

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ Al–TiC

В. В. Решетняк^{a,b,c}, А. В. Аборкин^c, А. В. Филиппов^{a,b}*

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^c Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых
600000, Владимир, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 2023 г.,
после переработки 18 августа 2023 г.
Принята к публикации 18 августа 2023 г.

В рамках теории функционала плотности выполнено исследование взаимодействия наночастицы карбида титана с подложками алюминия (100), (110) и (111). Определены энергии взаимодействия наночастицы с подложкой, проведен анализ распределения электронной плотности и функции локализации электронов между атомами алюминия, титана и углерода. Установлено, что атомы верхних слоев подложек алюминия (100) и (110) в результате взаимодействия с наночастицей существенно смещаются относительно своих исходных позиций, в то время как для подложки (111) характерно незначительное смещение атомов. Взаимодействие между атомами алюминия и углерода на межфазной границе Al–TiC обусловлено образованием ковалентных химических связей Al–C. Образующие карбидные связи атомы алюминия не формируют химических связей с атомами титана. Атомы алюминия, расположенные по соседству с атомами титана и не участвующие в формировании карбидных связей, образуют связи Al–Ti металлического типа.

DOI: 10.31857/S0044451023120131

EDN: MXVJUP

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка конструкционных материалов на основе алюминия с повышенными механическими характеристиками представляет интерес для различных приложений. Перспективным для данной задачи представляется создание композитов, роль упрочняющей фазы в которых играют наноразмерные высокомодульные частицы. В качестве таких добавок часто используются углеродные, керамические или гибридные наночастицы [1–4]. Из экспериментальных работ известна возможность повышения модулей упругости, предела текучести, твердости и других характеристик таких композитов [1, 2, 5]. Согласно результатам недавно опубликованных

исследований [3], использование в качестве добавки углеродных нанотрубок, покрытых слоем TiC, позволяет также повысить жаропрочность алюмоматричных композитов.

Из-за развитой поверхности межфазных границ доля поверхностных атомов в нанокompозитах существенна, и энергия межфазного взаимодействия не мала. Наличие межфазных границ оказывает значительное влияние на упругие характеристики композитов, а напряжения, возникающие на поверхностях, – на динамику структурных дефектов и прочностные характеристики. Модель, учитывающая вклад энергии интерфейса в рамках теории упругой деформации межфазной границы, была предложена в [6, 7], а затем развита в [8]. В качестве параметров модели используются объем наночастицы, ее модули упругости, удельная свободная энергия и модули упругости межфазной границы. В работе [9] отмечена проблема переходной зоны для среды с наноразмерной неоднородностью – области вблизи межфазной границы, объем которой не мо-

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

жет считаться малым в сравнении с объемом наночастицы. Упругие характеристики вещества в переходной зоне определяются характером взаимодействия наночастицы с матрицей, а также состоянием вещества матрицы и наночастицы вблизи межфазной границы. Для учета влияния переходной области на механику нанокompозита авторы [9] применили модель, в которой предполагается, что упругие свойства вещества в этой области изменяются плавно и при удалении от межфазной границы достигают значений, характерных для объемного вещества матрицы или неоднородности.

Учет конечной толщины переходной зоны значительно усложняет термодинамику поверхности по сравнению с подходом Гиббса, в котором межфазная поверхность считается бесконечно тонкой, а ее термодинамические характеристики полностью определяются площадью. Рассмотрение переходной зоны конечной толщины требует независимого определения механических свойств и толщины «поверхностной фазы», изучение которой затруднительно [10]. Однако, поскольку для нанокompозитов объем переходной зоны соизмерим с объемом упрочняющих частиц, правомерность пренебрежения толщиной межфазной области вызывает вопросы. Теоретический анализ, выполненный в работе [11], свидетельствует о том, что пренебрежение толщиной межфазной области при оценке упругих свойств неоднородных сред с наночастицами может приводить к качественно неверным результатам. Свойства же межфазных границ могут быть исследованы численно, с привлечением методов атомистического моделирования. Возможно также построение аналитических моделей [11], приближенно учитывающих взаимодействие наночастицы с окружающим веществом. Обозначенные модели используют представление о парном взаимодействии атомов посредством псевдопотенциалов — аналитических функций, вид которых зависит от типа межатомного взаимодействия, а параметры могут быть рассчитаны по данным *ab initio* вычислений или экспериментов.

Наночастицы TiC ранее успешно применялись для создания алюмоматричных композитов [3, 4, 12, 13]. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию взаимодействия стехиометрических наночастиц TiC с поверхностями алюминия различной ориентации. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT). Форма частиц определялась по правилу Кюри–Вульфа [14] по алгоритму, реализованному в программе ASE [15] с использованием предварительно рассчитанных значений поверхностных энергий TiC. Рассчи-

тана энергия взаимодействия наночастицы с подложками алюминия (100), (110) и (111), выполнен анализ функции локализации электронов и электронной плотности, определены типы межатомных взаимодействий для пар атомов Al–Ti и Al–C на межфазных границах Al–TiC.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Вычисления выполнялись с использованием программы CP2K [16]. Обмен и корреляция электронов были учтены в обобщенном градиентном приближении с использованием функционала Пердю–Бурке–Эрнцера (PBE) [17]. Взаимодействие валентных электронов и ионных остовов учитывалось с использованием сохраняющего норму псевдопотенциала Гоэдккера–Теттера–Хуттера (GTH) [18]. При расчете состояний валентных электронов был выбран двухэкспоненциальный валентно-расщепленный базисный набор с поляризационными функциями DZVP (Double-Zeta Valence with Polarization) [19]. Для электронной плотности в программе CP2K используется переразложение по вспомогательному базису плоских волн [20, 21]. Преобразование Фурье электронной плотности и матричных элементов операторов выполняется численно методом сеток, детализация которых определяется условием обрезки кинетической энергии: $\mathbf{k}^2/2 \leq E_{cut}$, где \mathbf{k} — волновой вектор, E_{cut} — энергия обрезки. Использование реализованного в программе CP2K многосеточного метода позволяет существенно ускорить вычисления [21]. По умолчанию количество сеток равно четырем, и их детализация определяется двумя параметрами обрезки для наиболее мелкой и грубой сеток. Значения параметров обрезки вычисляются путем исследования сходимости. В настоящей работе для всех кристаллов и поверхностей Al и TiC значения указанных параметров обрезки задавались равными 400 Ry и 60 Ry. Перед выполнением основных вычислений было проведено тестирование модели путем расчета характеристик кристаллов алюминия и карбида титана, энергий поверхностей с малыми индексами Миллера (100), (110) и (111) и сравнения полученных результатов с известными литературными данными.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительного тестирования модели были рассчитаны значения параметров решетки и констант упругой податливости s_{ij} кристалличе-

ских алюминия и TiC. Для численного интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка Монхорста–Пака размером $8 \times 8 \times 8$. Исходные позиции атомов и параметры кристаллической решетки были взяты из базы данных МИНКРИСТ [22]. Сначала выполнялась оптимизация позиций атомов и параметров кристаллической решетки кристаллов без приложенной внешней нагрузки, а затем под действием напряжений σ_i , где $i = 1, 4$, вычислялись зависимости $\varepsilon_1(\sigma_1)$, $\varepsilon_2(\sigma_1)$ и $\varepsilon_4(\sigma_4)$. Значения s_{11} , s_{12} и s_{44} определялись путем линейной аппроксимации полученных зависимостей деформаций от напряжений по методу наименьших квадратов. В силу симметрии, для кубических кристаллов только эти три компонента тензора податливости являются независимыми и полностью характеризуют упругость кристаллов [23]. Константы жесткости рассчитывались по формулам [23]

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \\ c_{12} &= \frac{-s_{12} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \\ c_{44} &= \frac{1}{s_{44}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Результаты вычисления в сравнении с известными справочными данными [22, 24] представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение рассчитанных параметров кристаллов с экспериментальными данными

Параметр	Расчет		Эксперимент*	
	Al	TiC	Al	TiC
a , Å	4.029	4.328	4.050	4.328
c_{11} , ГПа	132.7	505.0	107.3	524.5
c_{12} , ГПа	61.6	130.3	60.8	98.0
c_{44} , ГПа	31.1	190.6	28.3	180.9

* *Примечание.* Параметры решетки кристаллов взяты из базы данных [22], значения констант жесткости — из справочника [24].

Из табл. 1 видно неплохое согласие результатов вычислений и справочных данных. Имеющиеся расхождения можно объяснить как выбором приближенной квантовомеханической модели кристаллов, так и различием температур в модели и эксперименте. Справочные данные, представленные в табл. 1, соответствуют измерениям при температуре 300 К,

в то время как в расчете тепловое движение атомов не учитывалось.

Расчеты поверхностных энергий алюминия и карбида титана выполнялись для пленок, вырезанных из кристаллов плоскостями (100), (110) и (111). Удельная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности, рассчитывалась по формуле

$$\gamma = \frac{E_s - N_s \epsilon_b}{2S}, \quad (2)$$

где E_s — энергия пленки, содержащей N_s атомов, ϵ_b — средняя энергия, приходящаяся на один атом в кристалле, S — площадь одной из поверхностей пленки. Поскольку для TiC возможны различные варианты построения пленок с поверхностями (111), заметим, что в настоящей работе были рассмотрены только стехиометрические пленки.

Для дальнейшего исследования нами было выполнено предварительное тестирование зависимостей поверхностных энергий от толщины пленок. Для пленок из алюминия тестирование показало, что для всех рассмотренных направлений значения γ слабо (в пределах 0.03 Дж/м^2) меняются при выборе толщины пленки от четырех атомных слоев и более. Однако расчеты, выполненные при взаимодействии с наночастицами TiC, указывают на значительное влияние нижней границы на поверхностную энергию и структуру пленок Al(110) толщиной менее 7 атомных слоев. Поэтому в настоящей работе для всех пленок из алюминия представлены данные, полученные для пленок толщиной 7 атомных слоев.

При расчете поверхностных энергий пленок TiC толщиной не менее 6 атомных слоев результат практически не зависел от толщины пленки. Разность значений γ , рассчитанных для пленок в 6 и 8 слоев, не превышает 0.02 Дж/м^2 для всех рассмотренных поверхностей. Поэтому в работе анализировались значения, рассчитанные для пленок TiC толщиной в 6 атомных слоев.

При расчете энергии и структуры пленок интегралы по зоне Бриллюэна вычислялись с использованием сетки Монхорста–Пака размером 8×8 . Кроме того, поверхностные энергии алюминия также вычислялись с использованием суперъячеек, размеры которых задавались равными 8×8 для Al(100) и Al(111) и 6×8 для Al(110). Расчеты для суперъячеек осуществлялись только в точке Γ зоны Бриллюэна. Рассчитанные поверхностные энергии алюминия и карбида титана представлены в табл. 2 в сравнении с литературными данными.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет сделать вывод о хорошем согласии результатов

Таблица 2. Сравнение рассчитанных значений γ , Дж/м², с данными других авторов

	(100)	(110)	(111)
Al ^a	0.93	1.02	0.82
Al ^b	0.96	1.04	0.83
Al [25–27]	0.86 – 1.08	0.93 – 1.14	0.67 – 0.94
TiC ^a	1.65	3.65	5.58
TiC [28–31]	1.58 – 1.80	3.53, 4.77	5.65

Примечание. ^a — элементарная ячейка, сетка Монхорста–Пака 8×8 ; ^b — суперъячейка.

наших вычислений и расчетов других авторов. Следует заметить при этом, что значение поверхностной энергии TiC(110) из работы [30] 4.77 Дж/м² заметно отличается как от наших данных, так и от результатов [31], которые в свою очередь совпадают с нашими с хорошей точностью.

Поверхностная энергия TiC(100) оказывается существенно ниже, чем энергии поверхностей (110) и (111). Построение наночастиц по правилу Кюри–Вульфа [14] в программе ASE [15] дает кубическую форму стехиометрических наночастиц TiC, ограниченных плоскостями {100}. Заметим при этом, что форма и структура наночастиц во многом определяются условиями роста (в частности, при синтезе наночастиц на подложке, ее структурой и химическим составом). В настоящей работе, однако, данный вопрос не был исследован, и все вычисления проводились для стехиометрической наночастицы TiC кубической формы, содержащей 64 атома. Начальные позиции атомов алюминия и углерода наночастицы задавались в соответствии со структурой идеального кристалла (рис. 1).

В кристалле TiC каждый атом титана или углерода расположен по соседству с шестью атомами противоположного сорта. Наночастица, представленная на рис. 1, содержит 8 атомов, число соседей для которых равно 6. Эти атомы могут считаться внутренними, а остальные 56 атомов, имеющие от 3 до 5 соседей, — атомами поверхности. При этом 24 атома поверхности имеют по 5 соседей и относятся к граням наночастицы, еще 24 атома, которые относятся к ребрам, имеют по 4 соседа, а для 8 атомов, расположенных в вершинах, количество соседей минимально и равно трем.

Средняя избыточная энергия наночастицы, приходящаяся на один атом, вычислялась до и после

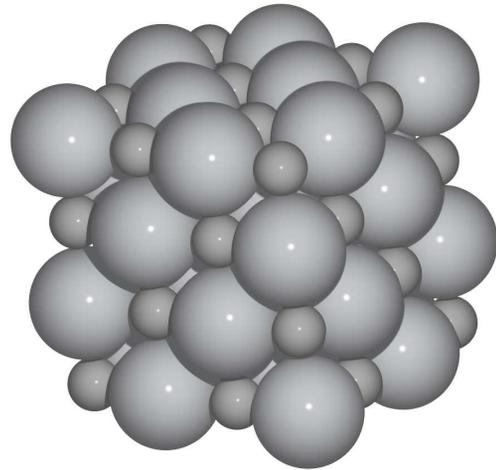


Рис. 1. Наночастица TiC кубической формы, включающая 64 атома. Грани наночастицы образованы поверхностями {100}

оптимизации по формуле

$$\epsilon_{ex} = E_{np}/N_{np} - \epsilon_b, \quad (3)$$

где E_{np} — энергия наночастицы, а N_{np} — число атомов в ней.

В ходе оптимизации позиций атомов величина ϵ_{ex} незначительно уменьшилась от 0.90 до 0.87 эВ. В результате оптимизации средние расстояния между внутренними атомами наночастицы и их ближайшими соседями уменьшаются от исходного значения 2.164 Å до 2.133 Å. Атомы, относящиеся к граням наночастицы, отстоят от своих ближайших соседей примерно на 2.111 Å, атомы ребер — на 2.073 Å, а вершинные атомы — на 1.990 Å. Расстояние между противоположными гранями также уменьшилось от исходного значения 6.492 Å до 6.126 Å. При этом противоположные грани считались параллельными, а расстояние между ними оценивалось как разность усредненных нормальных компонент координат атомов, образующих эти грани.

Оптимизация позиций атомов в системе Al–TiC свидетельствует о том, что в результате взаимодействия наночастиц с поверхностями атомы алюминия верхних слоев смещаются относительно своих исходных позиций согласно рис. 2. Для поверхностей Al(100) и Al(110) изменение структуры верхнего слоя связано с образованием вакансий, адатомов и междоузельных атомов. При этом атомы алюминия располагаются рядом с атомами углерода, образуя с ними химические связи длиной около 2.0 Å.

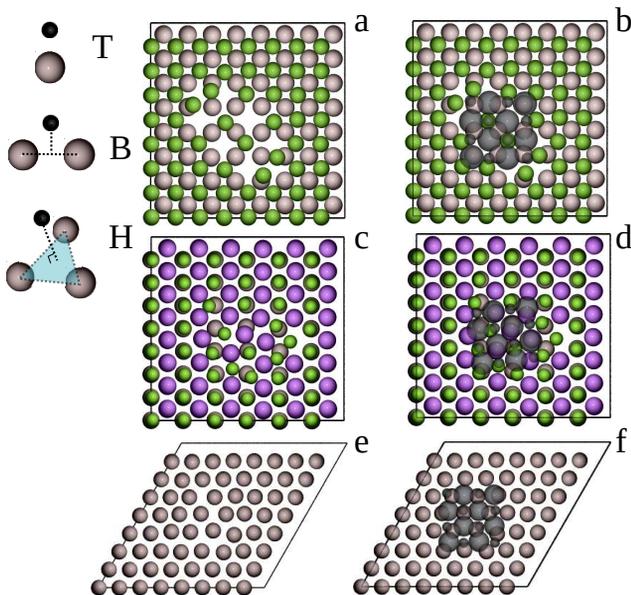


Рис. 2. Реконструкция поверхностей алюминия при взаимодействии с наночастицей TiC: *a, c, e* — верхние атомные слои поверхностей Al(100), Al(110) и Al(111), *b, d, f* — добавлены атомы нижнего слоя наночастицы TiC. Атомы титана и углерода окрашены черным цветом, причем атомы титана имеют больший радиус. Если релаксация позиций атомов сопровождалась нарушением локального порядка в этих слоях, атомы алюминия, относящиеся к поверхностному слою, окрашивались зеленым цветом, а к подповерхностному — фиолетовым. Если нарушения порядка в слое атомов алюминия не наблюдалось, атомы этого слоя окрашивались коричневым цветом. В левом верхнем углу рисунка схематически представлены различные конфигурации взаимного расположения атомов алюминия и углерода

Возможна реализация трех различных конфигураций относительного расположения атомов Al и C. Конфигурация Т (top) соответствует расположению атома углерода над атомом алюминия. При этом атом углерода связан с одним атомом алюминия, а линия связи образует с нормалью к поверхности алюминия малый угол. Конфигурация В (brige) соответствует взаимодействию атома углерода с двумя атомами алюминия, расположенными примерно на одинаковом расстоянии от него. Возможна также реализация конфигурации Н (hollow), в которой атом углерода соседствует с тремя атомами алюминия и расположен над плоскостью треугольника, составленного тремя атомами алюминия. Анализ структур, полученных в ходе оптимизации, указывает также на то, что атомы титана всегда располагаются над центрами колец из трех или более атомов алюминия, принадлежащих верхнему атомному слою пленки.

Из рис. 2 видно, что в ходе оптимизации атомы верхнего слоя поверхности Al(100) существенно сдвинулись относительно своих исходных позиций. Смещение атомов сопровождалось образованием вакансий и двух адатомов, расположенных вблизи вершинных атомов углерода наночастицы TiC.

При анализе локального окружения атомов углерода связанными с ними считались те атомы алюминия, расстояние до которых не превышало 2.3 Å. Таким образом, полное число связей Al–C для пленки Al(100) оказалось равным 10. Из 8 атомов углерода на поверхности наночастицы 6 имеют один соседний атом алюминия. Углы, образованные линиями связей Al–C и нормалью к поверхности алюминия, составляют от 3° до 30°, а их расположение над поверхностью примерно соответствует Т-конфигурации. Длины связей составляют около 2.00 Å и практически не зависят от выбора пары атомов. Оставшиеся 2 атома углерода располагаются в вершинах кубического кластера TiC и имеют по 2 соседних атома алюминия. Взаимное расположение вершинных атомов углерода и связанных с ними атомов алюминия соответствует В-конфигурации, а длины связей составляют 1.99 и 2.02 Å.

Пары атомов титана и алюминия считались соседними в том случае, если расстояние между ними не превышало 3.3 Å. Атомы титана имеют 45 соседних атомов алюминия, от 4 до 7 атомов каждый. Расстояния между атомами титана и алюминия различны и принимают значения в диапазоне от 2.58 Å до 3.27 Å, причем среднее расстояние составляет 2.97 Å. Энергия связи наночастицы с подложкой рассчитывалась по формуле

$$E_b = E_s + E_p - E_0, \tag{4}$$

где энергия E_0 вычислялась для системы взаимодействующих наночастицы и подложки после релаксации позиций атомов, а энергии E_s и E_p — в отсутствие взаимодействия для подложки и наночастицы соответственно.

Полученное для Al(100) значение энергии связи $E_b = 14.25$ эВ соответствует средней энергии 0.89 эВ/атом для каждого из восьми связанных с подложкой атомов C и Ti. Предполагая, что поверхностная плотность атомов для наночастицы мало отличается от значения 0.214 \AA^{-2} , соответствующего поверхности (100), получим оценочное значение удельной энергии взаимодействия $\gamma = 3.0 \text{ Дж/м}^2$. Это значение несколько выше полученной в работе [32] величины 2.63 Дж/м^2 для двух пленок Al(100) и TiC(100). Расхождение можно объяснить зависимостью энергии взаимодействия пар атомов от их ло-

кального окружения. В частности, каждый из атомов Ti или C на ребрах и в вершинах наночастицы связан с меньшим числом атомов противоположного сорта, чем атомы, относящиеся к грани (100). Это может оказаться причиной более сильного парного взаимодействия этих атомов с атомами алюминия или привести к увеличению числа химических связей и повысить таким образом энергию связи наночастицы с подложкой. Дополнительным источником погрешности при расчете энергии интерфейса, образованного двумя периодическими пленками, является несоответствие параметров решеток Al и TiC. Ввиду малости расчетной области, напряжения, которые возникают из-за структурного несоответствия, не могут быть уменьшены за счет образования дислокаций, вспучивания поверхностей пленок или формирования других крупномасштабных дефектов поверхности, которые могут реализовываться на практике. Реконструкция поверхности алюминия согласно рис. 2*a,b* также способствует снижению энергии E_0 и увеличению энергии связи E_b . Использование же периодических граничных условий при моделировании контакта двух пленок ограничивает смещение атомов поверхности и может приводить к занижению E_b .

Возможно также сравнение полученных результатов с экспериментальными данными работ [33–35], где были проведены измерения краевых углов для алюминиевых сплавов различных составов (расплавленная капля) на поверхности TiC. Заметим, что анализ обозначенных экспериментов затруднен зависимостью контактного угла от химического состава сплава, выбора состава и термодинамических параметров атмосферы, возможностью протекания неравновесных процессов и другими факторами. Тем не менее анализ результатов измерений, проведенных в работах [33–35] в различных условиях, позволяет предположить, что значение контактного угла θ в близких к идеальным условиям эксперимента может составлять 55° – 60° . При этом энергию взаимодействия расплава с подложкой можно рассчитывать, используя уравнения Юнга–Дюпре [10]:

$$\gamma = \gamma_{\text{TiC}} - \gamma_{\text{Al}} \cos \theta. \quad (5)$$

Подставляя данные из табл. 2 в формулу (5), получим $\gamma \approx 2.1 \text{ Дж/м}^2$, что несколько меньше рассчитанной нами величины 3.0 Дж/м^2 , а также значения 2.63 Дж/м^2 из [32]. Имеющееся расхождение находится в допустимых пределах и может быть объяснено обозначенными выше сложностями, связанными с интерпретацией экспериментальных данных, либо приближениями теории функционала плотно-

сти. Кроме того, теоретические вычисления проводились для кристаллической пленки алюминия, без учета теплового движения атомов, в то время как экспериментальные данные были получены для расплава при различных температурах около 1000 К.

При оптимизации системы TiC–Al(110) структура двух верхних слоев алюминиевой пленки искажается. Изменение структуры второго по счету сверху слоя (фиолетовые атомы на рис. 2*c,d*) связано с образованием двух вакансий в этом слое, а также двух междоузельных атомов во втором и первом верхнем слоях (зеленые атомы на рис. 2*c,d*). Начиная с третьего слоя и далее смещение атомов в ходе оптимизации было менее существенным и не приводило к формированию структурных дефектов.

Анализ локального окружения показал, что по соседству с каждым из атомов углерода наночастицы расположено не более одного атома алюминия, а число пар соседних атомов Al–C равно 8. Для 5 атомов углерода из 8 линии связи C–Al образует с нормалью углы менее 30° , а для остальных атомов углы оказываются больше и достигают 50° . Длины связей Al–C изменяются от 1.93 до 2.08 Å и в среднем составляют 1.99 Å, причем корреляция между длинами связей и углами отсутствует.

Восемь атомов Ti расположены по соседству с 41 атомом алюминия и имеют от 4 до 8 соседей каждый. Межатомные расстояния соседних атомов Ti–Al принимают значения от 2.7 до 3.1 Å и в среднем составляют 2.96 Å.

Энергия связи наночастицы с подложкой Al(110) составила 13.62 эВ, что несколько ниже значения, полученного для пленки Al(100). Среднее значение энергии связи, приходящееся на один атом Ti или C, расположенный вблизи алюминиевой подложки, составляет 0.85 эВ/атом, а оценка удельной энергии адгезии дает значение $\gamma = 2.9 \text{ Дж/м}^2$.

В ходе оптимизации системы TiC–Al(111) атомы верхних слоев поверхности алюминия незначительно смещались относительно исходных позиций, что позволяет пренебречь нарушением трансляционной симметрии атомов поверхности алюминия (рис. 2*e,f*). Сохранение структуры поверхностного слоя алюминия в этом случае можно объяснить, принимая во внимание более плотную упаковку атомов поверхности Al(111) (0.142 \AA^{-2}) по сравнению с Al(100) и Al(110) (0.123 и 0.087 \AA^{-2} соответственно). Можно предположить, что при увеличении плотности упаковки подвижность поверхностных атомов уменьшается из-за более сильного взаимодействия с соседними атомами, что препятству-

ет их смещению относительно исходных позиций в условиях взаимодействия с наночастицей.

Четыре атома углерода, относящиеся к нижней грани наночастицы, оказались связаны с одним атомом алюминия каждый (Т-конфигурация). Два атома углерода, которые условно могут быть отнесены к ребрам нижней грани, образуют связи с двумя атомами алюминия каждый, что соответствует В-конфигурации, и два вершинных атома образуют по три Al–C связи, как это показано на схеме рис. 2 для Н-конфигурации. Таким образом, суммарное количество связей Al–C равно 14. Длины связей Al–C принимают значения в диапазоне от 2.00 до 2.24 Å и в среднем составляют 2.08 Å.

Атомы Ti нижнего атомного слоя наночастицы располагаются вблизи 46 атомов Al и имеют от 4 до 7 соседей каждый. Значения межатомных расстояний для пар соседних атомов Ti–Al изменяются в диапазоне от 2.58 до 3.27 Å, а среднее значение составляет 2.97 Å.

Энергия связи наночастицы с подложкой Al(111) составила 11.04 эВ, или в среднем 0.69 эВ/атом на каждый из связанных с подложкой атомов Ti или C. Оценка удельной энергии адгезии дает величину $\gamma \approx 2.4 \text{ Дж/м}^2$, что заметно меньше значений 3.0 и 2.9 Дж/м², полученных нами для пленок Al(100) и Al(110) соответственно, а также значения 2.63 Дж/м², рассчитанного в [32] для контакта пленок Al(100) и TiC(100). Полученные данные указывают на сильную зависимость энергии межфазной границы от структуры и взаимной ориентации поверхностей взаимодействующих Al и TiC. При этом энергетически предпочтительными оказываются границы, образованные поверхностями Al(100) и TiC(100), в то время как образование границ Al(110)–TiC(100) или Al(111)–TiC(100) менее вероятно.

Анализ заселенностей атомных орбиталей по Малликену указывает на химический характер взаимодействия между атомами Al–C и Al–Ti. Взаимодействие между частицей и подложкой сопровождается перекрыванием валентных орбиталей соседних атомов Al–C и Al–Ti и переносом заряда от алюминия к TiC. Расчет зарядов атомов титана и углерода в кристалле дает значения +0.185e и –0.185e соответственно. В результате нарушения симметрии кристалла и образования поверхностей заряды атомов в наночастице оказываются отличными от значений в кристалле. Заряды атомов титана, расположенных на поверхности наночастицы, составляют от +0.15e до +0.20e. Атомы углерода имеют отрицательные заряды в диапазоне от –0.21e до –0.10e.

При взаимодействии наночастиц с подложками Al(100), Al(110) и Al(111) суммарные заряды атомов углерода и титана становятся равными –1.73e, –1.52e и –2.28e соответственно. Отрицательные заряды атомов углерода в результате взаимодействия увеличиваются: значение, полученное усреднением по всем атомам углерода для всех трех ориентаций подложки составило –0.27e. Положительные заряды атомов титана уменьшаются и в среднем составляют +0.03e.

Дополнительную информацию, необходимую для классификации межатомных взаимодействий в молекулах и твердых телах, можно получить, анализируя пространственное распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ [36] и других скалярных функций координат, построенных с использованием $\rho(\mathbf{r})$ и ее производных [37, 38]. При анализе распределения электронной плотности согласно квантовой теории атомов в молекулах Бейдера [36] особое внимание уделяется поверхностям с нулевыми потоками градиента электронной плотности, которые ассоциируются с пространственными границами атомов, а также линиям максимальной электронной плотности, соединяющим пары ядер, которые ставятся в соответствие химическим связям между атомами. Следует заметить, что применимость теории атомов в молекуле к анализу результатов, полученных с использованием метода псевдопотенциала, ограничена [38]. Поэтому в настоящей работе анализ распределения электронной плотности выполнялся в ограниченном объеме: не были рассчитаны заряды атомов, не анализировались потоки градиентов электронной плотности, не были определены критические точки связей. Анализ распределения электронной плотности ограничивался вычислением значений величин электронной плотности, ее градиента и гессиана в критических точках функции локализации электронов $\eta(\mathbf{r})$, которая определяется согласно выражению [39, 40]

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_0(\mathbf{r})]^2}, \quad (6)$$

где $D_0 = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3}$ – плотность распределения кинетической энергии в модели Томаса–Ферми, а величина

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (7)$$

характеризует степень локализации электронных пар [39]. Функция $\eta(\mathbf{r})$ может принимать значения от 0 до 1, причем значение 0.5 соответствует делюка-

лизованным электронам (величина D равна соответствующей величине D_0 в электронном газе), а значение $\eta(\mathbf{r}) = 1$ — полной локализации электронной пары в точке \mathbf{r} . Значения $\eta < 0.5$ возникают в областях пространства между локализованными электронами.

Как и $\rho(\mathbf{r})$, функция локализации электронов имеет сложную топологию и характеризуется наличием локальных максимумов, минимумов и седловых точек. В отличие от электронной плотности, локальные максимумы η соответствуют локализованной в данной точке пространства электронной паре и могут быть обнаружены как вблизи ядер атомов, так и в областях межатомного пространства на линиях связей. Последний случай указывает на локализацию пар валентных электронов соседних атомов и представляет особенный интерес при анализе химической связи.

На рис. 3а представлены зависимости функции $\eta(\mathbf{r})$, построенные вдоль линий связей Al-C для системы TiC-Al(100). Здесь и далее \mathbf{r} — векторный аргумент функции, построенной в пространстве трех переменных, r — скалярный аргумент функции, построенной вдоль линии связи. Из рис. 3а видно, что $\eta(r)$ имеет максимум и слабо зависит от выбора пары атомов. Вблизи ядер атомов величина η обращается в нуль, что обусловлено рассмотрением только валентных электронов в модели с псевдопотенциалом. Анализ градиентов и матрицы Гессе функции $\eta(\mathbf{r})$ свидетельствует о том, что в данной точке функция достигает локального максимума и принимает значение $\eta \approx 0.83$. Сильная локализация электронной пары на линиях связи ($\eta \geq 0.8$) характерна для ковалентно связанных атомов, что позволяет объяснить направленный характер взаимодействия и реконструкцию поверхности алюминия с преимущественным образованием Т-конфигураций пар атомов Al-C. Расположение точки максимума на линии связи соответствует значению $r/l \approx 0.60$, что говорит о полярности ковалентной связи Al-C.

Значение электронной плотности в этой точке составляет примерно 0.11 ат. ед. Величина лапласиана электронной плотности в этой точке отрицательна, $\Delta\rho = -0.09$ ат. ед. Сравнительно высокое значение электронной плотности в критической точке, а также отрицательное значение $\Delta\rho$ являются характерными для ковалентных связей.

Деформационная электронная плотность $\delta\rho$ характеризует изменение распределения электронной плотности совокупности невзаимодействующих фрагментов (промолекулы) при их соединении в

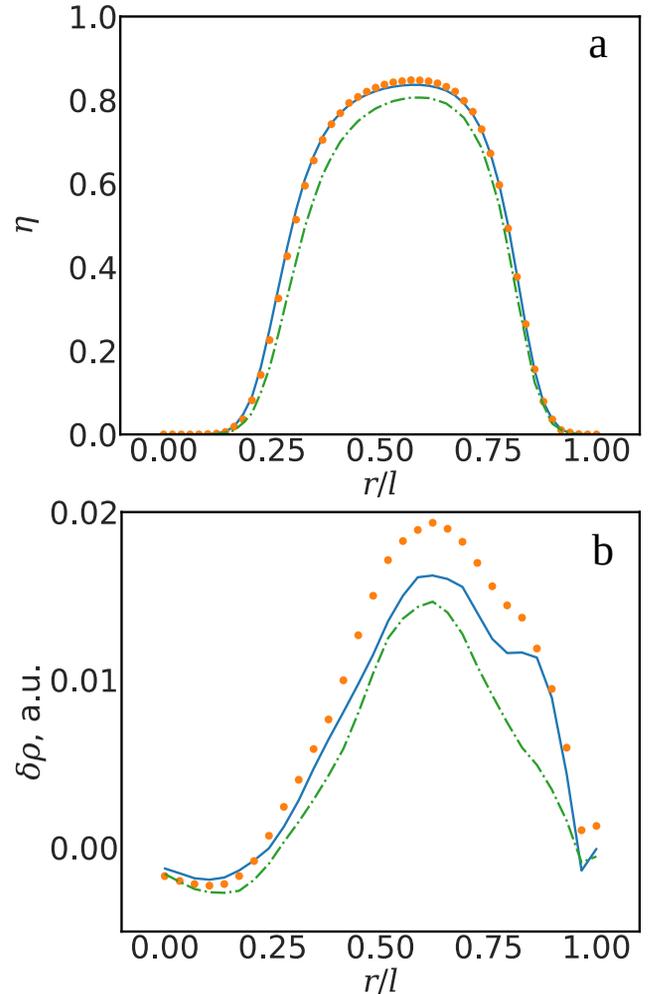


Рис. 3. Зависимости функции локализации электронов (а) и деформационной электронной плотности (б) от расстояния r до атомов алюминия на линиях связей Al-C, построенные для TiC-Al(100). Кривые соответствуют следующим вариантам выбора пар атомов: сплошная линия — вершинный атом углерода и один из двух соседних с ним атомов алюминия; точки — атом углерода расположен на ребре наночастицы; штрихпунктирная — атом углерода принадлежит грани наночастицы. Расстояния отнесены к значениям длин связей l

молекулу и определяется формулой [36, 41]

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - [\rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})]. \quad (8)$$

Промолекула может быть выбрана различными способами и чаще всего ее представляют в виде совокупности невзаимодействующих атомов. В настоящей работе в качестве промолекулы выбирались наночастица TiC и подложка, значения электронных плотностей которых ρ_1 и ρ_2 были рассчитаны в геометрии связанной системы.

Значение деформационной плотности в заданной точке может быть положительным или отрицательным, ее знак указывает на накопление или уменьшение электронной плотности и противоположен знаку функции пространственного распределения плотности энергии электронов в точке.

Зависимости $\delta\rho(r)$, построенные вдоль линии связи Al–C и представленные на рис. 3b, знакопеременны и имеют выраженные локальные максимумы, положения которых примерно соответствуют положению максимума функции локализации электронов. Вблизи атомов алюминия кривые $\delta\rho(r)$ имеют локальные минимумы, а значения деформационной электронной плотности отрицательны, что указывает на полярный характер межатомного взаимодействия. Немонотонный характер зависимости $\delta\rho(r)$ вблизи атома углерода ($r/l \geq 0.8$) может быть обусловлен погрешностью сеточного представления и интерполяции электронной плотности.

Интегрирование деформационной плотности вдоль линии связи для любой из выбранных пар атомов дает положительную величину, что указывает на накопление электронной плотности в межатомном пространстве. Максимальные значения $\delta\rho$ составляют от 0.014 до 0.02 ат.ед., что ненамного меньше средней плотности валентных электронов в кристаллическом алюминии 0.0267 ат.ед.

Обобщая изложенные выше результаты анализа распределения электронной плотности на линии связи Al–C можно выделить следующие признаки, указывающие на ковалентный характер межатомного взаимодействия.

- 1) Наличие единственной критической точки типа $(3, -3)$ функции $\eta(\mathbf{r})$ на линии связи, в которой $\eta = 0.83$.
- 2) Большая величина электронной плотности в этой точке $\rho = 0.11$ ат.ед.
- 3) Положительная и сравнительно большая величина деформационной плотности в критической точке функции $\eta(\mathbf{r})$.
- 4) Отрицательный знак лапласиана электронной плотности, $\Delta\rho = -0.09$ ат.ед.

Представленные данные соответствуют T-конфигурации связи Al–C в системе TiC–Al(100). Сравнение с аналогичными данными, полученными для T-, V- и H-конфигураций связей, наблюдаемых в системах с пленками различной ориентации, указывает на незначительные различия в характере

зависимости $\eta(r)$: во всех случаях максимальное значение функции оказывается смещено в сторону атома углерода на 58–62%, в точке максимума значения $\eta(\mathbf{r})$ составляют от 0.79 до 0.85, значения $\rho(\mathbf{r})$ близки к 0.1 ат.ед., а величина $\Delta\rho < 0$. Интегрирование деформационной электронной плотности вдоль линии связи также дает отрицательные значения для любой ориентации подложки, независимо от выбора пары атомов Al–C.

Зависимости $\eta(r)$ и $\delta\rho(r)$, построенные вдоль линий, соединяющих атомы алюминия и титана, представлены на рис. 4. Функции $\eta(r)$ имеют два локальных максимума, смещенных к ядрам атомов, и один минимум между ними. Выбор атома алюминия оказывает существенное влияние на функцию $\eta(r)$, в то время как различное расположение атомов титана незначительно влияет на характер зависимости и значения функции в критических точках. Точкам максимумов на линии связи соответствуют позиции неподеленных пар валентных электронов атомов Ti и Al. Функция распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ также принимает максимальные значения в этих точках. В то же время точки максимума $\eta(r)$ оказываются смещены относительно экстремумов деформационной электронной плотности $\delta\rho(r)$. Появление максимумов электронной плотности в позициях, не соответствующих позициям ядер атомов, может быть связано с применением метода псевдопотенциала в настоящей работе. Известно также, что при металлическом характере связи в кристаллах и кластерах возможно появление неядерных аттракторов электронной плотности — локальных максимумов, координаты которых не соответствуют координатам ядер атомов [42,43]. Однако окончательный вывод о причине появления обозначенных максимумов требует полноразмерного квантовохимического расчета, который в настоящей работе не выполнялся.

Между двумя максимумами функции локализации электронов расположена точка минимума, которая на гиперповерхности $\eta(\mathbf{r})$ является критической точкой типа $(3, -1)$. Величина η в этой точке для различных пар атомов принимает значения от 0.09 до 0.22. При этом для атомов алюминия, образующих также карбидную связь, значения η в критической точке примерно в 2 раза меньше, чем для атомов алюминия, не связанных с атомами углерода. Для всех рассмотренных пар атомов Ti–Al данная точка является также критической точкой на гиперповерхности $\rho(\mathbf{r})$ — точкой типа $(3, -1)$ или $(3, 1)$. Заметим при этом, что отрицательные собственные значения гессиана в данной точке близки к нулю,

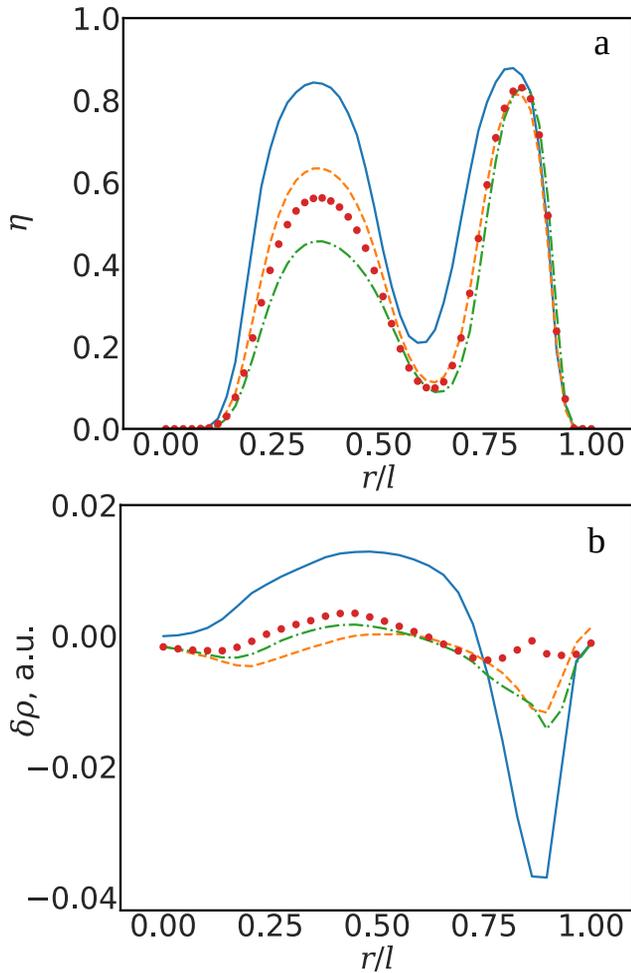


Рис. 4. Зависимости функции локализации электронов (а) и деформационной электронной плотности (b) от расстояния r до атомов алюминия на линиях связей Al-C, построенные для TiC-Al(100). Кривые соответствуют следующим вариантам выбора пар атомов: сплошная линия — атом алюминия располагается по соседству с атомом титана и не образует связей с атомами углерода; штриховая — атом алюминия, расположенный по соседству с атомом титана, связан с атомом углерода на ребре наночастицы; штрихпунктирная — атом алюминия, расположенный по соседству с атомом титана, связан с атомом углерода на грани наночастицы; точки — соседний с атомом титана атом алюминия связан с атомом углерода в вершине наночастицы. Расстояния отнесены к значениям межатомных расстояний l

а лапласиан электронной плотности положителен и принимает значения в диапазоне от 0.03 до 0.3 ат. ед. Электронная плотность в этой точке сравнительно низка, от 0.032 до 0.048 ат. ед. При этом, если атом алюминия образует также связь Al-C, значение лапласиана электронной плотности в точке оказывается намного выше, а значения функций ρ и η — ниже,

чем в случаях с атомами алюминия, не связанными с атомами углерода.

Величина $\delta\rho$, построенная вдоль линий связей, знакопеременна и может принимать в критической точке функции $\eta(\mathbf{r})$ как положительные, так и отрицательные значения. Интегрирование деформационной электронной плотности вдоль линии связи дает положительные значения для пар атомов Al-Ti, в которых атом алюминия не образует карбидных связей, и отрицательные — для пар, в которых атом алюминия связан с атомом углерода. Накопление электронной плотности в межъядерном пространстве указывает на наличие притяжения между атомами титана и алюминия, а снижение — на отсутствие связи между атомами. Поэтому можно предположить, что атомы алюминия могут образовать химическую связь с атомами титана в том случае, если они не участвуют во взаимодействии Al-C, а атомы алюминия, связанные с атомами углерода, не образуют химических связей Al-Ti. При этом количество связей Al-Ti существенно сокращается и для подложек Al(100), Al(110) и Al(111) оказывается равным 6, 7 и 5. В то же время малость значений ρ , η , $\delta\rho$, а также положительное значение лапласиана электронной плотности позволяют сделать качественный вывод о более слабом взаимодействии атомов Al-Ti по сравнению с Al-C.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование поверхностных энергий алюминия и карбида титана, а также взаимодействия наночастиц TiC с алюминиевой подложкой. Результаты исследования поверхностей TiC показали значительные различия их энергий в зависимости от ориентации, причем наиболее низкой энергией обладает поверхность (100). Использование полученных энергий при моделировании структуры наночастиц по методу Кюри-Вульфа позволяет предположить кубическую форму стехиометрических наночастиц TiC, грани которой соответствуют плоскостям {100}.

В результате исследования взаимодействия стехиометрических наночастиц TiC малого размера (64 атома) с поверхностями алюминия установлено, что на поверхностях Al(100) и (110) при взаимодействии с наночастицей атомы алюминия смещаются относительно своих исходных позиций и располагаются под атомами углерода. При этом в пленке Al(100) нарушается структура одного атомного слоя, ближайшего к наночастице, а в пленке Al(110) — двух

ближайших слоев. Структура пленки Al(111) слабо меняется в ходе взаимодействия, что может быть связано как с более плотной упаковкой поверхностных атомов, так и с использованием в работе упрощенной модели, не учитывающей теплового движения атомов и предполагающей периодичность подложки. Средняя энергия связи, приходящаяся на один атом титана или углерода, составляет 0.89, 0.85 и 0.69 эВ/атом для пленок Al(100), (110) и (111) соответственно. В первых двух случаях значение энергии мало отличается от величины избыточной энергии, приходящейся на один атом поверхности TiC(100).

Взаимодействие между атомами алюминия, титана и углерода имеет химическую природу. Длины связей Al–C составляют около 2 Å и незначительно различаются для разных пар взаимодействующих атомов. Количество связей, приходящихся на один атом углерода, меняется от одной (в большинстве случаев) до двух или трех для атомов углерода, расположенных в вершинах кубической наночастицы. Взаимное расположение атомов углерода и алюминия свидетельствует о направленности связей Al–C, а анализ функции локализации электронов и электронной плотности вдоль линии связи указывает на наличие локализованной электронной пары, смещенной в сторону атома углерода. Таким образом, можно сделать вывод о полярном ковалентном характере межатомного взаимодействия Al–C.

Для связей Al–Ti нехарактерна строгая направленность, а их длина составляет около 3 Å. Рядом с каждым атомом Ti располагается не менее четырех атомов алюминия, некоторые из которых образуют также связи с атомами углерода. Вид функции локализации электронов, построенной вдоль линий, соединяющих атомы, указывает на образование неподеленных локализованных электронных пар и делокализацию электронной плотности между ними. Накопление электронной плотности в межъядерном пространстве при этом наблюдается только для тех пар атомов Al–Ti, в которых атом алюминия не образует карбидных связей. Характер распределения электронной плотности и функции локализации электронов позволяет сделать вывод о металлическом типе связи таких пар. Если атом алюминия взаимодействует с атомом углерода и располагается по соседству с атомом титана, накопление электронной плотности между ядрами атомов титана и алюминия не происходит. Следовательно, такие атомы алюминия не образуют химических связей с соседними атомами титана.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10227).

ЛИТЕРАТУРА

1. I.A. Evdokimov, T.A. Chernyshova, G.I. Pivovarov, P.A. Bykov, L.A. Ivanov, and V.E. Vaganov, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **5**, 255 (2014).
2. R. Casati and M. Vedani, *Metals* **4**, 65 (2014).
3. A.V. Aborkin, D.V. Bokaryov, S.A. Pankratov, and A.I. Elkin, *Ceramics* **6**, 231 (2023).
4. A.V. Aborkin, A.I. Elkin, V.V. Reshetniak, A.M. Obédkov, A.E. Sytshev, V.G. Leontiev, D.D. Titov, and M.I. Alymov, *J. Alloys. Comp.* **872**, 159593 (2021).
5. S.L. Pramod, S.R. Bakshi, and B.S. Murty, *J. Mater. Eng. Perform.* **24**, 2185 (2015).
6. P. Sharma and S. Ganti, *Phys. Stat. Sol. B* **234**, R10 (2002).
7. P. Sharma, S. Ganti, and N. Bhate, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 535 (2003).
8. H.L. Duan, J. Wang, Z.P. Huang, and B.L. Karihaloo, *J. Mech. Phys. Sol.* **53**, 1574 (2005).
9. В.Е. Панин, Е.Е. Дерюгин, С.Н. Кульков, *Прикл. мех. техн. физ.* **51**(4), 127 (2010).
10. Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности*, Мир, Москва (1986).
11. V. Reshetniak, O. Reshetniak, A. Aborkin, V. Nederkin, and A. Filippov, *Nanomaterials* **12**, 2045 (2022).
12. W.J. Kim and Y.J. Yu, *Scripta Mater.* **72–73**, 25 (2014).
13. W. Liu, C. Cao, J. Xu, X. Wang, and X. Li, *Mater. Lett.* **185**, 392 (2016).
14. В.И. Ролдугин, *Физикохимия поверхности*, Изд. дом «Интеллект», Долгопрудный (2011).
15. A.H. Larsen, J.J. Mortensen, J. Blomqvist et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 273002 (2017).
16. T.D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

18. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
19. J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **127**, 114105 (2007).
20. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Mol. Phys.* **92**, 477 (1997).
21. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 124 (1999).
22. A. V. Chichagov, V. A. Varlamov, R. A. Dilanyan, T. N. Dokina, N. A. Drozhzhina, O. L. Samokhvalova, and T. V. Ushakovskaya, *Crystallogr. Rep.* **46**, 876 (2001).
23. Дж. Най, *Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц*, Мир, Москва (1967).
24. И. Н. Францевич, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Наук. думка, Киев (1982).
25. J. Schöchl, K. P. Bohnen, and K. M. Ho, *Surf. Sci.* **324**, 113 (1995).
26. N. E. Singh-Miller and N. Marzari, *Phys. Rev. B* **80**, 235407 (2009).
27. W. Tyson and W. Miller, *Surf. Sci.* **62**, 267 (1977).
28. L. H. Fang, L. Wang, J. H. Gong, H. S. Dai, and D. Zh. Miao, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **20**, 857 (2010).
29. A. Vojvodic, C. Ruberto, and B. I. Lundqvist, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 375504 (2010).
30. M. G. Quesne, A. Roldan, N. H. de Leeuw, and C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6905 (2018).
31. L. Wang, L. H. Fang, and J. H. Gong, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **22**, 170 (2012).
32. L. M. Liu, S. Q. Wang, and H. Q. Ye, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 8103 (2003).
33. E. A. Aguilar, C. A. Leon, A. Contreras, V. H. Lopez, R. A. L. Drew, and E. Bedolla, *Composites, Part A* **33**, 1425 (2002).
34. C. A. Leon, V. H. Lopez, E. Bedolla, and R. A. L. Drew, *J. Mater. Sci.* **37**, 3509 (2002).
35. A. Contreras, *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 159 (2007).
36. Р. Бейдер, *Атомы в молекулах: квантовая теория*, Мир, Москва (2001).
37. B. Silvi, I. Fourré, and M. E. Alikhani, *Monatshefte für Chemie* **136**, 855 (2005).
38. Е. В. Барташевич, В. Г. Цирельсон, *Успехи химии* **83**, 1181 (2014).
39. A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
40. B. Silvi and A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
41. В. Г. Цирельсон, *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела*, БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва (2010).
42. D. Stalke, *Electron Density and Chemical Bonding I: Experimental Charge Density Studies*, Springer, Berlin (2012).
43. B. Silvi and C. Gatti, *J. Phys. Chem. A* **104**, 947 (2000).