

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОЦК-ВОЛЬФРАМА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А.В. Луговской, О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация,
E-mail: andrey.lugovskoy@gmail.com*

THE STUDY OF THE STABILITY OF THE CRYSTAL LATTICE OF BCC TUNGSTEN AT HIGH PRESSURES

A.V. Lugovskoy, O.M. Krasilnikov, Yu.Kh. Vekilov

*Federal State Self-funded Educational Institution of Higher Vocational Education
“National Research Technological University ‘MISiS’”,
4 Leninskiy ave., 119049 Moscow, Russian Federation,
E-mail: andrey.lugovskoy@gmail.com*

Приведены результаты расчета «из первых принципов» упругих постоянных второго и третьего порядка ОЦК-W в интервале давлений 0-600 ГПа. С использованием этих данных найдены зависимости от давления параметров Грюнайзена для трех длинноволновых акустических мод (продольной и двух поперечных), распространяющихся в направлении [110]. На основе полученных результатов проведен анализ потери устойчивости ОЦК структуры вольфрама в мегабарном диапазоне давлений.

The results of the first principles calculations of the second and third order elastic constants for *bcc*-W in the pressure interval 0-600 Gpa are presented. Using these data we found the pressure dependences of Gruneisen parameters for three (one longitudinal and two transverse) long-wave acoustic modes in [110] direction. The analysis of stability loss of *bcc*-W structure in megabar pressure interval is carried out on the basis of the obtained results.

Поведение материалов при высоких давлениях (давление сопоставимо с величиной объемного модуля) вызывает в последнее время растущий интерес. Это связано как с достижениями техники высоких давлений: использование ячеек с алмазными наковальнями уже позволяет достичь давлений около 600 ГПа [1], так и с тем, что современные методы расчета, основанные на теории функционала электронной плотности, дают возможность определить энергию и другие свойства любой кристаллической структуры при различных объемах элементарной ячейки, т.е. при различных давлениях. В частности, это относится к исследованию структурных превращений, вызванных потерей устойчивости кристаллической решетки к однородным деформациям, обусловленной «смягчением» соответствующих упругих постоянных второго порядка нагруженного кристалла (деформационные фазовые переходы).

Изменение упругих постоянных второго порядка (УПВП) с изменением объема и, соответственно, давлением определяется ангармонизмом колебаний кристаллической решетки. Важным параметром ангармонизма являются параметры Грюнайзена различных колебательных мод. Для расчета этих параметров помимо УПВП требуется знание упругих постоянных третьего порядка (УПТП). В настоящей работе приведены результаты расчета УПВП и УПТП ОЦК-вольфрама в интервале давлений 0-600 ГПа. На основе этих данных рассчитаны в указанном интервале параметры Грюнайзена для трех длинноволновых колебательных мод (продольной и двух поперечных), распространяющихся в направлении [110]. На основе

полученных результатов дан анализ устойчивости ОЦК решетки W к однородным деформациям в мегабарном диапазоне давлений.

Изотермические УП различного порядка при заданном давлении можно определить, как [2]

$$\tilde{C}_{ijkl\dots} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_T. \quad (1)$$

Здесь G - потенциал Гиббса, η_{ij} - компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа, $n \geq 2$, V_0 - объем кристалла в недеформированном состоянии при заданном P . Величины $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ определяются не только межатомным взаимодействием, но и непосредственно приложенной нагрузкой. Они полностью характеризуют упругие свойства материала под нагрузкой. При гидростатическом давлении величины $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ обладают полной фойгтовской симметрией к перестановке индексов. При определении УП согласно (1), соотношения теории упругости имеют один и тот же вид, как при гидростатическом давлении, так и при $P = 0$.

Изменение G при дополнительной деформации η_{ij} (давление P , температура T) на единицу объема в недеформированном состоянии равно

$$\Delta G / V_0 = \Delta F / V_0 + P \Delta V / V_0, \quad (2)$$

где ΔF - изменение свободной энергии, а $\Delta V = V - V_0$ - изменение объема в результате деформации η_{ij} . Разлагая $\Delta G / V_0$ и $\Delta F / V_0$, а также $\Delta V / V_0$ в ряд по η_{ij} до четвертого порядка, включительно, выразим УП (1) через соответствующие производные свободной энергии и давление (см.[2], табл.1). ОЦК решетка имеет три независимые УПВП $\tilde{C}_{\alpha\beta}$, шесть постоянных третьего порядка $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$ (УП даны в обозначениях Фойгта).

Исходное нагруженное состояние задавалось величиной атомного объема V_0 . Для каждого такого состояния рассматривались различные варианты деформирования элементарной ячейки. Полная энергия ОЦК-вольфрама ($T = 0K$) при различных значениях V_0 и деформации η_{ij} вычислялись методом функционала плотности, реализованном в пакете VASP [3]. Обменно-корреляционный вклад учитывался в приближении обобщенного градиента с параметризацией PW91. Для описания ион-электронного взаимодействия использовался метод проекционных присоединенных волн. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров по массиву точек $28 \times 28 \times 28$, полученных методом Монкхорста-Пака. Энергия обрезания плоских волн составила 700 эВ. Выбор таких больших значений параметров расчета определяется малостью эффектов третьего порядка по η_{ij} . Давление и упругие постоянные различного порядка находились методом наименьших квадратов (21 точка в интервале ± 0.08 с шагом 0.008) из полиномиальных зависимостей $\Delta F(\eta) / V_0$. Результаты расчета УПВ и ТП приведены в табл. 1.

Используя результаты расчетов УПВ и ТП при различных давлениях, мы вычислили «упругие» параметры Грюнайзена ОЦК вольфрама γ_j в интервале 0÷600 GPa для трех длинноволновых акустических мод, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$. Величина γ_j определяется соотношением [4]

$$\gamma_j = - \left(\frac{V_0}{\omega_j} \right) \cdot \left(\frac{d\omega_j}{dV} \right),$$

где ω_j - частота j -ой нормальной моды колебаний решетки. Соотношение, связывающие γ_j с УПВ и ТП, взято из [5] (р. 120). Найденные значения γ_j для одной продольной и двух поперечных мод приведены на рис. 1. Видно, что параметры Грюнайзена

продольной и одной поперечной (поляризация $\langle 001 \rangle$) слабо изменяются с увеличением P . В тоже время γ_j поперечной моды с поляризацией $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ уменьшаются с ростом давления по закону, близкому к линейному, достигая нулевого значения при $P \approx 600$ ГПа. Это указывает на то, что при давлениях больше 600 ГПа частота длинноволновых колебаний, соответствующих упругой постоянной $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, начинает уменьшаться (γ_j становится отрицательной). В результате, кристаллическая решетка может стать неустойчивой относительно тетрагональной (или ромбической) деформации, что, в конечном счете, может привести к структурному превращению.

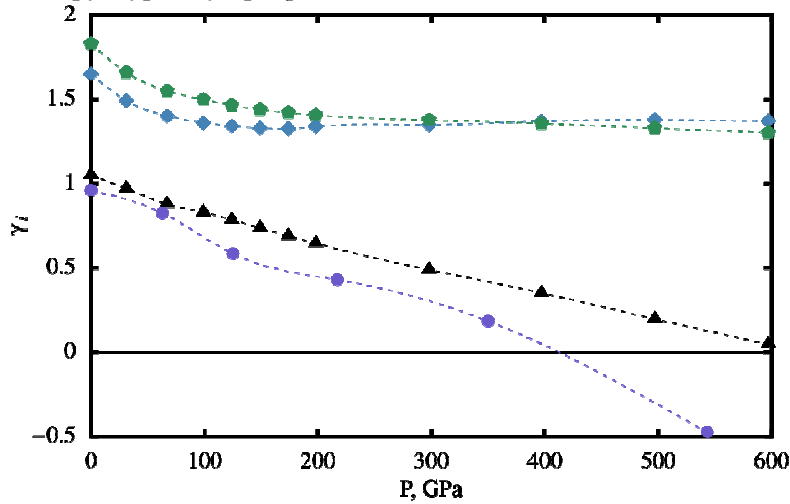


Рис.1 - Зависимость параметров Грюнаизена ОЦК- вольфрама и молибдена γ_j от давления.

Пятиугольники – $L_{[110]}$ мода W, ромбы – $T_{[001]}$ мода W, треугольники – $T_{[1\bar{1}0]}$ мода W и круги – $T_{[1\bar{1}0]}$ мода Mo

Таблица 1:

Упругие постоянные второго и третьего порядка ОЦК вольфрама при $P = 0$ ($T = 0K$).

Упругие постоянные и давление даны в ГПа

P	\tilde{C}_{11}	\tilde{C}_{12}	\tilde{C}_{44}	$-C_{111}$ $\times 10^{-1}$	$-C_{112}$ $\times 10^{-1}$	$-C_{123}$ $\times 10^{-1}$	$-C_{144}$ $\times 10^{-1}$	$-C_{155}$ $\times 10^{-1}$	$-C_{456}$ $\times 10^{-1}$
0.3	519.2	200.6	144.2	523	93.2	74.2	78.6	92.4	93.4
24.7	657.5	278.9	181.6	632	113	89.4	98.5	112	114
49.4	784.7	354.3	215.7	7228	133	104	117	131	133
67.2	871.7	407.3	238.7	792	147	115	130	144	147
99.0	1018	500.5	277.3	898	171	133	152	166	169
124	1128	571.4	306.1	974	189	146	170	182	186
149	1234	641.4	333.8	1045	208	160	187	199	203
173	1337	711.1	360.7	1112	227	175	204	216	219
198	1437	780.8	386.9	1175	247	189	221	232	235
297	1811	1060	486.7	1408	326	249	291	297	294
397	2170	1336	582.3	1608	411	295	359	360	347
497	2522	1613	674.0	1777	494	338	426	420	397
597	2852	1898	760.9	1927	573	379	490	477	443

Для сравнения на рис.1 показана зависимость γ_j этой же колебательной моды для ОЦК молибдена. Данные по УПВ и ТП молибдена при различных давлениях взяты из [6]. Видно, что

в этом случае γ_j также убывает с ростом давления (причем гораздо сильнее), становясь отрицательной уже при $P \geq 400$ ГПа. Непосредственный расчет [6] показывает, что в Мо упругая постоянная C' при давлениях больше 400 ГПа начинает убывать с ростом давления.

Для вольфрама [7] и молибдена [6] эти результаты согласуются с расчетами кривых дисперсии фононов при высоких давлениях. Частоты поперечных колебаний в направлении $[110]$ с поляризацией $[1\bar{1}0]$ демонстрируют сильное смягчение при $P \geq 1000$ ГПа для W и $P \geq 800$ ГПа для Мо, при этом частота сдвиговой моды $T_{[110]}[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]$ стремится к нулю. Как было показано [7] такая нестабильность вместе со смягчением \tilde{C}' ведет к $bcc \rightarrow dhcp$ transition.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-02-00699) и Министерства образования и науки (грант 14.Y26.31.0005). Вычисления проводились на компьютерном кластере «Черри», предоставленной Лабораторией моделирования и разработки новых материалов НИТУ «МИСиС».

Список использованных источников:

1. Dubrovinsky L et al. // Nature Commun. 2012. V.3. P. 1163.
2. Vekilov Yu.Kh., Krasilnikov O. M., Lugovskoy A. V. // Physics-Uspekhi 2015. V.58. P. 1106.
3. Kresse G. // Phys. Rev. B 54. 1996. P. 11169.
4. Hiki Y Ann. // Rev. Mater. Sci. 1981. V.11. P. 51.
5. Ledbetter H., Kim S. in Elastic Grüneisen parameters of cubic elements and compounds: Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gasses (Academic Press, Academic Press, 2001), Vol.2, p. 107.
6. Krasilnikov O. M. et al. // Comput. Matter. Sci. 2014. V. 81. P. 313.
7. Grimval G et al. // Rev. Mod. Phys. 2012. V.84. P. 945.