

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ АЛЮМИНИЯ И УГЛЕРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ АЛЮМИНИЙ–ГРАФЕН И АЛЮМИНИЙ–ГРАФИТ

В. В. Решетняк^{a}, А. В. Аборкин^b*

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

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

Поступила в редакцию 29 мая 2019 г.,
после переработки 17 сентября 2019 г.
Принята к публикации 19 сентября 2019 г.

С использованием теории функционала плотности и метода классической молекулярной динамики исследовано взаимодействие алюминия, находящегося в жидком и кристаллическом состояниях, с поверхностями графена и графита. Для описания взаимодействия между атомами алюминия и углерода предложена параметризация потенциала Морзе, основанная на результатах расчетов *ab initio*. Потенциал использован для теоретического исследования взаимодействия капли расплава с поверхностью графита (0001). Рассчитаны свойства свободной поверхности расплава алюминия, а также контактной поверхности, образованной при смачивании графита каплей расплава. Результаты вычислений показали хорошее совпадение с известными из литературы экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0044451020020066

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия углеродные наночастицы различной структуры активно используются для создания гибридных и композиционных материалов с заданными свойствами [1–4]. В частности, множество работ посвящено разработке прочных и легких алюмоматричных композитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы, образованные атомами углерода в sp^2 -состоянии [1–3, 5–8]. Исследуются возможности применения гибридных структур, в которых наночастицы или пленки алюминия синтезируются на углеродной поверхности [9, 10]. Ключевым в этих задачах является вопрос о взаимодействии алюминия и углерода на границе раздела фаз, которое, в свою очередь, определяется структурой межфазной границы и энергией межатомных взаимодействий. Для повышения адгезии на практике часто прибегают к химической модификации поверхности наночастиц [11–14] либо к формирова-

нию карбидной фазы путем отжига материала при высокой температуре [15, 16].

Характерным масштабом при расчете взаимодействия атомов вещества является радиус r_c обрезки потенциала, который обычно составляет около 1 нм. Если поверхность частиц образована атомами углерода в sp^2 -состоянии, расположенными в вершинах шестиугольников, а радиус кривизны этой поверхности $R \gg r_c$, то с точки зрения локальной структуры и межатомных взаимодействий она близка поверхности графена. Кроме графита и графена такой структурой, в частности, характеризуется поверхность многослойных углеродных нанотрубок, луковичных структур и др. Данные, полученные при исследовании взаимодействия различных веществ с такими поверхностями, могут быть обобщены. В этом смысле в настоящей работе локальную структуру поверхности наночастиц будем называть графеноподобной, не имея при этом в виду наличия двумерной кристаллической решетки.

Исследованию взаимодействия между алюминием и графеноподобной поверхностью углерода посвящено множество экспериментальных и теоретических работ. В работах [17–19] было изучено сма-

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

чивание поверхности графита, пиролитического и стекловидного углерода расплавом алюминия. При этом капля расплава помещалась на поверхность углерода, после чего измерялось значение контактного угла. Существенное влияние на результаты измерений оказывает окисление поверхности капли [19]. Во избежание этого эффекта измерения в работе [17] выполнялись в вакууме, а в [18] — в атмосфере водорода. Проведение эксперимента при этом усложняется неравновесностью системы: согласно результатам работ [17, 18], значение контактного угла в ходе измерений меняется примерно от 140° до 55° , что авторы связывают с формированием карбида Al_4C_3 . В работе [17] также отмечено влияние на результат шероховатости поверхности графита, наличия на ней дефектов и примесей. Тем не менее результаты работ [17, 18] находятся в неплохом соответствии друг с другом. Анализируя экспериментальные данные, авторы пришли к выводу, что алюминий плохо смачивает поверхность графита: значение контактного угла при этом составляет около 140° . Со временем значение контактного угла уменьшается, что, вероятно, связано с нарушением графеноподобной структуры поверхности углерода и образованием карбидной фазы.

Зная значения контактного угла θ и коэффициента поверхностного натяжения γ_{Al} алюминия, удельную энергию γ_i адгезии можно вычислить по формуле Юнга – Дюпре

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_{Al}} = 1 + \cos \theta. \quad (1)$$

Измерению коэффициента поверхностного натяжения алюминия посвящены работы [20–24]. Однако из-за принципиальных экспериментальных трудностей, связанных с чувствительностью результатов к условиям эксперимента, разброс значений в этих работах оказывается весьма существенным: в работах [23, 24] в зависимости от условий эксперимента были получены значения от 0.626 до 0.920 Дж/м², в то время как в работах [20–22] предлагаются значения от 1.07 до 1.18 Дж/м². Некоторую определенность вносят результаты теоретической работы [25], где с использованием метода молекулярной динамики были вычислены значения коэффициентов поверхностного натяжения для расплавов алюминия и других металлов. Хотя результаты, полученные в работе [25] для различных потенциалов взаимодействия между атомами алюминия, заметно отличаются друг от друга (диапазон примерно от 0.25 до 0.9 Дж/м²), вычисленные значения γ_{Al} не превышают 0.9 Дж/м², т. е. находятся ближе к нижней

границе диапазона известных из литературы экспериментальных данных. При этом в работе [26], в которой используется эмпирическая формула, связывающая коэффициент поверхностного натяжения с температурой плавления [27], было получено значение $\gamma_{Al} = 1.032$ Дж/м², что ближе к верхней границе диапазона.

Теоретически взаимодействие алюминия и графеноподобной поверхности углерода исследовалось с использованием квантовомеханических методов расчета для кристаллических пленок [28, 29], кластеров [30–32] и отдельных атомов алюминия [33–35]. Заметим, что возможность непосредственного использования результатов таких расчетов для оценки энергии металлоуглеродной границы при конечных температурах для реальных кристаллов или расплава алюминия вызывает вопросы.

Учет конечной температуры и реальной структуры межфазной границы возможен при использовании методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК). При этом квантовомеханическое описание состояния границы, предполагающее учет электронных степеней свободы, связано с существенными вычислительными трудностями. Поэтому в таких моделях обычно внутренняя структура атомов не принимается во внимание, а межатомное взаимодействие описывается аналитическими функциями, параметры которых подбираются для наилучшего описания свойств системы, известных из экспериментов или расчетов *ab initio*. Анализ литературы позволяет сделать вывод, что для описания свойств межфазной границы в системе алюминий–углерод межатомные взаимодействия изучены недостаточно.

Расчетам *ab initio* взаимодействия идеальных кристаллических пленок алюминия и графена посвящены работы [28, 29]. В работе [29] также отмечено, что атомы углерода и алюминия в таких структурах образуют металлические связи, для описания которых лучше подходят потенциалы Морзе или Ми, чем потенциал Леннарда-Джонса, однако не приводятся рекомендуемые значения параметров потенциалов взаимодействия.

Исследованию механических свойств алюмоматричных композитов на основе углеродных наночастиц графеноподобной структуры (углеродных нанотрубок и графена) методом МД посвящены работы [36–42]. Правомерность использования выбранных в этих работах параметров потенциалов межатомного взаимодействия Al–C вызывает вопросы. В работах [36–41] был использован потенциал Леннарда-Джонса, параметры которого были вы-

числены по правилу смеси Лоренца – Бергло. Потенциал Леннарда-Джонса имеет вид

$$u_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где u_{ij} — энергия взаимодействия пары атомов с индексами i и j , r_{ij} — расстояние между этими атомами, ε и σ — параметры.

Согласно правилу Лоренца – Бергло, значения параметров для смеси компонент 1 и 2 определяются формулой

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} &= \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \\ \sigma_{12} &= \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2). \end{aligned} \quad (3)$$

Хорошо известно, что правомерность применения параметров, вычисленных таким образом, в каждом конкретном случае требует тщательной проверки [43–45].

Авторы работы [42] использовали потенциал Морзе, параметры для которого были взяты из работы [46], где потенциал был использован для описания нековалентных взаимодействий между алюминием и карбидом кремния. Заметим, что параметризация этого потенциала была выполнена в работе [47] по данным расчетов *ab initio* для идеальных кристаллических пленок алюминия и карбида кремния, а его применимость для описания взаимодействия алюминия с поверхностью углерода в sp^2 -состоянии не доказана.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию межатомного взаимодействия Al–C на границе раздела фаз, между графеноподобной поверхностью углерода и алюминием в кристаллическом и жидком состояниях. В ходе исследования были привлечены различные теоретические методы. Сначала с использованием теории функционала плотности (density functional theory, DFT) была рассчитана поверхность потенциальной энергии для взаимодействующих между собой идеальных кристаллических пленок графена и алюминия, структура и относительное расположение которых соответствуют минимуму потенциальной энергии, а также сдвинутых друг относительно друга по нормали к поверхности раздела фаз. По результатам расчетов были определены параметры потенциала Морзе, который использовался нами для приближенного описания взаимодействия между атомами алюминия и углерода.

Затем вычисленные параметры потенциала взаимодействия использовались при расчете свободной

энергии межфазной границы, образованной каплей расплава алюминия на поверхности графита. Вычисления выполнялись методом МД. Взаимодействие между атомами алюминия описывалось в рамках модели погруженного атома (embedded atom model, EAM) с параметрами, предложенными в работе [48] для расчета свойств алюминия в кристаллическом и жидком состояниях. Ковалентное взаимодействие между атомами углерода описывалось потенциалом Терсоффа [49]. Для расчета свободной энергии межфазной границы на начальном этапе вычислялся коэффициент поверхностного натяжения расплава алюминия, а затем — контактный угол, образованный каплей расплава на поверхности графита. Значение свободной энергии определялось путем подстановки полученных данных в формулу (1). Для проверки модели использовались известные из литературы экспериментальные данные.

2. ОПИСАНИЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ГРАФЕНА И АЛЮМИНИЯ

Вычисления выполнялись с использованием программного пакета CP2K [50, 51]. Расчет электронных состояний осуществлялся в псевдопотенциальном приближении, методом гауссовых орбиталей и плоских волн (GPW) [50, 52]. При этом для представления волновых функций электронов используется базисный набор гауссового типа, а для описания распределения электронной плотности — вспомогательный базис плоских волн. В настоящей работе для атомов всех типов использовался дважды валентно-расщепленный базис с поляризационной функцией DZVP [53] и сохраняющий норму псевдопотенциал Гюэдеккера – Тетера – Хуттера (GTH) [54, 55], оптимизированный для градиентно-обобщенного приближения [56]. Взаимодействие валентных электронов вычислялось в рамках градиентно-обобщенного приближения с использованием функционала Пердью – Бурке – Эрнцерхофа (PBE) [57].

Для сеточного представления базисных функций в пакете CP2K используется многосеточный метод. При этом точность вычисления характеризуется количеством сеток, а также параметрами их детализации (параметры CUTOFF и REL_CUTOFF в программе CP2K). В настоящей работе было использовано 4 сетки, а значения параметров, которые определялись тестированием сходимости решения, составили соответственно 350Ry и 60Ry. Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна использовалась

сетка k -точек, построенная по алгоритму Монхорста–Пака [58]. Число k -точек определялось путем исследования сходимости решения и было разным для различных задач.

Для предварительной проверки DFT-модели была выполнена серия тестовых расчетов, в которых вычислялись значения параметров решетки и констант жесткости графита и алюминия. Расчет свойств алюминия выполнялся для кубической элементарной ячейки с использованием сетки k -точек размером $18 \times 18 \times 18$. Расчет свойств графита выполнялся для гексагональной элементарной ячейки. Для учета нековалентного взаимодействия между соседними слоями графита использовалась дисперсионная поправка Гримме DFT-D3 [59]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке Монхорста–Пака размером $18 \times 18 \times 6$. Значения остаточных сил после релаксации атомных позиций и параметров решетки не превышали $5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å.

Рассчитанные свойства алюминия и графита приведены в табл. 1 вместе с экспериментальными данными работ [60–69] и результатами вычислений других авторов [28, 61, 70–80]. Сравнение свидетельствует о высокой точности модели, использованной в настоящей работе.

При исследовании взаимодействия алюминия с поверхностью графена были рассмотрены кристаллические пленки алюминия, вырезанные из кристалла поверхностями (111) и (100). Поверхности алюминиевой и углеродной структур при этом располагались на небольшом расстоянии параллельно друг другу. Толщина пленок алюминия составляла 5 атомных слоев.

Возникновение некогерентной границы раздела фаз неизбежно ведет к деформации кристаллических пленок. Вычисленная методом *ab initio* энергия деформации может отличаться от соответствующего значения, полученного с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия. В результате этого несоответствия при параметризации потенциала взаимодействия Al–C могут возникать ошибки. Ввиду хорошего соответствия вычисленных параметров структуры и упругих свойств кристаллов экспериментальным данным, характерного как *ab initio*, так и эмпирическим расчетам [48, 49], мы предполагаем, что указанный эффект не играет принципиальной роли. Однако для снижения вклада вероятных ошибок желательна минимизация напряжений, возникающих на границе раздела фаз из-за структурного несоответствия алюминиевой пленки и графена. Поскольку пленка Al(111) имеет гексагональную ячейку с параметром решетки

$a = 2.8519$ Å, параметры суперъячейки алюминия размером 6×6 ($a = 17.1114$ Å) и гексагональной суперъячейки графена 7×7 ($a = 17.2767$ Å) мало отличаются друг от друга. При построении пленки использовались полученные в настоящей работе теоретические значения параметров решетки и координат атомов. Построенная таким образом гетероструктура содержит в ячейке 98 атомов углерода и 180 атомов алюминия.

Аналогично, тетрагональная суперъячейка Al(100) размером 6×6 ($a = 17.1114$ Å) близка по значению параметра решетки суперъячейке графена 7×4 ($a = 17.2774$ Å, $b = 17.0996$ Å). При построении суперъячейки графена использована орторомбическая ячейка, содержащая 4 атома углерода [60], параметры которой после релаксации составили $a = 2.4682$ Å, $b = 4.2749$ Å. Количество атомов углерода и алюминия в ячейке соответственно 112 и 180. В расчетах использовалась сетка Монхорста–Пака размером $3 \times 3 \times 1$.

2.1. Модель взаимодействия пленки Al(111) с поверхностью графена

На начальном этапе была выполнена релаксация позиций атомов алюминия с неизменными параметрами ячейки. Удельная энергия ε_{surf} поверхности была вычислена по формуле

$$\varepsilon_{surf} = \frac{1}{2S_{slab}} \left(E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right), \quad (4)$$

где E_{slab} и N_{slab} (E_{bulk} и N_{bulk}) — энергия и количество атомов в пленке (в объемном кристалле), S_{slab} — площадь одной из двух поверхностей пленки.

Полученное для Al(111) значение $\varepsilon_{surf} = 0.84$ Дж/м² находится в разумном соответствии с результатами расчетов *ab initio* других авторов (см. табл. 1).

Затем вычислялась энергия взаимодействия пленок. При этом начальное расстояние от крайних атомов до верхней и нижней границ ячейки выбиралось равным 10 Å.

Поскольку значения констант жесткости графита намного больше, чем у алюминия, при построении гетероструктуры деформацией ячейки графена пренебрегали, а параметры ячейки алюминия приводились в соответствие параметрам ячейки графена. Обратные координаты атомов при этом сохранялись неизменными. Затем при неизменных значениях параметров решетки выполнялась релаксация

Таблица 1. Сравнение рассчитанных методом *ab initio* свойств алюминия и графита с экспериментальными данными и расчетами других авторов

	Графит			Алюминий		
	Настоящая работа	Расчеты других авторов	Эксперимент	Настоящая работа	Расчеты других авторов	Эксперимент
a , Å	2.4666	2.4395–2.4658 [70, 71]	2.456 [60]	4.0331	3.960–4.060 [61, 72–74]	4.0469 [60]
c_{11} , ГПа	1048.3	1211.3 [75]	1056–1420 [62–65]	117.2	94.0–121.8 [73, 76, 77]	107.6–123.0 [66–68]
c_{12} , ГПа	190.1	275.5 [75]	140–180 [62, 63, 65]	56.9	54.5–69.6 [73, 76, 77]	60.4–70.8 [66–68]
$c_{11}+c_{12}$, ГПа	1238.4	976–1283 [71]	–	174.1	183 [78]	–
c_{44} , ГПа	–	–	–	30.6	11.6–37.4 [73, 76–78]	28.3–30.9 [66–68]
B , ГПа	–	–	–	76.9	74.7–80.2 [28, 61, 72–74, 77, 78]	78.1–80.1 [61, 69]
$\varepsilon_{surf}(111)$, Дж/м ²	–	–	–	0.84	0.67–1.47 [28, 73, 74, 77, 79, 80]	–
$\varepsilon_{surf}(100)$, Дж/м ²	–	–	–	0.95	0.86–1.63 [28, 73, 74, 77, 79, 80]	–
$\varepsilon_{surf}(110)$, Дж/м ²	–	–	–	0.97	0.93–1.70 [74, 79, 80]	–

положений атомов. Расчет энергии взаимодействия выполнялся по формуле

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2S_{slab}} [E_{Al-C} - (E_{Al} + E_C)], \quad (5)$$

где E_{Al-C} энергия системы алюминий–углерод, E_{Al} и E_C — энергии отдельно взятых алюминиевой и углеродной пленок.

Затем графен сдвигался относительно равновесного положения по оси z , перпендикулярной границе раздела фаз (рис. 1а). Расстояние Δz между поверхностями изменялось в диапазоне от 3.1 до 4.9 Å с шагом 0.2 Å. Значение энергии взаимодействия вычислялось по формуле (5) для каждой конфигурации.

2.2. Модель взаимодействия пленки Al(100) с поверхностью графена

Алгоритм исследования взаимодействия Al(100)–графен аналогичен описанному выше ал-

горитму для системы Al(111)–графен. Возможная, согласно работе [81], реконструкция поверхности алюминия не учитывалась. Структура системы алюминий–графен представлена на рис. 1б.

3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГРАФИТА

Во всех расчетах методом МД, выполненных в настоящей работе, интегрирование уравнений движения выполнялось с шагом $\Delta t = 5 \cdot 10^{-16}$ с. Тестирование свидетельствует о том, что в рассмотренном диапазоне температур (от 1000 до 2000 К) для алюмоуглеродных систем выполняется требование консервативности разностной схемы: при интегрировании консервативных уравнений движения (nVE -ансамбль) значение полной механической энергии системы флуктуирует относительно среднего значе-

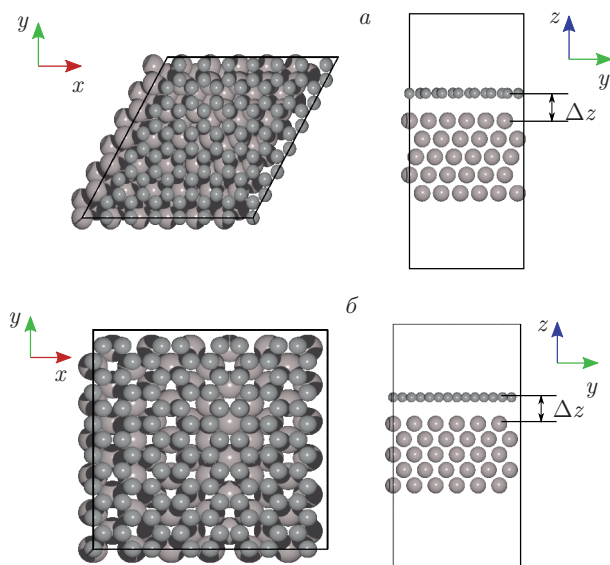


Рис. 1. Периодическая ячейка для расчета *ab initio* энергии взаимодействия пленки алюминия с графеном в зависимости от межплоскостного расстояния Δz : *a* — гексагональная ячейка, поверхность Al(111); *b* — орторомбическая ячейка, поверхность Al(100)

ния, которое, в свою очередь, остается неизменным при времени интегрирования вплоть до 10^{-8} с.

Для расчетов, предполагающих управление температурой системы (*nVT*- и *nPT*-ансамбли), использовался термостат Нозе–Гувера. Вычисления, предполагающие контроль давления (*nPT*-ансамбль), выполнялись с использованием алгоритма работы [82].

Расчет средних по времени выполнялся на различных временных интервалах в зависимости от характерного времени задачи. Все результаты для каждой из рассмотренных задач получены усреднением по 10 статистически независимым вычислениям.

3.1. Потенциалы межатомных взаимодействий

Взаимодействие между атомами алюминия описывалось в рамках ЕАМ с использованием параметров, предложенных в работе [48]. Модель учитывает зависимость энергии взаимодействия пары атомов от их локального окружения и успешно применяется при описании межатомного взаимодействия в металлах и сплавах [83, 84]. Подробное физическое обоснование возможности использования потенциала для расчета свойств металлов в конденсированном состоянии можно найти в работе [85]. Данные,

использованные для расчета параметров потенциала в работе [48], позволяют ожидать высокую точность при описании свойств алюминия как в жидкой, так и в кристаллической фазах.

Для расчета ковалентного взаимодействия между атомами углерода был использован потенциал Терсоффа [49]. Как и ЕАМ, потенциал Терсоффа учитывает влияние локального окружения на энергию взаимодействия пары атомов. Однако, в отличие от ЕАМ, данный потенциал предназначен для описания межатомных взаимодействий в атомных системах с ковалентными связями [49, 86].

Взаимодействие между атомами алюминия и углерода описывалось парным потенциалом Морзе, который имеет вид [87]

$$u_{ij} = D_0 \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)] \}, \quad (6)$$

где D_0 , α , r_0 — параметры потенциала.

Потенциал наиболее пригоден для описания взаимодействия атомов в двухатомных молекулах (для чего он и был изначально предложен), а его применимость к описанию состояния конденсированного вещества ограничена ввиду пренебрежения многочастичными эффектами. Тем не менее известно, что использование потенциала Морзе позволяет предсказывать некоторые свойства металлов в кристаллическом и аморфном состояниях с удовлетворительной точностью [88–92]. Несомненным плюсом при этом является сравнительная простота потенциала: для выполнения вычислений требуется определить всего 3 параметра для пары атомов каждого сорта, в то время как при описании взаимодействий с учетом многочастичных эффектов в многокомпонентных системах число параметров может достигать нескольких десятков.

Параметры потенциала вычислялись методом наименьших квадратов с использованием результатов расчетов *ab initio* для кристаллических пленок Al(111)–графен и Al(100)–графен, после чего результаты усреднялись.

Необходимо обратить внимание на тот факт, что, поскольку потенциал не учитывает влияния локального окружения пары атомов на энергию взаимодействия между ними, модель не может быть использована для исследования таких эффектов как, к примеру, влияние алюминия на термическую и механическую стабильность поверхности графеноподобного углерода. Неправомерно также обобщение модели для исследования взаимодействия алюминия с углеродной поверхностью алмазоподобной струк-

туры, межатомного взаимодействия Al–C в карбиде Al_4C_3 , примесных атомов, учета изменения химической активности атомов углерода, связанной с неидеальностью структуры графена.

Радиус обрезки взаимодействия, r_{cut} , задавался равным 12 \AA . Значения параметров потенциала, вычисленные по методу наименьших квадратов, составили $D_0 = 4.86 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, $\alpha = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 4.15 \text{ \AA}$.

Для вычисления величины ошибки, возникающей из-за обрезки потенциала взаимодействия, был использован известный прием вычисления вклада хвостовой части потенциала U_{cut} [93], слегка модифицированный для случая взаимодействия атома с поверхностью. Потенциальная энергия, приходящаяся на 1 атом вещества с парным потенциалом взаимодействия, описывается выражением [94]

$$U = \frac{n}{2} \int u(r)g(r) d\mathbf{r}, \quad (7)$$

где n — плотность атомов вещества.

Рассмотрим атом алюминия, находящийся над поверхностью графита на расстоянии R_0 . Графит разобьем с помощью сферических поверхностей, центр которых совпадает с положением атома алюминия. Пересечение сфер с графитом образует сферические сегменты, радиус которых $R = R_0 / \cos \phi$, ϕ — угол между нормалью к поверхности графита и отрезком, проведенным из центра сферы в любую из точек окружности, образованной пересечением сферы с поверхностью. Если изменение угла $d\phi$ для любой пары соседних сфер мало, то каждый из атомов углерода в элементарном объеме между ними расположен на расстоянии R от атома алюминия и взаимодействует с ним с энергией $u(R)$. Радиус $R \geq r_{cut}$ предполагается достаточно большим для пренебрежения корреляциями: $g(r) = 1$. Интегрируя по всем элементарным объемам, запишем выражение для потенциальной энергии атома в виде

$$U = \pi n R_0^3 \int_{\phi_0}^{\pi/2} u \left(\frac{R_0}{\cos \phi} \right) \frac{1 - \cos \phi}{\cos^3 \phi} d\phi. \quad (8)$$

Для оценки хвостовой части потенциала взаимодействия положим $R_0 = 3.5 \text{ \AA}$ (это значение примерно соответствует межплоскостному расстоянию, вычисленному *ab initio*), а $\phi_0 = \arccos(R_0/r_{cut})$. Тогда численное интегрирование выражения (8) дает $U_{cut} \sim 10^{-7} \text{ эВ}$, что примерно в 10^4 раз меньше величины D_0 . Малость величины U_{cut} свидетельствует в пользу выбранного значения радиуса обрезки.

3.2. Расчет коэффициента поверхностного натяжения расплава алюминия

Коэффициент поверхностного натяжения вычислялся для плоской пленки расплава алюминия, периодической в направлениях y и z . Структура пленки задавалась с использованием следующей процедуры. Вначале методом МД вычислялась равновесная плотность n расплава алюминия при заданной температуре и нулевом давлении. Затем строилась пленка алюминия, начальные положения атомов в которой задавались соответственно позициям в идеальной кристаллической пленке Al(100), периодической в направлениях y и z , а плотность — равной предварительно рассчитанной плотности расплава при заданной температуре. Размер расчетной области в каждом из направлений задавался равным 30 размерам ГЦК-ячейки алюминия. Толщина пленки считалась равной 21 атомному слою. Полное количество атомов составило 37800. Расстояние от поверхностей пленки до соответствующих границ расчетной области задавалось равным 50 \AA ; на границах ячейки, перпендикулярных оси x , использовались отражающие граничные условия. Объем между границами расчетной области и поверхностями алюминиевой пленки оставался незаполненным. В ходе вычислений центр масс системы фиксировался.

Релаксация пленки выполнялась в два этапа. Сначала пленка стабилизировалась при температуре 2000 К в течение 15 пс, а затем охлаждалась до нужной температуры, при которой релаксировалась еще 15 пс. Были рассмотрены значения температур в диапазоне от 1000 до 2000 К, включая границы интервала, с шагом 250 К. В ходе стабилизации расплава контролировалась эволюция температуры и потенциальной энергии системы, а также значений параметров ориентационного порядка связей q_6 и q_{12} [95, 96]. Анализ эволюции параметров свидетельствует о достижении равновесного состояния системы.

После стабилизации вычислялся коэффициент поверхностного натяжения γ по формуле [97, 98]

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{x_l}^{x_r} [P_N(x) - P_T(x)] dx. \quad (9)$$

Здесь x_l , x_r — границы расчетной области, параллельные поверхностям пленки, P_N и P_T — локальные значения нормальной и тангенциальной компонент тензора напряжений. Для вычисления компонент тензора напряжений был применен подход работы [99], основанный на использовании вириального уравнения состояния. Реализованный в програм-

ме LAMMPS алгоритм расчета тензора напряжений для систем атомов, взаимодействующих посредством многочастичных потенциалов, описан в работе [100].

Для усреднения по времени был выбран интервал 2 пс (4000 шагов), для получения окончательных значений n и γ для каждой температуры было выполнено 10 статистически независимых вычислений.

3.3. Взаимодействие расплава алюминия с поверхностью графита (0001)

При моделировании поверхности графита рассматривалось движение только тех атомов углерода, которые относятся к верхнему атомному слою (графеновому листу). Взаимодействие атомов алюминия и углерода с атомами второго и более глубоких слоев учитывалось в приближении среднего поля. При этом считалось, что одна из границ расчетной области создает постоянное поле, действующее на атомы алюминия и углерода, зависящее только от сорта атома и его положения в ячейке. В настоящей работе для этого поля был выбран вид (2), где вместо расстояния r_{ij} между парой атомов задавалось расстояние от атома до границы.

Значения параметров поля, ε_C и σ_C , для атомов углерода были выбраны согласно известным экспериментальным данным [60, 101]. Здесь и далее индексом «C» обозначены значения параметров для атомов углерода, а индексом Al — для алюминия. Параметр σ_C определялся в соответствии с известным для графита межплоскостным расстоянием $r_{sep} = 3.348 \text{ \AA}$: $\sigma_C = r_{sep} \cdot 2^{-1/6} \approx 2.983$. Значение ε_C было вычислено с использованием измеренного в работе [101] значения энергии взаимодействия плоскостей, $\gamma_g \approx 0.37 \text{ Дж/м}^2$. Подставляя значение поверхностной плотности n_{surf} атомов углерода и переводя единицы, получим $\varepsilon_C = \gamma_g/n_{surf} \approx 6.03 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$.

Для вычисления значений параметров ε_{Al} и σ_{Al} была рассчитана зависимость от расстояния энергии $U_{2\infty}$ взаимодействия атома алюминия со всеми плоскостями графита, начиная со второй. Минимальное возможное расстояние между атомами алюминия и углерода в этом случае можно оценить как $r_{sep} + r_0 \approx 7.5 \text{ \AA}$, что более чем в 2.5 раза больше среднего расстояния между атомами алюминия в расплаве, $\delta = n^{-1/3} \approx 2.7 \text{ \AA}$. Следовательно, разумным является предположение о малости парных корреляций между атомами алюминия и атомами углерода второго и более глубоких слоев графена: $g_{2\infty}(r_{Al-C}) \approx 1$. Воспользовавшись формулой (8)

для вычисления $U_{2\infty}(R_0)$, где $\phi_0 = 0$, а расстояние от атома алюминия до поверхности R_0 изменяется в диапазоне от 7.5 до 12 \AA , и выполнив аппроксимацию по методу наименьших квадратов, мы вычислили параметры потенциала: $\varepsilon_{Al} = 7.05 \text{ эВ}$, $\sigma_{Al} = 3.45 \text{ \AA}$. Заметим, что хотя $\varepsilon_{Al} \gg D_0$, значение энергии взаимодействия атома с границей, $U_{2\infty}$, не превышает $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$. Эта величина более чем в 10 раз меньше значения D_0 , а значит, доминирующая роль во взаимодействии с расплавом алюминия принадлежит атомам верхнего графенового слоя. Это позволяет предположить, что ошибки, внесенные при использовании приближения среднего поля для описания взаимодействия алюминия со вторым и более глубокими слоями графита, будут иметь второй порядок малости и не окажут принципиального влияния на результаты вычислений.

В начальный момент времени лист графена размером $21.99 \times 25.27 \text{ нм}^2$ (20000 атомов) и сферическая наночастица алюминия диаметром около 10 нм (32581 атом), вырезанная из кристалла алюминия, располагались в орторомбической ячейке, ограничивающей расчетную область, с параметрами $21.99 \times 25.27 \times 20.0 \text{ нм}^3$. На границах ячейки в направлениях x и y , параллельных плоскости графена, были заданы периодические граничные условия. Параметры a и b ячейки графена были вычислены предварительно путем релаксации при температуре 1000 К и нулевом давлении. Лист графена располагался на расстоянии 3.348 \AA от нижней границы расчетной области и взаимодействовал с ней посредством потенциала (2) согласно изложенному выше. Наночастица алюминия была помещена в центр ячейки, при этом расстояния между атомами алюминия и углерода, а также между атомами алюминия и границами расчетной области превышали 4 нм, что намного больше радиусов обрезки всех использованных в работе потенциалов взаимодействия. Система стабилизировалась при температуре 2000 К, а затем при 1000 К, согласно алгоритму, описанному в разд. 3.2, для получения расплава алюминиевой пленки.

После стабилизации капля алюминия сдвигалась по оси z и приводилась в контакт с поверхностью графена. Система релаксировалась при температуре 1000 К в течение 1 нс. Затем был выполнен расчет траекторий атомов, который использовался для вычисления пространственного распределения плотности капли алюминия.

Плотность вычислялась путем разбиения расчетной области и нахождения среднего количества атомов в каждом элементе объема. Для разбиения

использовались цилиндрические поверхности, шаг разбиения выбирался равным 2 \AA . Вычисления проводились через каждые 0.4 пс и усреднялись по времени счета, которое было выбрано равным 1 нс .

В ходе расчетов постоянными задавались количество атомов, температура и объем. Для анализа структуры графенового листа вычислялось значение параметра трансляционного порядка [102]

$$\rho_k = \frac{1}{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (10)$$

где \mathbf{k} — любая линейная комбинация векторов обратной решетки, \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -го атома, N_C — полное число атомов углерода. В настоящей работе в качестве \mathbf{k} был выбран вектор $\mathbf{k}_a = 2\pi\mathbf{b} \times \mathbf{n}/|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$, где \mathbf{a} и \mathbf{b} — векторы решетки графена, \mathbf{n} — вектор нормали. При таком выборе \mathbf{k} невозмущенной идеальной решетки графена соответствует значение $\rho_k = 0.25$, а в отсутствие дальнего порядка $\rho_k \sim N_C^{-1/2}$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Взаимодействие графена и алюминия: расчет *ab initio* и параметризация потенциала Морзе

Зависимости потенциала взаимодействия графеновой и алюминиевой пленок от межплоскостного расстояния, вычисленные разными методами (*ab initio* и с использованием потенциала Морзе), представлены на рис. 2. Значения параметров потенциала Морзе, рассчитанные по методу наименьших квадратов для поверхностей Al(100) и Al(111), а затем усредненные составили $D_0 = 4.86 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, $\alpha = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 4.15 \text{ \AA}$. Радиус обрезки взаимодействия r_c задавался равным 12 \AA . Отклонение значений энергии взаимодействия пленок, вычисленных с использованием потенциала Морзе, от результатов, полученных с использованием DFT, не превышает 10%.

Согласно результатам вычислений *ab initio* для поверхности Al(111), межплоскостное расстояние между пленками после релаксации составило $d_0 = 3.556 \text{ \AA}$, а энергия взаимодействия $\varepsilon_i = -0.201 \text{ Дж/м}^2$. Для Al(100) значение межплоскостного расстояния мало отличается и составляет $d_0 = 3.548 \text{ \AA}$, в то время как энергия взаимодействия несколько ниже: $\varepsilon_i = -0.232 \text{ Дж/м}^2$. При этом плотность упаковки атомов поверхности Al(100) составляет примерно 0.1244 \AA^{-2} , что меньше плотности упаковки атомов поверхности Al(111),

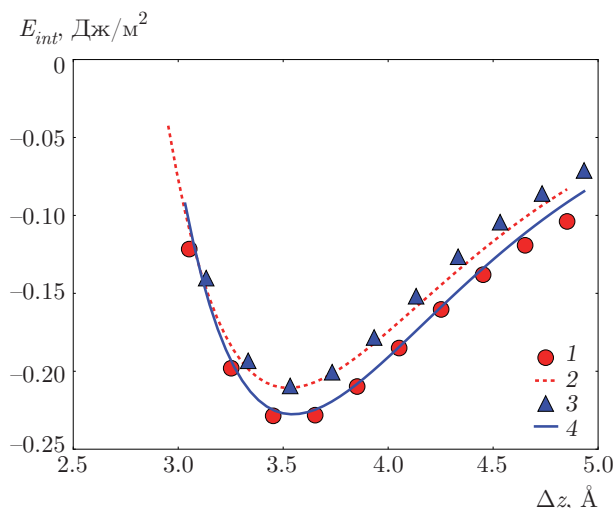


Рис. 2. Зависимости энергии взаимодействия пленок алюминия и графена от межплоскостного расстояния, рассчитанные методом *ab initio* (1,3) и с использованием потенциала Морзе (2,4): 1 и 2 — результаты вычислений для пленки Al(100); 3 и 4 — для Al(111)

величина которой 0.1422 \AA^{-2} . Таким образом, при повышении плотности упаковки абсолютное значение энергии взаимодействия уменьшается, что может быть связано с различной химической активностью атомов алюминия, относящихся к разным поверхностям.

Этот эффект, обусловленный влиянием локального окружения атомов на их химическую активность, не может быть учтен в рамках модели парного взаимодействия. С данным эффектом связано качественное расхождение результатов, полученных в рамках различных приближений: с использованием потенциала Морзе и DFT. Как уже было замечено, расчет *ab initio* предсказывает большее значение энергии межфазной границы для Al(111), в то время как при использовании потенциала Морзе больше (меньше по модулю) оказывается энергия для Al(100) (см. рис. 2). Действительно, поскольку плотность упаковки атомов алюминия больше для Al(111), число соседних атомов алюминия у каждого из атомов углерода для этой поверхности оказывается больше, чем для Al(100). Поэтому парный потенциал Морзе, не учитывающий влияния локального окружения на химическую активность атомов, предсказывает более сильное взаимодействие для Al(111).

Заметим также, что вычисленные в настоящей работе значения межплоскостного расстояния и энергии межфазной границы существенно отличаются от полученных для Al(111) значений 3.18 \AA и

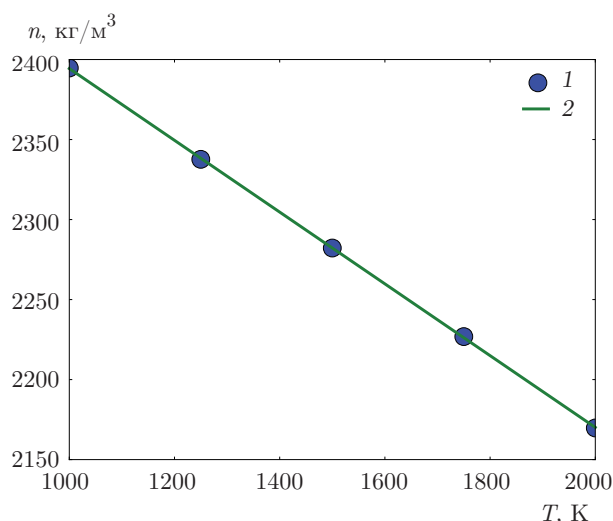


Рис. 3. Температурная зависимость плотности расплава алюминия: 1 — результат вычислений методом МД; 2 — линейная аппроксимация

–0.11 Дж/м² [28]. Вероятно, расхождение обусловлено использованием в расчетах [28] ячейки малого размера, не обеспечивающей отсутствия напряжений в системе.

4.2. Свойства расплава алюминия

Температурная зависимость плотности расплава алюминия, вычисленная в настоящей работе методом МД, а также линейная аппроксимация результатов представлены на рис. 3.

Коэффициент объемного теплового расширения связан с плотностью выражением

$$\beta = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p=0}. \quad (11)$$

Теоретические результаты, полученные для расплава алюминия в настоящей работе методом МД, приводятся в табл. 2 в сравнении с известными из литературы экспериментальными данными и результатами вычислений других авторов. Из табл. 2 видно, что рассчитанные нами значения плотности расплава и коэффициента теплового расширения находятся в хорошем соответствии с литературными данными. Далее в работе также используется безразмерная плотность расплава $\tilde{n} = n/n_0$, где n_0 — теоретическое значение плотности в объеме расплава при заданной температуре.

Структура и распределение плотности в алюминиевой пленке представлены на рис. 4.

Для описания границы раздела жидкость–газ широко используется следующая аппроксимация:

$$n_x = \frac{1}{2}(n_l + n_g) - \frac{1}{2}(n_l - n_g) \operatorname{th} \frac{2(x - x_0)}{\zeta}, \quad (12)$$

где n_l и n_g — плотность жидкости и газа, а параметры x_0 и ζ , определенные аппроксимацией результатов МД-вычислений формулой (12), характеризуют толщину жидкой пленки и ширину границы жидкость–вакуум. Ширина границы раздела фаз «10–90», соответствующая расстоянию, на котором плотность жидкости убывает от 90 % до 10 % относительно n_0 , равна ζ с точностью до постоянного множителя: $d = 2.1972\zeta$. Эта характеристика поверхности может быть измерена экспериментально [108–110]. Температурная зависимость величины d представлена на рис. 5.

Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения расплава алюминия, вычисленная в настоящей работе, представлена на рис. 6. Видно, что она близка к линейной и монотонно убывает в широком диапазоне температур: $\gamma = aT + b$. Значения коэффициента поверхностного натяжения γ_{ml} , соответствующего температуре плавления, а также углового коэффициента a представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что значение γ_{ml} попадает в диапазон экспериментальных данных [21–24], находясь при этом ближе к нижней границе диапазона. Рассчитанное нами значение γ_{ml} также неплохо согласуется с теоретическими результатами работы [25], полученными с использованием потенциалов работ [111, 112].

Значение коэффициента $a = -1.54 \cdot 10^{-4}$ Дж/м²·К несколько отличается от экспериментальных данных [23], где было получено значение $-1.85 \cdot 10^{-4}$ Дж/м²·К, но хорошо согласуется с данными работы [107], согласно которым $\gamma = 0.868 - 1.52 \cdot 10^{-4}(T - T_{melt})$, где $T_{melt} = 933$ К — температура плавления алюминия.

4.3. Взаимодействие капли расплава алюминия с поверхностью графита

В ходе предварительной релаксации капля алюминия была полностью расплавлена. Об этом свидетельствуют вычисленные значения параметров локального порядка q_6 и q_{12} для алюминия. В начальный момент значения этих параметров, усредненные по всем атомам алюминия, были равны $q_6 = 0.541$ и $q_{12} = 0.579$, что соответствует значениям для идеальной ГЦК-решетки 0.575 и 0.600 [96]. Таким образом, значения параметров локального порядка для

Таблица 2. Сравнение вычисленных методом МД свойств расплава алюминия с экспериментальными данными и расчетами других авторов

	МД, настоящая работа	МД, расчеты других авторов	Эксперимент
ρ_{ml} , кг/м ³ (933 К)	2409	2338–2397 [48, 103, 104]	2368 [105]
β , К ⁻¹	$0.98 \cdot 10^{-4}$	$0.76 \cdot 10^{-4}$ [104, 106] ^a	$1.2 \cdot 10^{-4}$ [105] ^b
γ_{ml} , Дж/м ² (933 К)	0.73	0.25–0.9 [25]	0.626–1.18 [20–24, 107]
a , Дж/м ² ·К	$-1.54 \cdot 10^{-4}$		$-1.85 \cdot 10^{-4}$ [23] $-1.52 \cdot 10^{-4}$ [107]
θ	136.4° 137.5° ^c		140° [17, 18]

Примечание. Значения β вычислены ^a с использованием представленных в цитируемых работах значений плотности при разных температурах; ^b путем оцифровки представленного в цитируемой работе графика температурной зависимости плотности; ^c с использованием толменовской поправки для поверхностного натяжения капли

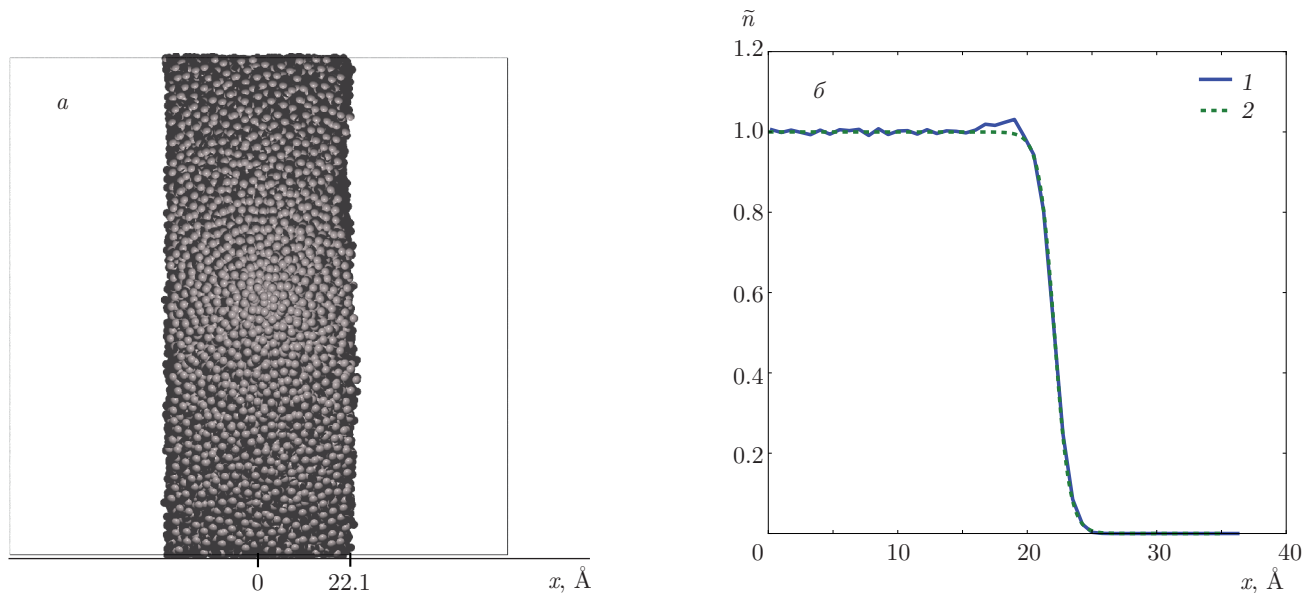


Рис. 4. Структура пленки расплава алюминия при $T = 1000$ К: *a* — расположение атомов в расчетной ячейке; *b* — распределение плотности по координате: 1 — результаты вычислений методом МД; 2 — аппроксимация выражением (12)

вырезанного из кристалла кластера несколько ниже соответствующих значений для идеального кристалла. Это объясняется наличием поверхности у кластера и различием значений параметров локального порядка для атомов, расположенных на поверхности и в объеме кристалла. В результате отжига при температуре 2000 К значения параметров убывали со временем, достигнув равновесных значений $q_6 = 0.346$ и $q_{12} = 0.287$ спустя примерно 3 пс. Затем в

ходе релаксации значения этих параметров испытывали флуктуации относительно средних значений, которые не менялись со временем.

Графен сохранял периодическую структуру на протяжении всего расчета. Об этом свидетельствует тот факт, что значение параметра трансляционного порядка, определенного согласно выражению (10), на протяжении всего расчета флуктуировало около среднего, $\langle \rho_k \rangle \approx 0.246$, и мало отличалось от зна-

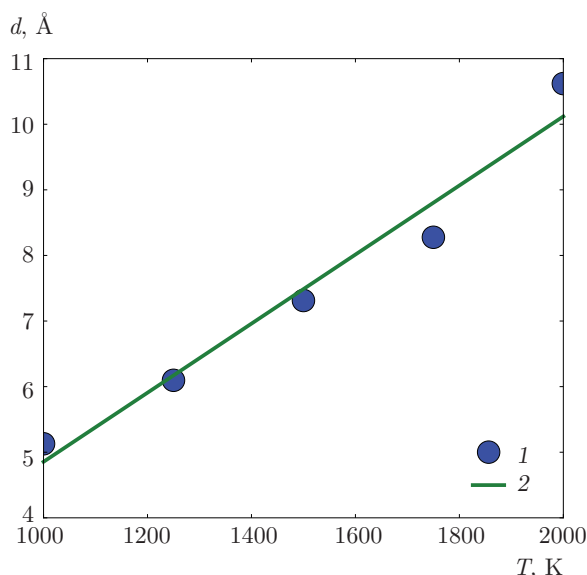


Рис. 5. Температурная зависимость ширины границы жидкость–вакуум для расплава алюминия: 1 — результаты, полученные при обработке рассчитанных методом МД траекторий атомов с использованием формулы (12); 2 — линейная аппроксимация: $d = 5.27 \cdot 10^{-3}T - 0.41$

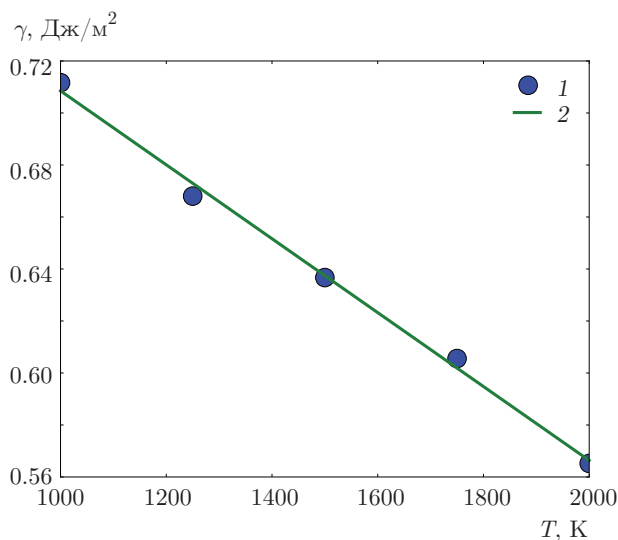


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения: 1 — результаты вычислений методом МД; 2 — линейная аппроксимация: $\gamma = -1.54 \cdot 10^{-4}T + 0.87$

чения 0.25, вычисленного для идеальной решетки. Этот результат противоречит экспериментальным данным [15, 113–118], согласно которым уже при температуре 400–450 °С углеродные наноструктуры могут вступать в химическую реакцию с алюминиевой матрицей с образованием карбидной фазы. Вероятно, указанное расхождение связано с тем фак-

том, что временной интервал, доступный для исследований методом МД, ограничен. Реакция карбидообразования — активационный процесс, характерное время которого связано с энергией активации и температурой уравнением Арениуса. Для описания такого процесса методом МД необходимо рассмотрение временного интервала, намного большего, чем характерное время реакции. В настоящей работе вычисления были выполнены на временном интервале $2 \cdot 10^{-9}$ с, что, по-видимому, не достаточно для моделирования данной химической реакции. Следует заметить, что протекание реакции в эксперименте может быть ускорено наличием дефектов структуры графеноподобной поверхности [16, 114]. Данный эффект не был учтен в моделировании. Кроме того, в набор данных, предложенный в настоящей работе при параметризации межатомного потенциала, не были включены ни равновесные карбидные структуры, ни неравновесные активированные состояния, соответствующие реакции карбидообразования. Поэтому обобщение потенциала для описания как указанной химической реакции, так и равновесного состояния карбида алюминия не представляется возможным.

После релаксации структуры капля была приведена в контакт с поверхностью графена. Расстояние z_{cm} от поверхности подложки до центра масс капли контролировалось в ходе вычислений. График временной зависимости $z_{cm}(t)$ представлен на рис. 7, где в качестве начального принят момент приведения капли в контакт с подложкой. Видно, что центр масс капли вначале совершает затухающие колебания с периодом $\tau \approx 100$ пс. Возникновение колебательного движения связано с тем фактом, что приведенная в контакт с поверхностью графита капля изначально была несколько смещена относительно положения равновесия (расстояние от центра масс капли до поверхности графита было несколько больше равновесного). В результате взаимодействия с поверхностью графита капля приобретает отличную от нуля среднюю скорость, направленную к поверхности. Затем, в результате столкновения с поверхностью графита, в капле возникает волна сжатия, которая движется в обратном направлении. Таким образом, причина колебательного движения центра масс — распространение упругой волны и ее отражение от границ капли. Из-за вязкости расплава энергия колебательного движения со временем переходит в тепловую, которая, в свою очередь, отводится термостатом. Примерно за 300 пс колебания затухают, после чего центр масс движется стохастически, а амплитуда смещений относительно среднего при-

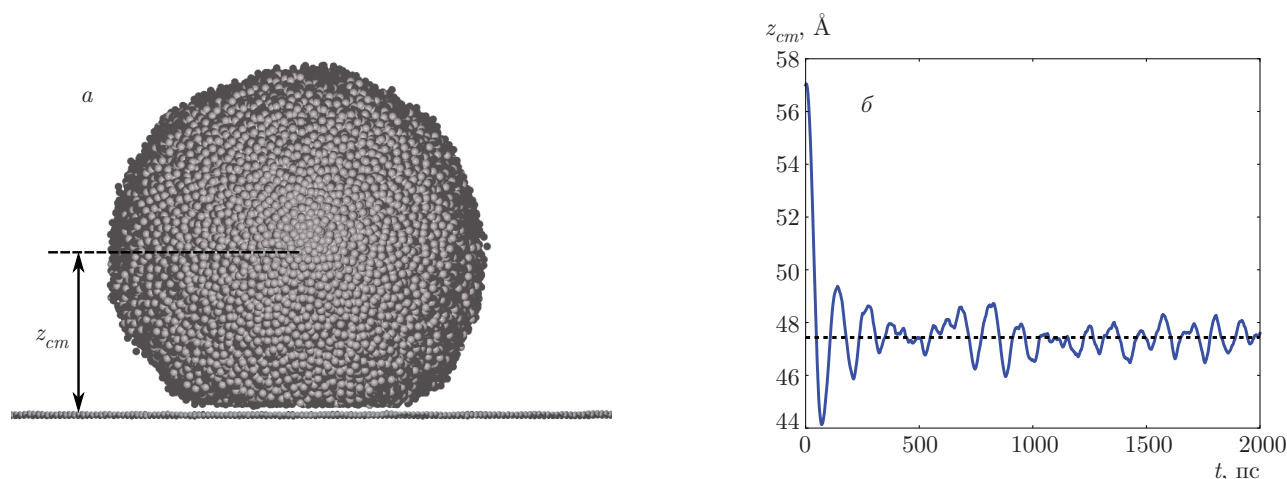


Рис. 7. Релаксация капли на поверхности графита: *a* — атомы алюминия и углерода, для которых вычислялись траектории; *b* — временная зависимость положения центра масс капли относительно поверхности графита

мерно соответствует среднему межатомному расстоянию $\delta = n^{-1/3}$.

Характерное время τ смещения центра масс (период колебаний) определяется упругими свойствами расплава и размером капли. Поскольку амплитуда стохастических смещений центра масс не затухает, время моделирования, необходимое для вычисления среднего значения контактного угла, должно быть существенно больше τ . В настоящей работе усреднение проводилось за время 1 нс, что примерно соответствует 10τ .

При вычислении зависимости плотности алюминия от координат форма капли считалась осесимметричной, а разбиение расчетной области в координатах r - z выполнялось с использованием цилиндрических поверхностей, шаг по осям r и z задавался равным 2 \AA .

Для определения положения и ширины поверхности капли на границе с вакуумом использовалась формула (12). Анализ выполнялся для каждого интервала $[z, z+dz]$, где радиальная зависимость плотности аппроксимировалась выражением (12). Положение границы считалось равным вычисленному значению x_0 , а ширина «10–90» $d = 2.1792\zeta$. Усредненное по z значение ширины границы расплав–вакуум составило 7.1 \AA . Это значение несколько больше вычисленного для плоской поверхности при $T = 1000 \text{ K}$, однако намного меньше радиуса капли, величина которого составляет около 50 \AA .

Анализ положения границы свидетельствует о том, что вблизи зоны контакта зависимость $r(z)$ хорошо аппроксимируется квадратичной функцией: $r = az^2 + bz + c$. Аппроксимация выполнялась для об-

ласти, включающей первые ближайшие к зоне контакта 10 значений z_i , для которых хотя бы в одной из точек расчетной области с координатами (r, z_i) значение плотности приближается к равновесной плотности расплава: $\tilde{n}(r, z_i) \geq 0.98$. Значение контактного угла было вычислено аналитически путем дифференцирования зависимости $r(z)$ в точке контакта, в качестве которой была выбрана точка с минимальным $z = z_0$. Окончательное выражение для контактного угла имеет вид

$$\theta = 180 - \arctg \frac{1}{2az_0 + b}. \quad (13)$$

Пространственное распределение плотности алюминия, а также результаты аппроксимации представлены на рис. 8.

Вычисленное значение контактного угла θ составило 136.4° , что неплохо согласуется с экспериментом [17, 18] (см. табл. 2). Существующее несоответствие результатов вычислений и экспериментальных данных может быть связано с приближенным описанием межатомных взаимодействий в настоящей работе для пар атомов как Al–C, так и Al–Al. Кроме того, расхождение может быть связано с изменением поверхностного натяжения капли жидкости с уменьшением ее размера. Как известно (см. работу [97] и цитируемую в ней литературу), поверхностное натяжение сферической капли радиуса R равно

$$\gamma(R) = \gamma_\infty \left(1 - \frac{\delta_\infty}{R} \right), \quad (14)$$

где γ_∞ — значение коэффициента поверхностного натяжения для поверхности с бесконечным радиусом кривизны, а толменовская длина δ_∞ может быть

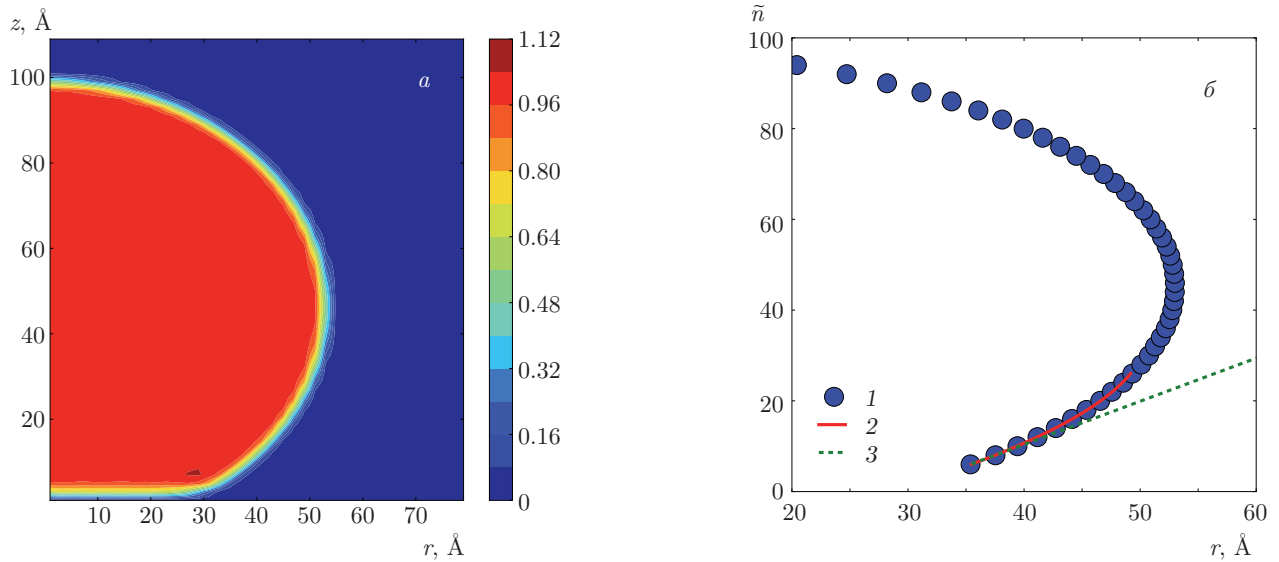


Рис. 8. Пространственное распределение плотности расплава алюминия в переменных r - z (*а*) и положение границы жидкость-вакуум (*б*): 1 — результаты аппроксимации распределения плотности с использованием выражения (12); 2 — аппроксимация положения границы полиномом второго порядка; 3 — касательная, проведенная к аппроксимирующей кривой в точке контакта

рассчитана как половина ширины границы раздела фаз: $\delta_\infty = d/2$. Используя определенную ранее температурную зависимость ширины d , получим $\delta_\infty = 2.64 \cdot 10^{-3}T - 0.21$. Температуре 1000 К соответствует значение $\delta_\infty \approx 2.43 \text{ \AA}$.

Подставляя значения радиуса капли, коэффициента поверхностного натяжения γ_∞ и толменовской длины δ_∞ , получим для капли $\gamma_{drop} = 0.68 \text{ Дж/м}^2$. В экспериментах [17, 18] рассматривалась капля, диаметр которой достаточно велик по сравнению с δ_∞ , чтобы зависимостью (14) можно было пренебречь. Пересчет значения контактного угла для капли бесконечного радиуса с учетом данного эффекта в соответствии с выражением (1) можно выполнить по формуле

$$\theta_\infty = \arccos \left[(1 + \cos \theta) \left(1 - \frac{\delta_\infty}{R} \right) - 1 \right]. \quad (15)$$

Однако полученная при пересчете поправка достаточно мала: значение $\theta_\infty = 137.5^\circ$ отличается от $\theta = 136.4^\circ$ менее чем на 1%, а от экспериментально измеренной величины $\theta = 140^\circ$ — менее чем на 2%.

Расчет удельной свободной энергии межфазной границы в системе алюминий-углерод по формуле (1) с использованием вычисленного значения $\gamma_{drop} = 0.68 \text{ Дж/м}^2$ дает значение $\gamma_i = 0.18 \text{ Дж/м}^2$.

5. ВЫВОДЫ

Предложена модель взаимодействия между атомами алюминия, находящегося в конденсированном состоянии, и углерода, локальная структура поверхности которого близка к структуре графена. Модель основана на использовании потенциала Морзе для пар атомов Al-C. Параметризация потенциала осуществлялась по данным расчетов *ab initio*, выполненных для взаимодействующих пленок алюминия и графена с идеальной кристаллической структурой. Потенциал был использован при вычислении взаимодействия капли расплава алюминия с поверхностью графита методом МД. Кроме того, метод МД был применен для исследования плоской поверхности расплава чистого алюминия.

Результаты настоящей работы сильно отличаются от данных, полученных в теоретических исследованиях другими авторами [28, 36–42]. Так, результаты вычислений *ab initio*, выполненных в настоящей работе для пленки Al(111), существенно отличаются от данных работы [28]: значение рассчитанной нами потенциальной энергии границы раздела фаз при нулевой температуре составило -0.201 Дж/\AA^2 , в то время как в [28] получено значение -0.11 Дж/\AA^2 , а межплоскостное расстояние, вычисленное в настоящей работе, составило 3.556 \AA , в то время как в [28] было получено значение 3.18 \AA .

Сравнение вычисленных в настоящей работе значений параметров потенциала Морзе (глубины потенциальной ямы $D_0 = 4.86 \cdot 10^{-3}$ эВ и ее положения $r_0 = 4.15$ Å) с соответствующими параметрами потенциала Леннарда-Джонса (глубина ямы $\varepsilon_{\text{Al-C}} = 3.5 \cdot 10^{-2}$ эВ и ее положение $\sigma \cdot 2^{1/6} \approx 3.4$ Å), рассчитанными в работах [36–42] с использованием правила смеси Лоренца–Бертло, также показало существенные различия. В то же время результаты вычислений методом МД совпадают с экспериментальными данными с высокой точностью: рассчитанное в настоящей работе значение контактного угла при взаимодействии капли расплава с поверхностью графита составило 136.4° , в то время как в экспериментах [17–19] было получено 140° . Корректировка вычисленного для капли малого размера значения контактного угла с использованием зависимости коэффициента поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности дает 137.5° и позволяет незначительно улучшить соответствие теории и эксперимента. Вычисленное таким образом значение контактного угла совпадает с экспериментальным в пределах 2%. Значение удельной свободной энергии межфазной границы, рассчитанное по формуле Юнга–Дюпре, составило $\gamma_i = 0.18$ Дж/м².

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10424-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.* **55**, 41 (2010).
2. H. G. P. Kumar and M. A. Xavier, *Proc. Eng.* **97**, 10331 (2014).
3. S. C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. Rep.* **74**(10), 281 (2013).
4. N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil et al., *J. Nanomater.* **2012**, 983470 (2012).
5. H. J. Choi, G. B. Kwon, G. Y. Lee et al., *Scripta Mater.* **59**, 360 (2008).
6. S. R. Bakshi and A. Agarwal, *Carbon* **49**, 533 (2011).
7. I. A. Evdokimov, S. A. Perfilov, A. A. Pozdnyakov et al., *Inorg. Mater. Appl. Res.* **9**, 472 (2018).
8. I. A. Evdokimov, T. A. Chernyshova, G. I. Pivovarov et al., *Inorg. Mater. Appl. Res.* **5**, 255 (2014).
9. К. В. Кремлев, А. М. Обьедков, Н. М. Семенов и др., *Письма в ЖТФ* **44**(19), 24 (2018).
10. A. V. Aborkin, K. V. Kremlev, A. M. Obiedkov et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1164**, 012020 (2019).
11. J. Nie, C. Jia, N. Shi et al., *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **18**, 695 (2011).
12. K. P. So, I. H. Lee, D. L. Duong et al., *Acta Mater.* **59**(9), 3313 (2011).
13. J. Wang, Z. Li, G. Fan et al., *Scripta Mater.* **66**, 594 (2012).
14. S. W. Ip, R. Sridhar, J. M. Toguri et al., *Mater. Sci. Eng. A* **244**, 31 (1998).
15. J. G. Park, D. H. Keum, and Y. H. Lee, *Carbon* **95**, 690 (2015).
16. W. Zhou, T. Yamaguchi, K. Kikuchi et al., *Acta Mater.* **125**, 369 (2017).
17. K. Landry, S. Kalogeropoulou, and N. Eustathopoulos, *Mater. Sci. Eng. A* **254**, 99 (1998).
18. S.-I. Oh, J.-Y. Lim, Y.-C. Kim et al., *J. Alloys Comp.* **542**, 111 (2012).
19. K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos et al., *Scripta Mater.* **34**(6), 841 (1996).
20. W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surf. Sci.* **62**, 267 (1977).
21. C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, and A. Pamies, *J. Mater. Sci.* **21**, 2787 (1986).
22. X. X. Калажоков, З. X. Калажоков, X. Б. Хоконов, *ЖТФ* **73**(2), 141 (2003).
23. J. M. Molina, R. Voytovych, E. Louis et al., *Int. J. Adhesion Adhesives* **27**, 394 (2007).
24. I. F. Bainbridge and J. A. Taylor, *Metall. Mat. Trans. A* **44**, 3901 (2013).
25. E. B. Webb and G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2066 (2001).
26. K. K. Nanda, *Phys. Lett. A* **376**(19), 1647 (2012).
27. B. Dayal, *Nature* **169**, 1010 (1952).
28. Y. Qi, L. G. Hector, N. Ooi et al., *Surf. Sci.* **581**, 155 (2005).
29. W. Lee, S. Jang, M. J. Kim et al., *Nanotechnology* **19**, 285701 (2008).
30. D.-H. Lim, A. S. Negreira, and J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8961 (2011).
31. I. Garg, H. Sharma, K. Dharamvir et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 18762 (2010).

32. I. Moullet, Surf. Sci. **331–333**, 697 (1995).
33. A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano et al., J. Phys.: Conf. Ser. **100**, 052087 (2008).
34. M. T. Baei, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. **20**, 681 (2012).
35. M. Hamadani and F. K. Fotooh, Comput. Mater. Sci. **82**, 497 (2014).
36. D. M. Park, J. H. Kim, S. J. Lee et al., J. Mech. Sci. Technol. **32**, 5845 (2018).
37. A. Mokhalingam, D. Kumar, and A. Srivastava, Materials Today: Proc. **4(2A)**, 3952 (2017).
38. B. K. Choi, G. H. Yoon, and S. Lee, Composites B **91**, 119 (2016).
39. N. Silvestre, B. Faria, and J. N. Canongia Lopes, Composites Sci. Technol. **90**, 16 (2014).
40. S. Xiao and W. Hou, Int. J. Multiscale Comput. Eng. **5**, 447 (2007).
41. H.-Y. Song and X.-W. Zha, Comput. Mater. Sci. **49**, 899 (2010).
42. J. Xiang, L. Xie, S. A. Meguid et al., Comput. Mater. Sci. **128**, 359 (2017).
43. D. Boda and D. Henderson, Mol. Phys. **106**, 2367 (2008).
44. M. Rouha and I. Nezbeda, Fluid Phase Equil. **277**, 42 (2009).
45. J. Delhommelle and P. Millié, Mol. Phys. **99**, 619 (2001).
46. C. R. Dandekar and Y. C. Shin, Composites A **42**, 355 (2011).
47. H. Zhao and N. Chen, Inverse Probl. **24**, 035019 (2008).
48. H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien et al., Phys. Rev. B **83**, 134118 (2011).
49. J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
50. J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed et al., Computer Phys. Comm. **167**, 103 (2005).
51. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann et al., Comput. Mol. Sci. **4**, 15 (2014).
52. B. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, Mol. Phys. **92**, 477 (1997).
53. J. VandeVondele and J. Hutter, J. Chem. Phys. **127**, 114105 (2007).
54. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
55. C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
56. M. Krack, Theor. Chem. Accounts **114**, 145 (2005).
57. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
58. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
59. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich et al., J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
60. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Intersci. Publ., New York (1963).
61. R. Gaudoin and W. M. C. Foulkes, Phys. Rev. B **66**, 052104 (2002).
62. O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin et al., J. Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
63. E. J. Seldin and C. W. Nezbeda, J. Appl. Phys. **41**, 3389 (1970).
64. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H. G. Smith, Phys. Rev. B **5**, 4951 (1972).
65. A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr et al., Phys. Rev. B **75**, 153408 (2007).
66. P. M. Sutton, Phys. Rev. **91**, 816 (1953).
67. J. Vallin, M. Mongy, K. Salama et al., J. Appl. Phys. **35**, 1825 (1964).
68. J. F. Thomas, Phys. Rev. **175**, 955 (1968).
69. L. Gerward, J. Phys. Chem. Sol. **46**, 925 (1985).
70. I. V. Lebedeva, A. S. Minkin, A. M. Popov et al., Physica E **108**, 326 (2019).
71. N. Mounet and N. Marzari, Phys. Rev. B **71**, 205214 (2005).
72. R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, and G. Rajagopal, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 8787 (2002).
73. P. Jacobs, Y. F. Zhukovskii, Y. Mastrikov et al., Comput. Model. New Technol. **6(1)**, 7 (2002).
74. N. E. Singh-Miller and N. Marzari, Phys. Rev. B **80**, 235407 (2009).
75. K. H. Michel and B. Verberck, Phys. Stat. Sol. (b) **245**, 2177 (2008).
76. C. Woodward, D. R. Trinkle, L. G. Hector et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 045507 (2008).

77. Y. Qi and L. G. Hector, Phys. Rev. B **69**, 235401 (2004).
78. W. Li and T. Wang, J. Phys.: Condens. Matter. **10**, 9889 (1998).
79. J. Schöchlin, K. P. Bohnen, and K. M. Ho, Surf. Sci. **324**, 113 (1995).
80. C. Fiolhais, L. M. Almeida, and C. Henriques, Progr. Surf. Sci. **74**, 209 (2003).
81. R. Ludeke and G. Landgren, Phys. Rev. Lett. **47**, 875 (1981).
82. W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami, Phys. Rev. B **69**, 134103 (2004).
83. J. Lao, T. M. Naghdi, D. Pinisetty et al., JOM **65**(2), 175 (2013).
84. P. Brommer, A. Kiselev, D. Schopf et al., Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. **23**, 074002 (2015).
85. M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
86. J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
87. P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
88. R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, and P. B. Ghate, Phys. Rev. **157**, 463 (1967).
89. L. A. Girifalco and V. G. Weizer, Phys. Rev. **114**, 687 (1959).
90. T. H. K. Barron and C. Domb, Proc. Roy. Soc. London A **227**, 447 (1955).
91. D. Weaire, M. F. Ashby, J. Logan et al., Acta Metall. **19**, 779 (1971).
92. M. Doyama and J. S. Koehler, Acta Metall. **24**, 871 (1976).
93. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Elsevier, Amsterdam (2001).
94. П. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1, Мир, Москва (1978).
95. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
96. W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk et al., J. Chem. Phys. **138**, 044501 (2013).
97. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях*, Рипол Классик, Москва (2013).
98. J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Courier Corporation (2013).
99. E. Salomons and M. Mareschal, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 3645 (1991).
100. A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, J. Chem. Phys. **131**, 154107 (2009).
101. W. Wang, S. Dai, X. Li et al., Nature Comm. **6**, 7853 (2015).
102. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press (2004).
103. M. I. Mendeleev, M. J. Kramer, C. A. Becker et al., Phil. Mag. **88**, 1723 (2008).
104. Д. К. Белащенко, УФН **183**, 1281 (2013).
105. G. E. Totten and D. S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum*, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, USA (2003).
106. Д. К. Белащенко, А. В. Ворогягин, Б. Р. Гельчинский, ТВТ **49**, 676 (2011).
107. J. E. Hatch, *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, ASM Internat. (1984).
108. M. L. Schlossman, Current Opinion in Colloid & Interface Sci. **7**, 235 (2002).
109. S. J. Roser, R. Felici, and A. Eaglesham, Langmuir **10**, 3853 (1994).
110. J. Lekner, *Theory of Reflection: Reflection and Transmission of Electromagnetic, Particle and Acoustic Waves*, Springer, Berlin (2016).
111. A. Voter, S. Chen, R. Siegel et al., in *MRS Symposia Proc.*, Materials Research Society Pittsburgh, PA (1987), p. 175.
112. Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl et al., Phys. Rev. B **59**, 3393 (1999).
113. А. В. Аборкин, К. С. Хорьков, А. М. Обьедков и др., Письма в ЖТФ **45**(2), 22 (2019).
114. B. Chen, J. Shen, X. Ye et al., Carbon **114**, 198 (2017).
115. M. H. Vidal-Sétif, M. Lancin, C. Marhic et al., Mater. Sci. Eng. A **272**(2), 321 (1999).
116. D. Poirier, R. Gauvin, and R. A. L. Drew, Composites A **40**, 1482 (2009).
117. И. А. Евдокимов, Дисс. ... канд. техн. наук, ВлГУ, Владимир (2013).
118. А. В. Аборкин, М. И. Алымов, А. В. Соболюков и др., Металлы **2018**(4), 27 (2018).