

10,11

Молекулярно-динамическое исследование структурной стабильности нанопленок ОЦК-циркония

© Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: elena@otf.pti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.
В окончательной редакции 11 января 2012 г.)

Методом молекулярной динамики с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия, полученным в рамках модели погруженного атома, проведено исследование влияния толщины пленки и температуры на фазовую стабильность ОЦК-циркония в бесконечных пленках с различной кристаллографической ориентацией. Расчеты выполнены для пленок ОЦК-циркония с низкими индексами Миллера: (001), (110), (111). Толщина пленок изменялась от 2 до 13 nm. Показано, что нанопленки (001) ОЦК-циркония толщиной до 6.1 nm, сформированные в интервале температур от 500 до 1300 K, испытывают переориентационный переход через промежуточную метастабильную ГЦК-фазу с последующим превращением в ГПУ-структуру (ОЦК(001)–ГЦК–ОЦК'(110)–ГПУ). При температурах инициализации пленок 500 K и ниже наблюдается ОЦК–ГЦК-превращение и ГЦК-фаза остается стабильной. Для пленок (110) наблюдается существенная зависимость температуры ОЦК–ГПУ-перехода от толщины пленки до значений 5.8 nm. В пленках (111) наблюдается аморфизация исходной ОЦК-фазы с последующим формированием ОЦК-фазы с двойниковой структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-96034-р-урал-а, грантов Президиума РАН № 12-П-12-2010 и УрО РАН № 12-У-2-1023).

1. Введение

Интенсивное развитие физики низкоразмерных конденсированных сред выдвигает ряд новых научных проблем. Основные из которых — выяснение механизмов поверхностных явлений, их причин и взаимосвязей, обусловленных атомной, электронной и фононной структурой поверхности. Хорошо известно, что свойства низкоразмерных систем могут кардинально отличаться от свойств объемных материалов. Так, например, по сравнению с массивными твердыми телами в нанобъектах изменяются параметры кристаллической решетки, спектры колебаний атомов, тепловые, электронные и магнитные свойства, стабилизируются фазы, не реализующиеся в обычных условиях. При этом, физические характеристики таких объектов носят ярко выраженный размерный характер и зависят от состояния поверхности. Изучение механизмов формирования поверхности и эволюции структуры нанопленок с изменением их размера(толщины) необходимо для понимания природы свойств наноматериалов, что требует в свою очередь разработки фундаментальных основ наблюдаемых явлений.

В низкоразмерных системах экспериментально обнаружены структуры, которые в объемном состоянии в этих же материалах не наблюдаются. Например, хорошо известно, что в обычном состоянии для переходных металлов Ti, Zr, Hf на фазовой диаграмме существуют всего три фазы: низкотемпературная ГПУ (α)-фаза, высокотемпературная ОЦК (β)-фаза, ω -фаза при низких температурах и давлении в интервале от 2.2 до

30–35 GPa, а также ОЦК-фаза высокого давления. На равновесной P – T -фазовой диаграмме этих металлов в макроскопическом состоянии ГЦК-фаза отсутствует. В то же время, ГЦК-структура наблюдалась в тонких пленках титана, выращенных на подложках из NaCl, Al, Ni, SiC [1,2–4]. ГЦК-гафний был обнаружен в Hf/Fe-мультислоях [5]. Возможность существования тонких пленок циркония с ГЦК-структурой пока экспериментально не подтверждена. Зато имеется работа [6], в которой сообщается о получении наночастиц поликристаллического ГЦК-циркония с размерами ГЦК-зерен 5–10 nm в диаметре. В этой же работе для ГЦК-циркония был определен параметр решетки, который менялся в диапазоне от 0.4686 до 0.4714 nm и было показано, что с уменьшением размеров зерен параметр решетки увеличивается.

Из *ab initio* расчетов упругих постоянных Ti, Zr, Hf следует, что в основном состоянии для этих металлов выполняются условия стабильности ГЦК-структуры. В то же время, плотность электронных состояний на уровне Ферми для ГЦК-структуры почти в 2 раза больше, чем для ГПУ-структуры, но несколько меньше, чем для ОЦК [7,8]. Этими же авторами проведены расчеты полной энергии различных фаз (ГПУ, ГЦК, ОЦК и ω для Zr) как функции атомного объема и установлено, что в равновесном состоянии максимальную энергию, приходящуюся на один атом, имеет ОЦК-фаза, затем следуют ГЦК, ω и ГПУ-фаза. Таким образом, ГПУ-фаза в этих металлах является энергетически более выгодной как с точки зрения полной энергии основного состояния, так и с точки зрения плотности электронных состояний

на уровне Ферми. Тем не менее в работе [7] были определены параметры решеток ГЦК-фаз всех трех металлов, для Ti — 4.11 Å (4.15 Å), Hf — 4.48 Å (4.64 Å), Zr — 4.52 Å (\approx 4.7 Å). В скобках приведены экспериментальные значения, полученные для тонких пленок титана [9], мультислоев Hf/Fe [5] и наночастиц поликристаллического циркония [6]. Полученное в работе [7] значение неплохо согласуется с результатом расчета параметра решетки ГЦК Zr ($a = 4.4$ Å), приведенным в работе [8]. Условия, при которых ГЦК-фаза становится энергетически более выгодной, были определены в работе [10]. В ней, на основе *ab initio* расчетов энергии Гиббса для свободных наночастиц титана и циркония были определены критические размеры частиц как функции температуры, при которой ГЦК-решетка становится стабильной. Для Ti и Zr значения этих размеров при $T = 300$ К находятся в области 6 нм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [6].

На возможность существования метастабильной ГЦК-фазы в цирконии обращается внимание также в ряде работ, основанных на использовании метода молекулярной динамики. Например, в работах [11,12] обнаружено, что ГЦК-структура формируется на границах двойников в ГПУ-фазе Zr. В работах [13,14] сообщается об образовании ГЦК-фазы циркония вблизи вершины трещины на границах двойников с ГПУ-структурой. В работе [15] при исследовании методом молекулярной динамики мартенситных структур в нанотрубках циркония также наблюдаются области с ГЦК-фазой, которые соединяют ближайшие домены с ГПУ-структурой.

Систематические исследования влияния размерного эффекта на структурную стабильность, морфологию, механизмы фазовых превращений и условия формирования новых фаз в наноматериалах группы циркония не проводились. Целью данной работы является исследование условий стабильности кристаллической структуры нанопленок ОЦК-циркония в зависимости от их толщины, кристаллографической ориентации и размера зерна. В качестве расчетного метода используется метод молекулярной динамики с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия, который позволяет на атомарном уровне проследить за особенностями процессов структурных переходов в нанопленках, а также определить условия стабильности решетки при изменении температуры.

2. Метод расчета

Исследование структуры и физических характеристик циркониевых пленок проводилось методом молекулярной динамики (МД) с помощью стандартного пакета программ XMD [16]. Как известно, для моделирования кристаллов с дефектами, в том числе с поверхностью, необходимо использовать многочастичные потенциалы. Такие потенциалы учитывают изменение электронной плотности вблизи поверхности и корректно описывают упругие свойства кристаллов. В настоящей работе

МД-расчеты проводились с использованием многочастичного потенциала межатомного взаимодействия, построенного для Zr [17] в схеме „погруженного атома“ [18]. В работе [17] показано, что данный потенциал позволяет с хорошей степенью точности получить значения параметров ОЦК- и ГПУ-решеток циркония, когезионной энергии, упругих постоянных, температуры плавления и других физических характеристик. Ранее, используя данный потенциал, нами были проведены расчеты колебательных спектров ОЦК-циркония при различных температурах [19]. Результаты работы показывают, что выбранный потенциал может быть использован для моделирования температурной стабильности ОЦК-циркония и позволяет получить экспериментально наблюдаемые особенности фононного спектра Zr и их изменения с температурой (в том числе смягчение поперечного N-фонона при уменьшении температуры).

В данной работе молекулярно-динамические расчеты проводились двумя способами: 1) формирование и выдержка кристаллита при заданной постоянной температуре и постоянном давлении ($P = 0$) в течение времени не менее $t = 100$ ps в состоянии свободной эволюции; 2) формирование кристаллита при высокой температуре, выдержка в течение $t = 100$ ps и затем медленное охлаждение при постоянном нулевом давлении с шагом по температуре ΔT и временем выдержки при каждом новом значении температуры не менее $t = 50$ ps. Первый способ в тексте будем называть „изотермическая выдержка“, а второй — „медленное охлаждение“. Во всех расчетах шаг по времени был постоянным и равным $\Delta t = 1$ fs. Значение температуры вычислялось из мгновенной средней кинетической энергии кристаллита с помощью стандартного соотношения $\bar{E}_k = 3/2k_B T$. Во всех вариантах расчет начинался с формирования кристаллита с идеальной ОЦК-структурой и параметром решетки, равным его значению в объемном ОЦК-цирконии при соответствующей температуре [19]. Состояние системы отслеживалось по функции радиального распределения атомов (ФРРА), изменению полной энергии, с помощью визуализации кристаллита как всего целиком, так и любых выделенных плоскостей. Принадлежность каждого атома системы к одной из структур ОЦК, ГПУ, ГЦК или ω определялась по его ближайшему окружению. Анализ всех этих данных позволяет проследить за последовательностью и механизмами структурных превращений, происходящих в системе.

3. Модель объемного наноструктурированного материала и „скрытый размерный эффект“

Одной из особенностей молекулярно-динамических расчетов является то, что в них бесконечный в некотором направлении кристалл моделируется кристаллитом конечных размеров (базовый кристаллит) с циклическими граничными условиями вдоль этого направления.

Такая модель приводит к тому, что в МД-расчетах появляется так называемый „скрытый размерный эффект“ (СРЭ) [20], который проявляется в том, что результаты моделирования зависят от размера базового кристаллита. Так как структурные и физические свойства бесконечной системы не должны зависеть от технических особенностей моделирования, оценка влияния СРЭ может являться одним из критериев достоверности полученного результата при МД-моделировании. Обычно в МД-расчетах выбирают размер базового кристаллита таким, чтобы систематические ошибки, связанные с СРЭ, были незначительны. В то же время, СРЭ можно использовать для моделирования наноструктурированных материалов. Как известно, при моделировании кристаллита конечного размера L , волновой вектор может принимать только определенные дискретные значения: $\mathbf{k} = 2\pi(n_x/L_x, n_y/L_y, n_z/L_z)$, где n_i — принимает целые значения от 1 до N_i ($i = x, y, z$), N_i — число элементарных ячеек вдоль направления с индексом i , $L_i = N_i \cdot a$ — размер базового кристаллита для соответствующего направления, a — параметр решетки. Следовательно, изменяя размер базового кристаллита, можно „включать“ или „выключать“ определенные колебательные моды. Таким образом, МД-расчеты, проведенные для двух кристаллитов различного размера с циклическими граничными условиями, фактически моделируют две различные системы, несмотря на то что в обоих случаях кристалл считается бесконечным. Наличие разного набора колебательных мод в этих расчетах может приводить к различным механизмам структурных превращений. Этот эффект можно использовать для выяснения роли тех или иных колебаний на структурную стабильность решетки.

В первом приближении систему повторяющихся во всем пространстве кристаллитов можно отождествить с наноструктурированным материалом, размер зерна в котором равен размеру базового кристаллита. Безусловно, это грубое приближение, так как в нем не учитывается реальная структура границы зерна и межзеренного пространства. Тем не менее эта модель может быть полезна для определения устойчивости кристаллической решетки зерна в материалах, стабильность фаз в которых определяется особенностями динамики решетки. Цирконий, как известно, относится именно к таким материалам.

В пленках ситуация усложняется наличием поверхностных эффектов, связанных с появлением вклада поверхностной энергии в полную энергию системы. Роль поверхности в формировании равновесной структуры увеличивается с уменьшением толщины пленки. Для того чтобы исключить поверхностные эффекты, нами предварительно были проведены исследования влияния „скрытого размерного эффекта“ (т.е. размера зерна) на структурную стабильность и температуру ОЦК → ГПУ-превращения в цирконии в приближении бесконечного кристалла. МД-расчеты проводились для кубических кристаллитов с ориентацией элементарной

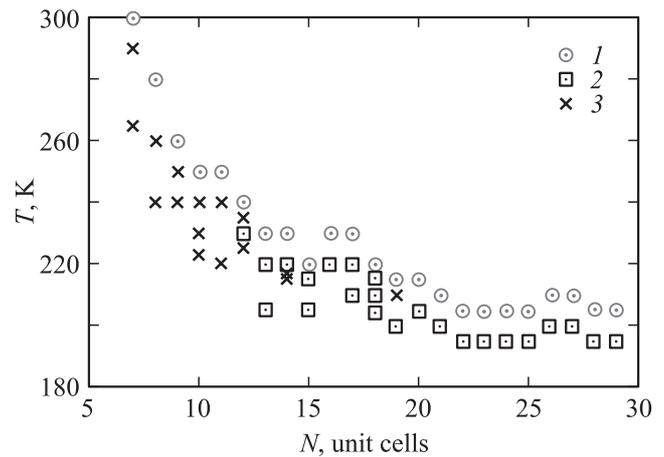


Рис. 1. Зависимость температуры структурного ОЦК → ГПУ-перехода от размера базового кристаллита. Фазы, стабильные при заданной температуре: 1 — ОЦК, 2 — ГПУ, 3 — орторомбическая α'' -фаза.

ячейки x -[100], y -[010], z -[001] и циклическими граничными условиями по x , y , z при постоянном давлении ($P = 0$). Размер базового кристаллита варьировался от $7 \times 7 \times 7$ ($N = 7$) элементарных ячеек (686 атомов) до $30 \times 30 \times 30$ ($N = 30$, 65 336 атомов). Исследования проводились способом „медленного охлаждения“ от температуры $T = 900$ К с шагом по температуре $\Delta T = 5$ К и временем выдержки при каждом новом значении температуры в течение 100 ps. Результаты этих расчетов приведены на рис. 1. По горизонтальной оси отложены значения N , по вертикальной — температура. На рисунке каждый символ обозначает тип той кристаллической структуры, которая остается стабильной после времени выдержки в 100 ps при заданных значениях N и T , а именно 1 соответствует стабильной ОЦК-структуре, 2 — ГПУ-структуре, а 3 — искаженной гексагональной структуре (орторомбической α'' -фазе). Как видно из рисунка, имеется существенная зависимость температуры ОЦК → ГПУ (T_p)-перехода от размера N . Следует отметить, что при размере базового кристаллита $N < 12$ образуется орторомбическая α'' -фаза с деформированной базисной плоскостью. На рис. 2 приведены функции радиального распределения атомов для ОЦК-, ГПУ- и α'' -структур. Для α'' -фазы второй пик раздваивается, что указывает на деформацию базисной ГПУ-плоскости вдоль одного из основных векторов решетки. Необходимо отметить, что при МД-моделировании кристаллита с $N < 12$, орторомбическая α'' -фаза оставалась стабильной и никакими способами (охлаждение до $T = 0$ К, нагрев, переход в ОЦК и снова „медленное охлаждение“, изменение шага температурного охлаждения, „изотермическая выдержка“ при низкой температуре, изменение начальных условий и т.п.) невозможно было ни получить, ни перевести структуру с орторомбической решеткой в структуру с правильной ГПУ-решеткой.

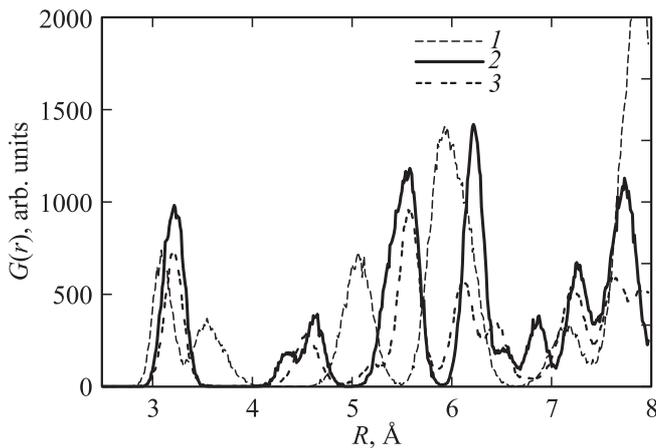


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов $G(r)$ для структур: 1 — ОЦК; 2 — орторомбическая α'' -фаза; 3 — ГПУ.

Экспериментально орторомбическая α'' -фаза обнаружена в сплавах циркония [21,22] при малых концентрациях второго элемента, например Zr–Ta (7 at.%), Zr–Mo (1.5 at.%), Zr–Re (1.5 at.%). Аналогичный эффект наблюдается и в сплавах титана. Экспериментальные данные о существовании α'' -фазы в чистых титане и цирконии отсутствуют. Появление при закалке в сплавах на основе титана и циркония орторомбической структуры авторы работы [21] связывают с возможностью образования структур типа Zr_nMe , с упорядоченным расположением легирующего элемента в ОЦК-кристалле. В этом случае области с чистым цирконием будут иметь нанометровый размер, так же как „зерна“ в наших расчетах. Кроме того, в работе [23] на основе расчетов структурного фазового перехода ОЦК–ГПУ в модели псевдоспинового гамильтониана Изинга, показано, что это превращение происходит через промежуточную орторомбическую структуру. По всей видимости, существование орторомбической фазы в сплавах циркония имеет ту же природу, что и в наших МД-расчетах, а именно незавершенность структурного ОЦК \rightarrow ГПУ-превращения в чистом „наноструктурированном“ цирконии, т.е. образование α'' -фазы в наших расчетах, связана с отсутствием длинноволновых колебаний, необходимых для окончательной релаксации решетки.

Как видно из рис. 1, с ростом размера базового кристаллита температура T_p уменьшается. При значениях $N > 12$ после структурного перехода в системе образуется правильная ГПУ-структура с симметричной базисной плоскостью. При значениях $N > 20$ „скрытый размерный эффект“ практически не влияет ни на температуру, ни на механизм структурного превращения в рассматриваемых кристаллитах циркония.

Из результатов МД-моделирования приведенных на рис. 1 видно, что в нашем случае мартенситное превращение в идеальной ОЦК-фазе циркония происходит при температуре значительно ниже экспериментальной ($T_{\text{exp}} = 1136$ К при атмосферном давлении). Необходимо

отметить, что это обычная ситуация при исследовании стабильности ОЦК-решетки на основе молекулярно-динамических расчетов. Как показано в работах [24,25], получить разумное согласие с экспериментом удается, если на начальной стадии сформировать какие-либо дефекты, например дислокации.

4. Структурные превращения в пленках ОЦК-циркония

Для изучения обычного размерного эффекта (влияние толщины пленки) и СРЭ в бесконечных тонких пленках, были проведены МД-расчеты структурной стабильности тонких пленок ОЦК-циркония с различной кристаллографической ориентацией поверхности: (001), (110), (111) и свободными граничными условиями вдоль оси z . Толщина пленок по оси z менялась от $N_z = 5$ до $N_z = 36$ элементарных ОЦК-ячеек. В направлениях x и y использовались циклические граничные условия, значения $N_{x,y}$ ($N_x = N_y$) изменялись от 7 до 36. Расчеты проводились двумя способами, описанными ранее, это — „изотермическая выдержка“ кристаллита при определенной температуре и „медленное охлаждение“.

4.1. Особенности структурных превращений в тонких пленках (001). В результате проведенных расчетов было обнаружено, что для пленок с поверхностью (001) имеется критическая толщина $N_z = 17$, при которой существенно меняется последовательность структурных превращений и их механизм. Далее пленки (001) с толщиной $N_z < 17$ мы будем называть тонкими, а с $N_z > 17$ — толстыми.

Самой существенной особенностью структурных превращений в тонких пленках (001) является то, что они испытывают ориентационный ОЦК–ГЦК–ОЦК' переход при температурах формирования $T > 500$ К. На начальном этапе происходит распухание пленки вдоль направления z , затем во всем объеме пленки образуется метастабильная ГЦК-структура, которая превращается снова в ОЦК'-структуру. Полученная новая ОЦК'-фаза переориентирована по отношению к исходной ОЦК-структуре, она поворачивается таким образом, что свободной поверхностью становится плоскость (110), которая разворачивается в плоскости x, y на угол 55° . Далее при температурах $500 < T < 1300$ К переориентированная ОЦК'(110)-решетка становилась неустойчивой и в системе происходил структурный переход в орторомбическую α'' -фазу при нечетных значениях $N_{x,y} < 20$, а при четных $N_{x,y}$ — в ГПУ-фазу с правильной решеткой. Напомним, что в кристаллитах с циклическими граничными условиями зависимости образования α'' -фазы от четности $N_{x,y}$ не наблюдалось. При более высоких температурах $T \geq 1300$ К изотермической выдержки в зависимости от $N_{x,y}$ кристаллит либо оставался в ОЦК'-фазе либо происходил переход в промежуточное состояние, когда одновременно наблюдались сразу две фазы: ОЦК'- и ГПУ-фаза (или α'' -фаза). Если формирование

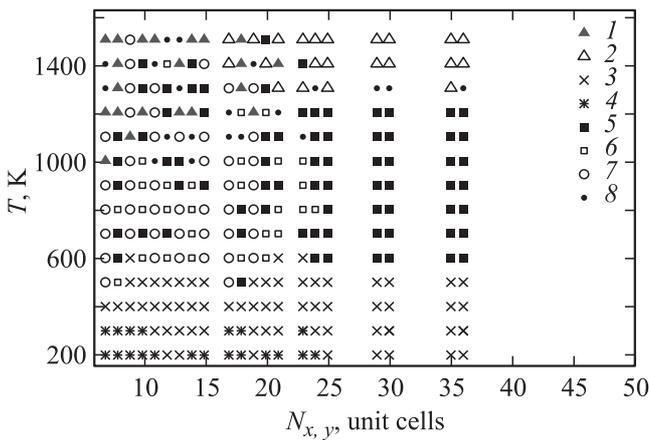


Рис. 3. Конечные структуры пленки ОЦК(001)-циркония толщиной $N_z = 8$ элементарных ячеек, полученные в результате „изотермической выдержки“ в течение 100 ps в зависимости от размеров $N_{x,y}$ и температуры. 1 — однородная ОЦК'-фаза; 2 — двойниковая ОЦК'-фаза; 3 — однородная ГЦК-фаза; 4 — двойниковая ГЦК-фаза; 5 — однородная ГПУ-фаза; 6 — двойниковая ГПУ-фаза; 7 — орторомбическая α'' -фаза; 8 — смесь ОЦК'-ГПУ (или ОЦК'/ α'')-фаз.

пленки происходило при температуре $T \leq 500$ К, то промежуточная ГЦК-фаза „замораживалась“ и оставалась стабильной даже в течение времени моделирования $t = 1000$ ps, ОЦК'-фаза не образовывалась.

В качестве примера таких расчетов на рис. 3 приведены конечные стабильные структуры в пленке (001) ОЦК циркония толщиной $N_z = 8$ в зависимости от температуры изотермической выдержки и размеров исходного кристаллита по осям x, y . Разными символами обозначены типы структур, полученные в результате свободной эволюции системы в течение 100 000 шагов ($t = 100$ ps). По оси абсцисс отложены значения размера $N_{x,y}$ базового кристаллита вдоль x - и y -направлений. Как видно из рисунка, при температурах выше 1300 К в такой пленке после ориентационного перехода, в большинстве вариантов стабильной остается ОЦК'-структура. Основное отличие морфологии конечных ОЦК'-структур с малыми и большими по осям x, y размерами кристаллита заключается в том, что при малых значениях $N_{x,y}$, как правило, образуется однородная ОЦК'-фаза (1), а при $N_{x,y} \geq 20$ — двойниковая ОЦК'-структура с разной ориентацией двойниковых элементов (2). При температурах $500 \text{ К} < T < 1300 \text{ К}$ переориентация заканчивается превращением в ГПУ- или близкую к ней α'' -фазу (7). Заметим, что образовавшаяся в результате перехода ГПУ-структура была однородна (5) в большинстве случаев, когда размеры $N_{x,y} > 20$, а при $N_{x,y} < 20$, как правило, состояла из двойников скольжения (6), с плоскостью скольжения, параллельной свободной поверхности пленки. На рис. 3 — однородная ГЦК-фаза, 4 — двойниковая, пластинчатая структура, в которой области внутри пластин имеют однородную ГЦК-фазу, а вдоль границ двойников возникает ГПУ-структура, при

этом на поверхности пленки образуются ступеньки в месте выхода двойниковых границ на поверхность.

Подобные расчеты были проделаны для тонких пленок ОЦК(001)-циркония разной толщины ($7 \leq N_z < 17$), полученные обобщенные результаты приведены в таблице. Однородные ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-фазы обозначены соответственно символами γ, α, β , а их же двойниковые структуры имеют индекс tw у соответствующего символа. Заметим, что границы температурных интервалов могут немного сдвигаться в ту или другую сторону в зависимости от конкретных значений размеров базового кристаллита N_z и $N_{x,y}$, но общая картина при этом не изменяется, сохраняются последовательность и механизмы фазовых переходов.

Во всех случаях ОЦК-ГПУ-превращение начиналось с ориентационного ОЦК(001) \rightarrow ОЦК(110)-перехода, который происходил через промежуточную метастабильную ГЦК-фазу. На рис. 4 показано типичное для данного превращения изменение полной энергии на примере пленки толщиной $N_z = 8$ и размерами $N_{x,y} = 20$ при постоянной температуре $T = 1100$ К. По оси абсцисс отложено время моделирования, по оси ординат полная энергия, приходящаяся на один атом. Из рисунка видно, что исходная ОЦК(001)-решетка (1 ps), имеющая самую высокую энергию, практически сразу превращается в ГЦК ($t = 3$ ps) с более низкой энергией, затем решетка переориентируется в двойниковую ОЦК(110) ($t = 5$ ps), которая преобразуется в итоге в самую низкоэнергетическую ГПУ-фазу ($t = 13$ ps). Полученные результаты по соотношению энергий различных фаз циркония согласуются с *ab initio* расчетами, выполненными в работах [7,8].

В целом, ОЦК \rightarrow ГПУ-переход можно разбить на три этапа: 1) ориентационный ОЦК(001) \rightarrow ГЦК \rightarrow ОЦК'(110)-переход; 2) появление зародышей ГПУ фазы на границах двойниковой ОЦК'-структуры со сто-

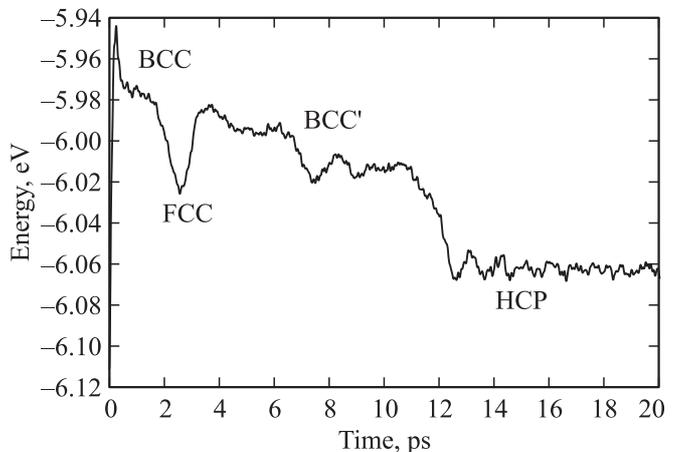


Рис. 4. Изменение полной энергии, приходящейся на один атом, в зависимости от времени „изотермической выдержки“ при $T = 1100$ К для пленки ОЦК(001) циркония с размерами $N_z = 8, N_{x,y} = 20$.

Конечные структуры, полученные в тонких пленках ОЦК (001) способом изотермической выдержки при различных температурах

N_z , число ячеек	$N_{x,y}$, число ячеек	Интервал температур, К				
		200–300	300–500	500–1100	1100–1300	1300–1500
5–12	Нечетные 7–19	γ_{tw}	γ	α''	α''/β'	β'
	Четные 8–20	γ_{tw}	γ	α	α/β'	β'
	> 20	γ_{tw}	γ	α	m α/β'	β'_{tw}
13–16	Нечетные 7–19	γ_{tw}	γ_{tw}	α''_{tw}	α''/β'	β'
	Четные 8–20	γ_{tw}	γ_{tw}	α_{tw}	α/β'	β'
	> 20	$\gamma_{tw}/(\alpha)$	γ_{tw}	α_{tw}	α/β'_{tw}	β'_{tw}

Примечание: N_z — толщина пленки, $N_{x,y}$ — размер базового кристаллита вдоль осей x, y .

роны свободной поверхности; 3) распространение ГПУ-фазы на весь объем кристаллита, вследствие кооперативных смещений атомов в направлении [110]. Последовательность ОЦК → ГПУ-превращений при тех же условиях моделирования, что и на рис. 4 можно проследить и по функциям радиального распределения атомов, которые изображены на рис. 5. На нем для сравнения приведены также ФРРА для идеальных ОЦК-, ГПУ- и ГЦК-фаз, а сбоку указаны моменты времени расчета ФРРА.

Как видно из рис. 4 для ГЦК → ОЦК'-перехода необходима энергия порядка 500 К. В результате моделирования тонких пленок (001) ОЦК-циркония способом „изотермической выдержки“ при температурах $T \leq 500$ К ГПУ фаза не образуется (за исключением небольших участков вдоль границ двойников). Стабильной остается ГЦК-фаза. Параметр решетки, полученной ГЦК-фазы в наших расчетах при температурах $T = 200–500$ К находится в пределах 0.454–0.456 nm. Это значение можно получить из положения второго пика ФРРА метастабильной ГЦК-фазы (см. рис. 5). При изменении способа моделирования на „медленное охлаждение“ от температуры 1500 К с шагом по температуре $\Delta T = 10$ К и временем выдержки при каждом значении температуры 50 ps, конечной фазой является α -фаза с ГПУ-решеткой. Это связано с тем, что при „медленном охлаждении“ тонких пленок (001) переориентация ОЦК(001) → ОЦК(110) успевает произойти, пока система имеет температуру $T > 500$ К. Кроме того, при медленном охлаждении тонких пленок наблюдается так называемый „размытый переход“, характерный для мартенситных переходов, когда фазовое состояние изменяется не скачкообразно, а постепенно в некотором интервале температур [26]. В наших расчетах мы наблюдали фазовый переход не постепенный, а в два этапа. Например, для пленки с размером $N_z = 7, N_{x,y} = 24$ переход начинался при $T = 1340$ К, в этот момент часть базового кристаллита переходила в ГПУ-фазу, что сопровождалось небольшим скачком на кривой полной энергии, и только при уменьшении температуры до $T = 650$ К оставшаяся часть кристаллита переходила в ГПУ-структуру, при этом на кривой полной энергии вновь наблюдался скачок. В сумме же значение энергий этих двух скачков равно величине энергетического

барьера между ОЦК- и ГПУ-фазами в тех случаях, когда переход происходил в один этап. Заметим, что с ростом толщины пленки температурный интервал от начала перехода до его завершения уменьшался; например, для пленки $N_z = 15, N_{x,y} = 24$ переход начинался при температуре $T = 920$ К и завершался при $T = 830$ К, а при толщине $N_z = 16$ переход в ГПУ-фазу происходил сразу при температуре $T = 920$ К.

Как известно, из экспериментальных работ [27], свойства многих наноматериалов зависят от способа их получения, что делает проблематичным установление

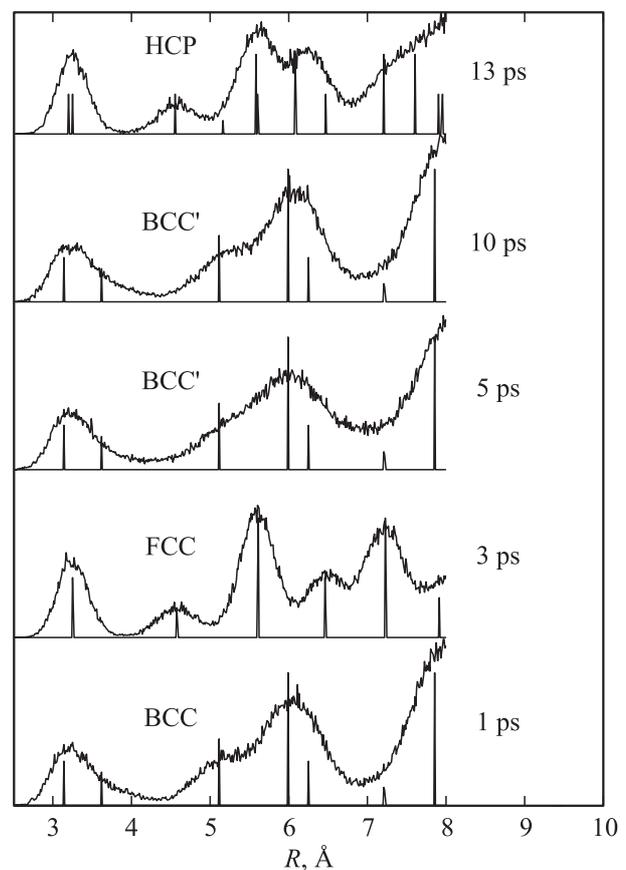


Рис. 5. Изменение ФРРА со временем. Справа указаны моменты времени расчета ФРРА, соответствующие приведенному на рис. 4 состоянию системы.

основных закономерностей, обусловленных влиянием размера частиц на их физико-химические свойства. Эта зависимость прослеживается и в наших расчетах: фазовое состояние одного и того же вещества с одинаковым нанометрическим размером, но полученное разными способами моделирования термообработки может быть разным.

4.2. Особенности структурных превращений в толстых пленках (001). Совершенно иначе происходят структурные превращения в толстых пленках. В пленках толщиной $N_z \geq 17$ переориентация исходной ОЦК (001)-решетки в ОЦК(110) происходит только при температурах $T \geq 1400$ К. Зато существует достаточно большой интервал температур (от 1400 до 700 К), в котором исходная ОЦК (001)-структура остается стабильной. При моделировании толстых пленок с поверхностью (001) способом „изотермической выдержки“ при температурах 400–700 К наблюдался структурный переход из ОЦК- в двойниковую ГЦК-фазу с изменением рельефа поверхности пленки. ОЦК-структура трансформировалась в двойниковую пластинчатую структуру, в которой пластины с ГЦК-структурой разделены тонкими прослойками с ГПУ-фазой. Выход двойников на свободную поверхность пленки приводил к возникновению ступенчатого рельефа, как это показано на рис. 6 (a). На этом рисунке приведен вид сбоку на поверхность (001) для пленки с размерами базового кристаллита $N_z = 17$, $N_{x,y} = 24$, полученной при температуре $T = 400$ К. Здесь хорошо заметны ступеньки с террасами из нескольких атомов, получающиеся на поверхности в результате сдвиговой деформации слоев с ГЦК-структурой. В „толстых“ пленках с ростом N_z число таких двойниковых пластин увеличивается, следовательно, в полученной смеси двух фаз доля ГПУ-фазы увеличивается. Например, на рис. 6 (b) приведена конечная структура пленки с размерами $N_z = 25$, $N_{x,y} = 24$, полученная способом „изотермической выдержки“ при температуре $T = 400$ К. Как видно из этого рисунка, практически весь кристаллит состоит из двойниковых пластин, в результате чего, поверхность имеет сложный ступенчатый рельеф, а области с ГЦК-фазой занимают гораздо меньший объем, чем с ГПУ.

Увеличение плотности двойниковых пластин ГЦК наблюдается и при уменьшении температуры, т.е. чем ниже температура изотермической выдержки при неизменных размерах базового кристаллита N_z и $N_{x,y}$, тем большая доля ГПУ-фазы наблюдается в конечной двойниковой структуре „толстой“ пленки. Более того, в некоторых случаях при температуре $T = 200$ К в результате такого типа двойникового может образоваться однородная ГПУ-фаза, которую можно представить как предельный случай, когда каждая пластина ГЦК-фазы состоит только из двух атомных слоев и все они сдвинуты относительно друг друга в направлении [112]. Наоборот, чем выше температура, тем меньше областей сдвиговых двойников ГЦК в кристаллите, и тем меньше доля ГПУ-фазы. А при определенных температурах

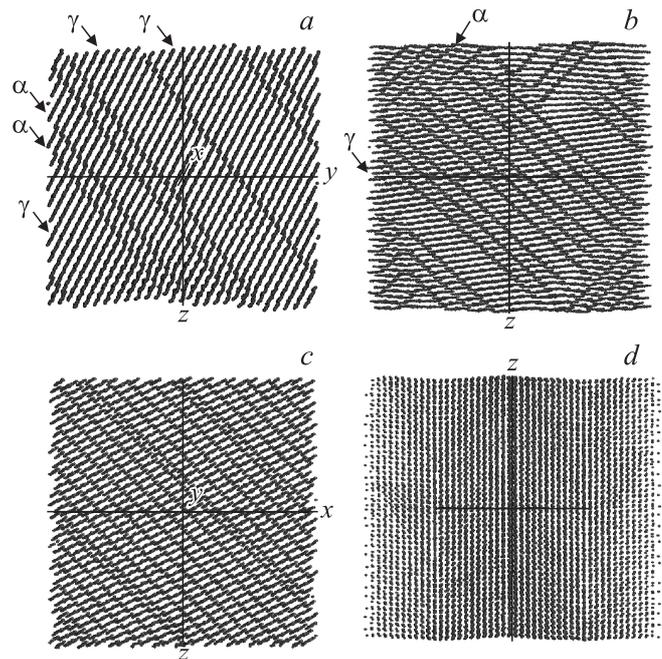


Рис. 6. Морфология толстых пленок циркония после $\beta \rightarrow (\gamma/\alpha)$ -превращений. Вид базового кристаллита с направления [100]: a — с размерами $N_z = 17$, $N_{x,y} = 24$ после изотермической выдержки при $T = 400$ К; b — $N_z = 25$, $N_{x,y} = 24$ после изотермической выдержки при $T = 300$ К; c — $N_z = 24$, $N_{x,y} = 24$ после „медленного охлаждения“ до $T = 430$ К; d — вид кристаллита с направления [110] с размерами $N_z = 25$, $N_{x,y} = 24$ после „медленного охлаждения“ до $T = 450$ К.

(обычно 500–600 К) в большинстве случаев для пленок с толщиной $17 \leq N_z \leq 19$ наблюдалось образование однородной ГЦК-фазы, которая и оставалась стабильной в течение всего времени моделирования. Заметим также, что интервал температуры при котором происходит переход в ГЦК-фазу уменьшается с ростом толщины пленки. Кроме того, при толщине пленки $17 \leq N_z \leq 23$ в конечной структуре содержание доли ГЦК-фазы больше, чем ГПУ, а при толщине $24 \leq N_z \leq 31$ доля ГЦК-фазы значительно меньше, чем ГПУ. Начиная с $N_z = 32$ и более ГЦК-фаза вообще не наблюдается ни при каких температурах, в результате превращения образуется α -фаза. Таким образом, в наших исследованиях получено, что ГЦК-фаза в толстых пленках образуется только в узком интервале толщин и температур.

Также от параметра N_z зависит минимальная температура изотермической выдержки, при которой стабильной остается исходная ОЦК (001)-решетка и никаких структурных перестроек не наблюдается. Чем толще пленка, тем при более низкой температуре стабильной остается исходная ОЦК-фаза, а температура ОЦК–ГПУ-перехода стремится к значению, полученному при моделировании с циклическими граничными условиями по всем трем осям. Например, пленка с размерами $N_z = 17$, $N_{x,y} = 24$ имеет нижнюю границу стабильности ОЦК-фазы при

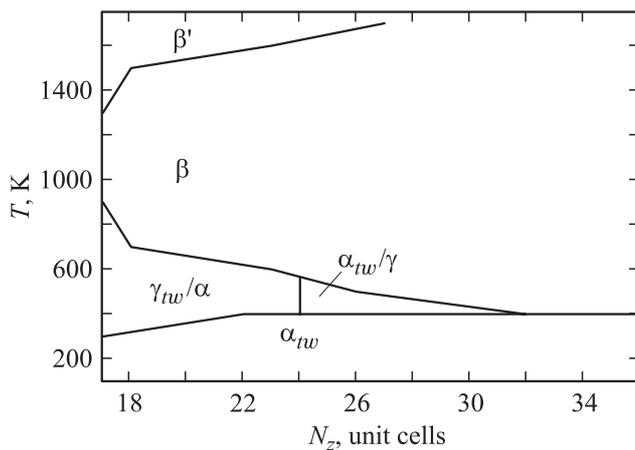


Рис. 7. Фазовая диаграмма $T-N_z$, полученная способом „изотермической выдержки“ для толстых пленок ОЦК-циркония с поверхностью (110). β' — фаза ОЦК' (110), β — исходная фаза ОЦК (001), γ_{tw}/α — двойниковая ГЦК-фаза с тонкими прослойками ГПУ-фазы, α_{tw}/γ — двойниковая ГПУ-фаза с небольшими включениями ГЦК-фазы.

$T = 900$ К, для пленки с $N_z = 20$, $N_{x,y} = 24$ эта температура равна $T = 700$ К, а для $N_z \geq 25$ — $T = 500$ К. Также и верхняя граница стабильности исходной ОЦК (001) зависит от толщины пленки, с ростом толщины пленки растет температура ориентационного превращения из ОЦК в ОЦК' (110). Если для пленок толщиной $N_z = 17$ температура этого перехода равна 1400 К, то для $18 \leq N_z \leq 23$ уже — 1600 К, а в пленках с толщиной $N_z \geq 24$ при температуре 1600 К стабильной остается исходная ОЦК (001)-структура.

Для толстых пленок зависимость структурных превращений от размеров кристаллита по осям x, y несущественна. Поэтому все вышеописанные результаты, проведенных исследований для толстых пленок методом изотермической выдержки можно представить на фазовой $T-N_z$ -диаграмме, которая приведена на рис. 7, где показаны области наблюдаемых конечных стабильных фаз. Отметим также, что в толстых пленках появление орторомбической фазы не наблюдалось, поскольку ГПУ-фаза здесь возникала по другому механизму, а именно в результате высокоскоростной деформации, осуществляемой за счет скольжения и образования двойниковых полос. В отличие от тонких пленок границы двойникового в толстых пленках оказываются непараллельны поверхности и соответственно направление [0001] в полученной ГПУ-фазе не совпадает с направлением оси z исходной ОЦК-пленки. В результате на поверхности толстой пленки с ГПУ-фазой образуется ступенчатый рельеф. Как видно из рис. 7, в ОЦК (001)-пленках с толщиной более 17 элементарных ячеек (что составляет 6.1 nm) последовательность фазовых превращений, а также температурные интервалы стабильности конечных фаз существенным образом отличаются от полученных результатов в тонких пленках (см. таблицу).

Этот вывод также подтверждается исследованиями фазовых превращений в „толстых“ пленках, проведенным способом „медленного охлаждения“ от температуры $T = 1000$ К с шагом $\Delta T = 10$ К и временем выдержки при каждом новом значении температуры $t = 50$ ps. В результате расчетов получено, что в пленках толщиной $N_z = 17$ при „медленном охлаждении“ при температуре $T = 550$ К ОЦК (001) структура превращается в двойниковую ГЦК-фазу. Заметим, что при дальнейшем охлаждении пленки до $T = 100$ К этим же способом, структура не изменяется, т. е. стабильной остается двойниковая ГЦК-фаза. С ростом толщины пленки, температура, при которой исходная ОЦК-структура теряет свою стабильность, понижается, и в образовавшейся двойниковой ГЦК-фазе, вдоль границ двойников возникают тонкие прослойки с ГПУ-фазой. Точно так же, как и при расчете способом „изотермической выдержки“, с ростом толщины пленки количество сдвиговых двойников увеличивается и соответственно увеличивается доля ГПУ-фазы. И опять увеличение доли ГПУ-фазы происходит не за счет обычного мартенситного превращения (т. е. кооперативного волнового процесса), как это имеет место в объемных материалах, а в результате увеличения количества двойниковых полос, сдвинутых относительно друг друга в направлении [112]. Т. е. переход, хотя и происходит достаточно быстро (10–20 ps), но осуществляется за счет сдвиговой деформации. При дальнейшем росте толщины пленки до размера $N_z = 24$ и $N_{x,y} = 24$ после превращения при 430 К конечная структура состоит полностью из ГПУ-фазы, которая представляет из себя систему двойниковых полос. Поверхность полученной пленки имеет ступенчатый вид с шириной ступенек, равной 2 или 3 атомам, как показано на рис. 6(c). При увеличении толщины пленки до $N_z = 25$ и более механизм ОЦК \rightarrow ГПУ-перехода вновь изменяется, и уже в этом случае, переход осуществляется за счет кооперативных смещений атомов (т. е. как в объемных материалах), полученная конечная структура пленки выглядит совершенно иначе. Вместо ступенчатого рельефа поверхности, как правило, наблюдается структура, представляющая собой чередование двойниковых ГПУ-областей, ориентированных различным образом в соответствии с длинноволновыми колебаниями, которые появляются при данных размерах исходного кристаллита. Эту волну можно увидеть на рис. 6(d), где показан вид сбоку на пленку с размерами $N_z = 25$, $N_{x,y} = 24$ в направлении [110]. Следовательно, существует очень узкий интервал толщины ($N_z = 17-23$ ячейки, что соответствует 6.1–8.2 nm) пленки ОЦК (001)-циркония, в котором в результате „медленного охлаждения“ образуется наноструктурированная пленка с ГЦК-структурой. Как видим, полученные значения толщины пленки со стабильной ГЦК-фазой согласуются с результатами первопринципных расчетов [10], а также с экспериментальными данными [6].

Таким образом, при увеличении параметра N_z (толщины ОЦК пленки циркония с поверхностью (001))

изменяется последовательность структурных переходов, механизм ОЦК \rightarrow ГПУ-превращения, температура фазовых переходов и конечная фаза.

4.3. Пленка (110). МД-исследования пленок ОЦК-циркония со свободной поверхностью (110) показали, что эти пленки стабильны при высоких температурах, в них не происходят ориентационные превращения, как это наблюдалось в пленках с поверхностью (001). Структурные перестройки в этих пленках исследовались при „медленном охлаждении“ от температуры $T = 1600$ К с шагом $\Delta T = 10$ К и временем выдержки при каждом новом значении температуры $t = 50$ ps. Расчеты проводились для пленок разной толщины от $N_z = 5$ до $N_z = 25$ и размерами вдоль осей x, y — $N_{x,y} = 20$. При достижении критической температуры происходит обычное ОЦК \rightarrow ГПУ-превращение по мартенситному типу, в результате которого образуется ГПУ-фаза с правильной решеткой. Отметим, что температура фазового превращения ОЦК \rightarrow ГПУ в пленках (110) существенно зависит от толщины пленки (N_z), как это показано на рис. 8: чем тоньше пленка, тем при более высокой температуре происходит переход, т. е. тем менее устойчивой является ОЦК-фаза.

4.4. Пленка (111). Исследования устойчивости ОЦК-фазы также были проведены и в пленках со свободной поверхностью (111). В результате расчетов способом „изотермической выдержки“ было получено, что пленки (111) ОЦК-циркония неустойчивы независимо от толщины пленки и температуры. На начальном этапе исходная структура ОЦК (111) аморфизуется, затем через интервал времени $t = 80$ – 150 ps вновь формируется кристаллическая ОЦК-фаза, которая состоит из большого количества двойниковых областей с разной ориентацией и неровной, волнистой (измятой) свободной поверхностью пленки (см. рис. 9). При „медленном охлаждении“ такая система, пройдя фазы аморфизации и формирования двойниковой системы ОЦК

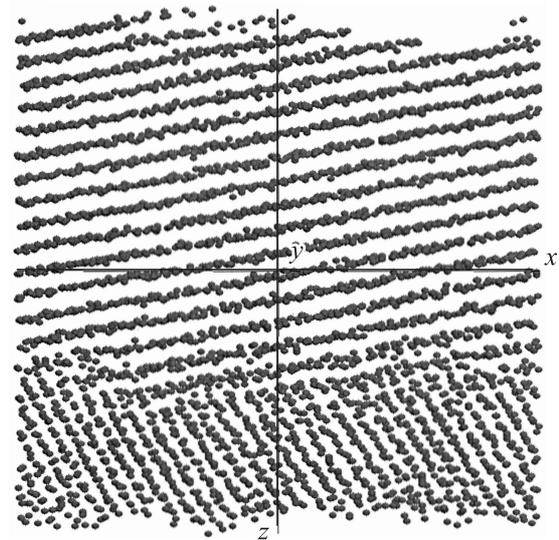


Рис. 9. Структура пленки ОЦК(111)-циркония толщиной $N_z = 5$ и $N_{x,y} = 10$ элементарных ячеек, полученной в результате „изотермической выдержки“ при температуре $T = 1000$ К в течение 200 ps.

при высокой температуре, превращается в двойниковую ГПУ-структуру, которая остается стабильной вплоть до низких температур ($T = 100$ К). Также как и для пленок (110) прослеживается размерная зависимость температуры перехода: чем тоньше пленка, тем при более высокой температуре происходит переход в ГПУ-фазу.

5. Заключение

Таким образом, на основе проведенных молекулярно-динамических исследований стабильности пленок ОЦК-циркония нанометровой толщины различной ориентации можно сделать вывод, что механизмы структурных переходов существенным образом зависят от толщины и ориентации пленок.

В пленках ОЦК(001)-циркония обнаружена граничная толщина, равная 6.1 nm, на которой изменяются механизм и последовательность структурных превращений, а также определены температурные и размерные интервалы, где реализуется стабильная ГЦК-фаза, не наблюдаемая в обычном, массивном состоянии. Пленки ОЦК(001)-циркония толщиной < 6.1 nm неустойчивы. Механизм превращения из ОЦК- в ГПУ-фазу в них отличается тем, что вначале происходит переориентационный переход через промежуточную метастабильную ГЦК-фазу, в результате которого образуется двойниковая ОЦК-структура со свободной поверхностью (110). Далее наблюдается „размытый“ по температуре фазовый переход из ОЦК(110)- в ГПУ-фазу. Таким образом, в тонких пленках последовательность структурных переходов выглядит следующим образом: $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta' \rightarrow \alpha$.

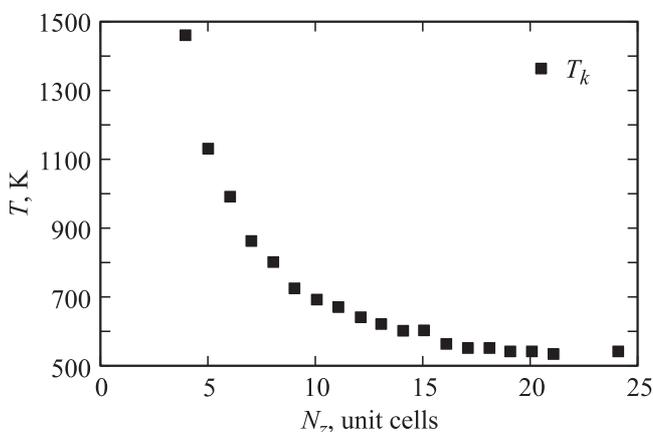


Рис. 8. Зависимость температуры структурного ОЦК \rightarrow ГПУ-перехода от толщины пленки (N_z) ОЦК-циркония с поверхностью (110). Размеры кристаллита вдоль осей x, y равны 20 элементарным ячейкам.

При температурах формирования пленок ниже 500 К в системе недостаточно энергии для $\gamma \rightarrow \beta'$ -перехода, который происходит с повышением энергии, и стабильной остается γ -фаза. При изотермической выдержке в интервале $500 < T \leq 1300$ К конечная фаза зависит от четности $N_{x,y}$ — числа ячеек в базовом кристаллите вдоль x , y — направлений: при нечетных значениях $N_{x,y} < 20$ в результате структурного перехода образуется орторомбическая α'' -фаза, а при любых четных $N_{x,y}$ — α -фаза с правильной ГПУ-решеткой. Возникновение α'' -фазы, скорее всего, связано с отсутствием необходимых для завершения $\beta' \rightarrow \alpha$ перехода колебаний с волновыми векторами, расположенными вблизи точки N ($\mathbf{k} = 1/2[110]$) зоны Бриллюэна ОЦК-решетки.

В пленках с толщиной более 6.1 nm переориентация исходной ОЦК (001)-решетки в ОЦК (110) происходит только при температурах $T \geq 1400$ К. При температурах меньше 1400 К на фазовой диаграмме ($T-N_z$) имеется область стабильности ОЦК (001)-пленок, которая увеличивается с ростом толщины пленки. Между β - и α -фазой, образующейся при низких температурах, имеется область смешанного состояния с одновременным присутствием γ - и α -фаз. Доля γ - и α -фаз плавно меняется с изменением толщины пленки. Так при толщине 6.1–8.2 nm преобладает γ -фаза. Начиная с 8.2 nm доля α -фазы становится больше, а при толщине пленки более 11.5 nm γ -фаза вообще не образуется. В отличие от хорошо известного мартенситного $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода в этой области реализуется совершенно другой механизм возникновения α -фазы. Она образуется на границе сдвига двойниковых полос γ -фазы. С ростом толщины пленки число двойников растет, что приводит к увеличению числа границ, и, следовательно, увеличению доли α -фазы. Данный механизм реализуется также и при медленном охлаждении толстых пленок от $T = 1000$ К, но только при толщине пленки 6.1–8.2 nm, при больших значениях толщин пленки реализуется обычный мартенситный механизм превращения, характерный для объемных материалов.

Во всех рассмотренных пленках (001), (110), (111) наблюдается одинаковая тенденция размерной зависимости температуры фазового перехода от толщины пленки: чем тоньше пленка, тем выше температура структурных превращений.

Таким образом, наши расчеты показывают, что для получения ГЦК-циркония можно рекомендовать выращивание при низких температурах тонких нанопленок толщиной менее 6.1 nm на поверхности подложки с ОЦК (001)-структурой и соответствующим параметром решетки. Для получения орторомбической α'' -фазы необходимо сформировать наноструктурированный цирконий с размером зерна не более 4.3 nm.

Список литературы

- [1] F.E. Wawner, Jr., K.R. Lawless. J.Vac. Sci. Technol. **6**, 588 (1969).
- [2] A.A. Saleh, V. Shutthanandan, R.J. Smith. Phys. Rev. B **49**, 4908 (1994).
- [3] A.F. Jankowski, M.A. Wall. J. Mater. Res. **9**, 31 (1994).
- [4] A.A. Saleh, V. Shutthanandan, R.J. Smith, T.T. Tran, S.A. Chambers. Phys. Rev. B **56**, 9841 (1997).
- [5] Z.S. Zhang, F. Pan. Thin Solid Films **375**, 192 (2000).
- [6] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, F. Banhart, H.J. Fecht. J. Appl. Phys. **81**, 4136 (2002).
- [7] A. Aguayo, G. Murrieta, R. de Coss. Phys. Rev. B **65**, 092 106 (2002).
- [8] I. Baconyi, H. Ebert, A.I. Liechtenstein. Phys. Rev. B **48**, 7841 (1993).
- [9] S.K. Kim, F. Jona, P.M. Marcus. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 25 (1996).
- [10] S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, Y. Li. Mat. Chem. Phys. **120**, 446 (2010).
- [11] U. Pinsook, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **62**, 5427 (2000).
- [12] J.R. Morris, K.M. Ho. Phys. Rev. B **63**, 224 116 (2001).
- [13] M. Ruda, D. Farkas, G. Bertolino. Comp. Mater. Sci. **49**, 743 (2010).
- [14] L. Kucherov, E.B. Tadmor. Acta Mater. **55**, 2065 (2007).
- [15] A. Thompson, A. Strachan. Phys. Rev. B **81**, 085 429 (2010).
- [16] J. Rifkin. XMD Molecular Dynamics Program. <<http://xmd.SourceForge.net/>>
- [17] M.I. Mendeleev, G.J. Ackland. Phil. Mag. Lett. **87**, 5, 349 (2007).
- [18] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [19] Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын. ФТТ **51**, 12, 2352 (2009).
- [20] A.R. Denton, P.A. Egelstaff. Z. Phys. B **103**, 343 (1997).
- [21] А.В. Добромислов, Н.И. Талуц. Структура циркония и его сплавов. ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (1997). 228 с.
- [22] А.В. Добромислов, Н.И. Талуц, А.П. Егоров. ФММ **82**, 1, 128 (1996).
- [23] Ф.А. Кассан-Оглы, В.Е. Архипов, А.Е. Шестаков. ФММ **109**, 6, 608 (2010).
- [24] Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон, А.Р. Кузнецов, А.В. Трефелов. Письма в ЖЭТФ **70**, 376 (1999).
- [25] Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, Л.Е. Карькина. ФТТ **53**, 1317 (2011).
- [26] Г.А. Мальгин. УФН **11**, 2, 187 (2001).
- [27] Г.Е. Амбросимова, А.С. Аронин. ФТТ **50**, 1, 154 (2008).