

УДК 669.24:548.5:544.187.2

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА СТРУКТУРУ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Ю.Я. Гафнер, В.С. Байдышев

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafner@khsu.ru

Аннотация: Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи (TB-SMA) исследовано влияние степени разупорядоченности кластеров нанокompактированного алюминия диаметром до 3 нм на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Показано, что под действием температурного фактора происходит переход из начальной ГЦК фазы в иные структурные модификации, в том числе и с пентагональной симметрией.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь, нанокompактированный материал, нанокластеры, алюминий.

1. Введение

Базисом для получения многих конструкционных и функциональных наноматериалов являются ультрадисперсные порошки металлов [1-3], которые можно рассматривать и как основное сырье для получения компактных нанокристаллических материалов. К основным способам синтеза наночастиц, составляющих основу нанопорошка, относятся методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование.

Одними из наиболее производительных и экономичных методов синтеза являются взрывные методы позволяющие создавать высокие значения термодинамических параметров (температуру, давление) за короткое время. Сущность метода заключается в том, что исходный продукт подвергают ударно-волновому сжатию и нагреву, а затем полученные в результате взрыва наночастицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей газовой средой, быстро охлаждаясь, образуют ультрадисперсный порошок заданного состава. Так синтезируют наночастицы Al, Mg, Ti, Zr, Zn с размером зерна от 5 до 10 нм, также с помощью этого метода можно получать ультрадисперсный порошок Al_2O_3 , где будут преобладать частицы размером меньше 3 нм.

Далее для получения нанокompактированных материалов используется прессование с последующим высокотемпературным спеканием [1]. Естественно, что при таком способе создания компактированного наноматериала, частицы, составляющие его основу, содержат многочисленные дефекты упаковки, к основным из которых

относятся вакансии. Исследования плотности компактированных образцов показали, что общая степень разупорядоченности структуры такого материала в результате наличия различного рода дефектов составляет от 5 до 30%. Несомненно, что данные единичные дефекты и их комплексы могут оказать существенное влияние на формирование внутреннего строения наноматериала на атомном уровне.

Таким образом, для более точного представления картины реального строения нанокompактированного материала представляет интерес исследование динамики процесса термического воздействия на отдельные наночастицы компактированного материала. Так как проведение реальных экспериментов такого уровня представляется весьма затруднительным, то основной целью представляемой работы было изучение процесса формирования структуры в отдельных зернах нанокompактированного алюминия с использованием имитационных методик компьютерного моделирования.

2. Компьютерная модель

В качестве способа моделирования был выбран метод молекулярной динамики. Данная методика является наиболее адекватной для определения стабильных в широком интервале температур структур металлических кластеров с интересующим нас диаметром. Другие имитационные методики, такие как Монте-Карло или *ab-initio*, в силу имеющихся ограничений по размеру частиц, учету температурного фактора и некоторым другим, не способны в полной мере решить поставленную задачу.

При вычислении сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (TB-SMA) [4] с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно. Именно такой метод, в котором ион - ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно адекватно описать некоторые характерные особенности металлических систем.

Данные потенциалы широко используются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров, кроме того, эти потенциалы прошли подробную успешную проверку по многим термодинамическим показателям [4], и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических нанокластеров.

Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [5]. При имитировании канонического

ансамбля, для которого число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю, систему погружают в тепловой резервуар путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени $h = 1 \text{ фс}$.

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Данный подход достаточно широко используется при компьютерном моделировании процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

Для того чтобы наиболее точно исследовать влияние, какого либо из параметров на изменение структуры кластеров, необходимо, прежде всего, минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей ее средой. Исходя из этого предположения, рассматривались так называемые «свободные» или изолированные кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами, и не взаимодействующие с подложкой. В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК кластеры алюминия, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки.

Для проведения моделирования была применена компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universitet Duisburg Germany.

3. Результаты и обсуждение

В данной работе изучалось влияние степени разупорядоченности нанокompактированного алюминия на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Для решения поставленной задачи был исследован нагрев составляющих наноматериал отдельных кластеров Al диаметром D до 3 нм с различным процентным содержанием единичных вакансий и их агломератов.

Для физически адекватного сравнения полученных результатов на первом этапе исследовалась группа кластеров имеющих внутреннее строение соответствующее идеальной ГЦК решётке [6]. Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль из нескольких десятков частиц одинакового размера и произведен процесс их нагрева до температуры выше температуры плавления. В ходе термического воздействия температура ступенчато изменялась с шагом

10К, а в области структурных переходов с шагом 4К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1 нс.

Проведенное моделирование показало, что в малых кластерах алюминия возможен структурный переход ГЦК - икосаэдр. Так, для нанокластеров диаметром $D < 2,5$ нм размер которых соответствует магическим числам икосаэдра [7] ($N = 13, 55, 147, 309, 561 \dots$), процесс нагрева приводил к формированию икосаэдрической структуры, причем с увеличением размера кластера температура структурного перехода увеличивалась. Кластеры, размер которых соответствовал магическому числу ГЦК структуры (79, 135, 201, 675...), вплоть до температуры плавления сохраняли начальную ГЦК фазу. В случае кластеров алюминия с числом атомов, отличающимся от магических чисел, также наблюдался структурный переход ГЦК – икосаэдр. Однако, при увеличении размера кластера до $D = 3$ нм, ГЦК построение оказывалось более стабильным и структурный переход ГЦК - икосаэдр не наблюдался, даже вблизи магических чисел икосаэдрической структуры.

Таким образом, при нагревании кластеров алюминия диаметром $D < 2,5$ нм не содержащих дефектов упаковки наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией, хотя весьма существенна роль геометрических «магических» чисел.

На втором этапе изучалось влияние дефектности на формирование внутреннего строения кластеров. Для создания структуры с заданной степенью разупорядоченности из начального кластера случайным образом удалялось некоторое число атомов. Исследовались кластеры, в которых процент удаленных атомов (вакансий) составлял 5%, 10%, 20%, 30%, что соответствует реальным металлическим наноматериалам получаемым методом компактирования. Для каждого случая фиксированного значения вакансий рассматривался ансамбль кластеров.

Все кластеры релаксировались при начальной температуре $T = 60\text{К}$ в течении 1 нс, затем осуществлялся нагрев с шагом по температуре 10К, и временем выдержки 0,5 нс.

По результатам проведенного моделирования был сделан вывод, что количество вакансий равное 5% и 10% приводило к появлению в структуре кластера небольших дефектных областей (см. рис. 1 а, 1 б) даже при $T = 60\text{К}$. С увеличением температуры размер этих областей увеличивался, хотя в целом кластеры сохраняли исходную ГЦК структуру (см. рис.1 в, 1 г).

При увеличении количества вакансий до 20%, на этапе релаксации примерно 30% кластеров сохраняли первоначальную ГЦК структуру (см. рис. 2 а), а 70% формировали аморфноподобную структуру (см. рис. 2 б, 2 в). Дальнейшее нагревание приводило к переходу аморфной

конфигурации к различным кристаллическим типам структур. Так, в 10% случаев при температуре $T=100\text{K}$ формировалась декаэдрическая (Dh) структура. В 40% случаев в температурном интервале $T=240-440\text{K}$ образовывалась икосаэдрическая модификация. В остальных 50% случаев наблюдалась ГЦК фаза.

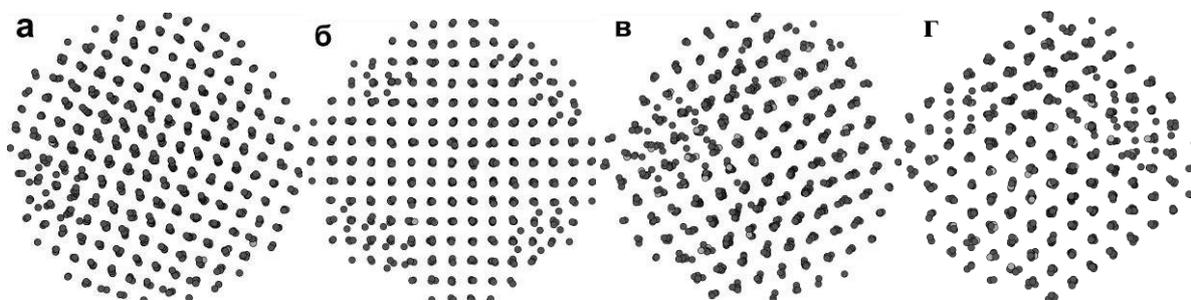


Рис.1. Структура кластеров Al диаметром $D=3\text{ нм}$ в зависимости от температуры нагрева и количестве вакансий. а) $T=200\text{K}$, 5% б) $T=200\text{K}$, 10% в) $T=400\text{K}$, 5% г) $T=400\text{K}$, 10%.

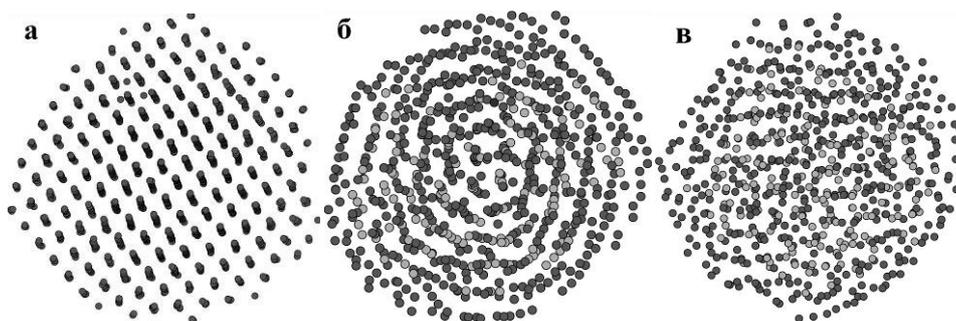


Рис. 2. Кластеры Al диаметром $D=3\text{ нм}$ после процесса релаксации при $T=60\text{K}$, содержащие 20% вакансий. а) ГЦК структура, б) Ih структура, в) аморфноподобное состояние.

При числе удаленных атомов 25% и 30% на этапе релаксации все кластеры формировали аморфноподобную структуру (см. рис. 2 в). Увеличение разупорядоченности кластеров до 25%, приводило к увеличению структур с декаэдрической и пентагональной симметрией, причем в температурном интервале $T=60-220\text{K}$ в 30% кластеров стабилизировалась Dh структура (см. рис. 3 а), а в температурном интервале $T=220-340\text{K}$ в 50% кластеров формировалась Ih структура (см. рис. 3 б). Тем не менее, несмотря на то, что начальное состояние было аморфноподобным в 20% случаев в интервале температур $T=160-240\text{K}$ формировалась бездефектная ГЦК структура с двойникованием (см. рис. 3 в).

В случае наибольшего числа вакансий равного 30% вероятность формирования икосаэдрической структуры увеличивалась до 60%, а вероятность образования декаэдрической модификации уменьшилась, по

сравнению с предыдущим случаем, до 10%. В 20% опытов формировалась бездефектная ГЦК структура.

Таким образом, увеличение числа вакансий приводит к увеличению кластеров с икосаэдрической симметрией. Формирующиеся кластеры с пентагональной симметрией в большинстве случаев имеют дефектные структуры. Если в процессе нагрева формируется ГЦК структура, то она не содержит дефектов упаковки.

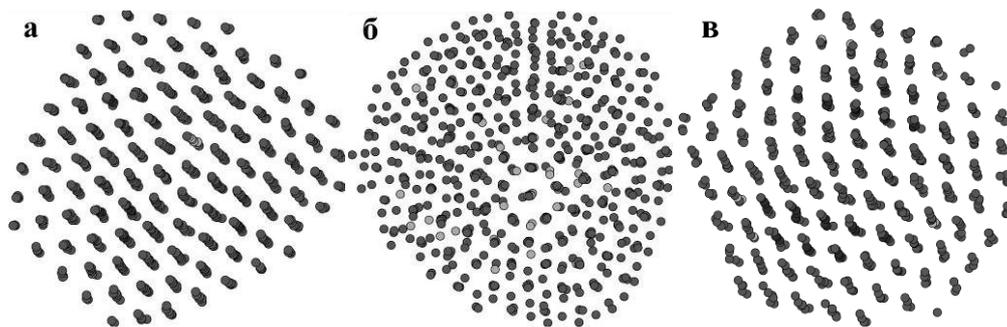


Рис. 3. Кластеры Al диаметром $D=3$ нм. а) декаэдрическая структура, б) икосаэдрическая структура, в) двойникование в ГЦК структуре.

4. Заключение

Было проведено моделирование методом молекулярной динамики процесса нагрева кластеров Al содержащих от 5 до 30% вакансий. Было выяснено, что в разупорядоченных нанокластерах диаметром $D=3$ нм возможно формирование структур с пентагональной симметрией, в отличие от бездефектных структур, где при таком размере частицы более стабильным является ГЦК построение.

При количестве вакансий до 10% нанокластеры алюминия довольно хорошо сохраняют свою первоначальную ГЦК структуру. При нагреве этих кластеров появляются небольшие области содержащие дефекты упаковки, причем в этом случае процесс плавления начинается и с поверхности и в объеме наночастицы.

При увеличении степени разупорядоченности начальной структуры увеличивается вероятность реализации кластеров с пентагональной симметрией. Причем икосаэдрическая структура является преобладающей, начиная с числа вакансий равного 25%.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-02-98006-р_сибирь_a.

Библиографический список:

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

2. **Романовский, Б.В.** Нанокomпозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 2. – С. 50-55.
3. **Шпак, А.П.** Введение в физику ультрадисперсных сред / А.П. Шпак, В.В. Погосов, Ю.А. Куницкий. – Киев: Академперіодика, 2006. – 420 с.
4. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
5. **Nose, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / Nose S. // Journal of Physical Chemistry. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
6. **Байдышев, В.С.** Структурные особенности малых кластеров алюминия / В.С. Байдышев, Ю.Я. Гафнер // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: сб. науч. тр. – Ульяновск: Ульяновский гос. ун-т, 2013. – С. 45-46.
7. **Смирнов, М.Б.** Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками / М.Б. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 10. – С. 29-56.