

УДК 541.1

## Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия примесных атомов углерода, азота и кислорода с собственными межузельными атомами в никеле, серебре и алюминии

*И.В. Зоря<sup>1</sup>, Г.М. Поletaев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Барнаул, Россия)

## Molecular Dynamics Study of Interaction of Carbon, Nitrogen, and Oxygen Impurity Atoms with Self-Interstitial Atoms in Nickel, Silver and Aluminum

*I.V. Zorya<sup>1</sup>, G.M. Poletaev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Russia)

<sup>2</sup>Polzunov Altai State Technical University (Barnaul, Russia)

С помощью метода молекулярной динамики изучено взаимодействие примесных атомов углерода, азота и кислорода с собственными межузельными атомами в ГЦК металлах: никеле, серебре и алюминии. Найдено, что собственный межузельный атом мигрирует в кристаллической решетке посредством двух механизмов: гантельного и краудионного. При этом для первого механизма, который заключается в смещении на одно межатомное расстояние и поворот гантели  $\langle 001 \rangle$ , характерны ломаные траектории миграции атомов, для второго — прямые вдоль плотноупакованных направлений  $\langle 011 \rangle$  в кристалле.

Рассчитаны энергии связи примесных атомов с собственными межузельными атомами в Ni, Ag и Al. Показано, что примесные атомы являются эффективными «ловушками» для сравнительно быстро мигрирующих в кристалле межузельных атомов. При взаимодействии межузельного атома и атома примеси межузельный атом принимает гантельную конфигурацию с осью вдоль направления  $\langle 001 \rangle$ , а примесной атом располагается в ближайшей октаэдрической поре. Выяснено, что подвижность межузельных атомов существенно снижается из-за наличия примесей в металле. Введение 10 % атомов примеси приводило к росту энергии миграции межузельных атомов в несколько раз. При этом вклад краудионного механизма заметно снижался, а гантельного — повышался.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, металл, межузельный атом, примесь, энергия связи, диффузия, механизм диффузии.

The interaction of impurity atoms of carbon, nitrogen, and oxygen with self-interstitial atoms in FCC metals like nickel, silver, and aluminum is studied using the molecular dynamics method. It is found that the self-interstitial atom migration in the crystal lattice follows two mechanisms: dumbbell and crowdion. In this case, the first mechanism that includes one interatomic distance displacement and the rotation of the  $\langle 001 \rangle$  dumbbell is characterized by broken paths of atomic migration. The second mechanism is described by straight paths along the close-packed directions  $\langle 011 \rangle$  in the crystal.

The binding energies between impurity atoms and self-interstitial atoms in Ni, Ag, and Al are calculated in the paper. It is shown that impurity atoms are effective “traps” for interstitial atoms that migrate relatively quickly in a crystal. During the interaction of an interstitial and an impurity atom, the interstitial atom forms a dumbbell configuration with an axis along the  $\langle 001 \rangle$  direction, and the impurity atom is located in the nearest octahedral pore. It is found that the mobility of interstitial atoms is significantly reduced due to the presence of impurities in the metal. The introduction of 10 % impurity atoms leads to a several-fold increase in the migration energy of interstitial atoms. At the same time, the contribution of the crowdion mechanism is noticeably reduced while the dumbbell mechanism contribution is increased.

**Key words:** molecular dynamics, metal, interstitial, impurity, binding energy, diffusion, diffusion mechanism.

DOI: 10.14258/izvasu(2021)1-04

**Введение**

Взаимодействие примесных атомов легких элементов с металлами имеет большой научный и технологический интерес. Наиболее распространенные среди них — водород, кислород, азот и углерод — участвуют во многих инженерных и естественных процессах диффузионного происхождения, обладают высокой химической активностью и уже при низких концентрациях сильно влияют на свойства металлов [1, 2]. Наличие этих примесей в металлах приводит к существенному повышению их механических характеристик, изменению электрических и магнитных свойств. Обладая малыми размерами, по сравнению с размерами атомов металла, примесные атомы легких элементов эффективно взаимодействуют с дефектами кристаллической решетки металлов, оказывая влияние на подвижность дефектов и возможность их трансформации.

Собственные межузельные атомы в качестве «ловушек» рассматривают нечасто, тем не менее, согласно расчетам, проведенным в [3, 4], они могут также иметь достаточно высокую энергию связи с примесями, близкую к энергии связи примеси с вакансией. Например, для  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe в [3] получены значения 0,68 и 0,58 эВ соответственно. Строго говоря, в случае взаимодействия примесных атомов и с.м.а. «ловушками» правильнее называть примесные атомы, поскольку с.м.а. являются гораздо подвижнее атомов

C, N или O в решетке металла. С.м.а. обладают уникальной диффузионной подвижностью, энергия активации миграции с.м.а. существенно ниже энергии миграции других точечных дефектов [5, 6]. Механизм миграции с.м.а. неоднозначен и даже в чистом кристалле имеет как минимум два варианта: гантельный и краудинный [7, 8].

В настоящей работе приведены результаты исследования с помощью метода молекулярной динамики взаимодействия примесных атомов легких элементов C, N, O с собственными межузельными атомами в металлах с ГЦК решеткой: Ni, Ag, Al. Выбор этих металлов объясняется уникальностью сочетания их свойств: два из трех металлов имеют почти одинаковые радиусы атомов (Ni — 1,24 Å, Ag — 1,44 Å, Al — 1,43 Å [1]), тогда как другие два — почти одинаковые электроотрицательности (Ni — 1,91, Ag — 1,93, Al — 1,61 [9]), которые косвенно связаны с прочностью связи атомов металла с примесными атомами.

**1. Описание компьютерной модели**

Расчетная ячейка в молекулярно-динамической модели включала 8400 атомов. На границы ячейки были наложены периодические граничные условия. Взаимодействия между атомами металлов описывались с помощью многочастичного потенциала Клери и Росато, построенного в приближении сильной связи [10]. В этом случае потенциальная энергия  $i$ -го атома определяется с помощью формулы

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}, \quad (1)$$

где  $A$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $\xi$ ,  $r_0$  — параметры потенциала;  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами. Все параметры потенциалов для рассматриваемых металлов были взяты из [10].

Для описания связи атомов Ni, Ag и Al с примесными атомами C, N и O нами ранее были разработаны собственные потенциалы Морзе [11]. Потенциальная энергия пары атомов в этом случае определяется с помощью выражения

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} \left(\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2\right), \quad (2)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $D$  — параметры потенциала.

Параметры потенциалов Морзе в работе [11] были рассчитаны с учетом известных характеристик и эмпирических зависимостей для систем металл-примесь, таких как энергия активации диффузии примесного атома в кристаллической решетке металла, температура плавления или разложения соответствующей фазы внедрения и др. Кроме этого, была

проведена дополнительная апробация потенциалов по энергии связи с вакансиями и дислокациями, показавшая хорошее согласие с результатами других авторов.

Оба типа потенциалов, Морзе и Клери — Росато, часто использовались нами ранее в молекулярно-динамических расчетах и хорошо зарекомендовали себя при вычислении различных характеристик металлических систем и моделировании различных процессов [11–15].

Для описания взаимодействия атомов примеси друг с другом также применялись потенциалы Морзе, но для их нахождения были взяты за основу потенциалы, разработанные другими авторами. Для связи C-C потенциал из [16] был трансформирован в потенциал Морзе. Потенциалы для связей N-N и O-O строились на базе потенциалов из работ [17, 18].

**2. Миграция собственного межузельного атома в ГЦК решетке**

В ГЦК кристаллической решетке обычно рассматривают до шести различных позиций собственного межузельного атома [5, 19]: в форме гантели (одновременно

двух атомов в одном узле), вытянутой вдоль направлений  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$ , в октаэдрической и тетраэдрической пустотах, в виде краудиона (лишнего атома в плотноупакованном ряду вдоль направления  $\langle 011 \rangle$ ). В настоящее время известно, что наиболее энергетически выгодной и стабильной является гантельная конфигурация с ориентацией  $\langle 001 \rangle$  [5, 19, 20] (рис. 1а), а гантель  $\langle 111 \rangle$ , согласно исследованиям, проведенным в [5], является нестабильной и легко перестраивается в гантель  $\langle 001 \rangle$ . При этом энергии образования различных конфигураций собственного межузельного атома отличаются не сильно, обычно не более 0,1–0,4 эВ [5, 19]. Это свидетельствует в пользу того, что конфигурация межузельного атома может меняться, особенно с повышением температуры. В связи с этим механизм миграции собственного межузельного атома неоднозначен и может включать несколько вариантов.

В качестве основного механизма миграции собственного межузельного атома часто указывают так называемый гантельный механизм [21]. В этом случае межузельный атом в виде гантели  $\langle 001 \rangle$  перемещается в соседний узел, при этом ориентация гантели меняется на  $90^\circ$  (рис. 1а).

В литературе указывается и другой механизм, называемый краудионным [22, 23]. Он представляет собой последовательное перемещение лишнего атома вдоль плотноупакованного направления типа  $\langle 011 \rangle$  (рис. 1б). Диффузия в этом случае происходит за счет небольших смещений вдоль атомного ряда, где находится краудион. При этом скорость перемещения лишнего атома вдоль направления  $\langle 011 \rangle$  сравнительно велика, а энергия активации миграции, напротив, мала. Краудионная конфигурация, согласно различным расчетам, является неустойчивой и энергетически менее выгодной, чем гантель  $\langle 001 \rangle$ , однако тем не менее данный механизм часто наблюдается в результате, например, радиационного повреждения [22].

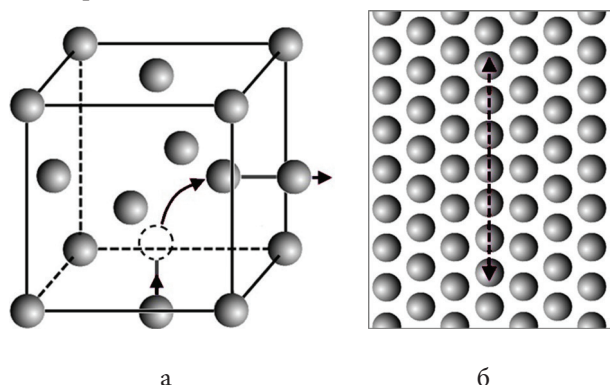


Рис. 1. Варианты миграции собственного межузельного атома в ГЦК кристалле:  
а — смещение и поворот гантели  $\langle 100 \rangle$ ;  
б — краудионный механизм

Оба описанных выше механизма миграции имеют характерные особенности, связанные с траекторией смещения атомов. В случае, например, краудионного механизма эти траектории преимущественно представляют собой прямые линии вдоль направлений типа  $\langle 011 \rangle$ . Для гантельного же, наоборот, ломаные, беспорядочные траектории, что легко объясняется с точки зрения теории вероятностей. Действительно, вероятность того, что межузельный атом совершит два последовательных скачка в одном и том же направлении, для гантельного механизма равна  $1/12$ , а уже для трех последовательных скачков —  $1/144$ , что уже близко к невозможному событию.

На рисунке 2 приведен пример траекторий смещений атомов в чистом алюминии вследствие миграции собственного межузельного атома при 930 К. На рисунке хорошо видно, что траектории содержат как ломаные (отмечены цифрой 1), так и прямолинейные участки (отмечены цифрой 2). В первом случае это результат действия гантельного механизма, во втором — краудионного. Таким образом, собственный межузельный атом в ГЦК металлах мигрирует посредством двух, сменяющих друг друга в случайном порядке, механизмов: гантельного и краудионного.

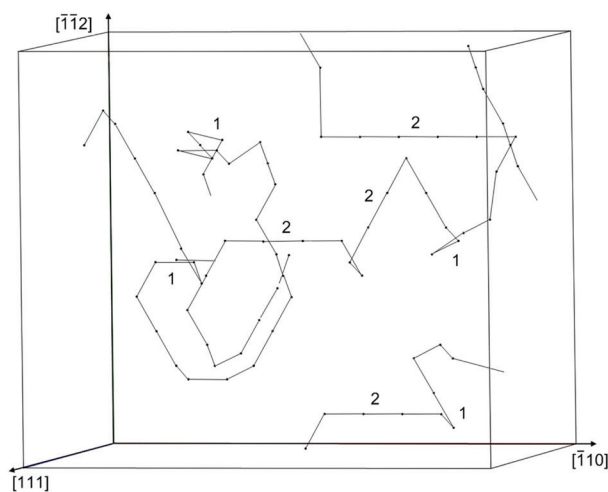


Рис. 2. Траектории смещений атомов в результате миграции межузельного атома в Al при температуре 930 К в течение 50 пс:  
1 — механизм смещения и поворота гантели  $\langle 100 \rangle$ ;  
2 — краудионный механизм

Краудионная конфигурация межузельного атома является неустойчивой, временной, поэтому при охлаждении во всех случаях межузельный атом принимал гантельную конфигурацию вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , которая, как уже говорилось выше, является энергетически наиболее выгодной.

### 3. Взаимодействие примесного атома с собственным межузельным атомом

Примесной атом углерода, азота или кислорода при его введении рядом с собственным межузельным атомом стремился образовать конфигурацию, изображенную на рисунке 3. Гантель <001> из атомов металла не меняла ориентацию, а примесной атом смещался в центр ближайшей от гантели октаэдрической поры.

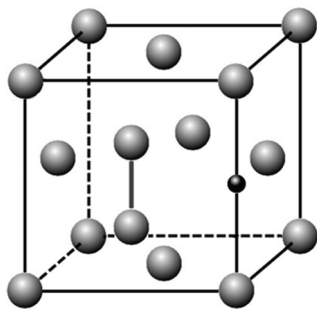


Рис. 3. Положение примесного атома рядом с собственным межузельным атомом (в виде гантели <001>) в ГЦК решетке. Позиции атомов показаны без учета релаксации структуры

В таблице 1 приведены рассчитанные значения энергии связи примесного атома С, N или О с собственным межузельным атомом в Ni, Ag и Al. Энергия связи вычислялась как разность потенциальной энергии расчетной ячейки, содержащей межузельный атом и атом примеси на достаточно большом расстоянии друг от друга, которое исключает их взаимодействие, и потенциальной энергии расчетной ячейки, содержащей атом примеси рядом с межузельным атомом, как на рисунке 3. При этом перед расчетом энергии в обоих случаях проводилась структурная релаксация с последующим охлаждением до 0 К.

Таблица 1

Энергия связи примесного атома с межузельным атомом (эВ)

	С	N	О
Ni	0,43	0,53	0,63
Ag	0,22	0,23	0,29
Al	0,86	0,66	0,45

В литературе нами было найдено для сравнения только значение для энергии связи примесного атома углерода с собственным межузельным атомом в ГЦК железе, найденное с помощью вычислений из первых принципов — 0,58 эВ [3]. Данное значение хорошо согласуется с полученными в нашей работе.

Следует заметить, что все значения энергии связи, приведенные в таблице, положительные и сравнительно большие, что говорит о том, что собственные

межузельные атомы и атомы примесей эффективно взаимодействуют и тормозят миграцию друг друга. Причем, поскольку межузельные атомы гораздо подвижнее атомов примесей, правильнее, пожалуй, говорить, что последние являются «ловушками» для межузельных атомов, а не наоборот.

Чтобы оценить влияние примесей на диффузионную подвижность межузельных атомов, в настоящей работе были найдены энергии активации миграции межузельных атомов в чистых металлах и металлах, содержащих высокую концентрацию примесных атомов — 10 ат.%. Энергия активации миграции определялась с помощью так называемого динамического метода [5], который заключается в нахождении температурной зависимости коэффициента диффузии при введении в расчетную ячейку заданного количества дефектов рассматриваемого типа (в данном случае — одного собственного межузельного атома). Из-за наличия как минимум двух механизмов миграции межузельного атома, гантельного и краудсионного, энергия активации миграции, определяемая по наклону зависимости  $\ln D$  от  $T^{-1}$ , является в этом случае усредненной. Полученные в модели значения приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергия миграции межузельного атома в чистом металле и в условиях присутствия 10 % примесных атомов (эВ)

	без примеси	С	N	О
Ni	0,09	0,38	0,30	0,34
Ag	0,07	0,17	0,20	0,19
Al	0,05	0,22	0,16	0,14

Как видно из таблицы, энергия миграции собственных межузельных атомов в чистых металлах сравнительно очень низкая. Межузельные атомы обладают гораздо большей диффузионной подвижностью, чем, например, вакансии [5, 19]. В [19, 24] для сравнения приведены следующие значения энергии миграции собственных межузельных атомов: 0,04–0,15 эВ в Ni, 0,05–0,12 эВ в Ag и 0,03–0,1 эВ в Al.

Наличие примесей, как видно из таблицы 2, приводит к существенному снижению подвижности межузельных атомов и повышению энергии их миграции. При концентрации примесных атомов 10 ат.% энергия миграции собственных межузельных атомов в рассматриваемых металлах увеличилась в несколько раз. Следует заметить, что при этом и снизился вклад краудсионного механизма — прямолинейные участки траектории смещения атомов наблюдались значительно реже (рис. 4). Снижение вклада краудсионного механизма, очевидно, обусловлено искажениями кристаллической решетки, вызванными примесными атомами.

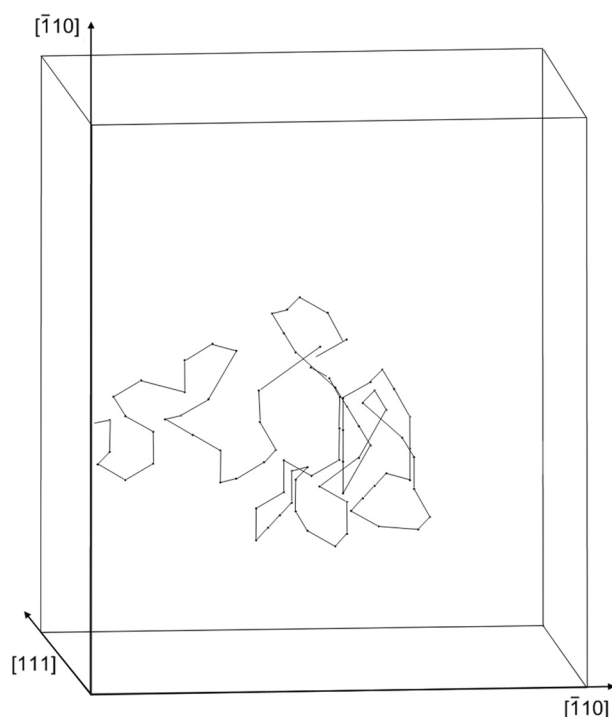


Рис. 4. Траектории смещений атомов в результате миграции межузельного атома в Ni, содержащем 10 % атомов кислорода, при температуре 1700 К в течение 100 пс

### Заключение

С помощью метода молекулярной динамики изучено взаимодействие примесных атомов углерода, азота и кислорода с собственными межузельными атомами в ГЦК металлах: никеле, серебре и алюминии. Найдено, что собственный межузельный атом мигрирует в кристаллической решетке посредством двух механизмов: гантельного и краудионного. При этом для первого механизма, который заключается в смещении на одно межатомное расстояние и поворот гантели  $\langle 100 \rangle$ , характерны ломаные траектории миграции атомов, для второго — прямые вдоль плотноупакованных направлений  $\langle 110 \rangle$  в кристалле.

В работе рассчитаны энергии связи примесных атомов с собственными межузельными атомами в Ni, Ag и Al. Показано, что примесные атомы являются эффективными «ловушками» для сравнительно быстро мигрирующих в кристалле межузельных атомов. При взаимодействии межузельного атома и атома примеси межузельный атом принимает гантельную конфигурацию с осью вдоль направления  $\langle 001 \rangle$ , а примесной атом располагается в ближайшей октаэдрической поре.

Выяснено, что подвижность межузельных атомов существенно снижается из-за наличия примесей в металле. Введение 10 % атомов примеси приводило к росту энергии миграции межузельных атомов в несколько раз. При этом вклад краудионного механизма заметно снижался, а гантельного — повышался.

### Библиографический список

1. Goldschmidt H.J. Interstitial Alloys. London, 1967. DOI: 10.1007/978-1-4899-5880-8.
2. Toth L.E. Transition metal carbides and nitrides. New York, 1971.
3. Lee B.-J. A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-C system // *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.09.034.
4. Domain C., Becquart C.S., Foct J. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe // *Physical Review B*. 2004. Vol. 69. 144112. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144112.
5. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Contributions of different mechanisms of self-diffusion in face-centered cubic metals under equilibrium conditions // *Physics of the Solid State*. 2010. Vol. 52. № 6.
6. Mahmoud S., Trochet M., Restrepo O.A., Mousseau N. Study of point defects diffusion in nickel using kinetic activation-relaxation technique // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 144. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.11.021.
7. Osetsky Yu.N., Serra A., Priego V., Gao F., Bacon D.J. Mobility of Self-Interstitials in FCC and BCC Metals // *MRS Online Proceeding Library*. 1998. Vol. 527. DOI: 10.1557/PROC-527-49.
8. Bukkuru S., Bhardwaj U., Srinivasa Rao K., Rao A.D.P., Warriar M., Valsakumar M.C. Kinetics of self-interstitial migration in BCC and FCC transition metals // *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5. № 3. DOI: 10.1088/2053-1591/aab418.
9. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, Third Edition. Ithaca, 1960.
10. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. № 1. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
11. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A. Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in FCC metals // *Materials Physics and Mechanics*. 2019. Vol. 42. № 4.
12. Полетаев Г.М., Зоря И.В., Старostenков М.Д., Ракин Р.Ю., Табаков П.Я. Молекулярно-динамическое исследование миграции границ зерен наклона в Ni и Ni<sub>3</sub>Al // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2019. Т. 155. № 1.

13. Поletaев Г.М., Новоселова Д.В., Зоря И.В., Старостенков М.Д. Исследование формирования избыточного свободного объема в тройных стыках границ зерен при кристаллизации на примере никеля // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 5. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45775.062.
14. Poletaev G., Zorya I., Rakitin R. Molecular dynamics study of migration mechanism of triple junctions of tilt boundaries in fcc metals // Computational Materials Science. 2018. Vol. 148. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.02.047.
15. Poletaev G.M., Zorya I.V., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals // International Journal of Materials Research. 2017. Vol. 108. № 10. DOI: 10.3139/146.111556.
16. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic simulations in the Fe–C system // Computational Materials Science. 2009. Vol. 45. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.11.020.
17. Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. DOI: 10.1063/1.2901171.
18. San Miguel M.A., Sanz J.F. Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide // Physical Review B. 1998. Vol. 58. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.2369.
19. Волленбергер Г.Й. Точечные дефекты / В кн.: Физическое металловедение. Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов / под ред. Р. Кана. М., 1987.
20. Zhao P., Shimomura Y. Molecular dynamics calculations of properties of the self-interstitials in copper and nickel // Computational Materials Science. 1999. Vol. 14. DOI: 10.1016/S0927-0256(98)00077-9.
21. Кирсанов В.В. Атомные механизмы диффузии и дефекты кристаллов // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 9.
22. Stepanov V.A. Radiation-stimulated diffusion in solids // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 43. № 8. DOI: 10.1134/1.1259104.
23. Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Chetverikov A.P., Zhou K., Velarde M.G. Highly enhanced transport by supersonic N-crowdions // Phys. Status Solidi RRL. 2017. Vol. 11. DOI: 10.1002/pssr.201700298.
24. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. М., 1983.