

Received: 27.10.2022

Revised: 02.12.2022

Accepted: 23.12.2022

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.6.086-094

PHONON INSTABILITIES IN A METAL ON THE BAIN FCC–BCC TRANSFORMATION PATH

A. R. Kuznetsov^{a)}, *, S. A. Starikov^{b)}, and V. V. Sagaradze^{c)}

*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620137, Russia*

a)  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>  a_kuznetsov@imp.uran.ru;

b)  starikov@imp.uran.ru;

c)  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>  vsagaradze@imp.uran.ru

*Corresponding author. E-mail: a_kuznetsov@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russia

Tel.: +7 (343) 374 4214; Fax: +7 (343) 374 5244

In this paper, the energy of the Bain path in Al and the instability of phonons during uniaxial compression deformation along $\langle 001 \rangle$ are studied ab initio. It is shown that, at a strain of about 15%, dynamic loss of structure stability is observed due to short-wavelength phonons, which thus determine the theoretical strength of Al. Deformation causes shifts along the $\{111\}$ planes of the initial fcc cell, leading to the formation of stacking faults. A similar formation of stacking faults was observed in [1] in the framework of simulation of compression along the $\langle 001 \rangle$ Ni₃Al nanoparticle (L₂ superstructure based on the fcc structure). The results obtained can be applied to situations in the experiment, when small defect-free regions are deformed, for example, as in nanostructured materials and during nanoindentation.

Keywords: first-principle calculation, Bain deformation, phonon spectrum, structure stability.

Acknowledgment

The work was performed under the state assignment from the Russian Ministry of Education and Science, theme Structure, No. 122021000033-2. The calculations were made with the use of the Uran supercomputer, IMM UB RAS.

References

1. Kuznetsov A.R., Starikov S.A., Sagaradze V.V., Karkina L.E. Deformation-induced dissolution of Ni₃Al particles in nickel: Atomistic simulation. *Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, No. 12, pp. 1286–1291. DOI: 10.1134/S0031918X19120093.
2. Bain E.C. The Nature of Martensite. *Trans. AIME*, 1924, vol. 70, pp. 25–35.
3. Okatov S.V., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N., Urtsev V.N., Katsnelson M.I. Effect of magnetic state on the α - γ transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, No. 9, pp. 094111–094115. DOI: 10.1103/RevModPhys.84.945.
4. Grimvall G., Magyari-Kope B., Ozolins V., Persson K.A. Lattice instabilities in metallic elements. *Review Modern Physics*, 2012, vol. 84, No. 3, pp. 945–986. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.094111.
5. Clatterbuck D.M., Krenn C.R., Marvin L. Cohen, Morris J.W., Jr. Phonon instabilities and the ideal strength of aluminum. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, No. 13, pp. 135501–135504. DOI: 10.1103/PhyaRevLett.91.135501.

6. Pokluda J., Cern M., Sandera P., Sob M. Calculations of theoretical strength: State of the art and history. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 2004, vol. 11, pp. 1–28. DOI: 10.1007/s10820-004-4567-2.
7. Pokluda J., Cerny M., Sob M., Umeno Y. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 73, pp. 127–158. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.04001.
8. Li Ju., Yip S. Atomistic Measures of Materials Strength. *Comput. Model. Eng. Sci.*, 2002, vol. 3, pp. 219. DOI: 10.3970/cmcs.2002.003.219.
9. Gouldstone A., Koh H.J., Zeng K.Y., Giannakopoulos A.E., Suresh S. Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, No. 9, pp. 2277–2295. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00009-4.
10. De la Fuente O.R., Zimmerman J.A., Gonzales M.A., De la Figuera J., Hamilton J.C., Pai W.W., Rojo J.M. Dislocation emission around nanoindentations on a (001) fcc metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomic simulation. *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, No. 3, pp. 036101–036104. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.036101.
11. L.L. Chang, K. Plog, eds. *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, Dordrecht, Boston, Lancaster, Martinus Nijhoff Publishers, 1985, 700 p. ISBN-13: 978-94-010-8744-5. DOI: 10.1007/978-94-009-5073-3.
12. Kimminau G., Erhart P., Bringa E.M., Remington B., Wark J.S. Phonon instabilities in uniaxially compressed fcc metals as seen in molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, pp. 092102. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.092102.
13. Stedman R., Nilsson G. Dispersion Relations for Phonons in Aluminum at 80 and 300 K. *Physical Review*, 1966, vol. 145, No. 2, pp. 492–500. DOI: 10.1103/PhysRev.145.492.
14. Alippi P., Marcus P.M., Scheffler M. Strained tetragonal states and Bain paths in metals. *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, No. 20, pp. 3892–3895. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.3892.
15. Marcus P.M., Qiu S.L. Equilibrium lines and crystal phases under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, pp. 125404–125408. DOI: 10.1088/0953-8984/21/12/125404.

Подана в журнал: 27.10.2022

УДК 538.913:534-16

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.6.086-094

НЕСТАБИЛЬНОСТИ ФОНОНОВ В МЕТАЛЛЕ НА БЕЙНОВСКОМ ПУТИ ГЦК-ОЦК ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. Р. Кузнецов^{а)},*, С. А. Стариков^{б)}, В. В. Сагарадзе^{в)}

*Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137, Россия*

а)  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>  a_kuznetsov@imp.uran.ru;

б)  starikov@imp.uran.ru;

в)  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>  vsagaradze@imp.uran.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: a_kuznetsov@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия
Тел.: +7 (343) 374-42-14; факс: +7 (343) 374-52-44

В работе *ab initio* методом изучена энергетика бейновского пути в Al и неустойчивости фононов в ходе одноосной деформации сжатия вдоль оси $\langle 001 \rangle$. Показано, что при деформации около 15% наблюдается динамическая потеря устойчивости структуры за счет коротковолновых фононов, определяющих таким образом теоретическую прочность Al. При деформации происходят сдвиги по плоскости $\{111\}$ исходной ГЦК-ячейки, приводя к образованию дефектов упаковки. Аналогичное образование дефектов упаковки наблюдалось в [1] в рамках моделирования сжатия вдоль $\langle 001 \rangle$ наночастицы Ni_3Al (сверхструктура $L1_2$ на основе ГЦК-структуры). Полученные результаты могут относиться к ситуациям в эксперименте, когда деформируются малые, свободные от дефектов области, например, как в наноструктурированных материалах, при наноиндентировании.

Ключевые слова: первопринципный расчет, бейновская деформация, фононный спектр, стабильность структуры.

1. Введение

Схема Бейна, т. е. схема превращения гранецентрированного кубического кристалла в объемно-центрированный кубический (ГЦК–ОЦК) в ГЦК-металле (тетрагональная деформация сжатием вдоль оси $\langle 001 \rangle$), позволяет найти энергетiku превращения и определить стабильность кристаллической структуры [2–4]. Идеальная (теоретическая) прочность материала характеризуется напряжением, при котором совершенный кристалл становится механически нестабильным [5–7], и определяет верхнюю границу напряжения, которое материал может выдержать без разрушения. Стабильность требует, чтобы энергии фононов были положительными для всех волновых векторов в зоне Бриллюэна [8]. Амплитуда понижающего энергию кристалла фонона будет расти до тех пор, пока структура не перейдет в новое стабильное состояние.

Теоретическая прочность (ТП) относится к ситуациям в эксперименте, когда деформируются малые, свободные от дефектов области, например, как при наноиндентировании. Так, ТП играет решающую роль в фундаментальной теории разрушения. Она контролирует как начало разрушения, так и зарождение дислокаций в свободных от дефектов тонких пленках, а также в наноструктурированных материалах. Это подтверждено, в частности, в экспериментах и расчетах наноиндентирования [7, 9, 10], в которых показано, что начало текучести на наноуровне контролируется гомогенным зарождением дислокаций в малом, свободном от дислокаций объеме под наноиндентором, где напряжения достигают ТП. Возможна

также псевдоморфная эпитаксия фазы с большой тетрагональной деформацией на субстратах, сохраняющих тетрагональную структуру [11].

Ab initio расчеты электронной структуры позволяют изучать фазы с любой кристаллической структурой, что существенно расширяет возможности исследования. Проблема неустойчивости фононов при деформации рассмотрена в ряде обзоров [4, 6, 7]. В [5] показано, что неустойчивости фононов возникают в ab initio расчетах Al при одноосном растяжении и сдвиге; также показано, что для данного простого металла и данного типа деформации ТП ограничена неустойчивостью коротковолновых фононов. В [8] обсуждаются мягкие фононные моды, приводящие к дефектам при гидростатическом напряжении. В [12] приведены результаты для Cu, полученные методом классической молекулярной динамики. Авторы этой работы показали, что генерация дефектов при низкой температуре и одноосном сжатии может быть описана в терминах мягких неустойчивых фононных мод.

2. Постановка задачи и методы решения

В данной статье ab initio методом изучены энергетика бейновского пути превращения при одноосном сжатии ГЦК-металла (Al) и неустойчивости фононов на этом пути.

Первопринципные расчеты упругих постоянных и фононных спектров Al проведены с использованием пакета программ для расчета электронной структуры псевдопотенциальным методом плоских волн и моделирования материалов Quantum ESPRESSO (<https://www.quantum-espresso.org>). Использованы два апробированных псевдопотенциала из данного пакета: с сохранением нормы (Al.pz-rrkj.UPF) и ультрамягкий (Al.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF). Фононные частоты рассчитаны с использованием теории возмущений функционала плотности. Фононные частоты как функция деформации рассчитаны (без интерполяции) с использованием $20 \times 20 \times 20$ Monkhorst-Pack сетки k -точек для получения частот с высокой точностью (следуя работе [5]).

3. Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты реперных расчетов, использованных для проверки качества псевдопотенциалов. Видно, что оба псевдопотенциала удовлетворительно описывают эксперимент приблизительно с одинаковой точностью, характерной для расчетов в рамках теории функционала плотности.

Таблица

Результаты реперных расчетов параметра решетки a_0 и модулей упругости c' , c_{44} , B

	Расчет (Al.pz-rrkj.UPF)	Расчет (Al.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF)	Эксперимент (4 К) [13]
a_0 , Å	3,97	4,04	4,02
c' , ГПа	29,0	22,3	26,2
c_{44} , ГПа	44,1	35,9	31,6
B , ГПа	84,0	83,7	79,4

Рассчитанный фононный спектр равновесной ГЦК-структуры Al хорошо согласуется с экспериментальными данными [13] (рис. 1). Псевдопотенциал Al.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF приблизительно так же хорошо описывает эти экспериментальные данные.

На рис. 2 приведены зависимости энергии и параметра решетки от отношения параметров решетки c/a деформированного тетрагонального кристалла, где c – тетрагональный параметр. Видно, что совпадение результатов для обоих псевдопотенциалов удовлетворительное. Для каждой величины c/a проводилась полная релаксация объема для нахождения его равновесной величины. Наблюдаются стабильное состояние при $c/a = 1,414$ (ГЦК)

и метастабильное – при $c/a = 0,8$ (ОЦК). При c/a приблизительно в диапазоне $0,9 \dots 1,1$ энергия деформации сжатия исходного ГЦК-металла не является положительно определенной величиной, т. е. состояния в этом диапазоне внутренне нестабильны по отношению к тетрагональной деформации [14]. Части бейновского пути слева и справа от указанного диапазона значений c/a определяют деформированные состояния, которые могут быть получены путем псевдоморфной эпитаксии стабильной фазы на субстратах, сохраняющих тетрагональную структуру. Данные результаты удовлетворительно совпадают с результатами ab initio расчетов бейновского пути в Al [15], несмотря на то, что в указанной работе расчеты проводились при постоянном объеме.

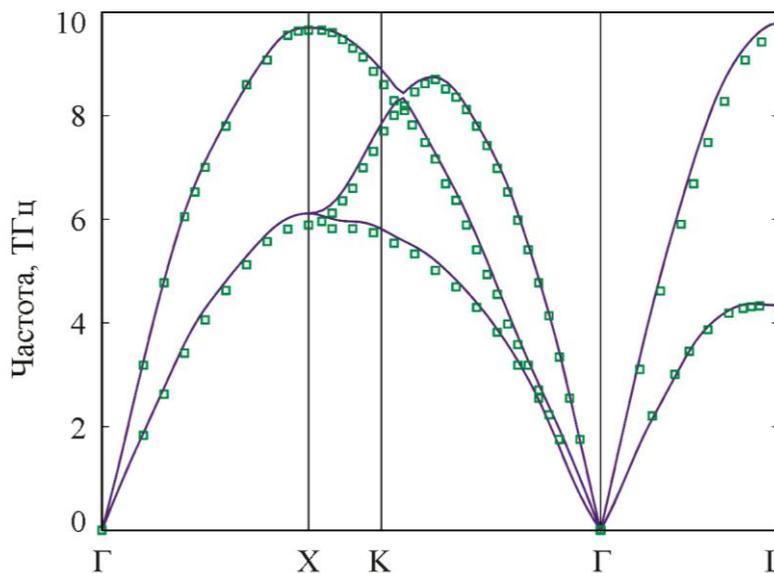


Рис. 1. Фононный спектр Al, измеренный экспериментально [13] при 80 К (символы) и рассчитанный с использованием псевдопотенциала Al.pz-rrkj.UPF. Направления в ГЦК-ячейке: GX – $\langle 00q \rangle$; GK – $\langle 0qq \rangle$; GL – $\langle qq \rangle$

На рис. 3 приведена ветвь фононного спектра в зависимости от деформации вдоль направления волнового вектора $q = \langle x \ 0 \ x \rangle$, соответствующая поперечной поляризации, которая в первую очередь становится нестабильной (рассчитана с использованием псевдопотенциала Al.pz-rrkj.UPF). Результат анализа фононного спектра вдоль различных направлений показал, что фононы вдоль данного направления размягчаются при данной деформации в первую очередь. Видно, что при $c/a = 1,21$ (инженерная деформация $e = 0,14$) вся ветвь спектра идет существенно ниже исходной ветви при $c/a = 1,414$, соответствующей ГЦК-структуре. При $c/a = 1,20$ ($e = 0,15$) наблюдается динамическая потеря устойчивости структуры за счет коротковолновых фононов с $q \approx \langle 0,4 \ 0 \ 0,4 \rangle$ в ОЦТ-решетке (удобной при рассмотрении бейновской деформации), частоты которых становятся мнимыми (на графике отображаются как отрицательные). Таким образом, фононные нестабильности возникают в точках, удаленных от центра зоны Бриллюэна, до того, как материал станет нестабильным в соответствии с критериями упругой устойчивости [4]. В результате идеальная прочность металла при данном характере деформации определяется нестабильностью коротковолновых акустических фононов. Далее, при $c/a \leq 1,18$ фононы становятся неустойчивыми при всех частотах. Стабилизация фононов наблюдается только при $c/a \approx 0,80$. Дальнейшее увеличение деформации снова приводит к динамической неустойчивости структуры за счет неустойчивости коротковолновых фононов (см. кривую для $c/a \approx 0,66$).

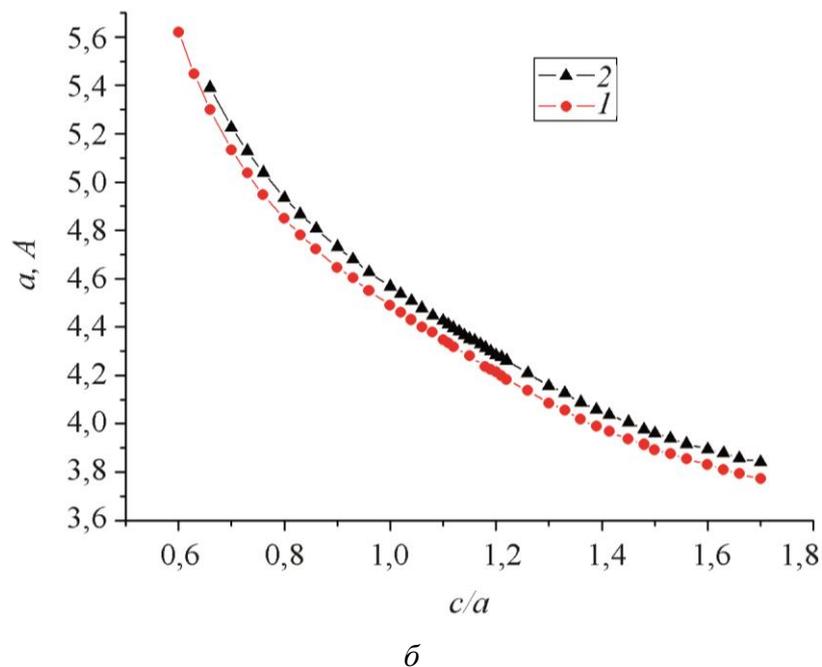
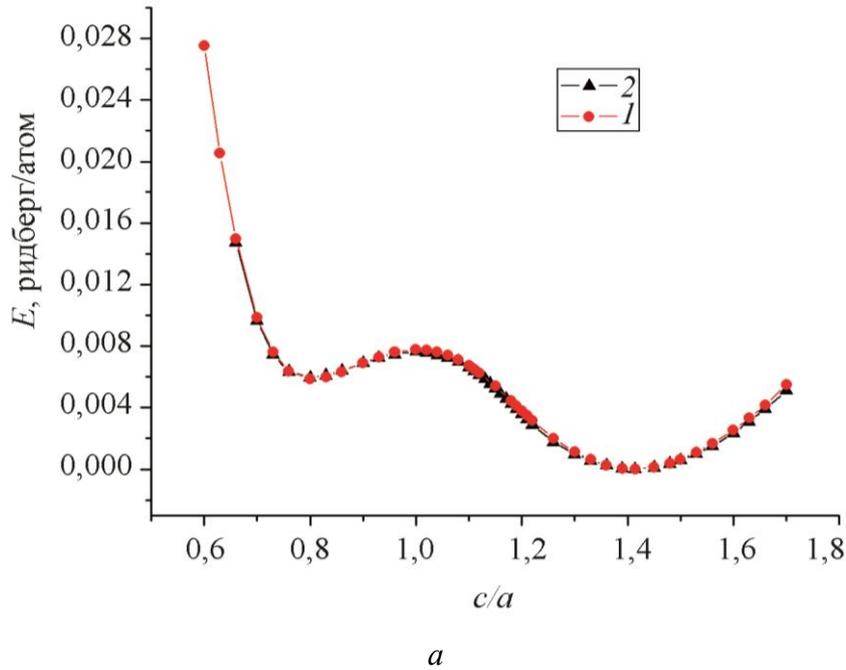


Рис. 2. Изменение энергии, приходящейся на атом, и параметра решетки в зависимости от величины бейновской тетрагональной деформации: *a* – энергия на атом в зависимости от c/a , за ноль принята энергия равновесной ГЦК-фазы ($c/a = \sqrt{2}$); *b* – параметр решетки a в зависимости от c/a . Псевдопотенциал Al.pz-rrkj.UPF – кривые 1; Al.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF – кривые 2

Кривая для деформации $e = 0$ на рис. 3а соответствует ветви поперечных колебаний Г-Л в обычной недеформированной ГЦК-ячейке. На рис. 3а видно, что первоначально динамическая потеря устойчивости структуры наблюдается при $c/a = 1,20$ ($e = 0,15$) за счет коротковолновых фононов с $q \approx \langle 0,4 \ 0 \ 0,4 \rangle$. Фононы с большими волновыми векторами становятся нестабильными при дальнейшем увеличении деформации. Аналогичные неустойчивости с близкими длинами волн наблюдались в [5] при первопринципных расчетах растяжения и сдвига Al; авторы отмечают электронную причину данных неустойчивостей. Неустойчи-

вость фононов при деформации приводит к возрастанию соответствующих им смещений. Поведение материала при конечных деформациях можно проследить методом молекулярно-динамического моделирования, в частности, методом *ab initio* молекулярной динамики, что, однако, является отдельной задачей. Отметим, что в [12] при молекулярно-динамическом моделировании тетрагональной деформации сжатия кристаллита Cu наблюдалось образование дефектов упаковки. Также в [1] в рамках молекулярно-динамического моделирования сжатия вдоль $\langle 001 \rangle$ наночастицы Ni₃Al (сверхструктура L1₂ на основе ГЦК-структуры) при деформации, близкой к $e = 0,15$, наблюдалось образование дефектов упаковки (см. рис. 1 в данной работе).

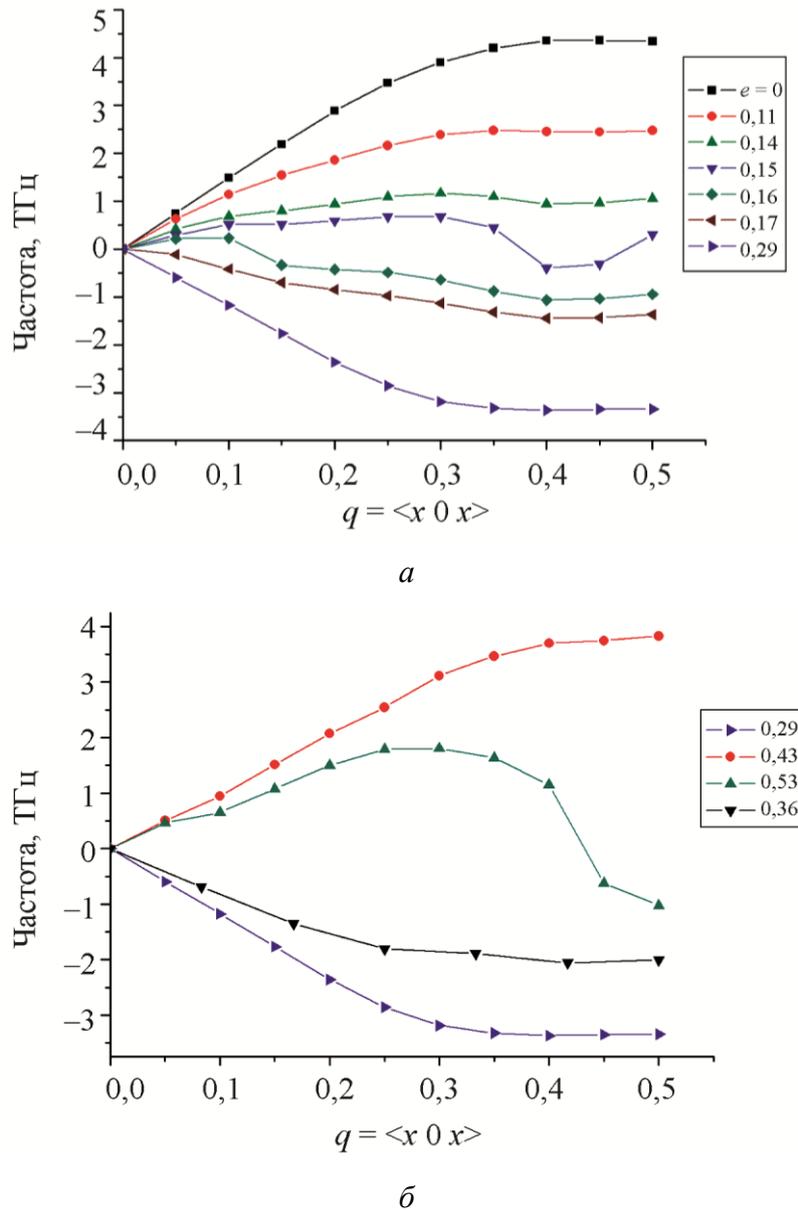


Рис. 3. Фононные частоты с $q = \langle x 0 x \rangle$ (соответствует ветви поперечных колебаний Г-L в ГЦК-ячейке) для различной деформации e (указана на рис.) при одноосном сжатии ГЦК-структуры вдоль направления $\langle 001 \rangle$: $c/a = 1,414$ ($e = 0,0$, исходная ГЦК-структура); 1,26 (0,11); 1,21 (0,14); 1,20 (0,15); 1,19 (0,16); 1,18 (0,17); 1,0 (0,293, ОЦК-структура); 0,9 (0,36); 0,8 (0,43); 0,66 (0,53)

4. Заключение

Ab initio методом изучена энергетика бейновского пути превращения при одноосном сжатии ГЦК-металла (Al). Показано, что при $c/a = 1,20$ ($e = 0,151$) наблюдается динамическая потеря устойчивости структуры за счет коротковолновых фононов с $q \approx \langle 0,4 \ 0 \ 0,4 \rangle$ в ОЦТ-ячейке (удобной при рассмотрении бейновской деформации), частоты которых становятся мнимыми (на графике отображаются как отрицательные). Таким образом, фононные неустойчивости возникают в точках, удаленных от центра зоны Бриллюэна, до того, как материал станет неустойчивым в соответствии с критериями упругой устойчивости [4]. Полученные результаты могут относиться к ситуациям в эксперименте, когда деформируются малые, свободные от дефектов области, например, как в наноструктурированных материалах, при наноиндентировании.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме «Структура» № 122021000033-2. Расчеты проведены с использованием суперкомпьютера «Уран» ИММ УрО РАН.

Литература

1. Deformation-induced dissolution of Ni₃Al particles in nickel: Atomistic simulation / A. R. Kuznetsov, S. A. Starikov, V. V. Sagaradze, L. E. Karkina // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – Vol. 120, No. 12. – P. 1187–1192. – DOI: 10.1134/S0031918X19120093.
2. Bain E. C. The Nature of Martensite // *Trans. AIME*. – 1924. – Vol. 70. – P. 25–35.
3. Effect of magnetic state on the α - γ transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path / S. V. Okatov, A. R. Kuznetsov, Yu. N. Gornostyrev, V. N. Urtsev, M. I. Katsnelson // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, No. 9. – P. 094111–094115. – DOI: 10.1103/RevModPhys.84.945.
4. Lattice instabilities in metallic elements / G. Grimvall, B. Magyari-Kope, V. Ozolins, K. A. Persson // *Review Modern Physics*. – 2012. – Vol. 84, No. 3. – P. 945–986. – DOI: 10.1103/PhysRevB.79.094111.
5. Phonon Instabilities and the Ideal Strength of Aluminum / D. M. Clatterbuck, C. R. Krenn, Marvin L. Cohen, J. W. Morris, Jr. // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, No. 13. – P. 135501–135504. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.135501.
6. Calculations of theoretical strength: State of the art and history / J. Pokluda, M. Cern, P. Sandera, M. Sob // *Journal of Computer-Aided Materials Design*. – 2004. – Vol. 11. – P. 1–28. – DOI: 10.1007/s10820-004-4567-2.
7. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications / J. Pokluda, M. Cerny, M. Sob, Y. Umeno // *Progress in Materials Science*. – 2015. – Vol. 73. – P. 127–158. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.04001.
8. Li Ju, Yip S. Atomistic Measures of Materials Strength // *Comput. Model. Eng. Sci.* – 2002. – Vol. 3. – P. 219. – DOI: 10.3970/cmesci.2002.003.219.
9. Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films / A. Gouldstone, H. J. Koh, K. Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos, S. Suresh // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, No. 9. – P. 2277–2295. – DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00009-4.
10. Dislocation emission around nanoindentations on a (001) fcc metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomic simulation / O. R. de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. Gonzales, J. de la Figuera, J. C. Hamilton, W. W. Pai, J. M. Rojo // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 88, No. 3. – P. 036101–036104. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.036101.

11. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / под ред. Л. Ченга, К. Плога; пер. с англ. под ред. Ж. И. Алферова, Ю. В. Шмарцева. – Москва : Мир, 1989. – 582 с. – ISBN 5-03-000737-7.
12. Phonon instabilities in uniaxially compressed fcc metals as seen in molecular dynamics simulations / G. Kimminau, P. Erhart, E. M. Bringa, B. Remington, J. S. Wark // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 092102. – DOI: 10.1103/PhysRevB.81.092102.
13. Stedman R., Nilsson G. Dispersion Relations for Phonons in Aluminum at 80 and 300K // *Physical Review*. – 1966. – Vol. 145, No. 2. – P. 492–500. – DOI: 10.1103/PhysRev.145.492.
14. Alippi P., Marcus P. M., Scheffler M. Strained tetragonal states and Bain paths in metals // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 78, No. 20. – P. 3892–3895. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.3892.
15. Marcus P. M., Qiu S. L. Equilibrium lines and crystal phases under pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 125404–125408. – DOI: 10.1088/0953-8984/21/12/125404.