

## ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И ДЕФЕКТОВ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ $\eta$ -AlCu

Н.И. Медведева, Е.В. Шалаева, А.Н. Еняшин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Российская Федерация,  
E-mail: [medvedeva@ihim.uran.ru](mailto:medvedeva@ihim.uran.ru)

## FIRST-PRINCIPLES' STUDY OF DEFORMATION BEHAVIOR AND DEFECTS IN $\beta$ (CsCl)- BASED ORDERED PHASE $\eta$ -AlCu

N.I. Medvedeva, E.V. Shalaeva, A.N. Enyashin

Federal State Budget-funded Institution of Science "Institute of Solid State Chemistry" of the Ural  
Branch of the Russian Academy of Sciences,  
91 Pervomayskaya str., Ekaterinburg, Russian Federation,  
E-mail: [medvedeva@ihim.uran.ru](mailto:medvedeva@ihim.uran.ru)

Ab initio расчеты скола и скольжения показывают, что в соответствии с критерием Райса-Томсона,  $\eta$ -AlCu фаза характеризуется хрупким разрушением, плоскость (010) $\eta$  является предпочтительной плоскостью скола, а направление  $\langle 100 \rangle(010)\eta$  - преимущественной системой скольжения с расщеплением полной дислокации на частичные  $1/4 \langle 100 \rangle(010)\eta$ . Энергетически стабильный дефект упаковки содержит ряды высоко-координационных икосаэдров.

Ab initio calculations of cleavage and generalized stacking fault energies in  $\eta$ -AlCu demonstrate that in accordance to the Rice-Tompson criterion,  $\eta$ -AlCu exhibits a brittle character of crack propagation, (010) $\eta$  is a preferable cleavage plane and  $\langle 100 \rangle(010)\eta$  direction is main slip system with splitting of total dislocation to partial ones  $1/4 \langle 100 \rangle(010)\eta$ . For the  $\langle 100 \rangle(010)\eta$  dislocations in  $\eta$ -AlCu, we predict a strong tendency for splitting. Stable stacking fault between the splitting dislocations contains the rows of high-coordination icosahedrons.

Открытие квазикристаллов в сплавах на основе алюминия и переходных металлов (ТМ), которые представляют отдельный класс аperiодических структур и содержат многоатомные икосаэдрические кластеры, вызвал интерес к изучению их физико-механических свойств [1-2]. Кластерная структура сплавов характеризуется высоким вкладом ковалентного связывания Alsp- и TMD-состояний [3] и, как результат, высокими модулями упругости и хрупким поведением [2]. Внимание исследователей сосредоточено как на квазикристаллах, так и на аппроксимантных фазах, которые проявляют отдельные элементы кластерной структуры икосаэдрической симметрии. Среди таких аппроксимантов есть вакансионно-упорядоченные фазы на основе  $\beta$ -твердых растворов Al-TM [2,4]. В системе Al-Cu-Fe – это  $\eta$ -AlCu(Fe) и ф-Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> фазы с низким содержанием железа (менее 4-5 ат.%). Кроме того, интерес к механическим свойствам и деформационному поведению фазы  $\eta$ -AlCu обусловлен ее образованием в контактах Cu/Al микроэлектронных систем [5]. К настоящему времени есть ограниченные данные о микротвердости  $\eta$ -AlCu фазы [6], получены оценки упругих констант и модулей упругости с использованием первопринципных методов [7]. Вместе с тем, деформационное поведение этой фазы и характеристики плоских дефектов, участвующих в процессе деформации, практически не изучены.

В работе для исследования микроскопической модели деформации используется критерий Райса-Томсона [8,9] в комбинации с *ab initio* расчетами. В рамках этого критерия, хрупко-пластичный переход описывается двумя конкурирующими процессами: раскрытие

трещины (хрупкое разрушение) и эмиссия дислокации вблизи вершины трещины (пластическая деформация). Первопринципными методами рассчитываются две энергетические характеристики: (1) энергия разрыва  $\gamma_s$ , которая моделирует разрушение и (2) энергия нестабильного дефекта упаковки  $\gamma_{US}$ , которая оценивает максимальную энергию для скольжения атомных плоскостей. Энергия разрыва, определяется как энергия разделения кристалла на две полубесконечные части, то есть энергия разрыва равна удвоенной поверхностной энергии  $\gamma_s$ . Энергия нестабильного дефекта упаковки определяется как максимум полной энергии при жестком сдвиге атомных плоскостей относительно друг друга на вектор  $\mathbf{u}$  в плоскости скольжения и является мерой сопротивления испусканию дислокации из вершины трещины.

Оптимизация структуры  $\eta$ -AlCu и расчет полной энергии выполнены методом псевдопотенциалов – проекционных присоединенных волн VASP-PAW (пакет VASP, Vienna Ab initio Simulation Package) [10,11] с использованием градиентной аппроксимации для обменно-корреляционного функционала [12]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по  $5 \times 5 \times 5$  k-точкам, кинетическая энергия обрезания (*cutoff*) была выбрана равной 350 эВ. Для расчета атомных и структурных релаксаций использован градиентный метод с условием сходимости по силам  $\sim 0.001$  эВ/Å. Использовано структурное описание  $\eta_2$ -AlCu фазы пространственной группой  $I12/m1$ , предложенное в работе [13]. Структура  $\eta_2$ -AlCu ( $I12/m1$ ) имеет следующие размерно-ориентационные отношения с кубической  $\beta$ (CsCl)-фазой:  $[100]_\eta \parallel [111]_\beta$ ,  $[010]_\eta \parallel [1\bar{1}0]_\beta$ ,  $[001]_\eta \parallel [11\bar{2}]_\beta$ ;  $a_\eta \approx 2\sqrt{3} a_\beta = 6d_{111\beta}$ ,  $b_\eta \approx \sqrt{2} a_\beta = 2d_{110\beta}$ ,  $c_\eta \approx \sqrt{6} a_\beta = 6d_{112\beta}$ . Для моделирования деформационного поведения  $\eta$ -AlCu выбраны две суперячейки, соответствующие одной и двум элементарным ячейкам  $\eta$ -AlCu фазы и содержащие 20 и 40 атомов (рис. 1). Эффекты слабого моноклинного искажения в модели не учитывались.

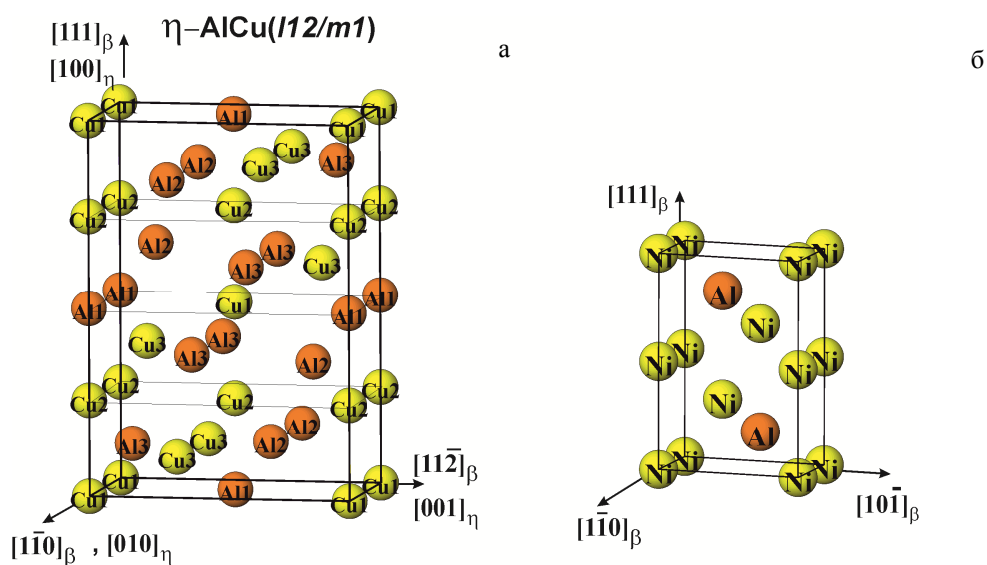
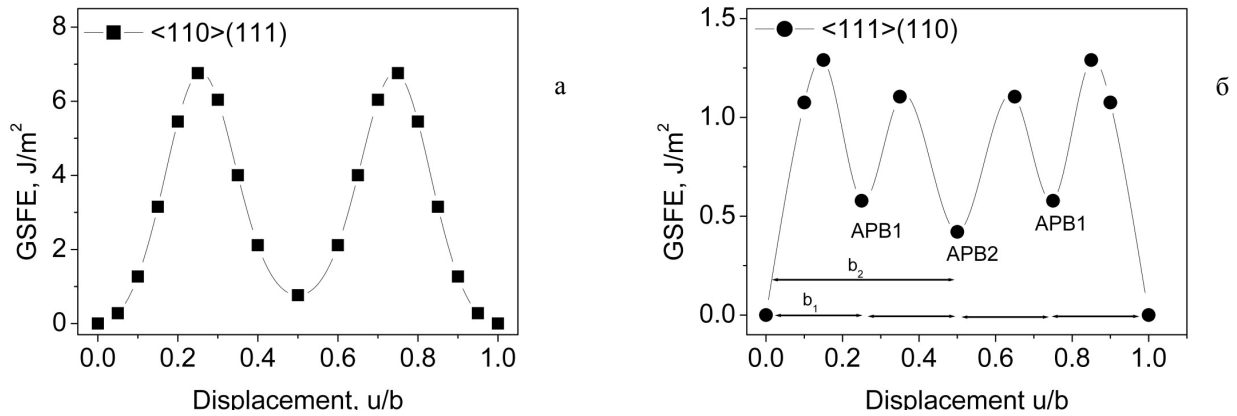


Рис. 1 - Структурные типы  $\eta_2$ -AlCu ( $I12/m1$ ) (а) и фазы NiAl-  $\beta$ (CsCl) в гексагональных координатах (б)

При моделировании процесса скольжения в  $\eta$ -AlCu рассмотрены две наиболее плотноупакованные плоскости для базовой  $\beta$ (CsCl)-структуры -  $(110)_\beta$  и  $(111)_\beta$ , соответствующие плоскостям  $(010)_\eta$  и  $(100)_\eta$ . Положение плоскости скольжения типа  $(010)_\eta$  в структуре  $\eta$ -AlCu, как это следует из симметрии решетки фазы, не имеет значения. Позиция плоскости скольжения типа  $(100)_\eta$  выбрана в менее плотноупакованной области структуры – между сдвоенными и одинарным слоями. Расчеты энергий  $\gamma_{US}$  были выполнены для всего вектора сдвига, различных направлений и двух плоскостей:  $\langle 10\bar{1} \rangle (111)_\beta$  ( $\langle 011 \rangle (100)_\eta$ ),  $\langle 111 \rangle (1\bar{1}0)_\beta$  ( $\langle 100 \rangle (010)_\eta$ ). Для описания процесса скольжения плоскостей использовалась триклинная суперячейка с двумя постоянными векторами трансляции и переменным вектором смещения  $\mathbf{u}$ .

Рассчитанные зависимости энергии дефекта упаковки от вектора сдвига для наиболее важных систем скольжения в  $\eta$ -AlCu фазе приведены на рисунке 2, численные значения

энергии нестабильного дефекта упаковки и антифазной границы приведены в таблице 1. Энергетическая кривая для системы скольжения  $\langle 10\bar{1} \rangle(111)\beta$  ( $\langle 011 \rangle(100)\eta$ ) имеет максимум при  $u/b = 0.25$ , эта величина характеризует энергию нестабильного дефекта упаковки  $\gamma_{US}$ . Из рассмотрения кристаллической структуры  $\eta$ -AlCu следует, что смещение на  $1/2\langle 011 \rangle\eta$  в



**Рис. 2** - Зависимости энергии сдвига вдоль направлений  $\langle 10\bar{1} \rangle(111)\beta$  ( $\langle 011 \rangle(100)\eta$ ) (а) и  $\langle 111 \rangle(1\bar{1}0)\beta$  ( $\langle 100 \rangle(010)\eta$ ) (б) для  $\eta$ -AlCu

плоскости  $(100)\eta$  соответствует моделированию антифазной границы (АФГ), когда происходит смена типа атомов. Полученное нами низкое значение энергии антифазной границы  $E_{АФГ} = 0.77$  Дж/м<sup>2</sup> свидетельствует о возможности образования стабильного антифазного дефекта. Величина  $E_{АФГ}$  играет большую роль в подвижности дислокаций, поскольку она определяет склонность к расщеплению полной дислокации на частичные с меньшим вектором Бюргерса, связанные АФГ дефектом упаковки. Поскольку ширина расщепления дислокаций обратно пропорциональна энергии АФГ, то выполненные расчеты показывают, что в  $\eta$ -AlCu дислокация  $\langle 011 \rangle(100)\eta$  расщепляется на две частичные  $1/2\langle 011 \rangle(100)\eta$ .

**Таблица 1:**

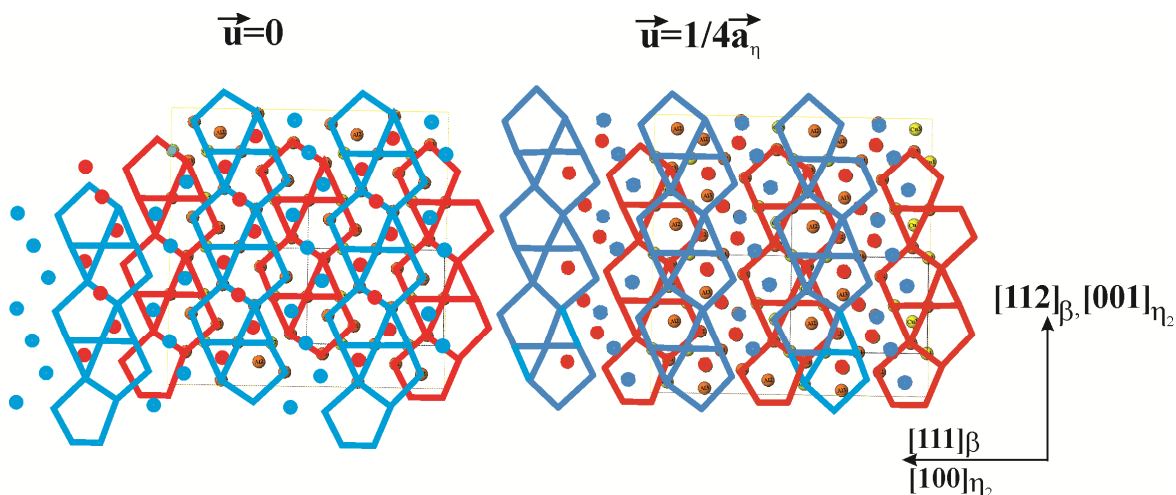
Энергии поверхности  $\gamma_s$ , дефекта упаковки  $\gamma_{US}$  и антифазной границы  $E_{АФГ}$  (J/m<sup>2</sup>)

	$\gamma_s$	$\gamma_{US}$	$\gamma_s/\gamma_{US}$	$E_{АФГ}$
$\langle 10\bar{1} \rangle(111)\beta$ ( $\langle 011 \rangle(100)\eta$ )	-	6.76	-	0.77
$\langle 111 \rangle(1\bar{1}0)\beta$ ( $\langle 100 \rangle(010)\eta$ )	2.93	1.25	2.34	0.55/0.42

Сдвиг в направлении  $\langle 100 \rangle\eta$  в плоскости  $(010)\eta$  характеризуется более низкими значениями  $\gamma_{US}$  и  $E_{АФГ}$ , чем сдвиг в плоскости  $(100)\eta$  (табл.1). Более того видно, что энергетическая кривая имеет два минимума, отличающиеся незначительно по энергии псевдоантифазной границы. Более подвижными будут расщепленные дислокации, связанные дефектом упаковки АФГ1, обладающим меньшим вектором Бюргерса  $b_1$ , которому кратен вектор Бюргерса АФГ2. Построение структуры дефекта АФГ1 (рис.3) показывает, что энергетический минимум для  $u/b = 0.25$  соответствует формированию повторяющихся в направлении  $\langle 001 \rangle\eta$  рядов усеченных икосаэдров, многогранников с максимальным координационным числом, в сравнении с неполно перекрывающимися пентагональными сетками в исходной структуре ( $u/b = 0$ ).

Проанализируем критерий Райса-Томпсона на основе полученных из первых принципов величин  $\gamma$  и  $\gamma_{US}$ . В табл. 1 представлены рассчитанные отношения  $\gamma_s/\gamma_{US}$  для предпочтительной системы скольжения в плоскости  $(010)\eta$ . Видно, что  $\gamma_s/\gamma_{US}$  мало и является типичным для хрупких материалов. Например, для иридия, разрушение которого происходит сколом, отношение  $\gamma/\gamma_{US} = 3.6$ , а для более пластичных металлов Cu и Au это отношение равно 11.8 и 13,

соответственно.



**Рис. 3** - Схема структуры  $\eta$ -AlCu для сдвига  $u/b = 0$  и  $u/b = 0.25$  для системы скольжения  $\langle 111 \rangle (1 \bar{1} 0) \beta$  ( $\langle 100 \rangle (010) \eta$ ). Выделены пентагональные слои, формирующие при  $u/b = 0.25$  ряды усеченных икосаэдров

Таким образом, вычисленные характеристики скольжения показывают, что направление  $\langle 100 \rangle (010) \eta$  является преимущественной системой скольжения для  $\eta$ -AlCu фазы, и пластическая деформация будет сопровождаться расщеплением полной дислокации на частичные  $1/4 \langle 100 \rangle (010) \eta$ , связанные стабильным АФГ дефектом. Структура энергетически стабильного АФГ дефекта характеризуется наличием рядов высоко-координационных икосаэдров, образующихся при сдвиге ближайших пентагональных сеток плоскостей  $(010) \eta$ .

Установлено, что плоскость  $(010) \eta / (110) \beta$  будет более предпочтительной плоскостью скола, чем  $(100) \eta / (111) \beta$  и  $\eta$ -AlCu должен характеризоваться хрупким распространением трещины. В соответствии с критерием Райса-Томсона и результатами наших вычислений такое поведение объясняется относительно малым значением поверхностной энергии по сравнению с энергией сдвига. Этот вывод коррелирует с данными о высоких модулях упругости и сдвига, полученными в работе [7], что традиционно связывается с затруднениями в развитии пластической деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-16-02-00085.

#### Список использованных источников:

1. Physical Properties of Quasicrystals. Ed. Z.M. Stadnik, Springer, Berlin, 1995.
2. Dubois J.M. Useful Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 2005.
3. Kirihara K., Nagata T., Kimura K., Kato K., Takata M., Nishibori E., Sakata M. // Physical Review B. 2003. V. 68. Article Number: 014205.
4. Dong C. Zhang Q.H., Wang D.H., Wang Y.M. // European Physic Journal B. 1998. V.6. P.25.
5. Hang C.J., Wang C.Q., Mayer M., Tian Y.H., Zhou Y., Wang H.H. // Microelectronic Reliab. 2008. V.48. P.416.
6. Braunovic M., Alexandrov N. // IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology A. 1994. V.17. P.78.
7. Zhou W., Liu L., Li B., Song Q., Wu P. // Journal of Electronic Materials. 2009. V.38. P.356.
8. Vitek V. // Crystal Lattice Defects. 1974. V.5. P.1
9. Rice J.R., Thompson R. // Philosophical Magazine. 1973. V.29. P.73.
10. Kresse G., Furthmuller J. // Physical Review B. 1996. V.54. P.11169.
11. Kresse G., Hafner J. // Physical Review B. 1993. V.47. P.558.
12. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Perderson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. // Physical Review B. 1992. V.46. P.6671.
13. Razin L.V., Rudashevskaya N.S., Vyal'tsov L.N. // Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva. 1982. V.114. P.90.