

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ НА МЕЖІ ДВОХ ФАЗ

І. Штаблавий^{1D}, В. Плечистий^{1D}, Н. Попільовський, Ю. Кулик^{1D}, Н. Сембратович, С. Мудрий^{1D}

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 30 жовтня 2023 р.; в остаточному вигляді — 03 січня 2024 р.; прийнято до друку — 04 січня 2024 р.;
опубліковано онлайн — 31 січня 2024 р.)

У праці вивчено атомну структуру поверхневих тонких шарів на межі рідина-газ та рідина-кристал для щільно упакованих металів (Al, Cu) та кремнію, які зазвичай є основними компонентами легких конструкційних матеріалів. Для отримання атомних конфігурацій досліджуваних матеріалів використали метод комп'ютерного моделювання. Аналіз структури здійснювали, використовуючи двовимірні та тривимірні парні кореляційні функції, а також розподіли координаційних чисел і відносного вільного об'єму. Як результат роботи встановлено основні закономірності формування поверхневої атомної структури матеріалів залежно від температури в околі точки плавлення.

Ключові слова: адитивні технології, поверхнєве плавлення, структура ближнього порядку, парні кореляційні функції.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.28.1601>

I. ВСТУП

Багато технологічних процесів у сучасному матеріалознавстві пов'язані з поверхневою взаємодією, а також поверхневою структурою та властивостями матеріалів. Зокрема, це стосується технологій тонких плівок, вирощування кристалів, рідкофазної епітаксії та багатьох інших сучасних технологій обробки матеріалів. Серед таких технологій найперспективнішими є адитивні методи отримання матеріалів способом лазерного спікання мікро- або нанопорошків. Лазерне спікання супроводжується розплавленням частинок в об'ємі або поверхні з подальшою кристалізацією. У цьому разі відбувається взаємодія поверхневих атомних шарів, що призводить до спікання частинок. Тому дуже важливо мати докладну інформацію про структуру та властивості поверхні матеріалів як у твердому, так і в рідкому станах.

Для дослідження структури поверхневих шарів матеріалів на сьогодні запропоновано використовувати як експериментальні методи, так і методи комп'ютерного моделювання [1–3]. Експериментальні методи дають нам пряму інформацію про статичну атомну структуру поверхні матеріалів. Однак вони не можуть відповісти на питання про кінетику поверхневих атомів. Тому розв'язання цієї проблеми може здійснюватися методами комп'ютерного моделювання, зокрема методами молекулярної динаміки (МД), Монте-Карло (МК) та оберненим методом Монте-Карло (ОМК).

Як було показано в деяких дослідженнях, атоми на поверхні розплавів можуть упорядковуватися, формуючи структуру, подібну до кристалічної [4–6]. Інші дослідження як експериментальні, так і теоретичні свідчать про впорядкування атомів розплаву на межі рідкої та кристалічної фаз [7–10]. У цих працях аналіз структури на межі рідка-кристалічна фази здійснено з використанням переважно двовимірних функцій розподілу атомів та розподілу густини в

перпендикулярному напрямку до межі розділу. Проте майже не проаналізовано характеру зміни інших структурних параметрів (координаційні числа, вільний об'єм та ін.), які дають глибшу інформацію про структуру.

Зважаючи на це, у цій праці досліджено структуру поверхневих шарів міді, алюмінію та кремнію за допомогою класичного МД-моделювання та ОМК. Взаємодію між атомами враховували за допомогою потенціалів ЕАМ або МЕАМ. Парні кореляційні функції були використані для аналізу структури поверхневих шарів й атомних шарів в об'ємі матеріалу залежно від відстані до поверхні. Крім того, досліджено розподіл координаційних чисел і вільного об'єму поверхневих й об'ємних атомних шарів за різних температур.

II. МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ

Моделювали структуру матеріалів методом молекулярної динаміки та оберненим методом Монте-Карло. Ці обидва методи застосовували для моделювання об'ємної структури матеріалів, щоб забезпечити якнайкращу достовірність результатів. Для моделювання структури оберненим методом Монте-Карло використано як власні експериментальні структурні фактори, так і опубліковані в літературі [11]. Моделювали процес поверхневого плавлення лише методом молекулярної динаміки.

Для моделювання структури матеріалів класичним методом МД використовували пакет LAMMPS [12]. Моделювали в комірці у формі прямокутного паралелепіпеда, у яку помістили атоми, що заповнювали куб, розміри якого в напрямках x та y збігалися з розмірами комірки. У напрямку осі z розміри модельної комірки були набагато більшими за розмір блоку з атомами, щоб забезпечити умови для існування вільної поверхні. Структуру поверхневих шарів аналізували залежно від відстані до поверхні (z). Потенціали міжатомної взаємодії обирали так, щоб вони макси-

мально достовірно описували температуру плавлення та основні фізичні властивості в рідкому стані [13].

Для аналізу структури поверхні матеріалів та атомних шарів під поверхнею використали двовимірні парні кореляційні функції (ПКФ) [14], розподіли координаційних чисел та вільного об'єму.

Для обчислення тривимірних парних кореляційних функцій з результатів моделювання використано такий вираз:

$$g_{3D}(r) = \frac{V h_n}{2\pi N^2 r_n^2 \Delta r},$$

де V — об'єм комірки з атомами, N — кількість атомів у комірни, а h_n — кількість атомних пар, відстань між якими є в межах $(n-1)\Delta r < r_{ij} < n\Delta r$.

Подібно до цього ми обчислили двовимірні парні кореляційні функції, які дають інформацію про розподіл атомів на площі A межі розділу між фазами або на вільній поверхні:

$$g_{2D}(r) = \frac{A h_n}{\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r},$$

де N_m — кількість атомів у m -му шарі, для яких виконують обчислення.

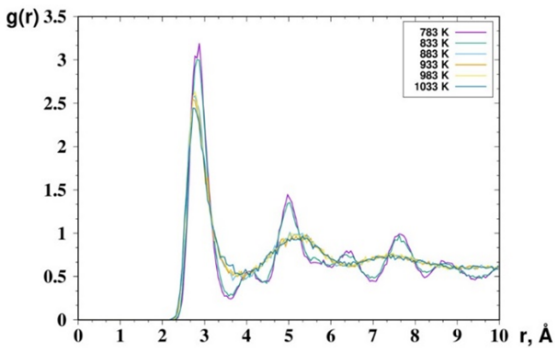
Розподіл атомів у модельній комірни використано також для обчислення вільного об'єму та функцій розподілу координаційних чисел. Для обчислення вільного об'єму використовували метод геометричної

порометрії, який полягав у рівномірному заповненні точками незайнятого атомами простору. Знаючи кількість цих точок, можна обчислити вільний об'єм. Для розрахунку функцій розподілу координаційних чисел отримали значення кількості найближчих сусідів поблизу кожного атома i , використовуючи отриманий масив значень координаційних чисел Z_{ij} , обчислювали їхній розподіл відповідно до:

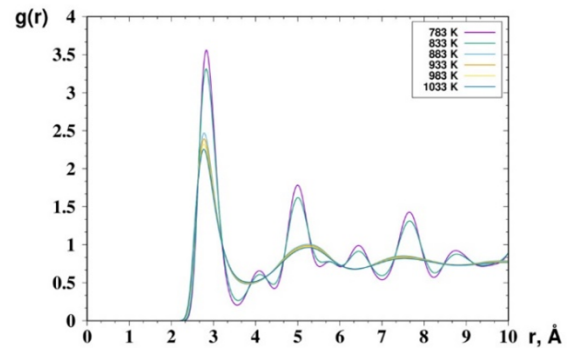
$$P = \frac{1}{N} \frac{dN}{dZ}.$$

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Зважаючи на те, що одними з найбільш використовуваних компонентів конструкційних матеріалів, які отримують як класичними методами, так і методами адитивних технологій, є алюміній, мідь та кремній, саме вони були обрані для досліджень у цій праці. Для отримання матеріалів методом адитивних технологій, а зокрема методом лазерного спікання, важливими є процеси поверхневого плавлення частинок матеріалу. Алюміній та мідь у кристалічному стані мають подібну кристалічну структуру, натомість для кремнію характерна структура типу алмазу. Зважаючи на це, є сенс порівняти структуру поверхневих і глибших шарів цих матеріалів для встановлення загальних закономірностей ефекту поверхневого плавлення.



а)



б)

Рис. 1. 2D ПКФ для поверхні чистого алюмінію (а), 3D ПКФ для атомів, розміщених в об'ємі алюмінію (б)
Fig. 1. 2D PCF for the surface of pure aluminum (a), 3D PCF for atoms located in the aluminum volume (b)

Для аналізу структури поверхні алюмінію та його об'єму використовували двовимірні та тривимірні парні кореляційні функції. Указані функції для алюмінію за різних температур наведено на рисунках 1, (а, б). Тут, за температур нижчих від плавлення профіль парних кореляційних функцій містить максимуми, які характерні для кристалічного алюмінію. Ці максимуми достатньо широкі, що є наслідком інтенсивних теплових рухів атомів. За температури 883 К ПКФ алюмінію як на поверхні, так і в об'ємі мають профіль, характерний для рідкого алюмінію.

Порівняння двовимірних поверхневих та тривимірних об'ємних ПКФ вказує на збіг положень основних

максимумів, що свідчить про близькі значення між-атомних відстаней на поверхні та в об'ємі алюмінію. Кількісний аналіз міжатомних відстаней дає такі значення: експериментальні дані — $r_1 = 2.82 \text{ \AA}$; в об'ємі модельної комірни — $r_1 = 2.80 \text{ \AA}$; на поверхні — $r_1 = 2.77 \text{ \AA}$. Менші значення міжатомних відстаней на поверхні порівняно з об'ємом вказують на ущільнення атомної структури рідкого алюмінію на поверхні.

Крім аналізу профілю парних кореляційних функцій та основних структурних параметрів, отриманих з них, процес плавлення можна вивчати, аналізуючи розподіл координаційних багатогранників у мо-

дельній комірці. Як приклад, на рисунку 2 наведено комірку з атомами алюмінію за температури 783 К. Як бачимо, лише поверхневий шар атомів товщиною один-два атоми має структуру, що не характерна жодному типу кристалічних структур. Атоми, які містяться всередині комірки, формують ГЦК-ґратку. Своєю чергою, поверхневі атоми не формують упорядкованих структурних одиниць, і за своєю структурою поверхня алюмінію за цієї температури нагадує структуру розплаву, що узгоджується з аналізом поверхневих ПКФ.

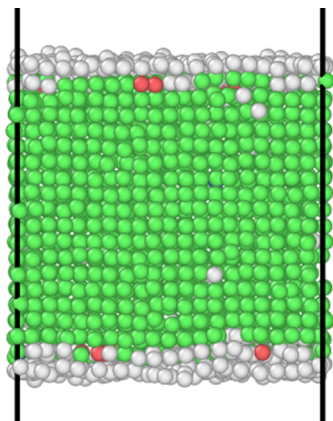


Рис. 2. Розподіл атомів алюмінію в модельній комірці за температури 783 К
Fig. 2. Distribution of aluminum atoms in a model cell at the temperature of 783 K

Основним джерелом інформації для аналізу поверхневої структури міді були двовимірні парні кореляційні функції, розраховані для атомних шарів, розташованих на різній відстані від поверхні. Як бачимо, для верхнього (першого) шару атомів міді сліди

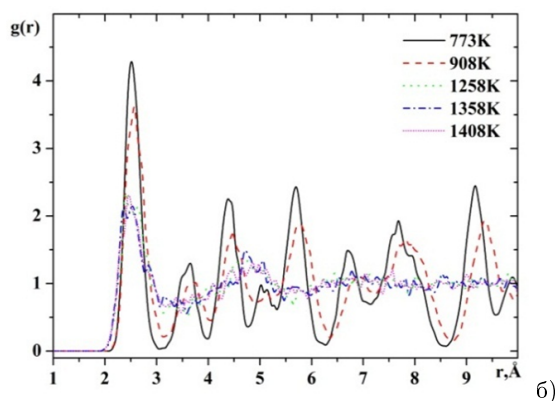
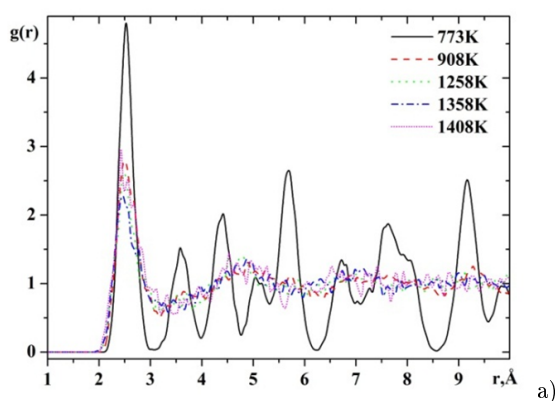


Рис. 3. Парні кореляційні функції міді для першого (а) та другого (б) шарів атомів за різних температур
Fig. 3. Pair correlation functions of copper for the first (a) and second (b) layer of atoms at different temperatures

За вищих температур максимум кривої розподілу координаційних чисел припадає на значення, близьке до семи, хоча для другого шару атомів для всіх температур, вищих від 908 К, максимум розподілу розділяється на два підмаксимуми з положеннями шість

кристалічної структури простежуються лише за температури 773 К (рис. 3,а), тоді як для другого шару кристалічна структура наявна і за температури 908К (рис. 3, б). Зазначена особливість указує на поверхневе розупорядкування атомів міді за температур, набагато нижчих від точки плавлення міді за рівноважних умов, що можна пояснити поверхневим плавленням міді через відмінності енергетичного стану поверхневих атомів та атомів в об'ємі речовини. Порівняння положень перших максимумів парних кореляційних функцій, розрахованих для атомних шарів на різній відстані від поверхні, указує на зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней порівняно з тривимірним випадком. Таке їхнє зменшення залежно від відстані до поверхні (рис. 4,а) пов'язане з упорядкуванням атомів на поверхні в межах ближнього оточення. З іншого боку, радіус межі першої координаційної сфери майже не змінюється або незначно зростає (рис. 4,б). Така поведінка основних структурних параметрів впливає на зміни вільного об'єму.

Координаційні числа як для кристалів, так і для рідин дають важливу інформацію про структуру. Кількість атомів, які припадають на першу координаційну сферу, свідчить про ступінь упорядкування атомів, а також про щільність атомного впорядкування. Розподіли координаційних чисел за різних температур залежно від відстані до поверхні (рис. 5) свідчать про суттєву їхню залежність від глибини розташування шару атомів. Як бачимо, за температури 908 К найбільш імовірні значення координаційних чисел першого шару атомів містяться поблизу значення сім, тоді як для наступних атомних шарів це значення набуває величини вісім. Останні значення координаційних чисел вказують на формування структури з розміщенням атомів у кубічній об'ємно-центрованій ґратці. Подібний розподіл координаційних чисел притаманний також для температури 773 К.

та вісім, що характерне для кристалічних структур з кубічною примітивною та об'ємно-центрованою ґратками. Потрібно зазначити, що в кристалічному стані для міді характерне координаційне число 12, а в рідкому стані — 11.3.

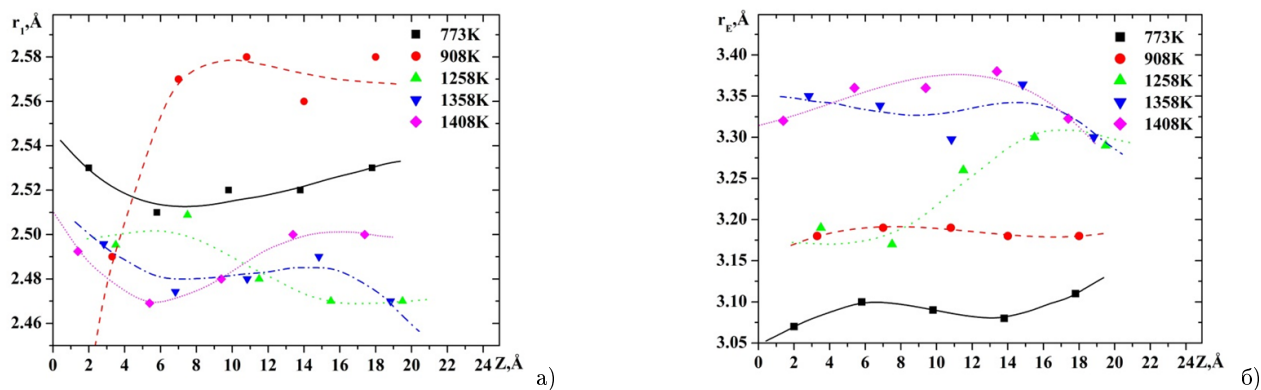


Рис. 4. Залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней (а) та межі першої координаційної сфери (б) від глибини розміщення атомного шару міді для різних температур
 Fig. 4. Dependence of the most probable interatomic distances (a) and the boundary of the first coordination sphere (b) on the depth of the copper atomic layer for different temperatures

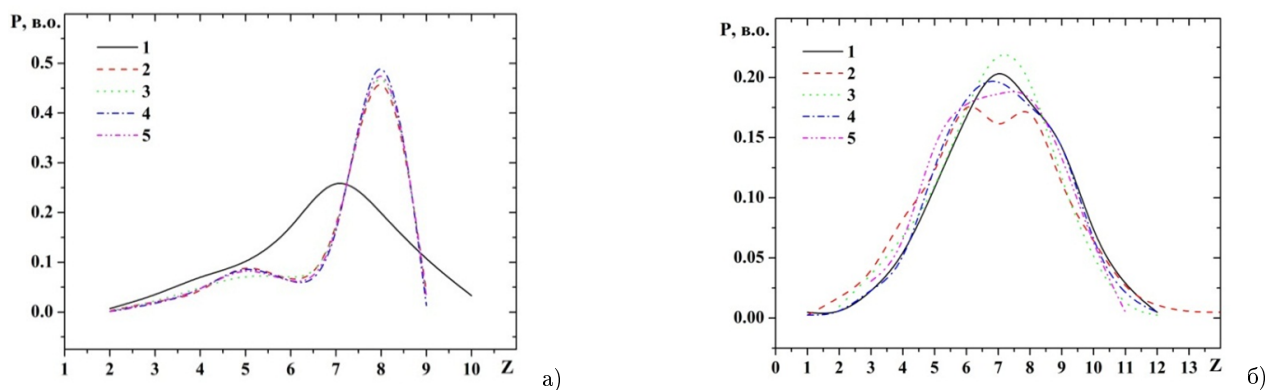


Рис. 5. Розподіл координаційних чисел у шарах міді товщиною 2 Å для температур 908 К (а) та 1358 К (б) залежно від відстані до поверхні (де цифрою 1 позначено поверхневий шар, а 5 — найглибший шар)
 Fig. 5. Distribution of coordination numbers in copper layers with a thickness of 2 Å for temperatures 908 K (a) and 1358 K (b) depending on the distance to the surface (where the number 1 is the surface layer, and 5 is the deepest layer)

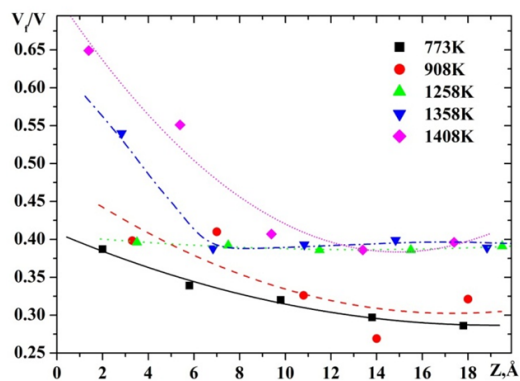


Рис. 6. Залежність величини відносного вільного об'єму для міді від відстані до поверхні для різних температур
 Fig. 6. Dependence of the value of the relative free volume for copper on the distance to the surface for different temperatures

Однією з важливих характеристик атомного впорядкування неупорядкованих систем є вільний об'єм та його залежність від відстані до поверхні матеріалу. Як бачимо з рисунка 6, загальною рисою цієї залежності є досить великі значення вільного об'єму в поверхневих шарах міді та його зменшення в напрямку до центру модельної комірки. На великих відстанях

від поверхні значення вільного об'єму сумірно з відповідною величиною для кристалічної міді. Такі великі значення вільного об'єму на поверхні міді сприяють інтенсифікації поверхневої дифузії, що стає важливішим для двокомпонентних та багатоконпонентних систем.

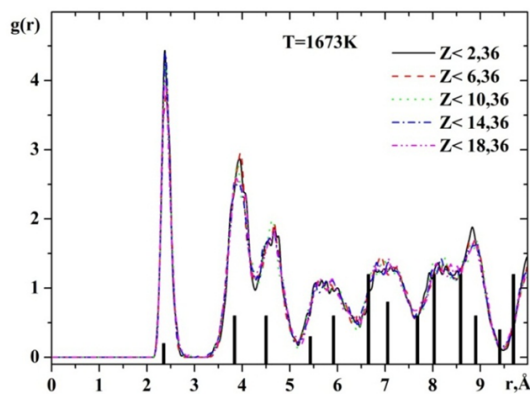
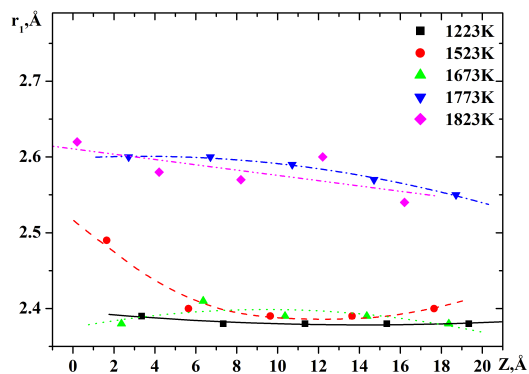
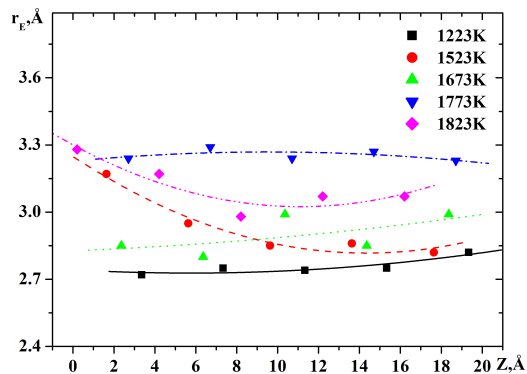


Рис. 7. Двовимірні радіальні функції розподілу атомів рідкого кремнію за температури 1673 К для п'яти шарів на різній відстані до поверхні

Fig. 7. Two-dimensional radial distribution functions of liquid silicon at the temperature of 1673 K for five layers at different distances from the surface



a)



б)

Рис. 8. Залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней (а) та межі першої координаційної сфери (б) від глибини атомного шару для різних температур

Fig. 8. Dependence of the most probable interatomic distances (a) and the boundary of the first coordination sphere (b) on the depth of the atomic layer for different temperatures

Подібні результати було отримано й для кремнію. На рисунку 7 наведено двовимірні парні кореляційні функції кремнію поблизу вільної поверхні. Як бачимо, функції розподілу за своїм профілем свідчать про впорядкування атомів, яке подібне до кристалічного стану, хоча відстані між атомами в координаційних сферах кремнію, отримані внаслідок моделювання, є більшими порівняно з відстанями в кристалічному стані. Про це добре свідчить збіг основних максимумів функцій атомного розподілу з положенням координаційних сфер кристалічного кремнію. Указана особливість зумовлена поверхневим упорядкуванням атомів та формуванням шару товщиною декілька атомних шарів, структура якого є близькою до структури кремнію в кристалічному стані.

Окремо ми проаналізували трансформацію структури кремнію в об'ємі модельованої комірки та на

поверхні залежно від температури. Для цього розраховували поверхневі та об'ємні парні кореляційні функції для різних температур. Для шару поверхневих атомів спостерігається впорядкування до температури 1673К. За вищих температур атомного впорядкування, подібного до кристалічного стану, на поверхні рідкого кремнію не спостерігається.

Важливу інформацію про структуру поверхневих шарів кремнію за різних температур дає аналіз найбільш імовірних міжатомних відстаней (рис. 8, а) та межі першої координаційної сфери (рис. 8, б), яку визначали за положенням мінімуму за першим максимумом функції радіального розподілу. Стрибок найбільш імовірних міжатомних відстаней указує на температуру плавлення, що виявляється не тільки для міжатомних відстаней, які містяться в об'ємі, але й для поверхневих атомів. Цікавою є поведінка міжа-

томних відстаней та межі першої координаційної сфери залежно від відстані до поверхні. Зокрема, зі збільшенням відстані до поверхні найбільш імовірні міжатомні відстані зменшуються, а межа першої координаційної сфери зміщується в ділянку більших відста-

ней. Проте повний аналіз цих залежностей можливий лише за наявності інформації про координаційні числа залежно від відстані до поверхні. Зважаючи на це, ми обчислили координаційні числа та побудували їхній розподіл (рис. 9).

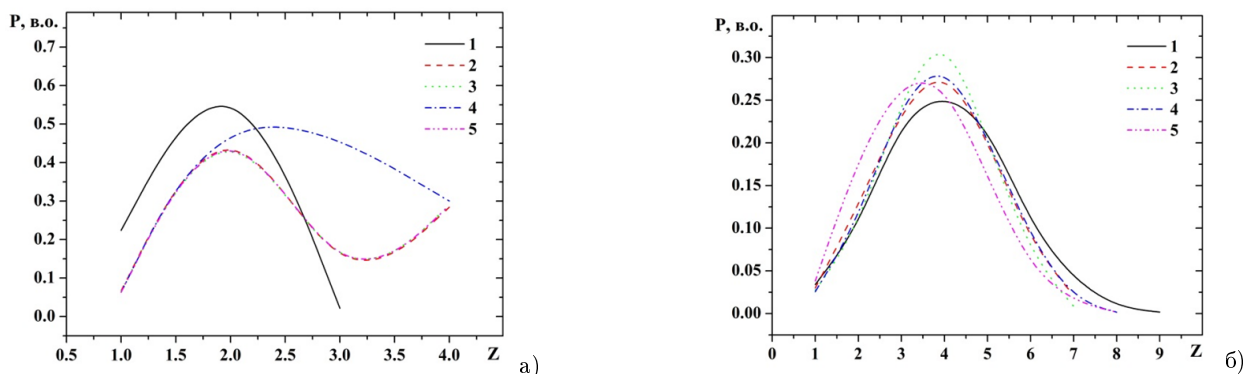


Рис. 9. Розподіли координаційних чисел для різних атомних шарів кремнію товщиною 2Å за температур 1223 К (а) та 1773К (б) (де цифрою 1 позначено поверхневий шар, а 5 — найглибший шар)

Fig. 9. Distributions of coordination numbers for different atomic layers of silicon with a thickness of 2Å for temperatures of 1223 K (a) and 1773 K (b) (where the number 1 is the surface layer, and 5 is the deepest layer)

Перше, що впливає з цих розподілів, є те, що найбільш імовірні координаційні числа становлять два-три до температури плавлення та чотири – для вищих температур. Крім того, спостерігаються лише невеликі зміни в розподілах для різних атомних шарів. Такі залежності координаційних чисел від відстані до поверхні разом з аналізом міжатомних відстаней указують на зменшення ступеня впорядкування атомів з віддаленням від поверхні кремнію.

ВИСНОВКИ

Вивчено структуру поверхневих шарів і межі між рідкою та кристалічною фазами для алюмінію, міді та кремнію за температур поблизу точки плавлення. Унаслідок досліджень встановлено, що спільною рисою для розглянутих матеріалів є наявність поверхневого плавлення на початку фазового перетворення в межах 34 атомних шарів. Зокрема, як показує аналіз атомної конфігурації, для алюмінію за температур,

близьких до температури плавлення, лише поверхневі атоми формують конфігурацію, характерну для рідин, хоча близько 80% атомів формують структуру з ГЦК-структурою.

Показано, що під час поверхневого плавлення міді поверхневі атоми формують структурні одиниці з координаційними числами шість та вісім, які характерні для кристалічних структур з кубічною примітивною та об'ємно-центрованими ґратками. Дослідження вільного об'єму поверхневих шарів міді під час нагрівання засвідчили досить великі його значення, що, очевидно, сприяє інтенсифікації поверхневої дифузії і стає важливішим для двокомпонентних та багатокомпонентних систем.

Аналіз поведінки координаційних чисел кремнію залежно від відстані до поверхні разом з аналізом міжатомних відстаней указує на зменшення ступеня впорядкування атомів з віддаленням від поверхні.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2022.01/0171).

[1] G. A. Somorjai, U. Starke, *Pure Appl. Chem.* **64**, 509 (1992); <https://doi.org/10.1351/pac199264040509>.
 [2] D. Grozea *et al.*, *Micron* **30**, 41 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(98\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(98)00039-0).
 [3] P. Geysersmans, D. Gorse, V. Pontikis, *J. Chem. Phys.* **113**, 6382 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1290730>.
 [4] E. DiMasi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **12**,

A209 (2000); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/8A/325>.
 [5] O. G. Shpyrko *et al.*, *Science* **313**, 77 (2006); <https://doi.org/10.1126/science.1128314>.
 [6] H. Tostmann *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 783 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.783>.
 [7] J. F. van der Veen, H. Reichert, *MRS Bull.* **29**, 958 (2004); <https://doi.org/10.1557/mrs2004.267>.

- [8] W. D. Kaplan, Ya. Kauffmann, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **36:1**, 1 (2006); <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.020105.104035>.
 [9] P. Geysermans, D. Gorse, V. Pontikis, *J. Chem. Phys.* **113**, 6382 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1290730>.
 [10] A. J. C. Ladd, L. V. Woodcock, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 3565 (1978); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/17/011>.
 [11] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
 [12] <https://www.lammps.org/>.
 [13] <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.
 [14] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press Cambridge, 1995); <https://doi.org/10.1017/CB09780511816581>.

SIMULATIONS OF THE SURFACE STRUCTURE OF MATERIALS AT THE BOUNDARY OF TWO PHASES

I. Shtablavyi, V. Plechystyy, N. Popilovskyi, Yu. Kulyk, N. Sembratovych, S. Mudry
Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyrylo & Mephodyi St., Lviv, UA-79005, Ukraine

The atomic structure at the boundary of two phases (liquid-gas, liquid-crystal) is an important factor that affects the course of physical processes associated with the sintering of powder materials by both classical methods and the use of additive technologies. In this regard, the atomic structure of surface thin layers at the liquid-gas and liquid-crystal interfaces for densely packed metals (Al, Cu) and silicon, which are usually the main components of light structural materials, is studied in this work. The computer simulation method was used to obtain the atomic configurations of the studied materials. Structure analysis was carried out using two-dimensional and three-dimensional pair correlation functions, as well as distributions of coordination numbers and relative free volume. As a result of the work, the main regularities of the formation of the surface atomic structure of materials depending on the temperature around the melting point were established. In particular, it is shown that for the case of all studied materials, the melting process begins within three or four surface atomic layers. Studies of the free volume of the surface of materials depending on the distance to the interface indicate a significant amount of it at the liquid-gas interface. This feature obviously contributes to the intensification of surface diffusion, which becomes more important in the case of two-component and multi-component systems. The temperature dependence of the coordination numbers depending on the distance to the surface, as well as the analysis of interatomic distances, indicate a decrease in the degree of ordering of atoms with distance from the silicon surface.

Key words: additive technologies, surface melting, short-range order structure, pair correlation functions.