

# СТРУКТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ В СИСТЕМЕ Ni–Al: РАСЧЕТ МЕТОДОМ РЕКУРСИИ

А.А. Мирзоев, Е.А. Каблиман

Основываясь на межатомных потенциалах, найденных методом погруженного атома, рассчитаны фононные спектры мартенситного сплава  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  с помощью метода рекурсии. Кривая фононной дисперсии сплава имеет «смягчение» для значения волнового вектора 0,16, которое согласуется с экспериментом. При этом спектральная функция для данного значения имеет пик на частоте колебаний 1,6 ТГц. Данное поведение фононных спектров связано с возможной локализацией мод на частоте 1,7 ТГц, что ведет к зарождению мартенситной структуры  $7R$  сплава.

В последнее время в металлургии особое внимание уделяется широкому изучению мартенситных превращений (МП), механизма их зарождения [1] и предмартенситным эффектам, например, аномальное поведение кривой фононной дисперсии. Данные эффекты являются предвестниками возможного существования у исследуемого сплава низкотемпературной фазы и указывают на ее наиболее вероятную структуру. В металлургии МП нашли широкое применение в связи с развитием высокопрочных сплавов (сталь), конструкционных сплавов (Ni–Al), а также сплавов с такими свойствами как эффект «памяти формы», например Ni–Ti, Ni–Mn–Al, Ni–Al [2]. Одним из наиболее известных материалов, претерпевающих МП, является сплав  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  с концентрацией атомов никеля  $x$  в пределах от 60 до 64%. В свою очередь, сам сплав  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ , как конструкционный материал, представляет интерес для изучения. Благодаря тому, что Ni–Al является легким и жаростойким материалом, он широко используется в авиационной промышленности, ракетной технике, приборостроении и т.д. Следовательно, изучение фазовых переходов (или МП) данного сплава, особенно при температурах выше характерных фазовому переходу (или МП) значений, полезно и необходимо с точки зрения практического применения  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ .

При температурах выше температуры МП ( $T_M$ ) он обладает  $B2$  или структурой типа CsCl (ОЦК решетка, вершины которой заняты атомами Ni, а центр произвольно занят либо Ni, либо Al в соответствии с концентрацией  $x$ ), характеризующей  $\beta_2$  фазу. Низкотемпературная фаза может изменяться в зависимости от состава, что представляет интерес для изучения.  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  подвергается МП из высокотемпературной  $\beta_2$  фазы в низкотемпературную структуру типа  $7M$  для концентрации атомов никеля  $60 < x < 63\%$  [3, 4] или структуру типа  $3R$  для  $63 < x < 68\%$  [4]. Мартенситная структура типа  $7M$  характеризуется, так называемым,  $(5,-2)$  сложением. Под  $(n,m)$ -структурным обозначением подразумевается, что  $n$  плоскостей (110) смещено вдоль  $[1-10]$  направления и  $m$  плоскостей (110) смещено в противоположно направлении  $[-110]$ . Как мартенситный сплав,  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  обладает следующей особенностью (аномалией) фононной дисперсии. Она проявляется в поведении фононной ветви  $[110]-\text{TA}_2$  (вторая поперечная акустическая мода), отвечающей атомным смещениям вдоль  $[-110]$  направления. Особенность заключается в том, что данная ветвь сильно зависит от состава сплава и имеет «перегиб» («смягчение» при определенном значении волнового вектора  $k$ ), положение которого в  $k$ -пространстве (обратном пространстве) также зависит от концентрации атомов никеля  $x$ . Экспериментально [4] (электронная микроскопия) были обнаружены микроскопические отклонения от кубической структуры, что могло быть рассмотрено как зарождение низкотемпературной  $(5,-2)$  мартенситной фазы. Исследования [4] температурной зависимости показали «смягчение» фононной ветви в окрестности «перегиба», которое увеличивалось по мере того, как температура приближалась к  $T_M$  (температуре начала МП). При этом мода никогда не становится полностью «мягкой». Таким образом, изучение МП, механизма их зарождения и предмартенситных эффектов является актуальной проблемой с точки зрения практического применения мартенситных сплавов как конструкционных материалов. При этом выяснение природы данных явлений вызывает много вопросов. Теоретическое исследование в основном сводится к нахождению фононного спектра, расчет которого без использования

различных приближений и методов представляет собой довольно сложную задачу. Поэтому встает вопрос о способах решения этой задачи: построение модели сплава, выбор приближений и методов расчета.

В наших расчетах мы пользуемся известным их химии приближением метода сильной связи, которое учитывает взаимодействия атома только с ближайшими соседями. Такой подход универсален и применим к системам с любым типом беспорядка, включая жидкие металлы и сплавы. Для расчета плотности фоновых состояний, а соответственно и фотонной дисперсии, применяется метод рекурсии. Локальная плотность состояний на узле может быть выражена через узельную функцию Грина  $G_j$ :

$$n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii}. \quad (1)$$

где

$$G_{ii} = \langle \psi_i | \frac{1}{E - \hat{H} + i\delta} | \psi_i \rangle. \quad (2)$$

Полная плотность состояний имеет вид:

$$n(E) = \sum_i n_i(E). \quad (3)$$

С помощью метода рекурсии матрицу гамильтониана  $H$  исследуемой системы можно привести к тридиагональному виду. Таким образом, плотность фоновых состояний (ПФС) для колебаний определенного вида, характеризуемого вектором-состоянием  $|\psi\rangle$ , можно определить соотношением:

$$g_\Psi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \langle \Psi | \frac{1}{\omega^2 - \hat{D} + i\delta} | \Psi \rangle, \quad \omega \geq 0, \quad (4)$$

где  $\hat{D}$  – динамическая матрица в координатном пространстве:

$$D(\alpha^i \beta^j) = (M_i M_j)^{-1/2} \phi(\alpha^i \beta^j), \quad (5)$$

а матрица силовых констант связана с межатомным потенциалом  $V(r)$  соотношением

$$\phi(\alpha^i \beta^j) = \frac{\partial^2}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \left[ \frac{1}{2} \sum_{k,m} V(\bar{R}_k + \bar{u}_k - \bar{R}_m - \bar{u}_m) \right], \quad (6)$$

где  $u_{i\alpha}$  –  $\alpha$ -е компоненты ( $\alpha = x, y, z$ ) импульса и вектора смещения  $i$ -го атома, имеющего массу  $M_i$  и равновесное положение  $\bar{R}_i$ . В зависимости от выбора состояния  $|\psi\rangle$  формула (4) будет представлять собой:

1) локальную ПС колебаний атома  $i$  с поляризацией  $\alpha$  для

$$|\psi\rangle = \begin{cases} u_{j\beta} = 1, j\beta = i\alpha, \\ u_{j\beta} = 0, j\beta \neq i\alpha; \end{cases} \quad (7)$$

2) спектр флуктуаций плотности коллективных колебаний системы для

$$|\Psi\rangle = N^{-1/2} \sum_{i\alpha} e_\alpha \exp(i\vec{k} \cdot \bar{R}_i). \quad (8)$$

Резольвента  $\langle \psi | \frac{1}{\omega^2 - \hat{D} + i\delta} | \Psi \rangle$  может быть вычислена методом рекурсии в виде бесконечной дроби, обрываемой на некотором уровне, называемом глубиной рекурсии. Преимущество метода рекурсии состоит в том, что он позволяет рассчитать фоновые спектры не только однокомпонентных, упорядоченных систем, а также бинарных, неупорядоченных систем, состоящих из большого числа атомов. В качестве примера применения метода рекурсии к данным системам можно привести: неупорядоченный мартенситный сплав Li-Mg [5], силикатные расплавы и стекла, например Ni-Zr стекла [6], упорядоченные системы V, Cu, Ni, Cu<sub>3</sub>Au [7], жидкий Cs [8, 9] и т.д. Таким образом, выбор метода рекурсии в данной работе по исследованию фоновой дисперсии атомно упорядоченного сплава вполне оправдан.

Для расчета фонового спектра методом рекурсии были использованы следующие параметры: вид кристаллической решетки – B2 или CsCl-тип, параметр решетки – 2,858 ангстрем [4],

атомные массы: Ni – 58,6934 а.е.м., Al – 26,9815 а.е.м., потенциал межатомного взаимодействия – [10], концентрация атомов Ni  $x = 62,5\%$ , размер кластера (количество атомов) – 2000 атомов, глубина рекурсии (количество уровней) – 12. При этом знание потенциала межатомного взаимодействия в системе Ni–Al очень важно, поскольку вторые производные данного потенциала используются для расчета динамической матрицы (2). Но, в свою очередь, прямое нахождение межатомного взаимодействия довольно затруднительно. Для упрощения данной задачи существует различные методы. Используемые в данной работе межатомные потенциалы, найденные с помощью метода погруженного атома [10]. Данный метод точно воспроизводит основные свойства решетки фазы B2 системы Ni–Al, различного рода дефекты (точечные, линейные, двумерные) [10–12], а также энергии связи атомов и характеристику устойчивости рассчитываемых структур с другим составом. Таким образом, данный метод прекрасно подходит для нахождения потенциалов межатомного взаимодействия системы Ni–Al. Поскольку функция парного частичного взаимодействия является очень важной характеристикой любой исследуемой системы, то небольшое отклонение от точного значения может привести к довольно значительному изменению полученного результата. Проведенные в данной работе расчеты показали, что небольшие отклонения функции потенциала в нашем случае слабо влияют на производимые расчеты фонной дисперсии. На основе знания данных потенциалов могут быть сделаны предположения относительно природы МП. Рассмотрим одну из наиболее интересных теорий, касающихся механизма зарождения мартенситной фазы. В работе [13] речь идет о том, что неупорядоченность состава (атомов Al) может порождать области локализации мод в высокотемпературной фазе сплава  $Ni_xAl_{1-x}$  ( $0,61 \leq x \leq 0,66$ ), соответствующие частотам 1,6; 5,8; 7,5 и 11 ТГц [13, 14]. При МП локализация мод исчезает за исключением сильно локализованных оптических мод атомов Al на частоте 11 ТГц. Каждую область локализации можно сопоставить особым локальным флуктуациям в составе, например, моды на частоте 7,5 ТГц относятся к области сплава с преобладанием атомов Ni. Эти моды характеризуют области высоких энергий, напряжений и локальных деформаций, что указывает на возможное образование мартенситной фазы. При этом локализованные области на частотах 5,8 и 7,5 ТГц являются слишком высокими, чтобы участвовать в определении фазового перехода. Наиболее возможно, что главную роль здесь играют моды на частоте 1,6 ТГц, относящиеся к атомам никеля. В данном случае рассчитанный параметр Грюнайзена [13], характеризующий изменение фонной дисперсии с расширением решетки, имеет отрицательное и большое значение. Данные моды имеют отношение к областям высоких энергий, напряжений и значительных локальных дефектов вдоль кристаллографического направления [110]. Это может являться предвестником зарождения мартенситной структуры.

С другой стороны, как уже говорилось, образование мартенситной структуры сплава может характеризоваться «смягчением» кривой фонной дисперсии. Для построения данной кривой, нужно определить закон, по которому можно найти фонную дисперсию. Сначала рассмотрим поведение спектральной функции (плотности фонных состояний) системы Ni–Al для продольных коллективных возбуждений с волновым вектором, имеющим произвольное направление в обратном пространстве ( $k$ -пространстве), но фиксированный модуль, равный  $k$  (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при малых значениях  $k$  спектральная функция имеет форму острого пика, centered вблизи определенной частоты  $\omega_{\max}$ . Такой вид спектральной функции позволяет говорить о существовании коллективного колебания («фонона») с частотой  $\omega_{\max}$ . Существование достаточно хорошо определенной частоты «фонона» с данным модулем волнового вектора позволяет определить закон дисперсии колебаний как зависимость  $\omega_{\max}(k)$ . Однако результаты расчета показывают, что пик спектральной функции сильно расплывается с ростом значения волнового вектора  $k$ , т.е. теряет лоренцевский вид. Следовательно, трактовка закона дисперсии, основанная на  $\omega_{\max}$ , становится неопределенной. По этой причине закон дисперсии для фононов будем рассматривать [8] как следующую зависимость:

$$\bar{\omega}(k) = \frac{\int_0^{\infty} \omega f(k, \omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(k, \omega) d\omega}, \quad (9)$$

где  $\bar{\omega}$  имеет смысл средней частоты спектра при данном значении  $k$ . Интеграл (9) был рассчитан численно методом Симпсона.

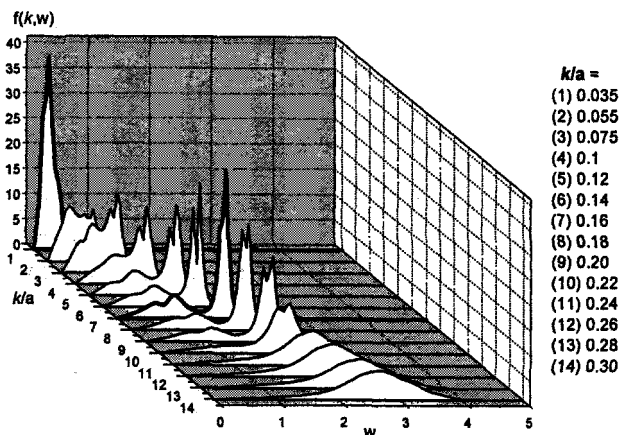


Рис. 1. Спектральная функция продольных колебаний в сплаве Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub>.  $f(k, \omega)$  – спектральная функция,  $\omega$  – частота,  $k$  – волновой вектор

На рис. 2 представлены две кривые второй поперечной акустической моды (TA<sub>2</sub>), найденные теоретически с помощью метода рекурсии и экспериментально при неупругом рассеянии нейтронов [4].

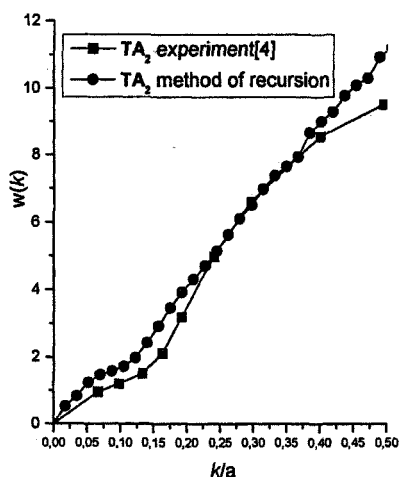


Рис. 2. Вторая поперечная акустическая мода сплава Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub>

Данная фононная ветвь соответствует смещениям атомов вдоль кристаллографического направления [1-10] перпендикулярно первоначальному распространению волны [ПО]. Выбранные направления являются направлениями симметрии в данном кристалле. Как видно из графика мода TA<sub>2</sub> проявляет anomalous поведение, то есть имеет «смягчение» в области значения  $k/a = 0,13-0,16$ . Данный результат согласуется с экспериментальными данными [4]. Полученное значение  $k/a$  соответствует структуре 1R. Следовательно, можно предположить возможное зарождение структуры 7R, в которую переходит сплав Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> при мартенситом превращении. СТОИТ отметить, что зарождение происходит при температурах выше температуры мартенситного перехода T<sub>m</sub>. Данное явление принято называть предмартенситным эффектом. С чем может быть связано данное явление?

Рассмотрим поведение плотности фононных состояний системы в области значений  $k/a = 0,13-0,16$ . Рассчитанные спектральные функции (полной плотности состояний)  $f(k, \omega)$  представлены на рис. 3. Как видно из графика, при очень малых значениях  $k/a$  функция  $f(k, \omega)$  имеет ярко выраженную пикообразную форму, соответствующую области малых частот. При увеличении значения волнового вектора  $k$  пик резко уменьшается и постепенно переходит в область больших частот. При значении  $k/a = 0,16$ , соответствующем зарождению структуры 1R, происходит резкое возрастание на частоте  $\omega \sim 1,7$  ТГц. При дальнейшем увеличении  $k$  значение  $f(k, \omega)$  снова уменьшается. Формирование ярко выраженного пика на данной частоте говорит о слабом затухании колебаний вдоль кристаллографического направления [ПО]. Можно предположить, что полученное значение частоты  $\omega \sim 1,7$  ТГц относится непосредственно к процессу фазового перехода. В работе [13] говорится, что наиболее возможно, в определении фазового перехода главную роль играют моды на частоте  $\omega_0 \sim 1,6$  ТГц. Данные моды отвечают колебаниям кластеров никеля, к образованию которых могут привести неоднородности состава. Эти моды характеризуют области высоких энергий, напряжений и локальных деформаций, что указывает на возможное образование мартенситной фазы. Таким образом, полученное в данной работе значение частоты  $\omega \sim 1,7$  ТГц, соответствующее резкому возрастанию спектральной функции при значении  $k/a = 0,16$  и появлению незатухающих

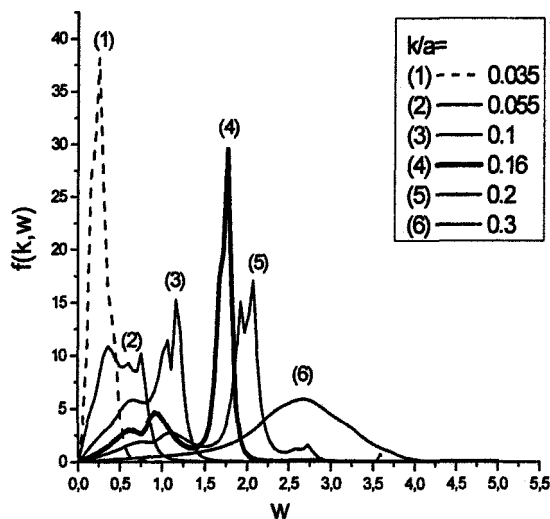


Рис. 3. Спектральная функция сплава  $Ni_{62.5}Al_{37.5}$

колебаний, близко по значению для частоты  $\omega_0 \sim 1,6$  ТГц, на которой локализируются моды колебаний кластеров никеля [13]. Данное явление может быть рассмотрено как предвестник зарождения мартенситной структуры 7R сплава  $Ni_{62.5}Al_{37.5}$ .

Таким образом, в данной работе была исследована структурная устойчивость и рассчитаны фоновые спектры системы Ni-Al. Сплав  $Ni_xAl_{1-x}$  с концентрацией атомов никеля  $60\% < x < 64\%$  испытывает мартенситное превращение из высокотемпературной структуры B2 в низкотемпературную структуру 7R. При этом зарождение структуры 1R возможно при температуре выше температуры мартенситного превращения (предмартенситный эффект). Данное явление соответствует аномальному поведению кривой фоновой дисперсии, а точнее второй поперечной акустической моды. Оно заклю-

чается в том, что данная мода имеет «смягчение» при значении  $k/a = 0,16$ , которое соответствует структуре 7R. Полученный результат согласуется с экспериментом [4]. При этом рассчитанная спектральная функция имеет резкое возрастание на частоте 1,7 ТГц при найденном значении  $k/a = 0,16$ . Данное явление может быть связано с появлением незатухающих колебаний на данной частоте и возможной локализацией мод на близкой частоте 1,6 ТГц [13]. Полученный результат может соответствовать зарождению мартенситной фазы сплава  $Ni_xAl_{1-x}$ . Расчет фоновых спектров был основан на знании межатомных потенциалов взаимодействия в сплаве, найденных методом погруженного атома [10], и методе рекурсии для нахождения плотности фоновых состояний. Использование совокупности этих методов показало хороший результат. Таким образом, метод рекурсии вместе с методом погруженного атома могут быть применены для моделирования неупорядоченных систем, состоящих из большого числа атомов.

#### Литература

1. Wang Y., Jiang X. The investigation of martensitic transformation origin mechanism // J. Hebei Univ. Technol. - 2004. - №33. - P. 102.
2. Busgen T., Feydt J., Hassdorf R., Thienhaus S., Moske M., Boese M., Zayac A., Entel P. Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni-Mn-Al shape memory alloys // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 70. - № L-P. 014111.
3. Fuchizaki K., Noda Y., Yamada Y. Pseudospin-phonon coupling model for martensitic transformation in bcc-based alloys // Phys. Rev. B. - 1989. - V.39. - № 13. - P. 9260.
4. Shapiro S.M., Yang B.X., Noda Y., Tanner L.E., Shryvers D. Neutron-scattering and electron-microscopy studies of the premartensitic phenomena in  $Ni_xAl_{1-x}$  alloys // Phys. Rev. B. - 1991. - V. 44. - № 17. - P. 9301.
5. Hamer J., Punz G. Phonons and martensitic phase transitions in disordered Li-Mg alloys // Z. Phys. B. - Condens. Matter. - 1987. - V.65. - P. 465.
6. Hafner J., Krajci M. Propagating and localized vibrational modes in Ni-Zr glasses // J. Phys. - Condens. Matter. - 1994. - V. 6. - P. 4631.
7. Chakrabarti A., Mookerjee A. A study of convergence of the recursion method for metals and compounds // J. Phys. - Condens. Matter. - 2002. - V. 14. - P. 3211.
8. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.П., Бушуев А.С. Некоторые возможности метода рекурсии для изучения электронных и фоновых спектров конденсированных сред // Высокотемпературные расплавы. - 1996. - № 1. - С. 17.
9. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Smolin N.P. Computer simulations of vibrational spectra and sound velocity in liquid cesium up to the critical point // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2002. - V. 312-314. - P. 138.

10. Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. Embedded-atom potential for B2 – NiAl // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – № 224114.

11. Korzhavyi P.A., Ruban A.V., Lozovoi A.Y., Vekilov Yu. Kh., Abrikosov I.A., Johansson B. Constitutional and thermal points defects in B2 – NiAl // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – № 9. – P. 6003.

12. Papanicolaou N.I., Chamati H., Evangelakis G.A., Papaconstantopoulos D.A. Second-moment interatomic potential for Al, Ni and Ni–Al alloys // Comput. Mater. Sci. – 2003. – № 27. – P. 191.

13. Rubini S., Ballone P. Phonon localization and martensitic transformation in Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> alloys // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – № 2. – P. 1297.

14. Rubini S., Ballone P. Quasiharmonic and molecular-dynamics study of the martensitic transformation in Ni–Al alloys // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 99.

*Поступила в редакцию 8 сентября 2006 г.*