

Влияние размера и формы свободных наночастиц на локальные изменения параметра решетки и структурную стабильность ОЦК-Zr и Fe

© Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 августа 2009 г.

В окончательной редакции 14 октября 2009 г.)

Методом молекулярной динамики с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия, полученным в рамках модели погруженного атома, проведено исследование влияния формы и размера нанокристаллов на решеточную релаксацию ОЦК-металлов (цирконий, железо) при постоянной температуре. Расчеты выполнены для изолированных кластеров с размерами от 2.5 до 17 nm для Zr и от 2 до 14 nm для Fe. Показано, что в свободных частицах циркония и железа вдоль направлений [100], [010], [001] релаксация постоянной решетки носит осциллирующий характер. В центре кластеров кубической формы независимо от размера частиц Zr и Fe равновесные расстояния между атомами минимальны по сравнению как с приповерхностными слоями, так и с равновесным значением параметра решетки массивного образца. В кластерах сферической формы область максимального сжатия приходится на глубину, равную ~ 0.2 диаметра частицы от поверхности. При увеличении размера кластеров и кубической, и сферической формы отклонение локального параметра решетки от равновесного значения массивного образца уменьшается. Установлено, что размер и форма кластера существенным образом влияют на температуру и механизм структурного ОЦК-ГПУ-превращения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-02-96018 и 07-02-00973).

1. Введение

Современное развитие техники и технологий позволяет получать наноструктурированные материалы, а также материалы нанометрового размера с новыми уникальными свойствами, не типичными для данного материала в обычном состоянии. Уникальные свойства малых частиц были предметом изучения как минимум последние 25 лет. Проведенные исследования физических, химических и технологических свойств таких материалов показывают, что они могут меняться в широком интервале значений в зависимости от размера наночастицы. Хороший обзор экспериментальных и теоретических результатов в этой области можно найти в работах [1–4]. Тем не менее особенности формирования размерного эффекта в настоящее время все еще до конца не изучены. Связано это прежде всего с тем, что современные методы исследования (как экспериментальные, так и теоретические), разработанные для массивных образцов, не всегда могут быть использованы при изучении объектов нанометрового масштаба. Одним из первых шагов, необходимых для объяснения разнообразных свойств наноматериалов, является определение их кристаллической структуры и особенности ее формирования при различных внешних воздействиях.

Экспериментально установлено, что переход от массивного образца к кристаллическим частицам нанометрового размера или тонким пленкам приводит к изменению параметров решетки, а также к вариации

межплоскостных расстояний при удалении от поверхности (релаксации). При этом в ряде материалов происходит уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с массивными образцами [4,5], которое обычно объясняется действием поверхностного давления. С другой стороны, имеются эксперименты, в которых наблюдается противоположная тенденция — увеличение параметров решетки при уменьшении размера частиц [3,6,7]. Более того, установлено, что в одних и тех же наноматериалах параметр решетки зависит от условий термообработки и состава [8]. Естественно, такие изменения не могут быть объяснены в терминах поверхностного давления. В работах [9,10] было показано, что поверхностное натяжение определяет лишь равновесную форму поверхности малых частиц, но не приводит к их сжатию. Расширение же кристаллической ячейки принято связывать с влиянием адсорбции примесей на поверхности частицы.

Еще одним параметром нанокристаллов является их форма. Зависимость равновесной формы малых частиц от размера обсуждается, например, в работах [1,3], в которых отмечается, что для наночастиц четкая гранка, характерная для кристаллов, нестабильна. В процессе релаксации решетки ребра и вершины округляются, а грани становятся выпуклыми. Экспериментальным и теоретическим аспектам перестройки поверхности малых частиц уделяется внимание и в монографии [2]. В эксперименте форма частицы является плохо контролируемым параметром, поэтому возникает необходимость

теоретического исследования влияния формы частиц на формирование локальной равновесной и неравновесной кристаллической структуры.

Следует обратить внимание также на тот факт, что в эксперименте чаще всего определяется усредненная по образцу величина параметра решетки, тогда как для описания свойств наночастиц (в силу малого числа атомов в них) большое значение имеют локальные изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки. В существующих экспериментальных и теоретических работах по исследованию вариации межплоскостного расстояния с глубиной, как правило, предполагается, что атомные плоскости смещаются как целое. Такое предположение разумно с точки зрения модели, но, скорее всего, далеко от реальности, особенно в частицах с числом атомов порядка нескольких сотен.

Из всего указанного выше следует, что экспериментальные результаты определения параметров кристаллической структуры наночастиц, а также их интерпретация в настоящее время весьма неоднозначны и противоречивы. Для выяснения зависимости параметров решетки от размера и формы наночастиц требуются дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Целью настоящей работы является систематическое исследование особенностей кристаллической структуры наночастиц ОЦК-циркония и железа в зависимости от их размеров и формы. В качестве расчетного метода используется метод молекулярной динамики с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия. Использование молекулярной динамики позволяет на качественном уровне наглядно проследить процессы релаксации решетки, а также определить условия стабильности решетки при изменении температуры.

2. Потенциалы и фононные спектры

Молекулярно-динамические (МД) расчеты проводились с помощью стандартного пакета программ XMD, основные характеристики которого описаны в работе [11]. Данный пакет программ позволяет проводить расчеты с циклическими или свободными граничными условиями в приближении как парного потенциала, так и многочастичного потенциала, построенного в рамках „модели погруженного атома“ (Embedded-atom method — EAM) [12].

В нашей работе МД-расчеты равновесных свойств циркония проводились с использованием многочастичного EAM-потенциала, предложенного в работе [13]. С этим потенциалом с хорошей степенью точности получаются значения параметра решеток ОЦК- и ГПУ-циркония, когезионная энергия, упругие постоянные, температура плавления. Для железа мы использовали многочастичный EAM-потенциал тех же авторов, предложенный в [14]. Потенциал для железа получен с помощью подгонки параметров по экспериментальным и рассчитанным из первых принципов свойствам, а именно:

ab initio силам, действующим на атомы в расплаве железа, параметрам ОЦК- и ГЦК-решетки при $T = 0$, энергии формирования вакансии и разности энергий между ОЦК- и ГЦК-фазами. Выбранный потенциал с хорошей степенью точности описывает значения параметра решетки ОЦК-железа, когезионную энергию, упругие постоянные, температуру плавления, изменение объема и энергии при ОЦК–ГЦК-переходе, а также хорошо воспроизводит решеточные свойства, поверхностную энергию и энергию точечных дефектов как ОЦК-, так и высокотемпературной ГЦК-фазы железа [14].

Для моделирования релаксации структуры необходимо, чтобы межатомные потенциалы адекватно описывали не только статические, но и динамические свойства материалов. С целью тестирования выбранных потенциалов и оценки корректности их использования нами были проведены расчеты колебательных спектров ОЦК-циркония и железа при различных температурах. Дисперсионные кривые вдоль линий высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК-решетки определялись из анализа смещений атомов, полученных в результате МД-расчета с циклическими граничными условиями при заданной температуре. Расчет спектров проводился с помощью Фурье-преобразования усредненной на интервале 40 ps функции временной эволюции смещений атомов. Необходимые для этого векторы поляризации колебаний e_k с волновым вектором k предполагались равными векторам гармонических колебаний идеальной ОЦК-решетки с параметром a . Зависящий от температуры параметр решетки $a(T)$ определялся из МД-расчетов при постоянном давлении ($P = 0$) и заданной температуре T путем усреднения мгновенных значений объемов кристаллита по интервалу времени $t = 50$ ps. Подробное описание метода восстановления фононных спектров из МД-расчетов можно найти в работах [15,16].

Дисперсионные кривые циркония подробно обсуждались нами ранее [17], и здесь мы их не приводим. В работе [17] было показано, что выбранный потенциал для циркония хорошо описывает экспериментальные особенности фононного спектра и их изменения с температурой (в том числе смягчение поперечного N -фонона при уменьшении температуры) и может быть использован для моделирования температурной стабильности ОЦК-фазы циркония.

На рис. 1 приведены фононные спектры железа, полученные при двух различных температурах: $T = 300$ (1) и 1000 К (2). Там же представлены экспериментальные результаты [18], полученные из данных по неупругому рассеянию нейтронов при атмосферном давлении и комнатной температуре (3). Из рисунка видно, что рассчитанные дисперсионные кривые Fe близки к экспериментально наблюдаемым. Получено хорошее согласие с экспериментом для длинноволновых колебаний в окрестности точки Γ ($k \sim 0$). Из рисунка видно, что для направлений $\Gamma-N$ и $\Gamma-P$ фононный спектр слабо зависит от температуры. Наиболее сильное влияние температуры происходит вдоль направления [110] зоны

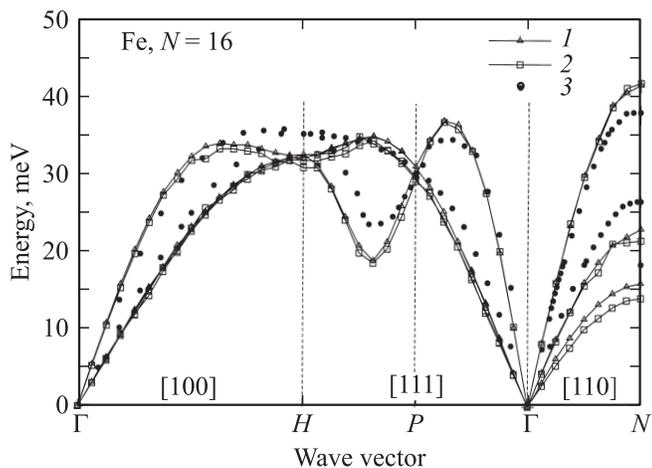


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые вдоль основных направлений зоны Бриллюэна ОЦК-Fe, полученные при 300 К (1) и 1000 К (2). 3 — экспериментальные значения частот [18].

Бриллюэна ОЦК-железа. Частота колебаний поперечных акустических фононов вдоль этого направления уменьшается с ростом температуры. В цирконии же частота колебаний ветвей спектра в направлении [110], наоборот, увеличивалась с ростом температуры, что также согласуется с данными эксперимента [19].

Таким образом, как для циркония, так и для железа получено хорошее согласие рассчитанных дисперсионных кривых с экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов. Следовательно, использованные в работе потенциалы хорошо воспроизводят не только статические характеристики, но и динамические свойства ОЦК-решеток Zr и Fe. Это повышает вероятность того, что они будут адекватно описывать вклад колебаний решетки в процессе релаксации и формирования внутренней структуры наночастиц железа и циркония.

3. Методика расчета

Для проведения МД-расчетов формировался кристаллит с идеальной ОЦК-структурой и свободными граничными условиями по всем трем пространственным направлениям. Начальные параметры решетки $a_{\text{bulk}}^{\text{Zr}} = 3.597 \text{ \AA}$ и $a_{\text{bulk}}^{\text{Fe}} = 2.867 \text{ \AA}$ для циркония и железа, соответственно, определялись из МД-расчетов с циклическими граничными условиями при температуре $T = 865 \text{ K}$. Эта температура является минимальной, при которой ОЦК-решетка в кластерах всех рассмотренных размеров остается стабильной [17]. Единичная ОЦК-ячейка была ориентирована вдоль стандартных осей x — [100], y — [010], z — [001]. Для обоих металлов расчет проводился с двумя типами частиц: кубической формы и сферической. В случае частиц кубической формы минимальный по размеру кластер содержал $7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек ($N = 7$) с числом атомов,

равным 686. Здесь и далее по тексту N обозначает число элементарных ячеек вдоль каждой из осей x, y, z . Размер максимального рассмотренного кластера соответствовал $N = 48$ с числом атомов 221 184.

Сформированные на этапе инициализации сферические частицы представляли собой многогранники с ОЦК-структурой, вписанные в сферу диаметром $D = Na_{\text{bulk}}$, где N изменялось от 7 до 48, а число атомов — от 368 до 115 850, соответственно. Сферическая частица формировалась следующим образом: задавался кластер кубической формы с ОЦК-решеткой, затем из центра кластера строилась сфера с диаметром D . После этого все атомы, находящиеся вне сферы, отбрасывались. Таким образом, размер как кубических, так и сферических кластеров мы можем характеризовать одним и тем же параметром N .

Состояние кластера рассматривалось при постоянном нулевом давлении и постоянной температуре. Значение температуры вычислялось из мгновенной средней кинетической энергии кластера с помощью стандартного соотношения $\bar{E}_k = 3/2k_B T$. Шаг по времени был постоянным и равным $\delta t = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$. После формирования кластера система свободно релаксировала в равновесное положение в течение 100 ps. Общее время моделирования составляло не менее 500 ps.

Из результатов МД-моделирования были определены усредненные по времени координаты каждого атома наночастицы. Усреднение проводилось по интервалу времени, равному 400 ps, с периодом 100 временных шагов. Дополнительными исследованиями было установлено, что при увеличении времени усреднения до 1000 ps результат практически не изменяется, также не приводит к каким-либо существенным изменениям и уменьшение периода до 10 временных шагов.

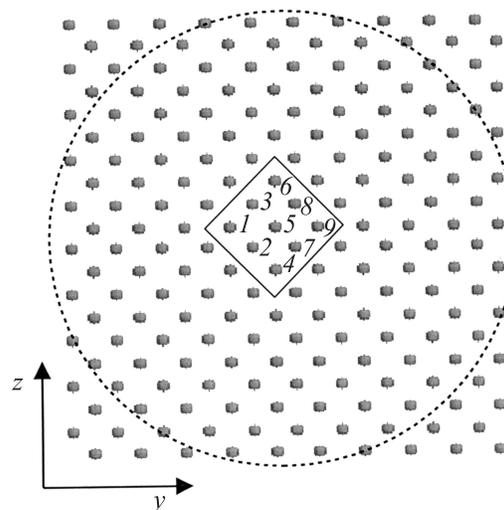


Рис. 2. Сечение кубического и сферического кластера с $N = 10$ плоскостью (100). В выделенном прямоугольнике показаны выбранные цепочки атомов, проходящие через центр грани.

Анализ изменения параметра решетки a в зависимости от размера N наночастицы проводился следующим образом. В полученном после усреднения кластере выбирались девять атомных цепочек, проходящих через центры противоположных граней вдоль направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$. На рис. 2 для примера показано расположение выбранных атомных цепочек вдоль направления $[100]$ в кубических и сферических кластерах с $N = 10$. Там же приведена нумерация цепочек, одинаковая для всех рассмотренных кластеров. В каждой из цепочек последовательно вычислялось расстояние между ближайшими атомами в зависимости от удаления в глубь образца от одной грани до противоположной. Расстояние между атомами в цепочках соответствует локальному параметру ОЦК-решетки. Заметим, что число межатомных интервалов в каждой атомной цепочке на единицу меньше N .

Таким образом, возможно проследить, как изменяется локальный параметр решетки по всей глубине кластеров разной формы и размера.

4. Результаты и обсуждение

С помощью описанной процедуры были определены расстояния между атомами по всей толщине кубических и сферических кластеров Zr и Fe с размерами $N = 7, 10, 15, 20, 24, 32, 48$ вдоль направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$. На рис. 3, *a* для примера приведены результаты расчета межатомных расстояний в кубическом кластере Zr с $N = 15$ вдоль направления $[100]$ для девяти цепочек атомов, пронумерованных в соответствии с рис. 2. По оси ординат отложены расстояния R между соседними атомами в цепочке. По оси абсцисс — номер межатомного интервала n в цепочке ($1 \leq n \leq N - 1$). Кривая 10 показывает средние межатомные расстояния, полученные усреднением по девяти рассмотренным цепочкам. Тонкая горизонтальная линия соответствует равновесному значению постоянной решетки, рассчитанному для кристаллита ОЦК-Zr с циклическими граничными условиями.

Из рисунка видно, что в частице кубической формы имеется волна статической деформации. В приповерхностной области происходит увеличение межатомного расстояния по отношению к равновесному значению в бесконечном кристалле. В центральной части кластера решетка вдоль направления $[100]$ сжимается. Максимальное увеличение параметра решетки $\Delta a \approx 0.06 \text{ \AA}$ (1.6%) наблюдается между вторым и третьим атомами в цепочке. Здесь $\Delta a = a_{cl}^n - a_{bulk}$, где a_{cl}^n — усредненный по выбранным цепочкам локальный параметр решетки в n -м интервале. Разброс значений в пределах одного межатомного интервала для разных цепочек максимален в поверхностном слое ($n = 1$) и составляет примерно 0.027 \AA (0.8%) и минимален в центре частицы 0.006 \AA (0.2%). На рис. 3, *b* для сравнения показаны результаты точно таких же расчетов, выполненных для

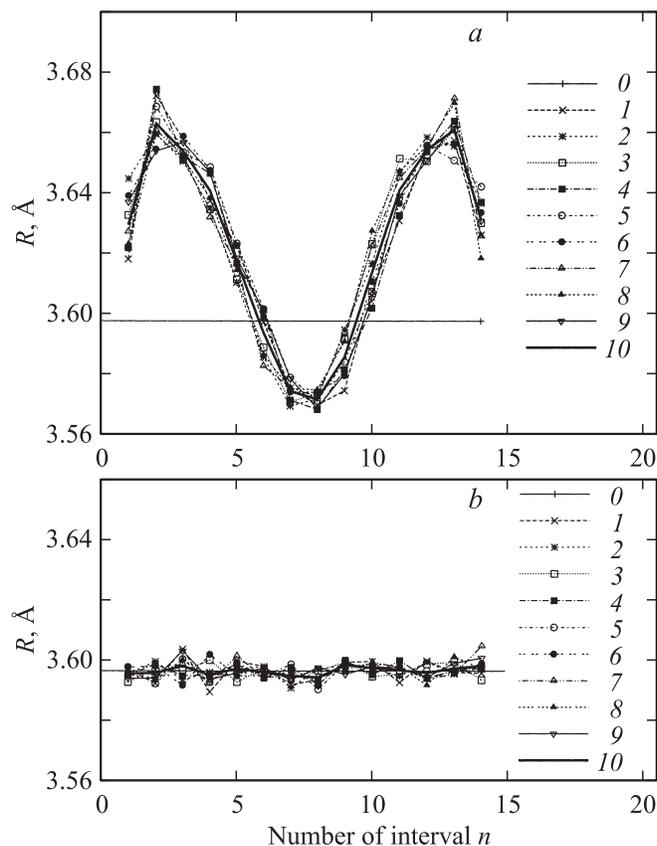


Рис. 3. Межатомное расстояние R в девяти центральных цепочках (1–9) атомов вдоль направления $[100]$ для кубического кристаллита ОЦК-Zr с $N = 15$. 0 — равновесное значение постоянной решетки a_{bulk} , 10 — среднее значение локального параметра решетки, полученное для девяти рассмотренных цепочек. *a* — свободные граничные условия, *b* — циклические граничные условия.

кубического кристаллита циркония размером $N = 15$ с циклическими граничными условиями. Видно, что в этом случае межатомные расстояния в цепочках колеблются случайным образом около равновесного значения параметра решетки и их изменения не превосходят 0.002 \AA (0.05%).

На рис. 4 приведены усредненные по девяти центральных атомным цепочкам межатомные расстояния вдоль направления $[100]$ в кубических кластерах Zr (*a*), Fe (*b*) с разными значениями параметра размера N . По оси абсцисс отложена нормированная величина $x = (n - 1)/(N - 2)$ так, что значения 0 и 1 соответствуют противоположным граням куба. Из рисунков видно, что как в цирконии, так и в железе статическая волна деформации частиц существует в кластерах всех рассмотренных размеров, причем в центре частиц расстояние между атомами меньше (сжатие), а на краях оно больше (растяжения) равновесного значения параметра решетки для бесконечного кристаллита. Наиболее сильное изменение межатомного расстояния происходит в малых кластерах. Так, в цирконии при $N = 10$ средний

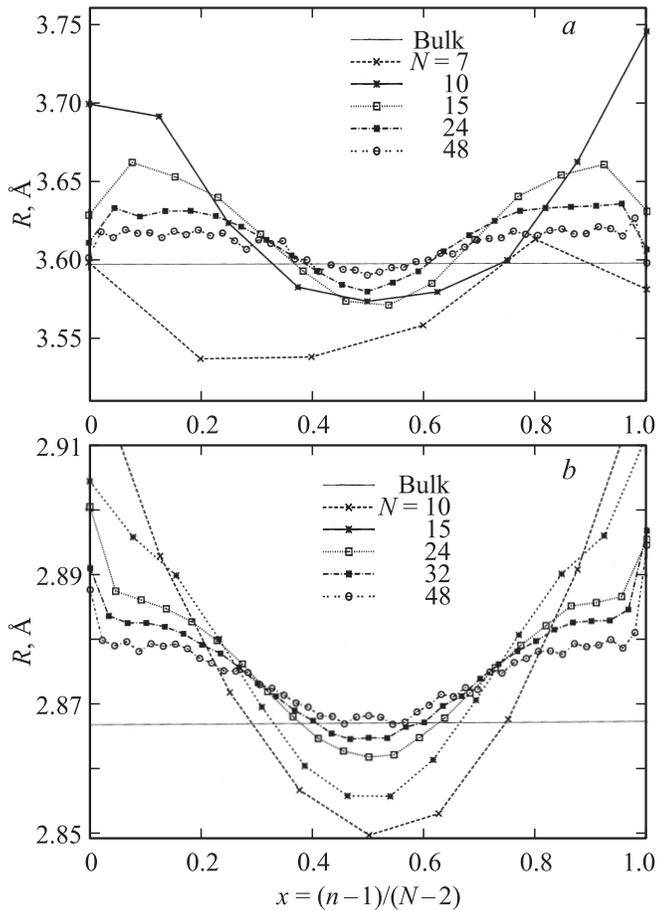


Рис. 4. Зависимость межатомного расстояния R от x в центральных цепочках атомов вдоль направления $[100]$ для кубических кластеров разных размеров N . *a* — ОЦК-Zr, *b* — ОЦК-Fe. Размеры кластеров нормированы на единицу.

параметр решетки для выбранных атомных цепочек увеличивается на поверхности с одной стороны частицы на 2.7%, а у поверхности противоположной грани — на 4.2% и уменьшается с удалением от поверхности в глубь кластера. Из рис. 4, *a* следует, что в центре частицы происходит сжатие решетки примерно на 0.7%. При этом в отличие от $N = 15$ максимальное увеличение параметра решетки имеет место непосредственно на поверхности частицы. С ростом N максимум Δa сдвигается в глубь частицы. Анализ полученных данных показывает, что наибольшее изменение параметра решетки не связано непосредственно с номером интервала, а происходит на определенной глубине, примерно 15–20% от размера частицы. Таким образом, для частицы с $N = 10$ максимальное увеличение межатомного расстояния наблюдается между вторым и третьим атомами в цепочке, а для $N = 48$ — в интервале между четвертым и девятым. Амплитуда деформации с увеличением размера частицы уменьшается. Характер изменения параметра решетки качественно остается таким же для направлений $[010]$, $[001]$.

Для малых кластеров с $N < 10$ наблюдается искажение формы частицы. Происходит перенос атомов с вершин и ребер первоначально сформированной кубической частицы на грани. В результате этого число атомов в центральных цепочках меняется случайным образом, что приводит к искажению кубической формы всего кластера. Распределение статической деформации в частице становится несимметричным относительно центра. Это хорошо видно из рис. 4, *a* для $N = 7$.

В кубических кластерах ОЦК-железа (рис. 4, *b*) также образуется волна деформации. В целом изменения параметра решетки в железе подобны изменениям в кластерах циркония: происходит сжатие решетки в центре частицы и растяжение на участках вблизи поверхности. Однако имеется одно существенное различие: максимум изменения параметра решетки происходит между первым и вторым атомами в цепочках. В следующих слоях величина Δa плавно уменьшается. В то же время в кластерах железа с $N > 24$, как и в цирконии, снова формируется область с расширенной решеткой на глубине примерно 15–20% от размера частицы.

Необходимо отметить, что и в цирконии, и в железе в „больших“ частицах кроме основной волны деформации присутствуют еще пилообразные изменения параметра решетки от слоя к слою. Они хорошо видны для кристаллов с размером $N = 48$ на рис. 4. Существование затухающих осцилляций межплоскостного расстояния с глубиной наблюдалось ранее в ряде экспериментов для многих металлов [3]. Появление осцилляций при релаксации поверхности обычно связывается с фриделевскими осцилляциями электронной плотности, вызванными наличием поверхности, которые через электрон-фононное взаимодействие передаются решетке [20]. Так как наш расчет проводился в классической схеме молекулярной динамики, полученные осцилляции параметра решетки не могут быть связаны ни с электрон-фононным взаимодействием, ни с фриделевскими осцилляциями электронной плотности, во всяком случае, в рамках подхода, предложенного в работе [20]. Причины появления пилообразных колебаний межатомных расстояний в МД-расчетах релаксации поверхности и их взаимосвязь с видом ЕАМ-потенциала подробно рассмотрены на примере α -железа (ОЦК) в работе [21]. В ней результаты расчета релаксации в направлениях, перпендикулярном и параллельном поверхности, для бесконечной в двух направлениях пластины сравниваются с экспериментальными значениями межатомных расстояний для различных типов граней α -железа. Расчеты проводились с шестью различными ЕАМ-потенциалами. В настоящей работе мы не останавливаемся на физических причинах возникновения волнообразных изменений параметра решетки при наличии поверхности. Отметим только, что в случае ограниченного со всех сторон кристалла, как это имеет место в настоящей работе, из-за интерференции осцилляций от разных граней наночастицы появляется размерная зависимость распределения по кристаллу деформаций решетки. Безусловно, она имеет сложный вид,

зависит от размера и формы частицы и ее невозможно описать в рамках подхода, предложенного в работе [21], при отсутствии подробных экспериментальных данных.

Сложный характер деформации решетки в кубических кристаллах подтверждают наши расчеты межатомного расстояния вдоль диагоналей куба (направления типа $\langle 111 \rangle$). Вдоль всех диагоналей межатомные расстояния уменьшаются в среднем на 1% (при $N = 15$). Величина искажений решетки зависит от N и уменьшается с ростом размера кристаллита. Областей растяжения, подобных тем, которые возникают в направлениях $\langle 100 \rangle$, нет. Таким образом, в результате релаксации свободной частицы кубической формы происходит ее сжатие вдоль всех диагоналей куба и растяжение вдоль линий, соединяющих центры граней. В центре куба как для направлений $\langle 111 \rangle$, так и для $\langle 100 \rangle$ формируется область сжатия.

Опираясь на результаты работы [21], можно утверждать, что конкретные численные значения параметров решетки будут сильно зависеть от выбранного потенциала межатомного взаимодействия, хотя качественно картина не должна существенно измениться.

Рассмотрим теперь процесс релаксации кристаллической структуры в частицах сферической формы. Напомним, что под сферическими частицами мы понимаем многогранники с ОЦК-структурой, вписанные в сферу диаметром $D = Na_{\text{bulk}}$, где N имеет тот же смысл, что и в рассмотренных выше кубических кристаллах, и принимает целочисленные значения от 7 до 48.

При тех же условиях моделирования в кластерах сферической формы получено, что в центре частиц в зависимости от размера кластера может происходить как растяжение (в Zr при $N = 10, 26$; в Fe при $N > 10$), так и сжатие решетки (в Zr при $N = 15, 32, 48$; в Fe при $N = 10$). Локальные межатомные расстояния, полученные усреднением по девяти центральным атомным цепочкам, проходящим вдоль направления $[100]$, в сферических частицах, приведены на рис. 5 для циркония (*a*) и железа (*b*). Подобные же результаты получены для направлений $[010]$ и $[001]$. Здесь мы их не приводим, но отметим, что все обсуждения касаются их в полной мере.

Из рис. 5, *a* и *b* видно, что в этом случае изменение равновесных межатомных расстояний в Zr и Fe имеет сходный характер, в то же время принципиально отличающийся от характера изменений в частицах кубической формы. Непосредственно на поверхности сферических частиц для обоих металлов расстояния между атомами значительно увеличиваются, а в следующих слоях наблюдается осцилляция параметра решетки, в результате которой области сжатия и растяжения чередуются. Область максимального сжатия приходится на глубину, примерно равную $0.2D$ от поверхности сферической частицы. При увеличении диаметра D кластера уменьшается амплитуда статических отклонений атомов от значения a_{bulk} . Обратим внимание на то, что в сферических частицах циркония в отличие от кубических

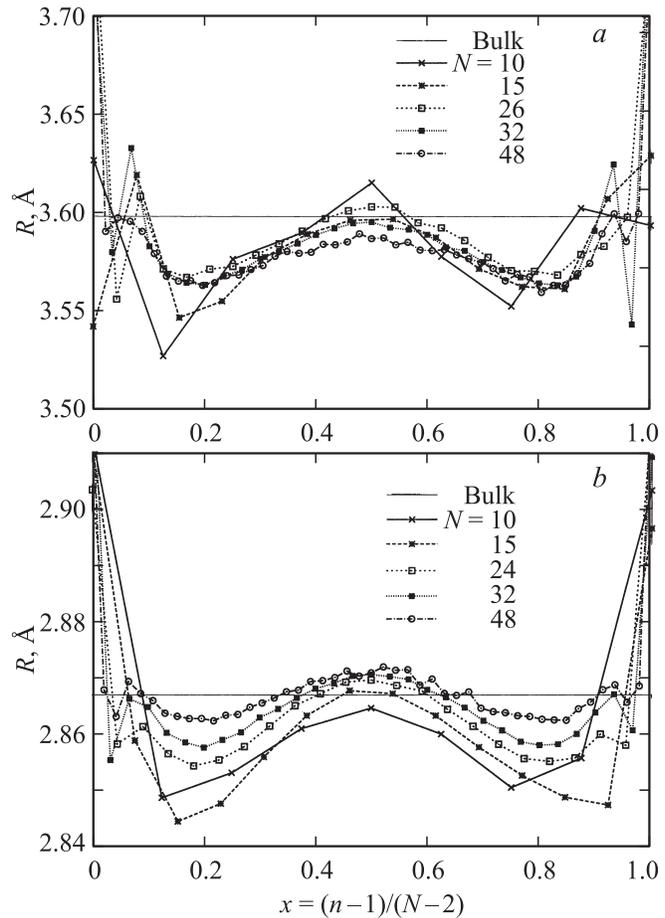


Рис. 5. Зависимость межатомного расстояния R от x в центральных цепочках атомов вдоль направления $[100]$ для сферических кластеров разных размеров N . *a* — ОЦК-Zr, *b* — ОЦК-Fe. Размеры кластеров нормированы на единицу.

расстояние между первым и вторым атомами (т.е. на поверхности) в цепочках больше, чем между вторым и третьим. В то же время общим для кубических и сферических частиц является наличие осцилляций параметра решетки с глубиной. Для сферических частиц изменение межатомных расстояний вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ также отличается от кубических. В сферических частицах сжатия решетки вдоль этих направлений не происходит. Изменения межатомных расстояний носят колебательный характер около значения a_{bulk} с амплитудой, не превышающей 0.6% (для $N = 15$).

Таким образом, приведенные результаты моделирования релаксации решетки показывают, что тип волны статической деформации вдоль направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$, проходящих через центры соответствующих противоположных граней в наночастицах, определяется в основном формой частицы. Для одного и того же материала конкретная величина деформации зависит от размера кластера N .

Зависимость локальных искажений решетки от формы частицы может иметь большое значение при опреде-

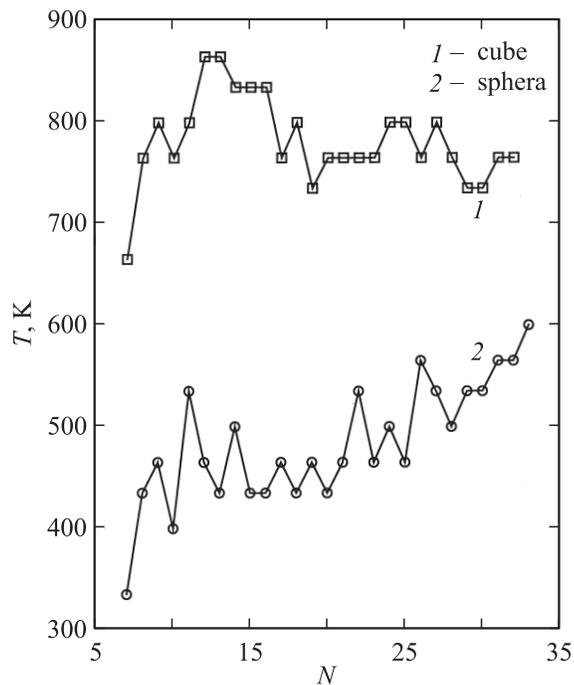


Рис. 6. Зависимость температуры фазового перехода ОЦК → ГПУ от размера N частиц Zr различной формы.

лении структурной стабильности и механизмов структурных превращений в наночастицах при изменении внешних условий — температуры или давления. Хорошо известно, что в массивных образцах циркония температура ОЦК–ГПУ-фазового перехода понижается с ростом давления. Наличие областей локальных сжатий и растяжений приводит к тому, что различные участки частицы имеют разную устойчивость к изменению внешних условий. Так, области сжатия в „малых“ кластерах циркония будут более устойчивыми к действию температуры по сравнению с областями растяжения решетки. В принципе, анализируя деформацию по объему частицы, можно определить те области, в которых наиболее вероятно появление новой фазы.

В работе [17] нами были проведены расчеты стабильности ОЦК-решетки в частицах циркония кубической формы. Результаты расчетов области стабильности ОЦК-фазы сферических частиц циркония в зависимости от их размера (диаметра) N , выполненные при тех же самых условиях, что и в работе [17], приведены на рис. 6. На этом же рисунке для сравнения показаны данные для частиц кубической формы, полученные нами в [17]. На рисунке линия 1 обозначает границу стабильности ОЦК-решетки для кубических кластеров циркония. При температурах ниже этой линии ОЦК-структура в частицах Zr становится неустойчивой и начинается переход в ГПУ-фазу. Линия 2 обозначает границу устойчивости ОЦК-фазы в сферических кластерах циркония. Из рис. 6 видно, что как для кубических, так и для сферических кластеров граничная температура стабильности

ОЦК-фазы нелинейно зависит от размера частицы. Для кубических частиц наблюдается максимум в области $N = 12, 13$ ($r = 4.3\text{--}4.8$ nm). Для сферических частиц примерно в этой же области также существует максимум, но в отличие от кубических частиц при дальнейшем росте N происходит увеличение температуры стабильности ОЦК-решетки.

Как следует из рис. 6, структурные превращения в частицах сферической формы начинаются при значительно меньших температурах. Таким образом, частицы сферической формы оказываются более устойчивыми, чем кубической. Этот факт можно объяснить, сравнивая рис. 4, *a* и 5, *a*. Из них видно, что в кубическом кластере средний параметр решетки для выбранных вдоль направления [100] девяти цепочек атомов больше, чем в сферическом кластере. А как следует из фазовой диаграммы циркония, уменьшение параметра решетки ведет к понижению температуры структурного ОЦК → ГПУ-перехода, т. е. к повышению устойчивости ОЦК-фазы.

С увеличением размера кластера температура, при которой ОЦК-фаза циркония остается стабильной, уменьшается в кубическом кластере и увеличивается в сферическом. Обе кривые стремятся к одному и тому же значению, которое тем не менее значительно выше температуры перехода, полученной при циклических граничных условиях (265 К). Столь низкая температура ОЦК → ГПУ-перехода является типичной для МД-расчетов идеального ОЦК-кристалла с циклическими граничными условиями. Так, например, в [22] при исследовании кинетики мартенситного ОЦК–ГПУ-перехода в цирконии методом молекулярной динамики получено, что метастабильная ОЦК-решетка остается устойчивой при температуре 300 К в течение всего времени моделирования (10^{-10} s). В той же работе показано, что при введении дислокаций на этапе формирования кристаллита переход полностью завершается за время $t \sim 10^{-11}$ s, т. е. дислокации инициируют быстрое превращение метастабильной ОЦК-фазы. При моделировании структурных превращений в свободных частицах нет необходимости дополнительно вводить какие-либо дефекты, так как сама поверхность выступает в роли области, способствующей зарождению новой фазы при более высокой температуре, чем в бесконечном кристалле.

Стремление температуры перехода к одному и тому же значению в кубических и сферических кластерах является следствием уменьшения доли поверхностных атомов и величины искажения решетки Δa с глубиной (рис. 4 и 5) при увеличении размера частицы. В результате форма частицы перестает играть существенную роль в стабильности ОЦК-фазы циркония при больших значениях N .

Изменение среднего по всему кластеру параметра решетки a_{all} в зависимости от размера частиц циркония кубической и сферической формы приведено на рис. 7. Значения a_{all} определялись по смещению первого пика

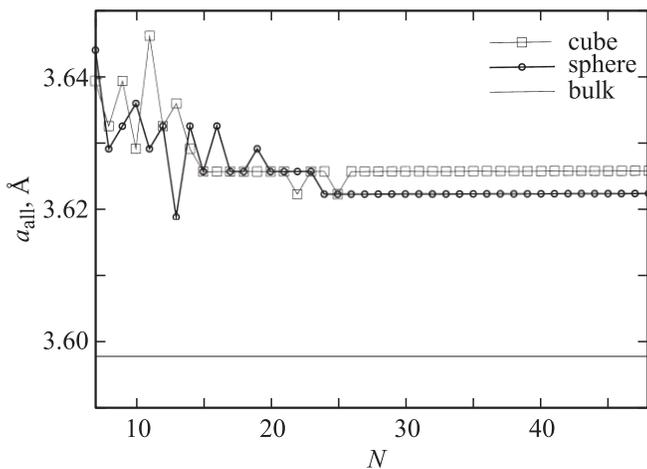


Рис. 7. Параметр решетки a_{all} в зависимости от размера N наночастиц ОЦК-Zr кубической и сферической формы.

усредненной по промежутку времени $\Delta t = 400$ ps функции радиального распределения атомов в равновесном состоянии при $T = 865$ К. Из рис. 7 видно, что с уменьшением размера частиц независимо от их формы происходит увеличение среднего параметра решетки. Причем изменение a_{all} в зависимости от N носит немонокотный пилообразный характер. При $N > 25$ средний параметр решетки как в кубических, так и в сферических кластерах не меняется. Его значение тем не менее остается выше, чем в бесконечном кристалле, и зависит от формы частицы. Более рыхлая решетка в свободных наночастицах по сравнению с бесконечным кристаллом является одним из факторов, приводящих к повышению температуры ОЦК–ГПУ-перехода в малых частицах. В то же время, как видно из сопоставления рис. 6 и 7, разность температур ОЦК–ГПУ-перехода в сферических и кубических наночастицах циркония не связана непосредственно с величиной a_{all} . Как было показано выше, она определяется локальными искажениями параметра решетки вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Таким образом, усредненный по всей частице параметр решетки a_{all} не является определяющим параметром при исследовании структурной стабильности частиц нанометрового размера.

Из результатов молекулярно-динамического моделирования следует также, что в зависимости от формы и размера частицы меняется механизм структурного ОЦК–ГПУ-превращения. Ранее [17] нами было получено, что для кубических частиц размером до $N = 14$ (< 5 nm) имеется интервал температур, в котором реализуется метастабильное (долгоживущее) состояние кластера с одновременным существованием ОЦК- и ГПУ-фаз. Поверхность, разделяющая эти две фазы, ориентирована параллельно плоскости (110) и проходит через центр кластера. С одной стороны этой поверхности частица имеет исходную ОЦК-решетку, с другой — вновь образованную ГПУ-структуру. В таком состоянии частица остается все время моделирования (10^{-9} s). В части-

цах Zr сферической формы такое состояние нами не обнаружено.

Как уже отмечалось, в малых кубических частицах наблюдается искажение формы, когда одна сторона куба деформируется сильнее, чем другая (рис. 4, а). Структурный ОЦК–ГПУ-переход начинается в области наибольшего растяжения, где, согласно фазовой диаграмме, ОЦК-решетка оказывается менее устойчивой. Так как переход происходит с увеличением объема, частица испытывает дополнительную деформацию, в результате которой оставшаяся половина частицы с ОЦК-фазой сжимается еще сильнее. Сжатие решетки останавливает процесс распространения ГПУ-фазы, и образуется метастабильное двухфазное состояние.

С энергетической точки зрения существование двухфазного состояния может быть объяснено локальными изменениями энергетического барьера между ОЦК- и ГПУ-фазами, связанными с появлением в разных областях частицы разных по величине дополнительных вкладов от энергий исходной деформации частицы в равновесном состоянии и деформации, возникающей в результате перехода. Для сферических частиц с ОЦК-решеткой искажение формы незначительно. Высоты энергетического барьера, возникающего за счет деформации решетки при образовании ГПУ-фазы, недостаточно для остановки фазового перехода. В результате промежуточная фаза не стабилизируется, а переход идет быстро и полностью завершается во всей частице. То же самое происходит и при увеличении размера кубического кластера.

5. Заключение

В работе методом молекулярной динамики в кластерах кубической и сферической формы ОЦК-циркония и железа выполнены расчеты решеточной релаксации по всей глубине частиц. Исследована температурная зависимость стабильности ОЦК-решеток в кубических и сферических частицах циркония при изменении размера. Результаты проведенных исследований показали, что на физические свойства наночастиц существенное влияние оказывают их форма и размер. Установлено, что в ОЦК-Zr и ОЦК-Fe релаксация решетки имеет осциллирующий характер по всему объему как кубических, так сферических частиц, а не только в приповерхностных областях. В кластерах кубической формы в центральной области происходит сжатие решетки, а ближе к поверхности — растяжение. В кластерах сферической формы область максимального сжатия приходится на глубину, равную ~ 0.2 диаметра частицы. Величина локального сжатия или растяжения решетки зависит от размера кластера. С увеличением размера кристаллов отклонение локального параметра решетки от равновесного значения массивного образца уменьшается.

Форма наночастиц влияет на размерную зависимость температуры ОЦК–ГПУ-структурного превращения в цирконии. В „малых“ кубических частицах ОЦК-Zr

температура перехода из ОЦК- в ГПУ-фазу примерно в 1.5–2 раза выше, чем в таких же сферических частицах, что связано с различным характером локальных изменений параметра решетки в кластерах разной формы.

Существование обнаруженного нами ранее в работе [17] долгоживущего двухфазного состояния в „малых“ кубических кластерах ОЦК-Zr может быть объяснено влиянием локальных деформаций решетки, связанных с искажением кубической формы кластера после релаксации. Локальные деформации приводят к различным значениям высоты энергетического барьера между ОЦК- и ГПУ-фазами в разных частях кластера. В сферических частицах, а также в кубических частицах размером более 5 nm искажения формы частиц незначительны и, как следствие, отсутствует двухфазное состояние.

Неоднородная по объему деформация решетки и ее сложная зависимость от формы и размера частицы, по-видимому, являются причиной существования противоречивых экспериментальных данных, полученных для одних и тех материалов. Интерпретация экспериментальных данных в наночастицах не может проводиться только на основе средних по частице характеристик, необходимо обязательно учитывать локальные искажения решетки.

Список литературы

- [1] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 4, 653 (1981).
- [2] С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наук. думка, Киев (1985). С. 248.
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [4] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998). 198 с.
- [5] М.Я. Гамарник, Ю.Ю. Сидорин. Поверхность. Физика, химия, механика **4**, 124 (1990).
- [6] М.Я. Гамарник. ФТТ **30**, 5, 1399 (1988).
- [7] M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama, M. Kikuchi. J. Appl. Phys. **49**, 3987 (1978).
- [8] Г.Е. Амбросимова, А.С. Аронин. ФТТ **50**, 1, 154 (2008).
- [9] В.И. Горчаков, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ФТТ **30**, 4, 1068 (1988).
- [10] Л.К. Григорьева, Н.С. Лидоренко, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ЖЭТФ **91**, 3, 1050 (1986).
- [11] J. Rifkin. XMD molecular dynamics program. <http://www.ims.uconn.edu/centers/simul>.
- [12] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [13] M.I. Mendelev, G.J. Ackland. Phil. Mag. Lett. **87**, 5, 349 (2007).
- [14] M.I. Mendelev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, A.V. Barashev. Phil. Mag. A **83**, 3977 (2003).
- [15] J.M. Decker, A. Paskin. Phys. Rev. **188**, 1407 (1969).
- [16] V.Yu. Trubitsin, E.B. Dolgusheva. Phys. Rev. B **76**, 024 308 (2007).
- [17] Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын. ФТТ **51**, 12, 2352 (2009).
- [18] V.J. Minkiewich, G. Shirane, R. Nathans. Phys. Rev. **162**, 3, 528 (1967).

- [19] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 10 948 (1991).
- [20] В.И. Горчаков, Л.К. Григорьева, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ЖЭТФ **93**, 6 (12), 2090 (1987).
- [21] M.I. Haftel, T.D. Andreadis, J.V. Lill, J.M. Eridon. Phys. Rev. B **42**, 11 540 (1990).
- [22] Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон, А.Р. Кузнецов, А.В. Трещелов. Письма в ЖЭТФ **70**, 376 (1999).