

01.10.19

Решеточная теплоемкость наноструктурированных материалов на основе титана/циркония и алюминия

© Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: elena@ftiudm.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2017 г.)

Методом молекулярной динамики исследованы динамические и тепловые свойства наноструктурированных материалов на основе алюминия с периодическими включениями кластеров Ti или Zr. Для различных систем Ti–Al и Zr–Al получены упругие модули, спектральные плотности колебательных состояний решетки, температурные зависимости теплоемкости. Проведено исследование влияния особенностей фонового спектра на теплоемкость решетки наноконструктов. Показано, что тип упорядочения и размеры кластеров Ti/Zr в матрице алюминия существенно влияют на упругие свойства и теплоемкость. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых композиционных материалов на основе алюминия, титана и циркония с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-07-00592 и проекта УрО РАН № 15-9-2-62.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45774.329

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению нового класса периодических наноструктурированных материалов обладающих уникальными свойствами, связанными с периодическим изменением структуры, сопоставимым с межатомным расстоянием [1]. Анализ накопленных результатов показывает, что в нанокристаллическом твердом теле важную роль играет не только размер „сверхъячеек“ (периодически повторяющихся структурных элементов), но и состояние границ между ними. Теоретическое описание свойств наноразмерных систем требует развития новых подходов. Существенный вклад в понимание процессов, происходящих при формировании наноструктурированных материалов, сделан в последние годы благодаря активному развитию методов молекулярной динамики (ММД). ММД позволяет моделировать различные периодические системы с одинаковым параметром сверхрешетки, отличающиеся друг от друга расположением в элементарной ячейке атомов разного сорта. В то время как физические свойства (фононные спектры, теплоемкости и др.) кристаллических решеток, состоящих из атомов одного сорта, хорошо известны, формирование из них наноструктур с периодически расположенными кластерами одного компонента в матрице другого компонента может приводить к значительным изменениям спектра колебаний атомов из-за наличия большого количества периодических границ. В свою очередь, эти особенности колебательного спектра приведут к изменениям различных физических свойств, в первую очередь, термодинамических.

В настоящей работе мы исследовали фононные спектры в наноструктурах с периодически расположенными

кластерами ГЦК Ti/Zr в алюминиевой ГЦК матрице и их влияние на термодинамические свойства моделируемых систем. Нами проведены расчеты структурных, упругих и динамических свойств, модельных наноконструктов, образованных упорядоченно расположенными кластерами кубической формы, а также кластерами в виде брусочков с квадратным сечением („нановолокна“). Моделирование проводилось для различных структур, отличающихся друг от друга концентрацией, упорядочением и взаимным расположением кластеров переходных элементов в алюминии, а также и размерностью (3D, 2D). Кроме того, проведено исследование чистых Al, Ti, Zr и структур типа $L1_2$ (Al_3M и M_3Al , где $M = Ti, Zr$). Для всех перечисленных систем вычислены модули упругости, спектральные плотности состояний и на их основе рассчитаны теплоемкости. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе расчетами из первых принципов и данными экспериментов.

2. Методы расчета

Исследование стабильности наноструктур и их физических характеристик проводилось методом молекулярной динамики с помощью стандартного пакета программ XMD [2]. При расчетах структурных свойств 3D-кристаллов применялись циклические граничные условия, давление считалось постоянным и нулевым, а температура — постоянной и заданной (NPT ансамбль). В случае моделирования свойств пленок (2D) — вдоль осей x, y использовались циклические граничные условия, а по оси z — свободные. Во всех расчетах задавался постоянный временной шаг равный 1 fs. Для описания межатомного взаимодействия в системах Ti–Al были

выбраны многочастичные потенциалы [3] (EAM1), а для систем Zr–Al — потенциалы, предложенные в [4] (EAM2). В обоих случаях потенциалы построены по схеме „погруженного атома“ [5]. В работе [3] показано, что потенциалы EAM1 позволяют с хорошей степенью точности получить значения параметров решеток, когезионных энергий, упругих постоянных, температуры плавления и других физических характеристик, как для чистых алюминия и титана, так и для различных сплавов из этих элементов. Потенциалы EAM2 для систем Zr–Al подгонялись таким образом, чтобы обеспечить совпадение со структурными и упругими свойствами различных конфигураций, полученных из первопринципной молекулярной динамики, включая кристаллические структуры и интерметаллиды в твердой и жидкой фазах. В настоящей работе расчеты упругих модулей проводились для нерелаксированных кристаллитов при $T = 0$ К по значению второй производной в минимуме полной энергии при варьировании параметра решетки a . Объемный модуль сжатия B и модуль сдвига C' вычислялись по формулам

$$B = \frac{a_0^2}{9V} \frac{d^2E}{da^2}, \quad (1)$$

$$C' = \frac{a_0^2}{4V} \frac{d^2E}{da^2}. \quad (2)$$

где a — параметр решетки, a_0 — равновесное значение параметра решетки, V — объем, приходящийся на один атом, E — полная энергия, приходящаяся на один атом, как функция параметра решетки a . Расчеты C_{44} выполнены также по формуле (2), но для ориентации (110) ГЦК-решетки. По соотношениям между объемными и упругими модулями для кубических кристаллов (3) и (4) вычислялись модули C_{11} и C_{12} :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (3)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}. \quad (4)$$

Для расчета плотности колебательных состояний (ПКС) использовался метод быстрого преобразования Фурье автокорреляционных функций скоростей NVT-ансамбля, усредненных на временном интервале ~ 30 ps после выдержки кристаллита в режиме свободной эволюции в течение 1 ns. Как известно, размер и форма твердого тела существенно влияют на тепловые свойства из-за дискретности уровней энергии колебаний атомов. В настоящей работе основное внимание уделяется исследованию низкочастотных особенностей колебательных спектров моделируемых материалов и их влияния на низкотемпературную теплоемкость. Расчеты ПКС проводились при $T = 10$ К. По известной плотности колебательных состояний $G(\nu)$ молярная теплоемкость

кристалла вычисляется следующим образом [6]:

$$C(T) = 3R \int \frac{X^2 \exp(X)}{(\exp(X) - 1)^2} G(\nu) d\nu, \quad (5)$$

где $X = h\nu/kT$, T — температура, ν — частота, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, R — универсальная газовая постоянная.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Упругие модули. Поскольку расчеты связаны с моделированием частиц титана и циркония в ГЦК-фазе, которая в объемном состоянии в этих металлах не реализуется, а обнаружена только в тонких пленках, мультислоях или нанокристаллах размером не более 5–7 nm [7–11], нами были рассчитаны упругие модули для чистых ГЦК Ti и Zr как для объемного случая (3D), так и для тонких пленок (2D). Результаты вычислений приведены в табл. 1. Для сравнения в эту же таблицу добавлены результаты первопринципных расчетов, сделанных различными методами, и экспериментальные данные для пленок титана, циркония и алюминия с ГЦК-структурой. Заметим, что результаты расчетов равновесных параметров решетки и упругих модулей для нанопленок существенно зависят от толщины пленки, как это было показано нами ранее на примере пленок циркония [12]. В этом случае вычисления были проведены с потенциалом, предложенным в работе [13], обозначенным в таблице EAM3. Здесь приведены результаты расчетов упругих модулей для пленок Al, Zr и Ti толщиной 18 элементарных ячеек ГЦК-решетки. Как видно из табл. 1, полученные нами с использованием EAM1 потенциалов упругие модули чистого алюминия находятся в хорошем согласии как с экспериментальными данными, так и с результатами первопринципных расчетов. Для ГЦК Ti и Zr все модули упругости являются положительными, что свидетельствует об их стабильности. Также можно сделать вывод о неплохом соответствии параметра ГЦК-решетки Ti в расчетах и в эксперименте [7], где Ti со структурой ГЦК осаждался на пленке Al(001). Расхождение результатов рассчитанных параметров решетки с параметрами, полученными экспериментально в работах [9,10], возможно, связано с наличием внедренных атомов углерода или кислорода.

Рассчитанные нами упругие модули интерметаллидов со структурой типа $L1_2$ приведены в табл. 2. Здесь также для сравнения показаны результаты первопринципных расчетов и экспериментальных данных для системы Zr–Al. Все соединения, как отмечается в работах по первопринципным расчетам, „виртуально стабильны“, т.е. все модули имеют положительные значения. Как видно из табл. 2, наибольшие расхождения с результатами первопринципных вычислений наблюдаются при расчетах модулей C_{44} и C' , причем для всех систем

Таблица 1. Упругие свойства Al, Ti, Zr с ГЦК-структурой: равновесный параметр решетки a_0 , объемный модуль B , модуль сдвига C' и упругие модули C

Элемент	Метод	Размерность	a_0 , Å	B , GPa	C' , GPa	C_{11} , GPa	C_{12} , GPa	C_{44} , GPa	Источник
Al	EAM1	3D	4.05	79	28.25	116.8	60.1	31.7	[3]
	EAM1	2D	4.04	80.2	28.67	118.42	61.09	33.76	*
	ab initio	3D	4.05	76.3	23	107	61	28	[14]
	EXP	3D	4.05	78.6	26.55	114	61.9	31.6	[15]
Zr	EAM2	3D	4.515	94.3	11	108.97	86.97	62.5	*
	EAM2	2D	4.510	92.67	11.34	107.79	85.11	63.53	*
	CASTEP	3D	4.52	90.18	15.495	110.84	79.85	48.24	[16]
	GGA	3D	4.4935	94.9	–	–	–	–	[17]
	DFT	3D	4.52	91	21	119	77	53	[18]
	EAM3	3D	4.544	87.7	16.53	109.74	76.68	64.33	[12]*
	EAM3	2D	4.542	89.1	16.25	110.78	78.26	63.82	[12]*
	EXP	2D	4.61	–	–	–	–	–	[19]
Ti	EAM1	3D	4.15	105.9	29.2	144.9	86.6	58	*
	EAM1	2D	4.14	104	28.1	141.4	85.3	64.83	*
	DFT	3D	4.11	107	22	136.4	92.3	61	[18]
	GGA	3D	4.0963	105.7	–	–	–	–	[17]
	DFT	3D	4.11	106.92	15.4	127.4	96.68	59.33	[16]
	GGA	3D	4.11	106.7	22	136	92	61	[21]
	ab initio	3D	–	107.3	15.5	128	97	47	[22]
	EXP	2D	4.15	–	–	–	–	–	[7]
	EXP	nano-particle	4.326	–	–	–	–	–	[9]
	EXP	2D	4.302	–	–	–	–	–	[10]
EXP	2D	4.1638	–	–	–	–	–	[23]	

Примечание. В последнем столбце звездочкой отмечены результаты наших расчетов. Используются обозначения: DFT — density functional theory, GGA — local density approximation using the generalized gradient approximation, CASTEP — cambridge serial total energy package, EXP — experimental data.

в наших расчетах значения этих модулей примерно в 1.5–2 раза меньше.

3.2. Релаксация и параметры решетки нанокompозитов Ti/Zr–Al. Наноструктуры, рассмотренные в работе, представляют собой матрицу из ГЦК алюминия с периодическими включениями ГЦК-кластеров титана/циркония. В каждом сформированном кристаллите проходил процесс релаксации в течение 1 ns при $T = 10$ K и постоянном нулевом давлении, после чего проводились необходимые расчеты. На рис. 1 показаны примеры базовых кристаллитов для структур, которые далее в тексте обозначены римскими цифрами. Конфигурация I представляет собой упорядоченные

кубические кластеры из атомов титана/циркония, расположенные в алюминиевой матрице. Каждый кластер отделен от соседнего двумя слоями атомов алюминия. Конфигурация II — это чередующиеся кубические кластеры Ti/Zr и Al одинакового размера. Конфигурация III представляет собой бесконечные (из-за циклических граничных условий) вдоль оси x „брусочки“ с квадратным сечением из атомов Ti/Zr, разделенные одним слоем алюминия. Варианты, представленные на рис. 1, a, b имеют одинаковый период „сверхрешетки“, т.е. повторяющийся элемент имеет размер, равный трем параметрам ГЦК-решетки. Это значит, что в обоих этих вариантах период сверхрешетки $A = 3a$. Кроме того,

Таблица 2. Упругие свойства интерметаллидов Al_3M и M_3Al ($M = Ti, Zr$) с кубической структурой типа $L1_2$: равновесный параметр решетки a_0 , объемный модуль B , модуль сдвига C' и упругие модули C

Сплав	Метод	$a_0, \text{Å}$	B, GPa	C', GPa	C_{11}, GPa	C_{12}, GPa	C_{44}, GPa	Источник
Ti_3Al	EAM1	4.09	118.2	34.16	165.8	97.4	51.2	*
	GGA	—	110.75	64.50	165.78	83.23	87.90	[24]
	GGA	4.04	110.3	—	—	—	—	[17]
Zr_3Al	EAM2	4.34	93.5	19.6	119.7	78.43	46.5	*
	GGA	—	101.85	52.90	147.90	79.05	70.55	[24]
	DFT	4.381	102.476	53.40	148.653	79.387	70.834	[25]
	GGA	4.3536	101.4	—	—	—	—	[17]
	DFT	4.375	98.706	25.87	132.155	81.981	70.586	[26]
	EXP	4.29	—	—	—	—	—	[27]
	EXP	4.374	—	—	—	—	—	[28]
Al_3Ti	EAM1	4.05	124.6	41.86	180.42	96.7	72.01	*
	GGA	—	106.25	68.62	188.28	65.23	73.80	[24]
	GGA	3.9779	103.6	—	—	—	—	[17]
Al_3Zr	EAM	4.38	90	20.4	117.2	76.4	44.94	*
	GGA	—	103.45	63.53	178.62	65.87	68.80	[24]
	GGA	4.09	103.1	—	—	—	—	[17]
	VASP	4.11	99	—	—	—	—	[30]
	EXP	4.093	—	—	—	—	—	[31]

Примечание. В последнем столбце звездочкой отмечены результаты наших расчетов.

далее будут рассматриваться еще несколько конфигураций. Система IV представляет собой структуру I, в которой атомы Ti/Zr заменены атомами Al и наоборот. В результате получается система кластеров алюминия в матрице Ti/Zr. Соответственно в ней содержится 70% атомов титана или циркония и 30 — алюминия ($(Ti/Zr)_{70}Al_{30}$). Будут рассматриваться также структуры,

обозначенные „mix“ — это „смешанные“ случайным образом атомы Ti/Zr и Al, но также имеющие повторяющийся элемент с параметром сверхрешетки $A = 3a$. Эти „mix“ системы отличаются друг от друга только процентным содержанием переходного элемента: mix-83, -74, -42. И, наконец, структура γ -TiAl (γ -ZrAl), содержащая по 50% того и другого элемента, которые

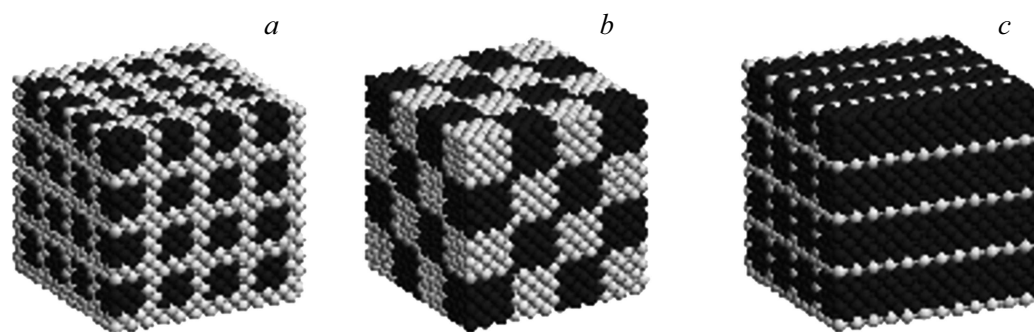


Рис. 1. Нанокompозиты Ti/Zr–Al. Атомы Ti/Zr — темные, атомы алюминия — светлые. Конфигурации: I — $(Ti/Zr)_{30}Al_{70}$ (a), II — $(Ti/Zr)_{50}Al_{50}$ (b), III — $(Ti/Zr)_{69}Al_{31}$ (c).

Таблица 3. Упругие свойства нанокompозитов Ti/Zr–Al. В скобках указано процентное содержание Ti или Zr. Равновесный параметр решетки a_0 , объемный модуль B , модуль сдвига C' и упругие модули C

Структура (состав)		a_0 , Å	B , GPa	C' , GPa	C_{11} , GPa	C_{12} , GPa	C_{44} , GPa
Ti–Al	I (30)	4.04	120	34.2	165.6	97.2	67.85
	II (50)	4.06	119.2	28.4	157	100.3	–
	III (69)	4.07	118.5	32	161.1	97.2	–
	IV (70)	4.08	110.7	26.8	146.44	92.83	–
	mix (42)	4.045	129	34.3	172.8	104.1	–
	mix (74)	4.08	114	25.95	148.6	96.7	–
	mix (83)	4.1	97	25.4	130.86	80.07	–
	γ -TiAl (50)	3.998	144.5	46.5	206.5	113.5	88.6
Zr–Al	I (30)	4.49	96.8	24.8	129.9	80.26	64.07
	II (50)	4.465	102.3	26.4	137.5	84.7	–
	III (69)	4.425	98.3	16.5	120.3	87.3	–
	IV (70)	4.47	95.5	21.66	124.38	81.06	–
	mix (42)	4.42	108.3	36.18	156.54	84.18	–
	mix (74)	4.425	108.7	31.32	150.46	87.82	–
	mix (83)	4.445	107.9	25.24	141.56	91.07	–
	γ -ZrAl (50)	4.275	95.2	18.94	120.46	82.57	47.15

располагаются чередующимися слоями: слой Ti или Zr, слой Al и т.д. Для определения динамической стабильности всех рассмотренных конфигураций также были вычислены упругие модули по описанной методике. Эти данные приведены в табл. 3. Здесь в первой колонке приводится обозначение конфигурации, в скобках указано процентное содержание Ti или Zr, далее приведен равновесный параметр решетки a_0 , и упругие модули. Все расчеты проведены для нерелаксированных систем при $T = 0$ К, в том числе для γ -TiAl (γ -ZrAl) и III, хотя после релаксации эти две структуры становятся тетрагональными (ГЦТ). Как видно из таблицы, все конфигурации имеют положительные упругие модули, что характеризует их как стабильные структуры и позволяет проводить моделирование их физических характеристик.

Из табл. 1 следует, что равновесные параметры ГЦК-решетки для титана, циркония и алюминия существенно отличаются и, следовательно, в интерфейсных областях наноструктурированных систем Ti–Al, Zr–Al будут возникать искажения решетки. Из экспериментальных данных, приведенных в работе [8] для титановых и алюминиевых мультислоев, полученных в ГЦК-фазе, следует, что при увеличении числа слоев титана расстояния между атомами алюминия уменьшаются, т.е. параметр решетки также уменьшается до 4.04–4.01 Å в различных вариантах. Конкретное значение параметра решетки зависит от соотношения алюминиевых и титановых

слоев, от этого соотношения зависит даже, какая фаза получается в слое титана: ГПУ или ГЦК. Метод молекулярной динамики позволяет проследить за релаксацией атомов в различных конфигурациях нанокompозитов и определить, каким образом изменяются межатомные и межплоскостные расстояния. Например, в системе $Ti_{30}Al_{70}$, представленной на рис. 1, *a*, сформированной с параметром решетки 4.04 Å, после релаксации атомов в течение 1 ns при $T = 10$ К наблюдаются изменения расстояний между атомными слоями (см. рис. 2, *a*).

На рис. 2 по оси абсцисс отложен номер интервала между соседними слоями атомов в направлениях x , y , z , а по оси ординат — значения расстояний между атомными слоями в этих направлениях, усредненные на интервале времени 10 ps (все три кривые на рисунках совпадают). Для наглядности в верхней части каждого рисунка показано расположение атомов в кристаллите, а расчетные точки находятся между соответствующими слоями атомов. Горизонтальной линией обозначено равновесное расстояние между слоями атомов, которое соответствует минимуму энергии при $T = 0$ К. Из рис. 2, *a* видно, что в данной конфигурации происходит увеличение расстояний между атомами титана, а атомы алюминия наоборот сближаются. Однако, если рассматривать другую конфигурацию, например, $Ti_{50}Al_{50}$ (см. рис. 1, *b*), для которой равновесное значение параметра решетки $a_0 = 4.06$ Å (т.е. межплоскостные расстояния вдоль всех

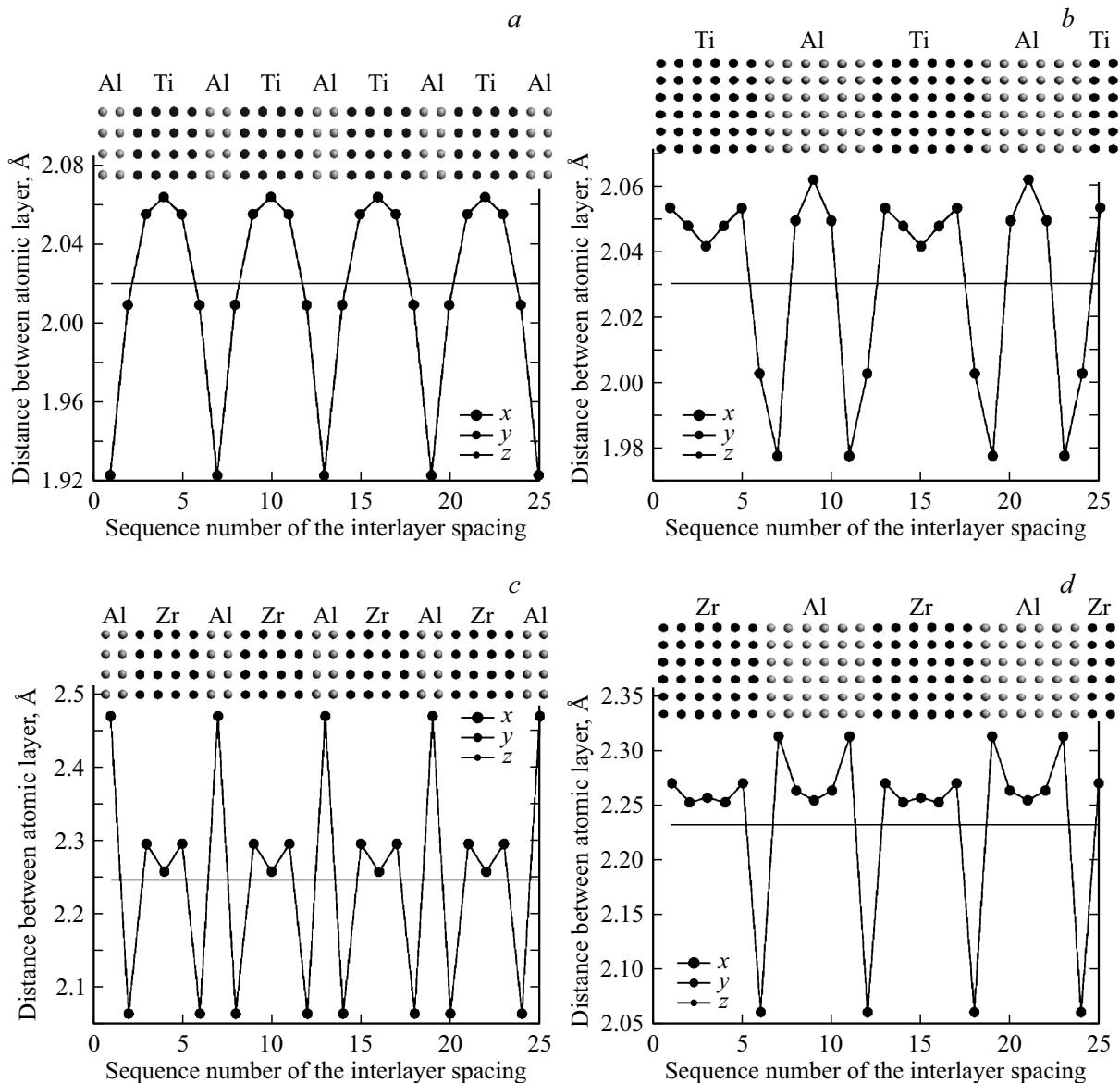


Рис. 2. Расстояния между слоями атомов после релаксации при $T = 10\text{ К}$ в Ti–Al системах: I — (a), II — (b) и Zr–Al: I — (c), II — (d). В силу кубической симметрии кривые вдоль осей x , y , z совпадают. Горизонтальная прямая — равновесное расстояние.

трех осей должны быть равны 2.03 \AA), то после релаксации и усреднения координат расстояния между плоскостями ведут себя так, как показано на рис. 2, b. В этом случае в центре кластеров алюминия также происходит увеличение расстояний между слоями, и лишь на границах между титаном и алюминием, а также между первым и вторым слоями атомов алюминиевого кластера происходит достаточно сильное сжатие. В циркониевых наноккомпозитах после релаксации расстояния между атомами алюминия наоборот увеличивается и становится больше, чем между атомами циркония в обоих рассмотренных случаях, представленных на рис. 2, c, d.

Таким образом, из этих результатов можно сделать вывод, что наибольшие искажения решетки происходят в области границ между кластерами титана/циркония и

алюминия. Причем величина и направление смещений атомов в интерфейсной области зависят от конкретной конфигурации и соотношения числа атомных слоев каждого элемента. Чем меньше кластер (чем меньше в нем атомных слоев), тем сильнее отклонения атомов в приграничных областях от равновесного положения узлов ГЦК-решетки. Наличие таких периодических искажений в наноструктурированных композитах оказывает существенное влияние на колебательный спектр атомов, хотя во всех вариантах атомы находятся в положениях, соответствующих ГЦК-решетке, кроме γ -(Ti/Zr)Al и конфигурации III, где решетка трансформируется в ГЦТ.

3.3. Колебательные спектры Ti, Zr, Al. На рис. 3 приведены результаты тестовых расчетов плотности колебательных состояний алюминия с потен-

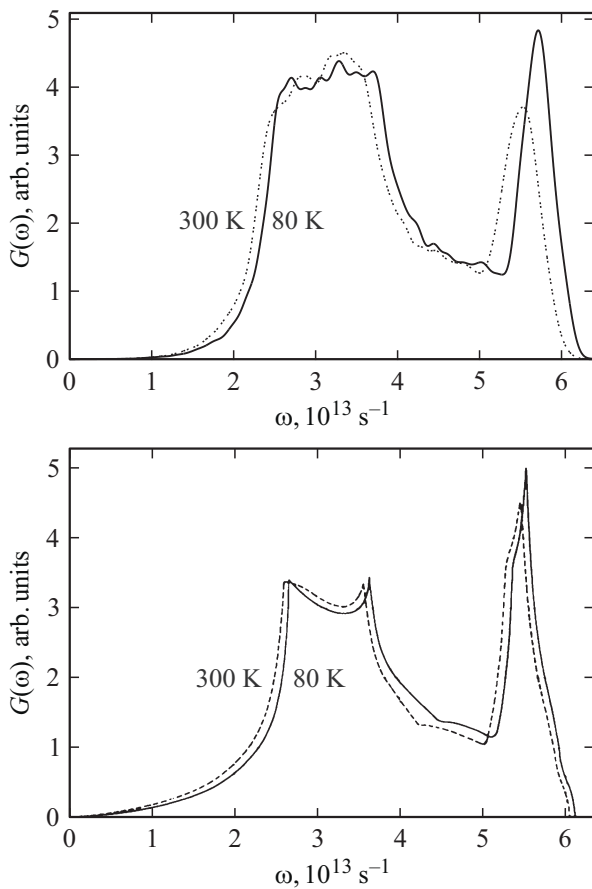


Рис. 3. PKS алюминия. На верхней панели — расчет из ММД при $T = 80$ и 300 К с потенциалом EAM1, на нижней — полученные экстраполяцией экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов при тех же температурах [32].

циалом EAM1 для Al в сравнении с экстраполированными данными эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов [32], выполненного при двух значениях температуры: 80 и 300 К. Для расчета PKS Al использовался базовый кристаллит размером $24 \times 24 \times 24$ единичных ГЦК ячейки вдоль осей x , y , z (55296 атомов) с циклическими граничными условиями. Оба расчета сделаны при постоянном объеме, параметр ГЦК-решетки для Al при температуре $T = 80$ К равен 4.05 \AA , а при $T = 300$ К — 4.065 \AA . Значения параметров решетки алюминия при различных температурах были получены при моделировании нагрева кристаллита в условиях постоянного давления. Как видно из сравнения рассчитанных и экспериментальных кривых, выбранный потенциал позволяет описать экспериментально наблюдаемые особенности фононного спектра алюминия, в том числе, и его смягчение с ростом температуры. С использованием полученного спектра колебаний Al в соответствии с (5) были проведены тестовые расчеты молярной теплоемкости в зависимости от температуры. Полученная сплошная кривая зависимости $C(T)$ показана на рис. 4 в сравнении

с экспериментальными данными [33]. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов для Al. Небольшое расхождение наблюдается в области температур 120 – 200 К. На этом же рисунке приведены вычисленные таким же образом температурные зависимости теплоемкости для чистых ГЦК титана и циркония с двумя разными потенциалами: EAM2 из работы [4] и EAM3 из работы [13]. Кривая теплоемкости ГЦК Ti, как видно из графика, проходит немного выше кривой теплоемкости Al, а зависимость $C(T)$ для циркония существенно от них отличается. Такое поведение теплоемкостей становится понятным из сравнения низкочастотных областей фононных спектров ГЦК Ti, Zr и Al. Графики этих ПКС приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, ПКС для ГЦК Zr, полученные с потенциалами EAM2 и EAM3

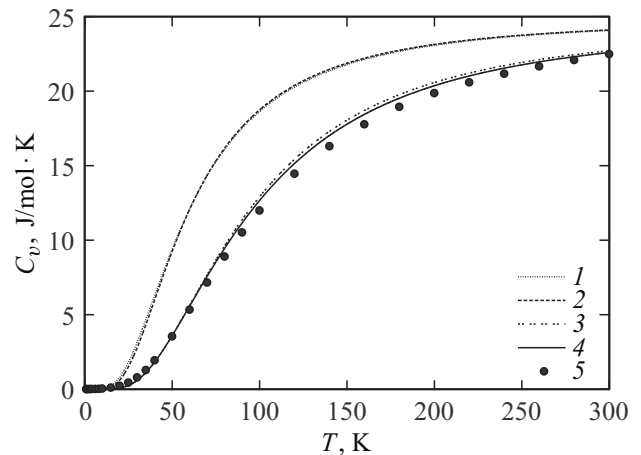


Рис. 4. Зависимость теплоемкости от температуры: 1 — ГЦК Zr с потенциалом EAM2, 2 — ГЦК Zr с потенциалом EAM3, 3 — ГЦК Ti, 4 — ГЦК Al, 5 — экспериментальные данные для Al [33].

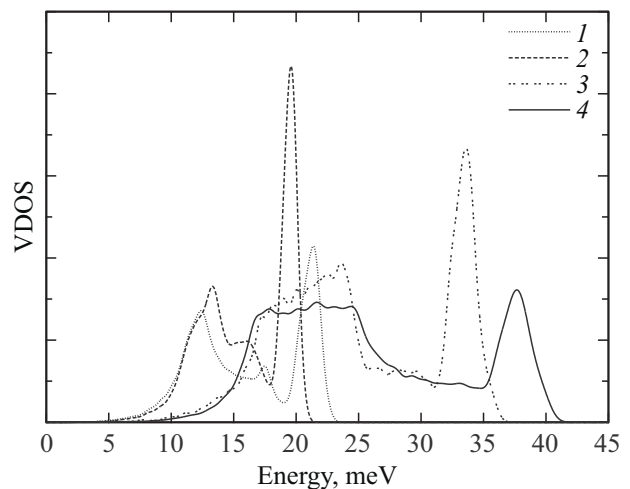


Рис. 5. Плотности колебательных состояний ГЦК-решеток: 1 — Zr с потенциалом EAM2, 2 — Zr с потенциалом EAM3, 3 — Ti, 4 — Al.

находятся в хорошем соответствии. Равновесное значение параметра ГЦК-решетки Zr с потенциалом EAM3 равно 4.544 Å. Все спектры, как видно из сравнения графиков, имеют одинаковые особенности, присущие ГЦК-структуре. Весь спектр атомных колебаний Zr находится в зоне до 23 meV. Оба графика ПКС для Zr в низкоэнергетической области полностью совпадают, как и кривые температурной зависимости теплоемкости. Спектры Ti и Al лежат в области до ~40 meV и их поведение в низкоэнергетической области заметно отличается от спектра Zr, что и отражается на более резком подъеме кривой теплоемкости циркония в области низких температур. Теплоемкости Ti и Al имеют близкие значения, что связано с одинаковым поведением ПКС в низкоэнергетической области этих элементов. При комнатных температурах все графики молярной теплоемкости стремятся к предельному значению $3R$, которое определяется законом Дюлонга–Пти. Таким же образом вычислялись температурные зависимости теплоемкости для различных наноструктурированных конфигураций Ti–Al и Zr–Al, описание которых было приведено в предыдущем разделе.

3.4. Колебательные спектры и теплоемкость нанокмозитов. На рис. 6 представлены графики ПКС для структур Ti–Al, в скобках указано процентное содержание титана. Верхний и нижний графики для чистых титана и алюминия приведены для сравнения. Отметим, что ПКС для структур, обозначенных „mix“, с 83-, 74- и 42-процентным содержанием титана по форме схожи между собой и соответствуют спектру с характерными признаками, присущими структуре с ГЦК решеткой, тогда как спектры всех остальных структур имеют существенные различия.

Так, в спектре Ti_3Al имеется запрещенная зона в области 37–41 meV. В системе γ -TiAl — основная часть колебаний находится в высокоэнергетической области, в конфигурации II, состоящей из одинаковых кубиков титана и алюминия и имеющей такое же процентное содержание титана, как и в γ -TiAl значительная часть колебаний сосредоточена в низкоэнергетической области. Граничные частоты ПКС композитов Ti–Al лежат в области более высоких энергий, чем в чистых Ti и Al.

С использованием этих спектров были вычислены температурные зависимости теплоемкостей, графики которых приведены на рис. 7. Как видно из рисунка, теплоемкости наноструктурированных систем Ti–Al меньше, чем теплоемкости чистых металлов, за исключением структуры mix-83. В общей картине полученных результатов можно отметить, что с уменьшением процентного содержания титана уменьшается и теплоемкость, но есть и некоторые отклонения из этой закономерности. Например, кривая теплоемкости структуры Ti_3Al проходит значительно ниже, чем смешанной структуры mix-74, хотя процентное содержание титана в этих структурах почти одинаковое. Также заметно отличается поведение теплоемкостей структур с пятидесятипроцентным содержанием титана: II и γ -TiAl (самая нижняя кривая). На-

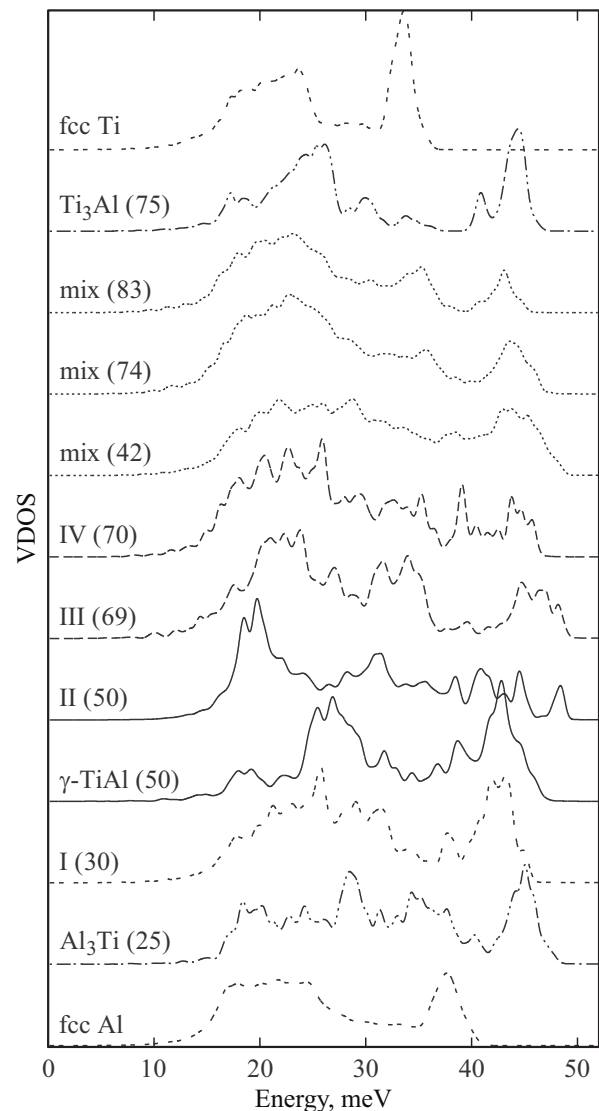


Рис. 6. Плотности колебательных состояний различных структур Ti–Al. В скобках указано процентное содержание Ti.

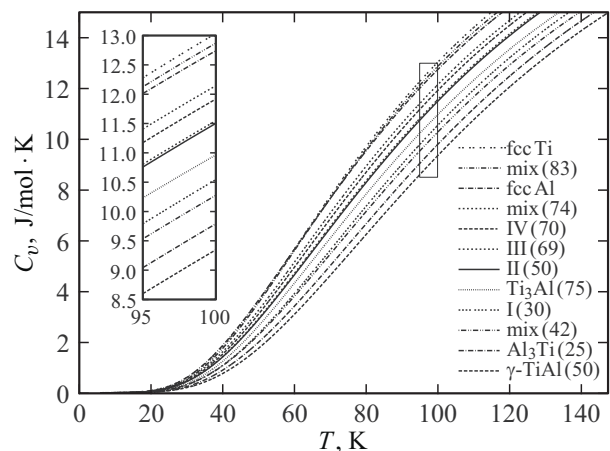


Рис. 7. Теплоемкости структур Ti–Al в зависимости от температуры. Обозначения кривых в поле рисунка приведены в порядке уменьшения теплоемкости при температуре 100 K (см. вставку). Область, увеличенная на вставке, обозначена на рисунке прямоугольником.

личие упорядоченных титановых кластеров кубической формы приводит к тому, что в них появляются локализованные колебания с низкими частотами, с чем и связано увеличение теплоемкости при низких температурах.

Для тех же самых структур, рассчитаны ПКС в конфигурациях, в которых вместо атомов титана находится цирконий. Масса Zr почти в два раза больше, чем Ti, они принадлежат к одной группе, и в чистом виде их физические характеристики во многом схожи (имеют одни и те же фазы, фазовые переходы и т.п.), но из-за разницы масс граничная частота ПКС Zr лежит в области 23 meV, а у Ti — в области 37 meV. С этой точки зрения представляет интерес сравнение характеристик этих металлов в наноккомпозитах, т.к. Zr почти в 3.5 раза тяжелее Al, а Ti — только в 1.8 раза.

На рис. 8 представлены ПКС в системах Zr–Al. Верхний и нижний графики относятся к чистым цирконию

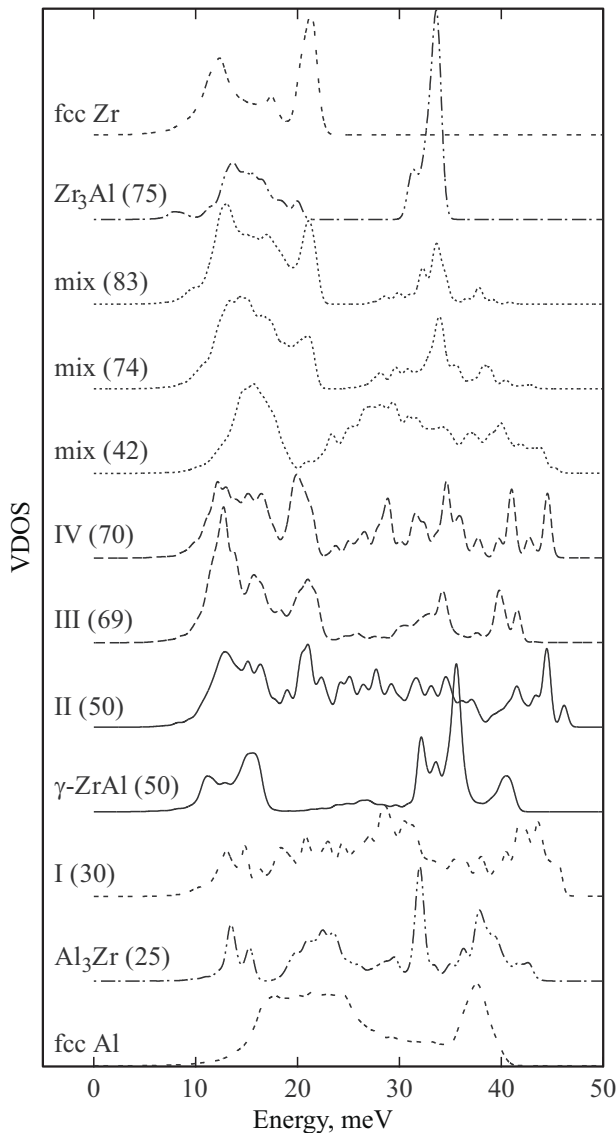


Рис. 8. Плотности колебательных состояний различных структур Zr–Al. В скобках указано процентное содержание Zr.

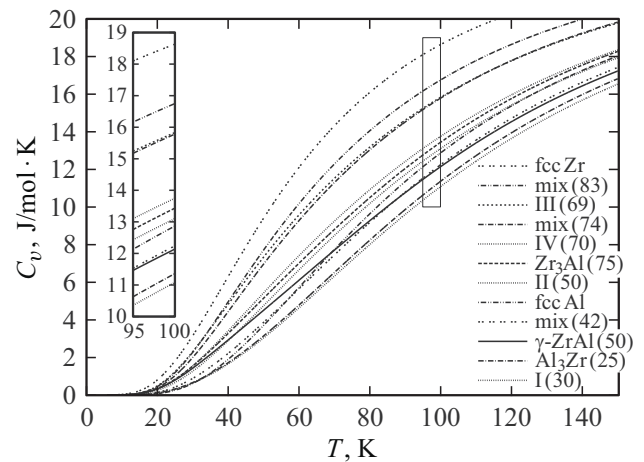


Рис. 9. Теплоемкости структур Zr–Al в зависимости от температуры. Обозначения кривых в поле рисунка приведены в порядке уменьшения теплоемкости при температуре 100 К (см. вставку). Область, увеличенная на вставке, обозначена на рисунке прямоугольником.

и алюминию, на всех остальных указано процентное содержание Zr в каждой конфигурации. В отличие от систем Ti–Al в колебательных спектрах почти всех рассмотренных структур Zr–Al имеется запрещенная зона. Самая широкая — в Zr_3Al — от 21 до 30 meV. В смешанных системах наблюдается зависимость: чем меньше процентное содержание циркония, тем уже запрещенная зона. Так, например, в $mix-Zr83$ ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне от 23 до 27 meV, в $mix-Zr74$ — 23–25 meV, а в $mix-Zr42$ — около 20 meV. Также запрещенные зоны имеются в системах: IV — около 22 meV, в III — 23–24 meV, в $\gamma-ZrAl$ — 18–20 meV, а также в системе Al_3Zr наблюдается запрещенная зона в области энергий около 17 meV. Надо заметить, что во всех этих вариантах запрещенная зона разделяет парциальные плотности колебаний „тяжелых“ атомов Zr и „легких“ атомов Al. И только в конфигурациях I и II парциальные плотности колебаний атомов циркония и алюминия перекрываются, и наблюдается спектр без запрещенных зон. Уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации Al связано с уширением спектра колебаний алюминиевой подрешетки. Перекрывание парциальных ПКС Zr и Al в конфигурациях I и II, по-видимому, связано с коллективными колебаниями атомов Al и Zr на границах периодически расположенных кластеров.

Полученные температурные зависимости теплоемкости для систем Zr–Al приведены на рис. 9, обозначения в поле рисунка приведены в порядке уменьшения теплоемкости вблизи температуры 100 К. Здесь так же как и для наноккомпозитов Ti–Al, наблюдается закономерность: теплоемкости структур с большим содержанием циркония имеют большее значение. Но есть также и исключения, теплоемкости структур III и IV, имеющие 69

и 70 процентов циркония в своем составе, существенно различаются, а значения $C(T)$ для систем III и mix-Zr74 практически совпадают. Это связано с особенностями поведения спектров ПКС этих структур в низкоэнергетической области, в районе 10 meV их спектры почти совпадают, причем у структуры III значение плотности колебательных состояний чуть выше, что и отражается на значении теплоемкости.

Сравнивая поведение теплоемкостей структур $\gamma\text{-ZrAl}$ и II (обе с 50 процентами Zr), нужно отметить, что обе кривые $C(T)$ пересекаются в области значения температуры 40 K, после 70 K теплоемкость структуры $\gamma\text{-ZrAl}$ расположена ниже кривой теплоемкости чистого алюминия, а после 100 K — даже ниже теплоемкости системы mix-Zr42 . Анализ полученных результатов показывает, что при одинаковой концентрации элементов в нанокompозите можно получить материалы с разной теплоемкостью, изменяя структуры нанокompозита.

4. Заключение

С помощью метода молекулярной динамики проведены расчеты равновесных параметров решетки, упругих постоянных, спектров плотности колебательных состояний и теплоемкостей ряда композиционных (Ti/Zr–Al) наноструктурированных периодических структур. Полученные результаты показывают эффективность метода молекулярной динамики для расчета динамических и тепловых свойств фоновых решеток с параметром порядка до 3 nm.

Показано, что алюминий, имеющий ГЦК структуру, может служить основой для стабилизации метастабильной ГЦК-фазы титана и циркония. Наибольшие искажения решеток происходит в области границ между кластерами титана/циркония и алюминия. Причем величина и направление смещений атомов в интерфейсной области зависит от конкретной конфигурации, типа атомов (Ti/Zr) и соотношения числа атомных слоев каждого элемента.

В системах Zr–Al, где разность масс атомов компонентов (Zr и Al) значительна, для большинства из них в ПКС наблюдается запрещенная зона, которая разделяет колебания атомов разного сорта: низкоэнергетические колебания — Zr, высокоэнергетические — Al.

В рассмотренных нанокompозитах Ti–Al с периодически расположенными кластерами одного компонента в матрице другого компонента, колебательные спектры атомов существенно изменяются из-за наличия периодических искажений решетки, в то время как в структурах со смешанными случайным образом атомами Ti и Al увеличение концентрации титана не приводит к кардинальным изменениям формы спектра ПКС и он в большой степени соответствует по характерным признакам спектру ГЦК-решетки. Периодические искажения в наноструктурированных композитах оказывают

существенное влияние на колебательный спектр и теплоемкость. Формируя определенным образом упорядоченный нанокompозит Ti–Al, удается получить материал, являющийся более мягким, чем $\gamma\text{-TiAl}$, и более удобным для механической обработки, но в то же время имеющий на ~ 25% бóльшую теплоемкость.

Результаты работы могут быть использованы при разработке технологий получения новых композиционных материалов на основе алюминия, титана и циркония с заданными свойствами.

Список литературы

- [1] M. Maldovan. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 025902 (2013).
- [2] J. Rifkin. XMD Molecular Dynamics Program. Univ. of Connecticut, Center for Materials Simulation, Storrs, CT (2002). <<http://xmd.SourceForge.net/>>
- [3] R.R. Zope, Y. Mishin. *Phys. Rev. B* **68**, 024102 (2003).
- [4] H. Sheng. <https://sites.google.com/site/campotentials/Home/ZrAl>.
- [5] M.S. Daw, M.I. Baskes, S.M. Foiles. *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [6] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press (1964). 360 p.
- [7] S.K. Kim, F. Jona, P.M. Marcus. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 25 (1996).
- [8] R. Banerjee, S.A. Dregia, H.L. Fraser. *Acta Mater.* **47**, 4225, 15 (1999).
- [9] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, H.J. Fecht. *J. Appl. Phys.* **93**, 1520 (2003).
- [10] D.H. Hong, T.W. Lee, S.H. Lim, W.Y. Kim, S.K. Hwang. *Scr. Mater.* **69**, 405 (2013).
- [11] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, F. Banhart, H.J. Fecht. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4136 (2002).
- [12] E.B. Dolgusheva, V.Y. Trubitsin. *Comp. Mater. Sci.* **84**, 23 (2014).
- [13] M.I. Mendeleev, G.J. Ackland. *Phil. Mag. Lett.* **87**, 349 (2007).
- [14] W. Li, T. Wang. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9889 (1998).
- [15] G. Simons, H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties*. MIT, Cambridge. MA (1977).
- [16] A.H. Bautista, J.H. Garcia Camacho, M.V. Salazar, E. A. Chigo, A. Cervantes Macias. *Rev. Mexicana Fis.* **57**, 2, 140 (2011).
- [17] G. Ghosh, M. Asta. *Acta Mater.* **53**, 3225 (2005).
- [18] A. Aguayo, G. Murrieta, R. de Coss. *Phys. Rev. B* **65**, 092106 (2002).
- [19] X.Z. Ji, F. Jona, P.M. Marcus. *Phys. Rev. B* **68**, 075421 (2003).
- [20] G.E. Hill, J. Marklund, J. Martinson, B.J. Hopkins. *Surf. Sci.* **24**, 435 (1971).
- [21] R. Chang, L.J. Graham. *J. Appl. Phys.* **37**, 3778 (1966).
- [22] Q. Chen, B. Sundman. *Acta Mater.* **49**, 947 (2001).
- [23] J. Chakraborty, K. Kumar, R. Ranjan, S. Ghosh Chowdhury, S.R. Singh. *Acta Mater.* **59**, 2615 (2011).
- [24] T. Tian, X.F. Wang, W. Li. *Solid State Commun.* **156**, 69 (2013).

- [25] Y. He, W. Zhi, C. Rong. Archives Metallurg. Mater. **58**, 1023 (2013).
- [26] N. Arikani. J. Phys. Chem. Solids. **74**, 794 (2013).
- [27] J.S.C. Jang, Y.W. Chen, L.J. Chang, H.Z. Cheng, C.C. Huang, C.Y. Tsau. Mater. Chem. Phys. **89**, 122 (2005).
- [28] R. Tewari, G.K. Dey, S. Banerjee, N.Prabhu. Metall. Mater. Trans. A **37**, 49 (2006).
- [29] W.J. Meng, J.J. Faber, P.R. Okamoto, L.E. Rehn, B.J. Kestel, R.L. Hitterman. J. Appl. Phys. **67**, 1312 (1990).
- [30] C. Colinet, A. Pasturel. J. Alloys Comp. **319**, 154 (2001).
- [31] P.B. Desch, R.B. Schwarz, P. Nash. Scr. Mater. **34** 37 (1996).
- [32] G. Gilat, R.M. Nicklow. Phys. Rev. **143**, 487 (1966).
- [33] D.H. Parkinson. Rep. Prog. Phys. **21**, 226 (1958).