламинатов Cu/Nb, получаемых методом магнетронного напыления. Обнаруженная в работе отрицательная величина энергии межфазной границы между кристаллическими решетками меди и ниобия указывает на возможность нового механизма формирования термодинамически равновесных дисперсных распределений в кристаллических материалах, образованных металлами с ограниченной взаимной растворимостью. Данный механизм требует дальнейших исследований.

Литература

1. Demkowicz M.J., Hoagland R.G., Hirth J.P. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites // *Physical review letters*. – 2008. – 100. – P.136102.
2. Kang K., Wang J., Beyerlein I.J. Atomic structure variations of mechanically stable fcc-bcc interfaces // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – 111;5. – P.053531(10)
3. Schuller I.K. New Class of Layered Materials // *Physical review letters*. – 1980. – 44:24. – P.1597–1600.
4. Daw M.S., Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // *Physical review letters*. – 1983. – 50;17. – P.1285-1288.
5. Неласов И.В., Липницкий А.Г., Колобов Ю.Р. Исследование эволюции межфазной границы Cu/Nb методом молекулярной динамики // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2009. – 52;11. – С.75-80.
6. Gonze X., Beuken J.M., Caracas R., et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project // *Computational Materials Science*. – 2002. – 25. – P.478-492.
7. Demkowicz M.J., Hoagland R.G. Structure of Kurdjumov-Sachs interfaces in simulations of a copper-niobium bilayer // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – 372. – P.45–52.



8. Chattopadhyay P.P., Nambissan P.M.G., Pabi S.K. Polymorphic bcc to fcc transformation of nanocrystalline niobium studied by positron annihilation // *Physical review B*. – 2001. – 63;5. – P.054107(7).
9. Wang J., Hoagland R.G., Misra A. Phase transition and dislocation nucleation in Cu–Nb layered composites during physical vapor deposition // *Journal of Materials Research*. – 2008. – 23;4. – P.1009-1014.
10. Марадудин Д.Н., Клименко Д.Н., Липницкий А.Г., Колобов Ю.Р. Расчеты анизотропии энергии межфазной границы Cu(111)/Nb(110) методом погруженного атома // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2010. – 3-2. – С.162-166.
11. Frolov T., Mishin Y. Stable Nanocolloidal Structures in Metallic Systems // *Physical review letters*. – 2010. – 104. – P.055701.

NEGATIVE ENERGY OF Cu/Nb INTERFACE

A.G. Lipnitskii, D.N. Maradudin, A.I. Kartamishev, I.V. Nelasov

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru

Abstract. Due to limitations of current experimental facilities, the computer modeling techniques are mainly used to determine the energy of interfaces between crystalline materials. However, used potentials of interatomic interactions significantly affect the reliability of the simulation results. To justify the reliability of those potentials in comparison with energy magnitudes of model structures of Cu/Nb calculated within the model approach and the method of density functional theory. From simulation results, the negative value of the interface Cu(111)/Nb(110) energy for the Kurdjumov-Sachs orientation is established which is primarily implemented in nanolaminates Cu/Nb. Energy boundaries anisotropy Cu/Nb of rejecting from the relative orientation of the lattice coupling to the close-packed planes of copper and niobium has been investigated.

Key words: copper–niobium, interface energy, density functional theory.