

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ УМОВ НАПИЛЕННЯ НА ПРОЦЕС ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Ni-AL МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу напилення атомів нікелю на поверхню наноплівки з атомів алюмінію. Показано вплив початкових умов (температури, густини потоку) на сам процес напилення і формування структур на контакті. Встановлено, що у випадку напилення при достатньо високій температурі в зоні контакту виникає впорядкована фаза з ОЦК решіткою, присутність якої робить контактне плавлення неможливим. Комп'ютерне моделювання проводилось за допомогою класичного методу молекулярної динаміки з використанням ЕАМ потенціалу міжатомної взаємодії

Ключові слова: молекулярна динаміка, система Ni-Al, напилення, твердий розчин, наноплівка, метод зануреного атому, радіальна функція розподілу.

Вступ

Мультишарові фольги широко використовуються для реалізації екзотермічної реакції у процесах самопоширюваного високотемпературного синтезу [1]. Самопоширюваний високотемпературний синтез є одним із найбільш перспективних напрямків в сучасному матеріалознавстві. Речовини, які синтезуються вказаним методом, характеризуються набором оптимальних і ефективних властивостей. Дані властивості досягаються наявністю в структурі речовин фаз, що взаємодоповнюються комплексами фізико-хімічних, механічних та інших параметрів. Основною задачею високотемпературного синтезу традиційно є отримання порошкових композитних матеріалів для їх використання в якості різноманітного захисного покриття, з використанням методів плазмового, магнетронного чи детонаційного напилення [2-4]. Тому існує необхідність розробки фізичної моделі, яка б адекватно і якісно описувала даний процес, а також процес фазоутворення на контакті наноплівок, дозволяла підбирати геометричні і дифузійні параметри нанорозмірних фольг.

Наноплівки для мультишарових нанофольг найчастіше формуються за допомогою методу напилення одного металу на інший. В процесі такого напилення на контакті можуть виникати різні структури, від появи або відсутності яких може змінюватись механізм утворення фаз на інтерфейсі металів. В даній роботі досліджується проблема впливу температури, густини потоку на формування структур на контакті під час такого напилення.

Одним із шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напилення на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД). У свою чергу постає необхідність в аналізі та дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напилення, а також у поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті [5].

Аналіз останніх досліджень і результатів

Одне з найбільш систематичних досліджень реакцій у системі нікель-алюміній було зроблено в Технологічному Університеті Ейндховена [6–7]. Згідно з результатами цих досліджень, при взаємодії нікелю з твердим алюмінієм (тобто нижче 660°C) першою виникає і швидко росте фаза Ni_3Al . Але як показують нещодавно проведені молекулярно-динамічні експерименти Ф. Бараса і О. Політано [8-9], безпосередній контакт монокристалу Ni і монокристалу Al може призводити до появи неупорядкованої першої фази. Є підстави вважати, що ця перша фаза може бути рідкою. Подібна гіпотеза була згодом опублікована у роботі [10]. Однак, якщо попереднє створення мультишарового зразка призводить до утворення сполук у твердому розчині на інтерфейсі між Ni та Al , то шлях послідовності фазоутворення може значно змінитись. Якщо рідкий розчин не виникне як перша фаза, то зміниться механізм зародкоутворення і наступної фази, тому дуже важливо дослідити, яка структура виникне або може виникнути на контакті Ni та Al у випадку напилення одного металу на інший. При цьому стан контакту зон Ni і Al може сильно залежити від умов напилення (температура, густина потоку).

Постановка завдання

Завданням цієї роботи було дослідити характеристики, що можуть впливати на результати напилення атомів нікелю на алюміній і алюмінію на нікель, а також описати появу тих чи інших структур на контакті. В ході вирішення даного завдання було промодельовано процес напилення на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД). Ця проблема аналізувалась методом МД з використанням потенціалу ЕАМ (*embedded-atom method* – метод зануреного атому). ЕАМ потенціал для методу МД, який використовується для системи $Ni-Al$, був розроблений Ю. Мішиним [11] для інтерметалічної сполуки В2 - $NiAl$. Цей потенціал також широко використовується й для інших структур таких як: L12 - Ni_3Al , Ni , Al .

Моделювання процесу напилення здійснювалось за допомогою програмного пакета LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), який є вільно поширюваним програмним забезпеченням для моделювання методом молекулярної динаміки [12, 13]. Візуалізація результатів проводилась за допомогою програмного засобу OVITO [14].

Виклад основного матеріалу (Експерименті і результати)

В ході моделювання було проведено ряд МД-експериментів процесу напилення з різною температурою підкладки та різними розмірами підкладки.

В **Експерименті 1**, в початковий момент система містить лише 4800 атомів алюмінію, які утворюють 6 паралельних атомних площин (001) з гранецентрованою кубічною решіткою. Відповідно, висота шару Al $h \approx 12.18 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y =$

81.74 Å. Вздовж напрямків ОХ ОУ застосовані періодичні граничні умови. В експерименті проводилось моделювання наплення 1280 атомів нікелю на алюмінії протягом 32 нс, при температурі $T=290$ К в умовах мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. Для порівняння проводилось моделювання за тих же параметрів, але для температури $T = 900$ К.

При напленні атоми Ni з'являлися на висоті 6 нм від поверхні підкладки у випадковому місці в межах площини $[0, L_x, 0, L_y]$ з періодом в 25 нс. Початкова швидкість кожного атому Ni складала $v = 900$ м/с і була перпендикулярно направлено до площини підкладки.

Після проведення моделювання було помічено ознаки утворення кристалічних структур $Ni-Al$ на поверхні зразка, і для підтвердження цього, був здійснений пошук структурного параметру для ближнього порядку розташування атомів різного сорту в кристалічному сплаві.

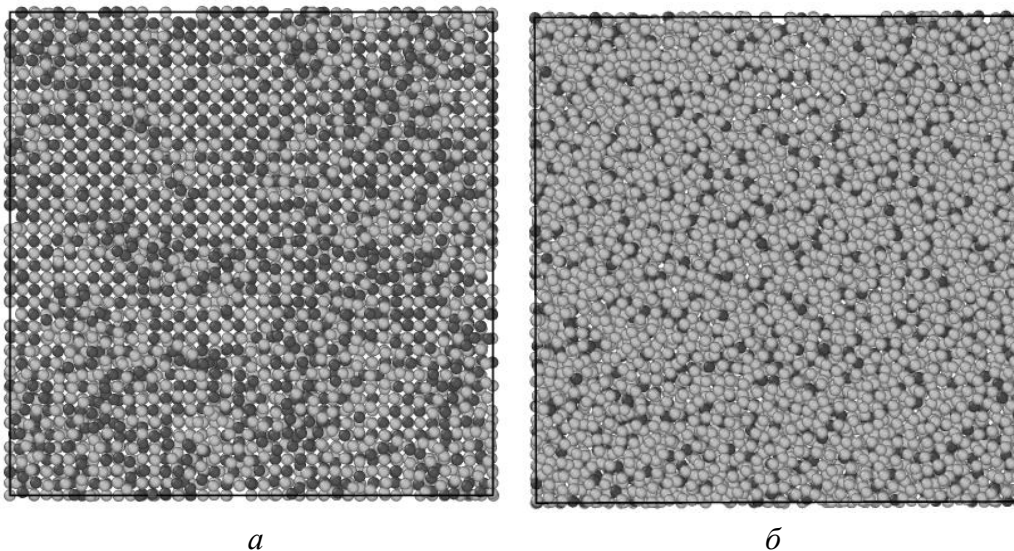


Рис. 1. Результати наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню:
а) $t = 32$ нс, $T=290$ К; б) $t = 32$ нс, $T=900$ К.

Атоми Ni і Al показані відповідно темно-сірими та світло-сірими сферами.

Розрахунки проводились для поверхневого прошарку атомів (в даному випадку поверхневими вважались атоми, що мають до 6 сусідів включно), для цього окремо обчислювались кількості пар атомів $Al-Al$, $Ni-Ni$, $Al-Ni$. Критерій ближнього порядку розраховувався за формулою:

$$\varphi = \frac{N_{AB} - 2N_p C_A C_B}{N_p (1 - 2C_A C_B)}, \quad (1)$$

де C_A, C_B – концентрації атомів типу А і типу В, N_{AB} – кількість пар атомів різного типу, N_p – загальна кількість пар атомів. В результаті шуканий параметр становив $\varphi = 0.312$, а значення $N_{Al-Al} = 109$, $N_{Ni-Ni} = 48$, $N_{Al-Ni} = 158$, що може свідчити про

наявність хоч і не дуже значного, але все ж упорядкування у промодельованому зразку, а отже і про можливість утворення структур *Ni-Al* в процесі напилення.

В другому випадку (рис.1 - б) була промодельована та ж сама система, але з іншою температурою ($T = 900 \text{ K}$), при цьому можна бачити, що атоми *Ni*, які напилюються на поверхню, проникають глибше в шар *Al*, виштовхуючи атоми *Al* на поверхню, і вони тепер складають більшість поверхневих атомів у порівнянні з попереднім зразком.

В ході моделювання методом МД було проведено ряд експериментів процесу напилення при різних температурних режимах. На першому етапі напилення проводилось при підвищеній температурі, на іншому етапі напилення проводилось при кімнатній температурі з подальшим нагрівом. При порівнянні цих експериментів в моделі напилення з температурою 730 K, 830 K помічено утворення нової структури з ВСС (*body-centered cubic* – об'ємноцентровано кубічна) решіткою в зоні контакту, при цьому атоми алюмінію утворюють FCC (*face-centered cubic* – гранецентровану кубічну решітку). Дана структура залишається стійкою і після припинення напилення, при цьому можна припустити, що вона перешкоджає утворенню інших структур або ж рідини в цій зоні контакту. Для перевірки можливості утворення рідини у зоні контакту, що може характеризуватись значною кількістю неструктурованих атомів, модель була збільшена в розмірах. Для неї в подальшому були обраховані радіальні функції розподілу.

Експерименти 2-4

На початковій стадії система складається з шару *Al*, висота якого 6 атомних площин. Шар *Al* має тип ґратки FCC (ГЦК). Висота шару *Al* $h \approx 16.2 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 36.45 \text{ \AA}$, але при цьому вздовж напрямку вісі *OX* та вісі *OY* застосовані періодичні граничні умови. В ході роботи було проведено моделювання напилення 1280 атомів нікелю на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання для першого випадку проводилось за час 55 *нс*, і температурі $T=730 \text{ K}$ для мікροканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напилення протягом 35 *нс*, після цього (другий етап) підтримувалась постійна температура 730 K протягом 20 *нс*. В другому експерименті цей же зразок напилювався при температурі 830 K. Для обох випадків маємо утворення плівки *Ni-Al*, яка має ОЦК-структуру решітки. Кількість атомів, що належить даній структурі, росте з процесом напилення, але після певного періоду часу стабілізується і залишається сталою і після припинення напилення (рис. 3).

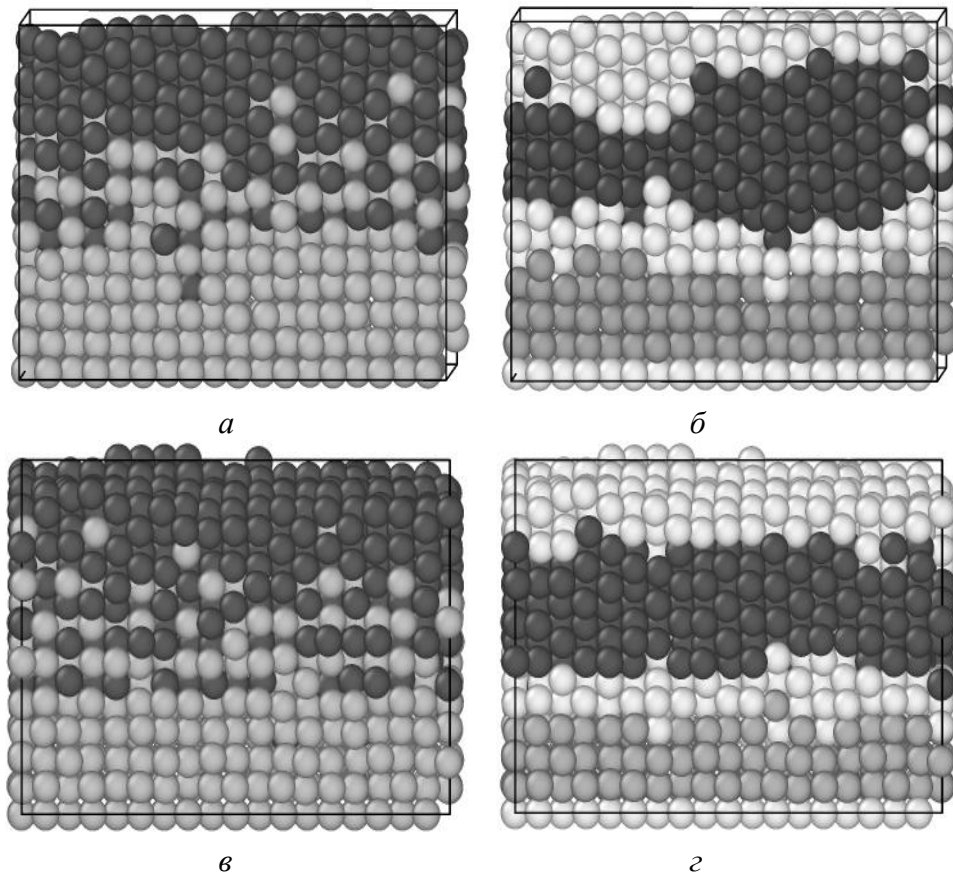


Рис.2 Результати наповнення атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY
 I. (а, б) – ($t = 55$ нс, $T=730$ К); (в, г) – ($t = 60$ нс, $T=830$ К).
 II. (а, в) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б, г) –
 показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці
 FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці BCC, білий колір – атоми з
 невизначеною структурою.

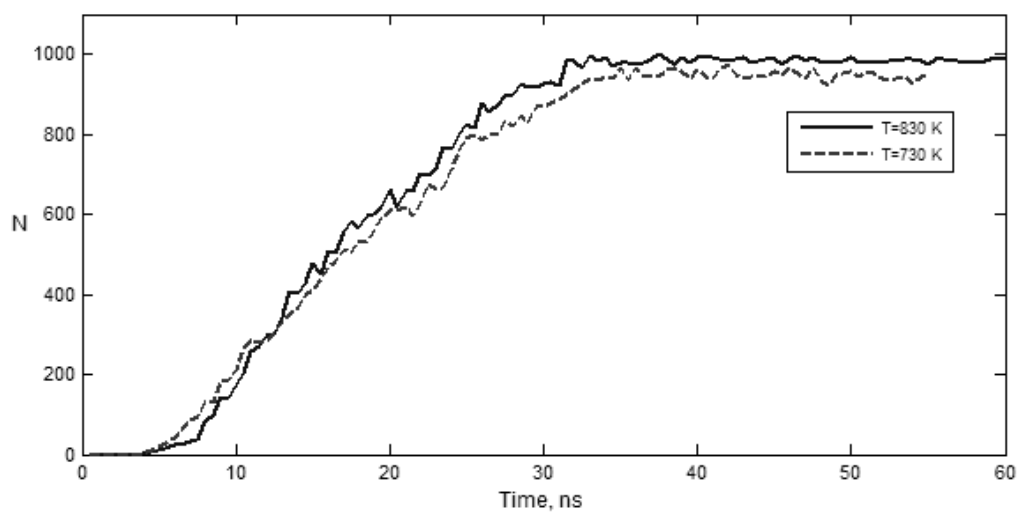


Рис. 3. Ріст кількості атомів, що належать решітці BCC (ОЦК) у процесі наповнення
 ($t = 55$ нс, $T=730$ К (штрихова крива) і $t = 60$ нс, $T=830$ К (суцільна крива)).

В іншому експерименті було промодельовано напilenня для зразка з попередніми розмірами з такими ж граничними умовами по осях OX OY . В ході роботи 1300 атомів нікелю напильовались на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 46 *нс* для мікροканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напilenня протягом 36 *нс* при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 700 К і підтримувалась протягом 10 *нс*. У даному випадку, коли напilenня велось при кімнатній температурі, кількість атомів з ВСС-решіткою порівняно незначна, і з підвищенням температури після напilenня не збільшується (рис 4.).

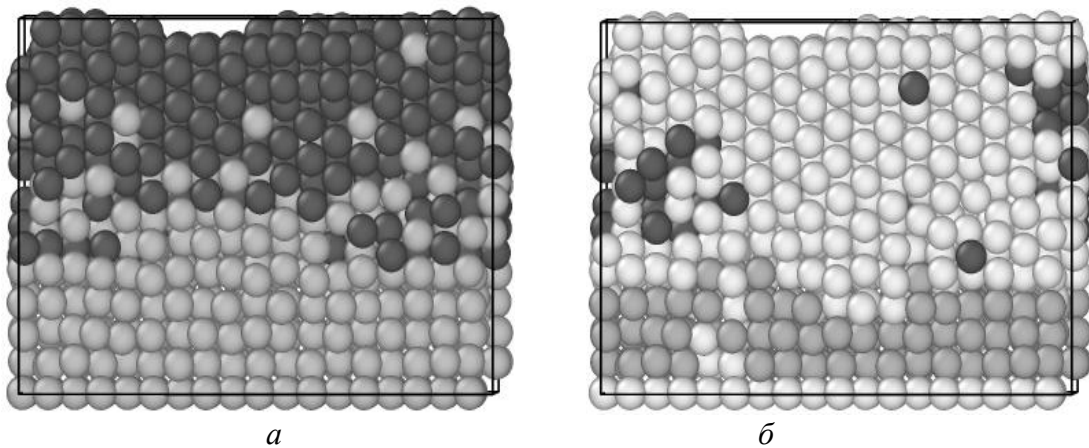


Рис.4 Результати напilenня атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY
I. (а, б) – ($t = 36$ *нс*, $T=290$ К напilenня + $t = 10$ *нс*, $T=700$ К нагрів)

II. (а) – темно-сірий колір це атоми Ni , світло-сірий колір це атоми Al ; (б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС (ОЦК), білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Експеримент 5

В одному з експериментів проводилось дослідження напilenня атомів алюмінію на підкладку з атомів нікелю. Результати такого напilenня наведено нижче на рис. 5. Після проведеного моделювання можна побачити, що присутнє дуже низьке перемішування атомів різного сорту, навіть при температурі в 700 К. Атоми алюмінію, що осідають на підкладку, утворюють плівку з FCC решіткою, при цьому на контактї не спостерігається якихось структурних утворень. Це можна пояснити більшими розмірами атомів та міжатомних відстаней решітки атомів алюмінію в порівнянні з атомами нікелю

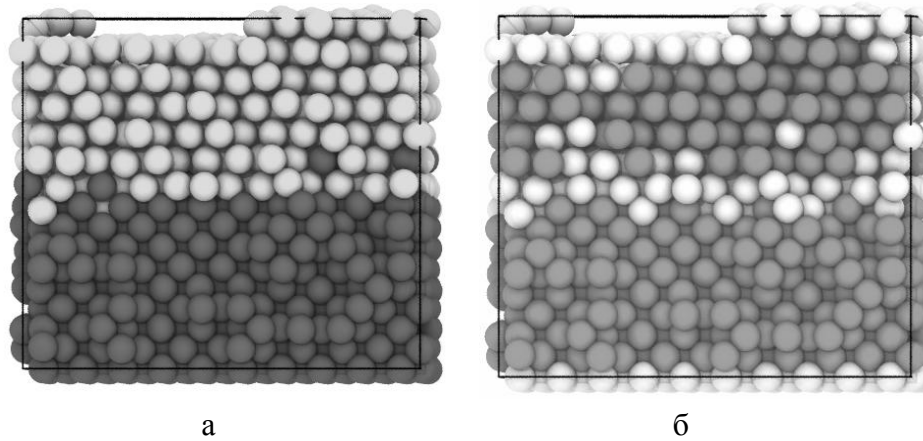


Рис. 5. Результати наплення атомів алюмінію на нікелеву поверхню в перерізі по осі OY

I. (а, б) – ($t = 27$ нс, $T=700$ К).

II. (а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al;
(б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий – атоми належать решітці FCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Експеримент 6

В 6-му випадку було промодельовано наплення для зразка з висотою шару Al $h \approx 70.5 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 52.245 \text{ \AA}$, періодичні граничні умови по осях OX OY. В ході роботи 5000 атомів нікелю напильовались на поверхню з 6448 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 47 нс для мікромонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось наплення протягом 40 нс при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 980 К і підтримувалась протягом 7 нс.

Для перевірки можливості аморфізації або виникнення плавлення в зоні контакту напленої плівки і підкладки було використано радіальну функцію розподілу (РФР, RDF).

Функція RDF є кількісною характеристикою упорядкованості структурних елементів речовини і змінює форму графіку при різних ступенях упорядкованості. Дана функція описує ймовірність того, що дві частинки знаходяться на певній віддалі одна від іншої. Зазвичай радіальна функція розподілу позначається $G(r)$.

$$G(r) = \frac{\Delta N}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

де ΔN – визначає число частинок (атомів чи молекул), що знаходиться в шарі товщиною Δr на відстані r від випадково вибраної частинки і $\rho = \frac{N}{V}$ – середня концентрація частинок на одиницю об'єму. По вигляду цієї функції можна визначити, в

якому стані знаходиться система. Для кристалічних твердих тіл функція RDF має яскраво виражені піки, а при переході у рідкий стан ці піки зливаються.

Для визначення RDF, що відповідала б рідкому стану, було проведено моделювання плавлення чистого алюмінію. Моделювання проводилось методами МД та ЕАМ в пакеті LAMMPS, з використанням ЕАМ - потенціалу за 2009 рік розробленим Ю. Мішиним для системи В2-Ni-Al. З графіків RDF була знайдена модельна температура плавлення для алюмінію $T \approx 1090$ К.

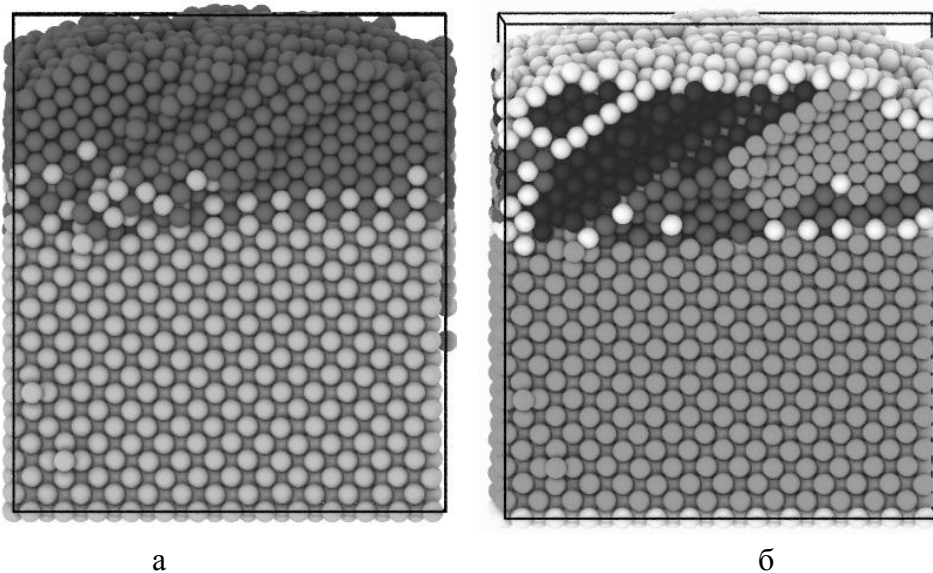


Рис. 6. Результати нагріву моделі при $t = 40$ нс, $T=290$ К після наповнення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі OY

а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС, чорний колір – атоми з НСР структурою, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

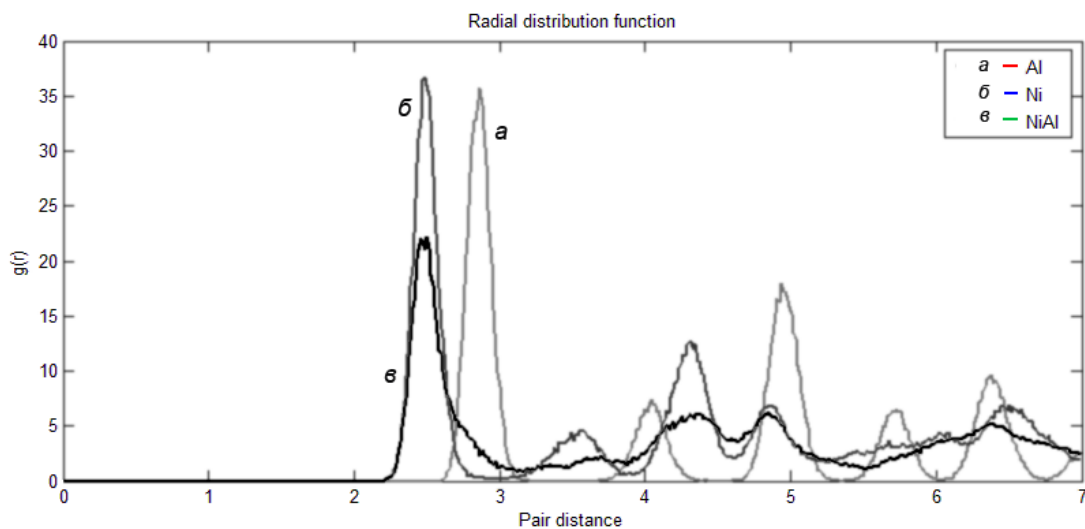


Рис. 7. Функції RDF для трьох частин зразка після наповнення ($t = 30$ нс, $T=290$ К). а) – зона атомів Al, б) – зона атомів Ni, в) – зона контакту атомів Al і Ni

В ході моделювання наплення було побудовано для порівняння RDF функцій атомів трьох частин зразка:

- атомів алюмінію, що належать підкладці
- атомів з алюмінію та нікелю, що належать зоні контакту
- атомів нікелю, що осіли після наплення

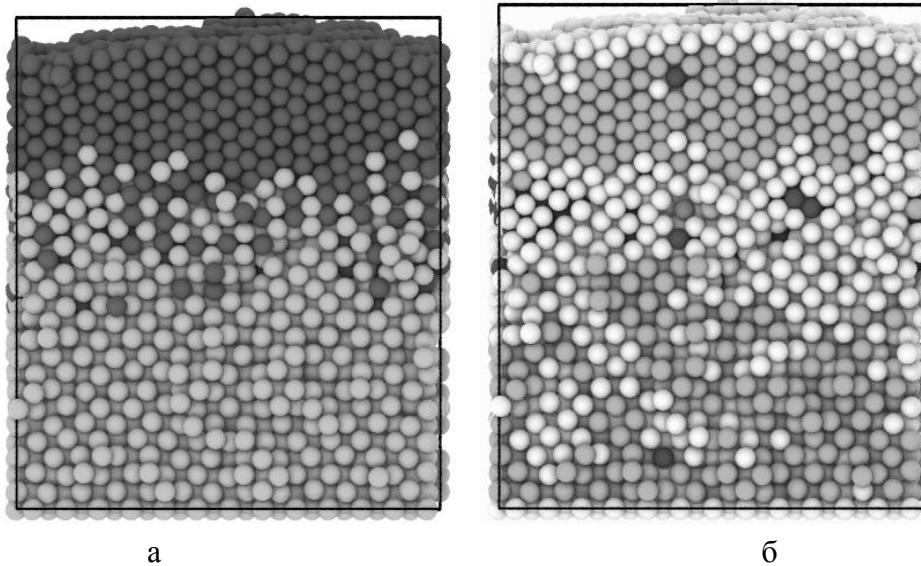


Рис. 8. Результати нагріву моделі при $t = 7$ нс, $T=980$ К після наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі OY

а) – темно-сірий колір це атоми *Ni*, світло-сірий колір це атоми *Al*; б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий – атоми належать решітці BCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

При порівнянні отриманих RDF для температури 290 К і 980 К можна помітити зміну форми графіку RDF, що відповідає атомам у зоні контакту. При $T=980$ К (яка є нижчою за модельну температуру плавлення алюмінію) форма графіку RDF для зони *NiAl* близька до форми, яка відповідає рідкому стану упорядкованості атомів (рис. 7, 9).

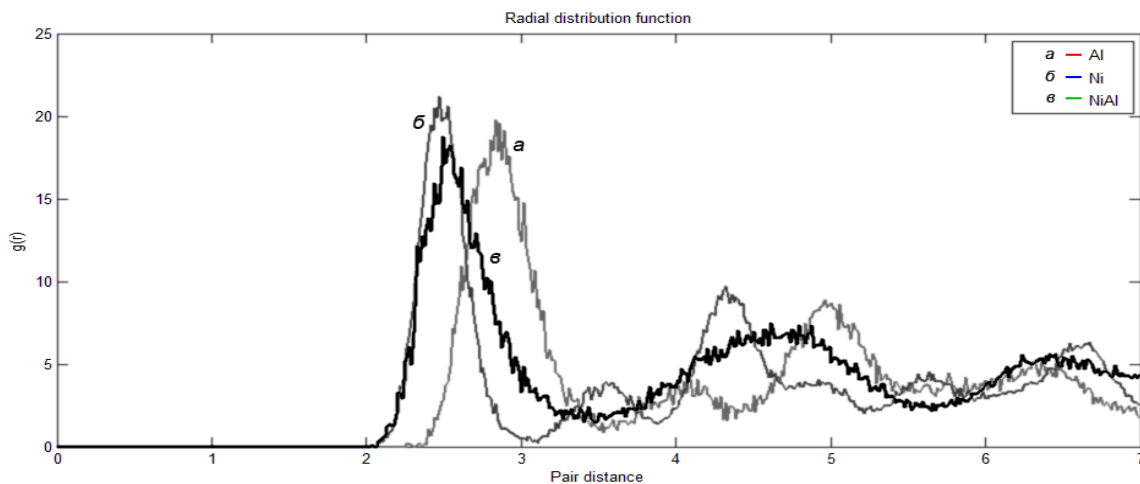


Рис. 9. Функції RDF для трьох частин зразка після нагріву ($t = 7$ нс, $T=980$ К).

а) – зона атомів *Al*, б) – зона атомів *Ni*, в) – зона контакту атомів *Al* і *Ni*

Висновки

У процесі моделювання було помічено, що при напиленні достатньої кількості атомів та невеликому потоці на інтерфейсі виникає часткове впорядкування. В ході моделювання було досліджено взаємопроникнення атомів нікелю в новоутвореній наноплівці та підкладці з атомів алюмінію. Було встановлено, що після певного початкового періоду напилення в контактній зоні починає формуватися нова фаза з об'ємноцентрованою кубічною (ВСС) решіткою. Була знайдена залежність кількості атомів, що належать новоутвореній фазі з ВСС решіткою, від температури і густини потоку. Кількість атомів з ВСС решіткою спочатку зростає, а потім виходить на асимптоту. Це означає, що отриманий прошарок ВСС - фази заважає контактному плавленню. Але при умовах напилення за звичайної температури і подальшого нагріву може відбуватись контактне плавлення. Отже, можна прогнозувати, що процеси фазоутворення при взаємодії нікелю з алюмінієм суттєво залежать від умов утворення контакту.

Подяки

Робота виконана під керівництвом та у співробітництві з проф. Гусаком А.М. та доц. Богатирьовим О.О.

Література

1. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
2. Hwang S.-F Molecular dynamic simulation for Cu cluster deposition on Si substrate / Shun-Fa Hwang, Yi-Hung Li, Zheng-Han Hong // Computational Materials Science 56. – 2012. – p.85-94
3. Kim S.-P. A Molecular Dynamics Study of the Deposition and the Diffusion Behaviors of Al on a Cu Surface / S.-P. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, M. Doiand M. Sahashi // Journal of the Korean Physical Society, Vol. 52, No. 4. – 2008. – 1240-1245
4. Moarrefzadeh A. Simulation and Modeling of Physical Vapor Deposition (PVD) Process / Ali Moarrefzadeh // WSEAS transactions on applied and theoretical mechanics, Issue 2, Vol.7. – 2012
5. Storozhuk N.V. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion / N.V. Storozhuk, K.V. Sopiga and A.M. Gusak // Philosophical Magazine, 1–14, iFirst Article. – 2012.
6. M.M.P. Janssen, G.D. Rieck, Trans. metall. Soc. A.I.M.E., 239: 1372 (1967).
7. M.M.P. Janssen, Metall Trans, 4: 1623 (1973).
8. Baras F. Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system / Florence Baras, Olivier Politano //Physical Review B84, 024113 – 2011.
9. Politano F. Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations / O. Politano, F. Baras, A.S. Mukasyan, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev // Surface & Coatings Technology. – 2013. – V. 215 – p.485-492.
10. Rogachev A.S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N.V. Sachkova, A.S. Mukasyan // Acta Materialia, Vol.66. – 2014. – p. 86-96.

11. Mishin Y. Embedded-atom potential for B2-NiAl / Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // Physical Review B, Vol. 65, 224114 – 2002.
12. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation / D.C. Rapaport – Cambridge University Press New York, NY, USA. – 2004. – 564 pp.
13. Frenkel D. Understanding Molecular Simulation / Daan Frenkel, Berend Smith. – Computational Science Series Academic Press, San Diego. – 2002. – 658 pp.
14. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool / A. Stukowski // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 .– 2010.

Стаття надійшла 03.04.2014
Прийнято до друку 06.05.2014

Аннотация

В.Н. Безпальчук

Моделирование влияния условий напыления на процесс фазообразования в системе Ni-Al методом молекулярной динамики.

В работе представлена компьютерная модель процесса напыления атомов никеля на поверхность нанопленки из атомов алюминия. Показано влияние начальных условий (температуры, плотности потока) на процесс напыления и формирования структур на контакте. Установлено, что в случае напыления при достаточно высокой температуре в зоне контакта возникает упорядоченная фаза с ОЦК решеткой, присутствие которой делает контактное плавление невозможным. Компьютерное моделирование было проведено с помощью классического метода молекулярной динамики с использованием EAM потенциала межатомного взаимодействия.

Ключевые слова: молекулярная динамика, система Ni-Al, напыление, твердый раствор, нанопленка, модель погружённого атома, радиальная функция распределения.

Summary

V.M. Bezpalchuk

MD study of deposition conditions effect on phase competition in Ni-Al reaction.

The paper presents a numeric model of the deposition by means of molecular dynamics simulations, using embedded-atom method (EAM) type potential. Simulation for Ni deposition on Al substrate and Al deposition on Ni substrate was investigated in this work. The state dependence of the contact zones of Ni and Al on the deposition conditions (temperature, flux density) are found. The influence of temperature on the deposition process and on structure formation at the contact is demonstrated. If the deposition proceeds under quite high temperature, the ordered phase with BCC-lattice appears in the very process of deposition. Its presence makes contact melting impossible.

Key words: molecular dynamics, Ni-Al system, deposition, solid solution, nanometric metallic layer, embedded atom model, radial distribution function.