

## جستجو و بررسی محاسباتی فازهای ساختاری آلیاژ آلومینیوم-کربن

رضا شهسواری<sup>۱\*</sup>، سیدجواد هاشمی فر<sup>۲</sup> و جلیس فرپر<sup>۳</sup>

۱. دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳. دانشکده شیمی، دانشگاه پواتیه، فرانسه

پست الکترونیکی: reza.shahsavari@me.iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۵/۱۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۰۶/۱۳)

### چکیده:

در این پژوهش، از الگوریتم تکاملی و محاسبات نظریه تابعی چگالی برای شناسایی فازهای ساختاری پایدار و شبه پایدار ترکیبات آلومینیوم-کربن استفاده کردیم. ابتدا در فشار صفر، یک جستجوی ساختار با ترکیب متغیر انجام شد و پوش محدب این سامانه شناسایی گردید. سپس برای آلیاژهای روی این پوش محدب و همچنین چند آلیاژ نزدیک این پوش، یک جستجوی ساختار دقیق تر در ترکیب ثابت انجام شد و فازهای ساختاری پایدار و شبه پایدار این آلیاژها شناسایی شد. از این مجموعه، علاوه بر پایدارترین فاز، هفت فاز شبه پایدار انتخاب گردید و ویژگی های فونونی، مکانیکی و الکترونی آنها با محاسبات دقیق نظریه تابعی چگالی به دست آمد. طیف های فونونی نشان می دهد تمام هشت ساختار منتخب از نظر دینامیکی پایدار هستند. مقایسه ویژگی های مکانیکی این ساختارها، نشان دهنده یک فاز ساختاری جدید و بسیار سخت در آلیاژ آلومینیوم-کربن است که می تواند به صورت لایه نازک و یا در دماهای کاری بالا تولید شده و مورد استفاده قرار بگیرد. ویژگی های الکترونی به دست آمده نشان می دهد که با آرایش سطحی کربن در آلیاژ Al-C می توان هدایت فلزی مطلوبی در سطح این ترکیب بسیار سخت و سبک ایجاد کرد.

**واژه های کلیدی:** آلیاژ آلومینیوم-کربن، الگوریتم تکاملی، نظریه تابعی چگالی (DFT)، ساختار فازی پایدار و شبه پایدار، ویژگی های مکانیکی و الکترونی

### ۱. مقدمه

رشد یافته بر روی زیرلایه های نیتريد بور [۶] ایفا می کند. با توجه به این ویژگی ها، این سوال مطرح می شود که آیا در سیمای فاز آلیاژ دوتایی آلومینیوم-کربن ترکیبات پایدار و شبه پایدار دیگری با ویژگی های جالب توجه وجود دارند؟ در این راستا تاکنون جستجوی جامعی در مورد شناسایی فازهای جدید آلیاژ دوتایی آلومینیوم-کربن انجام نگرفته است. این جستجو در گام اول می تواند پایداری Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> را ارزیابی کند و همچنین ممکن است به کشف پلی مورف ها و ترکیبات جدید شبه پایدار بینجامد که دامنه کاربردهای عملکردی این ماده را گسترش دهد.

مطالعه حاضر با هدف جستجوی ترکیبات جدید در سامانه

کاربید آلومینیوم (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) یک نازک ترکیب بسیار سخت از آلیاژهای سبک وزن آلومینیوم-کربن است که در ساختاری لوزی و جعبی با گروه فضایی *R-3m* متبلور می شود. این ترکیب از پایداری حرارتی خوبی برخوردار بوده [۱-۳] و بنابراین برای کاربرد در کامپوزیت های سبک وزن و سرامیک های مقاوم در دمای بالا مناسب هستند. علاوه بر این، کاربرد آلومینیوم نقش مهمی در سنتز مواد پیشرفته مبتنی بر کربن نظیر ساختارهای مرتبط با الماس [۴]، کربن های نانوساختار [۵]، و الماس های

را برای ادامه فرایند تکاملی تشکیل می‌دادند. مشابه قبل، آنتالپی بهینه ساختارهای نسل جدید محاسبه شده و الگوریتم تکاملی تکرار می‌شد تا وقتی که ساختارهای بهتر در چند نسل متوالی بدون تغییر باقی بمانند. در این مرحله اصطلاحاً گفته می‌شود که الگوریتم همگرا شده و ساختارهای مرجح روی سطح انرژی پتانسیل (PES) شناسایی شده‌اند.

پژوهش حاضر تمام ترکیب‌سنجی‌های (استوکیومتری‌های) ممکن (m,n) را در یک یاخته شامل حداکثر ۳۲ اتم را در جستجو الگوریتم تکاملی با ترکیب متغیر در نظر گرفت و از حداکثر شش واحد فرمولی  $Al_mC_n$  برای هر یاخته در جستجو الگوریتم تکاملی با ترکیب ثابت استفاده شد. در الگوریتم تکاملی، از چهار عملگر وراثت (۵۰٪)، جایگشت (۱۰٪)، جهش شبکه‌ای (۱۰٪) و جهش اتمی (۱۰٪) برای تکثیر ساختارهای والد استفاده کردیم و ۲۰٪ ساختارهای جدید به صورت تصادفی تولید می‌شدند. برای بررسی پایداری دینامیکی ساختارهای منتخب، از محاسبات فونونی استفاده کردیم. تمامی بهینه‌سازی‌های ساختاری (شامل ابعاد یاخته واحد و موقعیت‌های اتمی) و محاسبات فونونی در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از نرم‌افزار VASP [۹] انجام شد. این محاسبات با استفاده از تابعی گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) در رهیافت  $PBE^1$  انجام شده است. ما از شبه‌پتانسیل‌های PAW با پیکربندی‌های ظرفیت  $4s^2 4p^1$  برای آلومینیوم و  $2s^2 2p^2$  برای کربن بهره بردیم [۱۰]. بسط توابع موج برحسب امواج تخت تا انرژی قطع  $600\text{ eV}$  انجام شد و انتگرال‌گیری ناحیه بریلوئن با استفاده از روش مونخورست-پک با فاصله  $0.3\text{ \AA}^{-1} \times 2\pi$  صورت گرفت که همگرایی آنتالپی تا حداقل  $10^{-5}\text{ eV/cell}$  را تضمین می‌کرد.

### ۳. نتایج و بحث

در فرایند جستجوی فازهای مختلف Al-C با استفاده از الگوریتم تکاملی با ترکیب متغیر، بیش از ۸۰۰۰ ساختار تولید و بررسی شده‌اند. به منظور مقایسه پایداری ساختارهای مختلف، از انرژی تشکیل ( $\Delta E$ ) استفاده کردیم که از انرژی‌های

دوتایی آلومینیوم-کربن در فشار محیط انجام شده است. برای این منظور، از یک الگوریتم تکاملی پیش‌بینی ساختار [۷, ۸] به همراه محاسبات نظریه تابعی چگالی برای جستجوی سازمان‌یافته ترکیبات پایدار و شبه‌پایدار متشکل از کربن و آلومینیوم استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ساختار لوزی‌وجه  $Al_4C_3$  یک فاز ساختاری کاملاً پایدار است. محاسبات ما سه فاز ساختاری شبه‌پایدار برای این ترکیب پیش‌بینی می‌کند. همچنین فازهای ساختاری شبه‌پایداری با ترکیب شیمیایی  $Al_4C$  و  $Al_2C$  معرفی و بررسی می‌شوند.

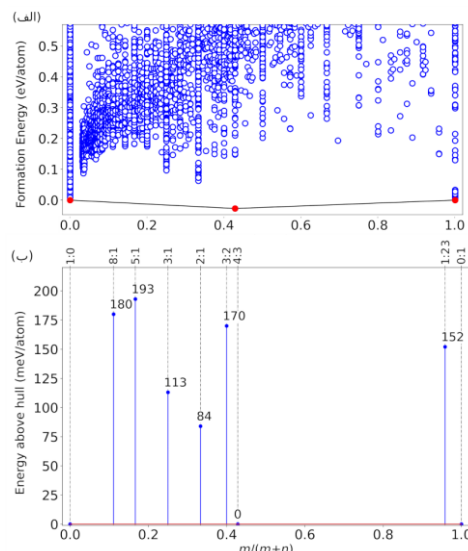
### ۲. روش تحقیق

از الگوریتم تکاملی که در کد USPEX پیاده سازی شده است برای کاوش در فضای ساختار و ترکیب  $Al_mC_n$  (که m و n اعداد صحیح مثبت هستند) استفاده کردیم [۷, ۸]. در این روش، ابتدا انواع ترکیبات مختلف آلیاژ Al-C در یک یاخته واحد اولیه شامل حداکثر ۳۲ اتم مورد بررسی قرار گرفتند و پس از محاسبه انرژی بهینه همه نمونه‌ها، ترکیبات پایدار در محدوده  $150\text{ meV/atom}$  بالای نمودار پوش محدب شناسایی شدند. نمودار پوش محدب نشان‌دهنده ترکیباتی است که از لحاظ شیمیایی پایدار هستند و به صورت خودبه‌خود به ترکیبات دیگر تجزیه نمی‌شوند. در مرحله دوم، برای هر ترکیب (تنها  $Al_4C_3$  در این مطالعه روی نمودار پوش محدب یافت شد.  $Al_4C$  و  $Al_2C$  کمتر از  $150$  میلی‌الکترون ولت بر اتم تا نمودار پوش محدب فاصله داشتند)، یک جستجو الگوریتم تکاملی با ترکیب ثابت در فشار محیط انجام دادیم تا پایدارترین ساختار حالت پایه ( $T = 0\text{ K}$ ) با آنتالپی کمینه را شناسایی کنیم. جستجوی تکاملی با یک نسل اولیه شامل صد ساختار تصادفی شروع می‌شد. با محاسبه آنتالپی بهینه نمونه‌ها، بیست ساختار بهتر (کم‌انرژی‌تر) به عنوان ساختارهای والد شناسایی شده و سپس با کمک عملگرهای تکاملی نظیر بازترکیب و جهش، ساختارهای والد به تعداد زیادی ساختار جدید تکثیر می‌شود. در هر مرحله در مجموع هشتاد ساختار جدید تولید می‌شد که در کنار بیست ساختار والد نسل قبل، ساختارهای نسل بعدی

با داده‌های کار حاضر که در جدول ۱ ارائه شده است هم‌خوانی بسیار خوبی داشته و تاییدی بر درستی محاسبات جستجوی ساختار ما است. در غلظت‌های دیگر مشاهده می‌کنیم که پایدارترین ساختار موجود مقداری بالای پوش قرار دارد که نشان‌دهنده تمایل این ساختار به تبدیل شدن به فازهای پایدار است. البته فاصله داشتن از پوش محدب به معنی غیرقابل سنتز بودن فاز نیست، بلکه با کنترل شرایط آزمایشگاهی شاید بتوان این فازها را تولید کرد و مورد بهره‌برداری قرار داد. لذا به فازهایی که بالای پوش قرار دارند، فازهای شبه پایدار گفته می‌شود. نتایج ارائه شده در شکل نشان می‌دهد که ترکیباتی با نسبت عنصر سنجی ۲:۱ و ۳:۱ که معادل آلیاژهای  $Al_2C$  و  $Al_3C$  هستند، کمترین فاصله را تا پوش محدب دارند و لذا امکان بیشتری برای شکل‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مناسب و کنترل شده دارند.

پس از شناسایی  $Al_3C$  به عنوان استوکیومتری پایدار و انتخاب  $Al_2C$  و  $Al_3C$  به عنوان استوکیومتری‌های شبه پایدار مطلوب، برای این ترکیبات یک فرآیند جستجوی ساختار تکمیلی در غلظت ثابت انجام شد. این بخش از محاسبات به ما کمک می‌کند تا ساختارهای پایدار و شبه پایدار این آلیاژها را با دقت بیشتری شناسایی کنیم. در این مرحله، در مجموع، یک فاز ترمودینامیکی پایدار و هفت فاز شبه پایدار شناسایی شد که شامل چهار ساختار برای ترکیب  $Al_2C_3$  با گروه‌های تقارنی  $R-3m$ ،  $Imm_2$ ،  $P-3m1$  و  $R3m$ ، دو ساختار برای آلیاژ  $Al_2C$  با گروه‌های تقارن  $P6_3/mmc$  و  $P-3m1$  و دو ساختار برای ترکیب  $Al_2C$  با گروه‌های تقارنی  $C2/m$  و  $P2_1/m$  هستند. از این مجموعه، فاز  $Al_3C$  با گروه فضایی  $R-3m$ ، به عنوان فاز پایدار و بقیه شبه پایدار هستند. ساختارهای بدست آمده در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند و پارامترهای ساختاری و انرژی این فازها در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

برای محاسبه ساختار نواری فونونی از روش جابه‌جایی محدود و کد فونوپای [۱۱] بهره گرفته شد. نوارهای فونونی در شکل ۳ ارائه شده‌اند و به خوبی نشان می‌دهند که تمامی ساختارهای منتخب از پایداری دینامیکی برخوردار هستند و هیچ گونه بسامد موهومی در منحنی‌های فونونی مشاهده نمی‌شود. بیشترین بسامد طبیعی ساختارهای منتخب در بازه  $583\text{ cm}^{-1}$  تا



شکل ۱. الف. نمودار آنتالپی تشکیل ساختارهای مختلف آلیاژ  $Al-C$  برحسب غلظت. نقاط قرمز، پوش محدب این سامانه را نشان می‌دهد. ب. نمودار فاصله هر ترکیب نسبت به نمودار پوش محدب است.

درونی محاسبه شده برای ترکیبات و مواد خالص به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Delta E = \frac{E_{Al-C} - (mE_{Al} + nE_C)}{m+n} \quad (1)$$

که در آن  $E_x$  نشان‌دهنده انرژی کمیته ترکیب  $x$  در فشار محیط است. برای بررسی پایداری فازهای مختلف، بدین صورت عمل می‌شود که در هر غلظت معین از آلیاژ، انرژی تشکیل چندین فاز ساختاری مختلف محاسبه شده و سپس مجموعه نتایج در یک نمودار انرژی تشکیل-غلظت نمایش داده می‌شود (شکل ۱). کمیته‌ترین منحنی محدبی که می‌توان بر این نمودار تماس کرد به عنوان پوش محدب شناخته شده و نشان‌دهنده فازهای پایدار ماده است (نقاط قرمز در شکل ۱. الف). به عبارت دیگر، نقاط روی این منحنی ضمن این که پایدارترین ساختار در غلظت مربوطه هستند، از لحاظ شیمیایی نیز پایدار بوده و به مواد خالص یا آلیاژهای دیگر تجزیه نمی‌شوند. نمودار پوش محدب و فاصله برخی ترکیبات تا پوش در شکل ۱ نمایش داده شده است. مشاهده می‌کنیم که فقط غلظت ۴۳٪ (معادل عنصر سنجی ۳:۴) روی پوش قرار گرفته و بقیه غلظت‌ها با پوش فاصله دارند. این موضوع پایداری آلیاژ  $Al_3C$  را تایید می‌کند که سازگار با نتایج آزمایشگاهی موجود است. به صورت آزمایشگاهی آلیاژ  $Al_3C$  با گروه فضایی  $R-3m$  و با پارامترهای شبکه  $a=b=3.33\text{ \AA}$ ،  $c=2.4/92$ ،  $\alpha=\beta=90^\circ$ ،  $\gamma=120^\circ$  مشاهده شده است [۱۵]. این نتایج

$cm^{-1}$  ۸۶۷ هستند. این امر نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین اتم‌های آلومینیوم و کربن در این آلیاژهاست.

به منظور بررسی ویژگی‌های مکانیکی فازهای منتخب، ثابت‌های کشسانی این ساختارها را در چارچوب تقریب هماهنگ و از طریق اعمال کرنش در محدوده  $0/015$  تا  $0/015$  محاسبه شدند. در این روش، انرژی یک جامد تحت کرنش به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta E(V, \epsilon_i) = E(V, \epsilon_i) - E_0(V_0, \epsilon_i) \quad (2)$$

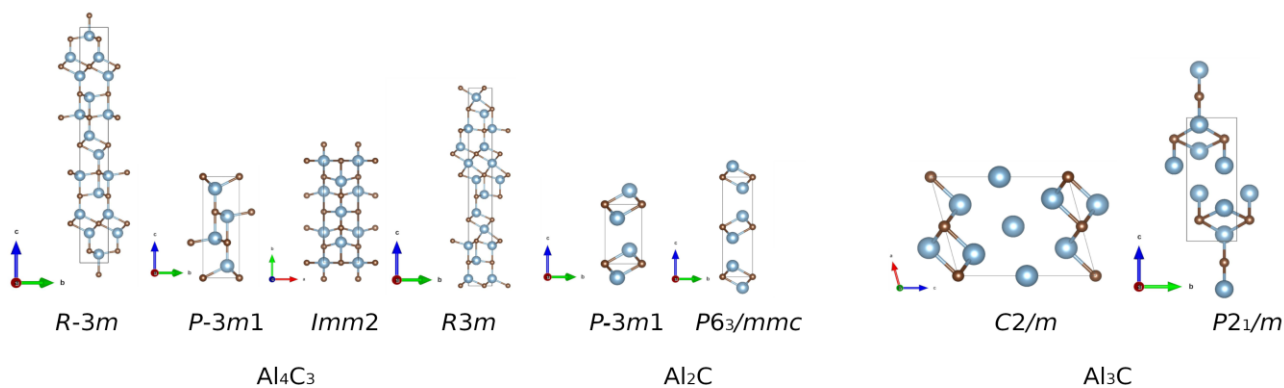
$$= \frac{V_0}{V} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j$$

که  $E$  و  $E_0$  انرژی کل بلور به ترتیب قبل و بعد از اعمال کرنش است که متناظر با حجم  $V$  و  $V_0$  هستند. ضرایب  $C_{ij}$  ثابت‌های کشسانی بلور هستند که تعدادشان به تقارن بلور بستگی دارد. هر چه تقارن ساختار کمتر باشد تعداد ثابت‌های مستقل بیشتر است. ثابت‌های کشسانی ساختارهای منتخب با اعمال کرنش‌های مختلف محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه شده‌اند. مشخص شد که تمام فازهای منتخب معیارهای پایداری بورن-هوآنگ [۱۴-۱۲] را برآورده می‌کنند. برای آلیاژ  $Al_4C_3$  با ساختار  $R-3m$ ، ثابت‌های کشسانی محاسبه شده با داده‌های موجود به خوبی مطابقت دارند [۱۵].

در بین ثابت‌های کشسانی می‌توان به مقدار بالای  $C_{33}$  در ساختار  $Imm_2$  از آلیاژ  $Al_4C_3$  (۳۸۲ GPa) اشاره کرد، که نشان‌دهنده تراکم‌پذیری بسیار پایین این فاز در راستای محور عمودی است. با استفاده از ثابت‌های کشسانی، مدول‌های مکانیکی و ضریب پواسون فازهای منتخب محاسبه و در جدول ۳ فهرست شده‌اند. در بین این کاربیدهای آلومینیوم، فاز  $R-3m$  از آلیاژ  $Al_4C_3$  دارای بالاترین مدول حجمی به مقدار ۱۶۶ GPa است، در حالی که ساختار  $P2_1/m$  از  $Al_2C$  پایین‌ترین مدول حجمی را نشان می‌دهد. مدول برشی نشان‌دهنده مقاومت یک ماده در برابر تغییر شکل در حجم ثابت است و نسبت به مدول حجمی، همبستگی بیشتری با سختی ماده دارد. بر اساس محاسبات انجام شده فاز  $Imm_2$  از آلیاژ  $Al_4C_3$  بالاترین مدول برشی به مقدار ۱۱۴ GPa را دارد که نشان می‌دهد این فاز سخت‌ترین ترکیب در بین کاربیدهای آلومینیوم است. مدول یانگ معیاری برای اندازه‌گیری سفتی مواد جامد است و

همچنین نشان‌دهنده مقاومت در برابر تنش‌های طولی است. بیشترین مقدار مدول یانگ نیز به ساختار  $Imm_2$  از آلیاژ  $Al_4C_3$  با مقدار ۲۸۴ GPa تعلق دارد که سازگار با ثابت کشسانی  $C_{11}$  بسیار بزرگ این فاز است. با توجه به این مشاهدات، فاز شبه‌پایدار  $Imm_2$  از آلیاژ  $Al_4C_3$  نسبت به فاز پایدار و تجاری  $R-3m$  ترکیب سخت‌تری محسوب می‌شود و لذا در صورت یافتن راهی برای سنتز آن، می‌تواند ارزش صنعتی و تجاری زیادی داشته باشد. نمودارهای فونونی به‌دست آمده (شکل ۳) نشان می‌دهد که گاف انرژی بین نوارهای اپتیکی و آکوستیکی در فاز  $Imm_2$  از بین رفته است، در حالی که در فاز  $R-3m$  کافی در حدود  $60 cm^{-1}$  وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد که حالت‌های ارتعاشی در فاز  $Imm_2$  راحت‌تر برانگیخته می‌شوند و لذا با افزایش دما، آنتروپی این فاز نسبت به فاز  $R-3m$  سریع‌تر افزایش پیدا می‌کند. لذا پیش‌بینی می‌شود که افزایش دما نیز می‌تواند به پایدار شدن فاز  $Imm_2$  کمک کند. انجام پیش‌بینی‌های کمی و عددی در این زمینه نیاز به مجموعه‌ای از محاسبات تکمیلی دارد که خارج از اهداف این مقاله است.

با توجه به نسبت پواسون  $\nu$  و نسبت  $G/B$  می‌توان بینشی نسبت به پیوندهای بین اتمی به‌دست آورد. برای موادی با پیوندهای کووالانسی جهت‌دار قوی، مقدار معمول نسبت پواسون حدود  $0/2$  است، در حالی که برای فلزات معمولاً در حدود  $0/4$  قرار دارد. کاهش نسبت پواسون نتیجه وجود پیوندهای جهت‌دار است که منجر به افزایش مدول برشی و محدود شدن حرکت نابه‌جایی‌ها می‌شود و در نتیجه سختی ماده را افزایش می‌دهد. ضرایب پواسون به‌دست آمده یک‌بار دیگر نشان می‌دهد که در بین فازهای ساختاری منتخب  $Al_4C_3$ ، فاز  $Imm_2$  بیشترین سختی مکانیکی را دارد. یکی دیگر از معیارهای مکانیکی، سختی ویکرز است که با استفاده از الگوی چن برآورد شده و در جدول ۳ ارائه شده است. این معیار نیز سختی بالای فاز  $Imm_2$  را تایید می‌کند. البته در میان همه فازهای منتخب، فاز  $P6_3/mmc$  از آلیاژ  $Al_2C$  بیشترین سختی ویکرز با مقدار ۲۱ GPa و کم‌ترین ضریب پواسون با مقدار  $0/17$  را دارد. نکته جالب توجه این است که این فاز، رفتار فلزی دارد و در واقع یک فاز بسیار سخت خواهد بود.



شکل ۲. طرح‌واره‌ای از فازهای ساختاری مختلف آلیاژ Al-C.

جدول ۱. پارامترهای شبکه ساختارهای پایدار و شبه پایدار فازهای پیش‌بینی شده Al-C.

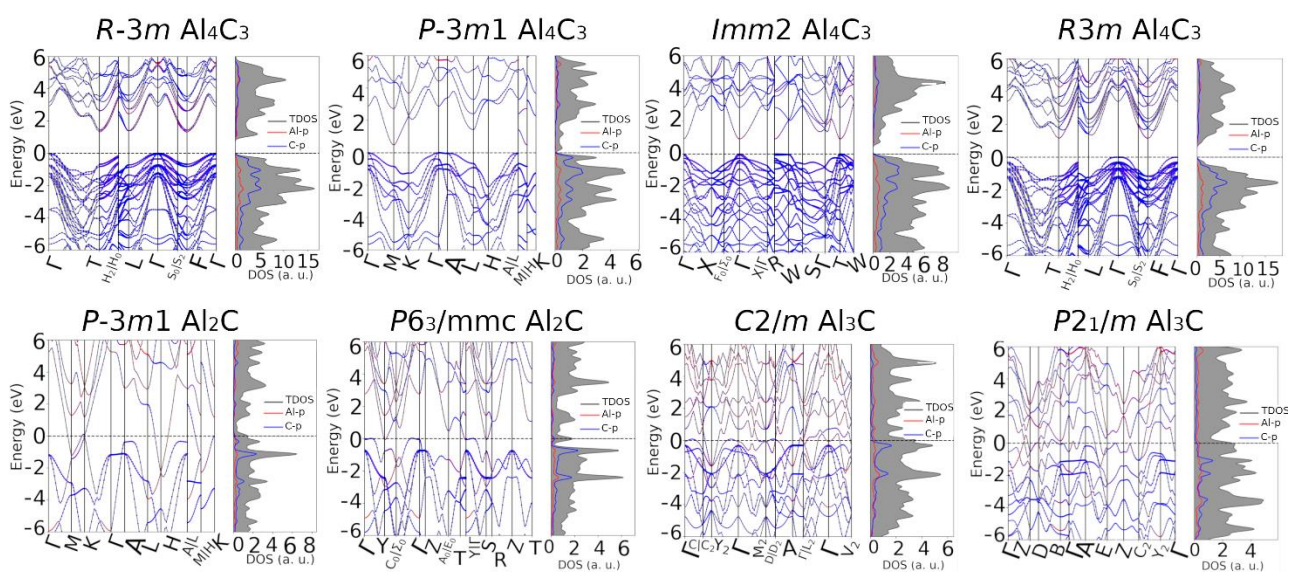
ترکیب	ساختار (گروه فضایی)	انرژی (eV/atom)	پارامترهای شبکه (برحسب آنگستروم و درجه)	مختصات اتمی (fractional)
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	R-3m (166)	-۶/۱۹۰	a = b = ۳/۳۵۵, c = ۲۵/۰۸۴ α = β = ۹۰, γ = ۱۲۰	Al 6c (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۶۳۰)
				Al 6c (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۲۰۷)
				C 6c (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۷۱۷)
				C 3b (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۵۰۰)
Al <sub>2</sub> C	P-3m1 (164)	-۶/۱۷۳	a = b = ۳/۳۴۸, c = ۸/۴۰۹ α = β = ۹۰, γ = ۱۲۰	Al 2d (۰/۳۳۳, ۰/۶۶۷, ۰/۱۱۹)
				Al 2d (۰/۳۳۳, ۰/۶۶۷, ۰/۶۰۸)
				C 1a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰)
Al <sub>3</sub> C	Imm2 (44)	-۶/۱۰۵	a = ۳/۲۸۴, b = ۱۰/۱۶۵, c = ۴/۹۷۱ α = β = γ = ۹۰	C 1a (۰/۳۳۳, ۰/۳۳۳, ۰/۳۴۹)
				Al 2a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۶۰۶)
				Al 4d (۰/۰۰۰, ۰/۲۹۹, ۰/۰۹۸)
				Al 2a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۱۰۹)
Al <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	R3m (160)	-۶/۰۹۷	a = b = ۳/۲۸۸, c = ۲۴/۶۸۴ α = β = ۹۰, γ = ۱۲۰	C 2b (۰/۰۰۰, ۰/۵۰۰, ۰/۳۴۰)
				C 4d (۰/۰۰۰, ۰/۱۵۹, ۰/۳۷۵)
				Al 3a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۶۲۰)
				Al 3a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۰۳۶)
				Al 2a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۲۰۳)
				Al 3a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۷۹۵)
Al <sub>2</sub> C	P-3m1 (164)	-۵/۵۶۰	a = b = ۳/۰۹۶, c = ۴/۴۸۶ α = β = ۹۰, γ = ۱۲۰	C 2a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۱۱۸)
				C 3a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۸۹۴)
Al <sub>2</sub> C	P-3m1 (164)	-۵/۵۷۴	a = b = ۳/۱۳۲, c = ۹/۳۷۴	C 3a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۳۳۴)
				Al 2d (۰/۳۳۳, ۰/۶۶۷, ۰/۲۳۲)
Al <sub>2</sub> C	P-3m1 (164)	-۵/۵۷۴	a = b = ۳/۱۳۲, c = ۹/۳۷۴	C 1a (۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰, ۰/۰۰۰)
				Al 4f (۰/۳۳۳, ۰/۶۶۷, ۰/۱۱۰)



۲۵۲	۲۴۰	۳۲۳	۱۴۳	۳۱۳	۳۸۲	۳۶۹	۳۵۷	C۳۳
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	C۳۴
-۱۰	-۲	۰	۰	۰	۰	۰	۰	C۳۵
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	C۳۶
۷۱	۲۳	۵۱	۴۵	۷۴	۱۱۱	۱۰۴	۱۰۵	C۴۴
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	C۴۵
-۳	-۱۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	C۴۶
۷	۱۷	۵۱	۴۵	۷۴	۱۲۳	۱۰۴	۱۰۵	C۵۵
۰	۰	۰	۳۰	-۵۹	۰	-۲۱	-۱۲	C۵۶
۴۲	۱۱۶	۱۳۴	۱۳۰	۶۵	۷۳	۹۹	۱۰۴	C۶۶

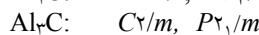
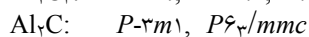
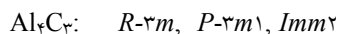
جدول ۳. مدول حجمی B (GPa)، مدول برشی G (GPa)، مدول یانگ E (GPa)، نسبت پواسون  $\nu$ ، نسبت  $\kappa = G/B$ ، سختی ویکر  $H_V$ ، گاف نواری و نوع گاف.

آلیاژ	ساختار	B	G	E	$\nu$	$\kappa$	$H_V$	گاف و نوع آن
$Al_4C_3$	$R\bar{3}m$	۱۶۰	۱۱۵	۲۷۸	۰/۲۱	۰/۷۱۹	۱۹	۱/۳۲ غیرمستقیم
	$P\bar{3}m1$	۱۶۰	۱۱۴	۲۲۷	۰/۲۱	۰/۷۱۲	۱۸	۰/۴۸ غیرمستقیم
	$Imm2$	۱۵۷	۱۱۹	۲۸۴	۰/۲۰	۰/۷۵۸	۲۰	۰/۹۲ مستقیم
	$R3m$	۱۶۶	۸۵	۲۱۷	۰/۲۸	۰/۵۱۲	۹	۱/۱۵ غیرمستقیم
$Al_2C$	$P\bar{3}m1$	۱۳۰	۸۲	۲۰۳	۰/۲۴	۰/۶۳۱	۱۲	فلز
	$P6_3/mmc$	۱۲۴	۱۰۳	۲۴۲	۰/۱۷	۰/۸۳۰	۲۱	فلز
$Al_3C$	$C2/m$	۱۱۴	۷۵	۱۸۴	۰/۲۳	۰/۶۵۸	۱۲	فلز
	$P2_1/m$	۱۱۱	۶۲	۱۵۸	۰/۲۶	۰/۵۵۸	۸	فلز



شکل ۴. ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی فازهای ساختاری منتخب

ترکیب، فرآیند جستجوی ساختار با ترکیب ثابت و در فشار صفر انجام شد و فازهای ساختاری پایدار و شبه پایدار این ترکیبات شناسایی شدند. از بین فازهای شناسایی شده و با مقایسه آنتالپی تشکیل محاسبه شده برای آنها، چهار ساختار برای  $Al_2C_3$ ، دو ساختار برای  $Al_2C$  و دو ساختار برای  $Al_2C$  انتخاب شد که به شرح زیر هستند:



ثابت‌های کشسانی و مدول‌های مکانیکی محاسبه شده برای فازهای منتخب نشان می‌دهد که فاز شبه پایدار  $Im\bar{m}2$  از ترکیب  $Al_2C_3$  از فاز پایدار  $R-3m$  سخت تر است و لذا جستجوی شرایط ترمودینامیکی مناسب برای تولید این فاز شبه پایدار بسیار جالب توجه خواهد بود. نمودارهای آنتالپی برحسب فشار نشان می‌دهند منبسط کردن ساختار  $Al_2C_3$  از طریق رونشانی لایه نازک این ماده روی زیرلایه‌ای با ثابت شبکه اندکی بزرگ تر ممکن است منجر به تشکیل فاز  $Im\bar{m}2$  شود. محاسبات ساختار الکترونی نشان می‌دهد فازهای ساختاری منتخب ترکیبات  $Al_2C$  و  $Al_2C$  دارای خاصیت فلزی هستند، در حالی که فازهای ساختاری منتخب  $Al_2C_3$  گاف نیمه‌رسانایی از حدود ۰/۴۸ تا ۱/۳۲ الکترون‌ولت از خود بروز می‌دهند. بنابراین مرز مشترک فازهای فلزی و نیمه‌رسانای آلایژ سبک و سخت آلومینیوم - کربن می‌تواند کاربردهای الکترونیکی ویژه‌ای داشته باشد.

### تشکر و قدردانی

رضا شهسواری و جیلِس فریِر (Gilles Frapper) به‌خاطر بورسیه دکتری مشترک ایران-فرانسه در زمینه توسعه پایدار در سال ۲۰۲۲ میلادی و همچنین برنامه بورس جندی شاپور ایران-فرانسه در سال ۲۰۲۴ میلادی با شماره پروژه N142961PF و از سازمان کمپوس فرانس (Campus France) تشکر و قدردانی می‌کنند. نویسندگان همچنین از مراکز محاسباتی Jean و Irene/TGCC, Adastra/CINES و Zay/IDRIS of GENCI (France) در کشور فرانسه برای تخصیص زمان محاسباتی با شماره مرجع A0160815101 و A0180815101 تشکر و قدردانی می‌کنند. جیلِس فریِر همچنین از حمایت‌های مالی اتحادیه اروپا منطقه Nouvelle Aquitaine و ANR PRC Openbar تشکر و قدردانی می‌کند.

لازم به ذکر است که در این محاسبات، ناهمسانگردی بلوری در نظر گرفته نشده است، یعنی مقادیر ارائه شده معادل میانگین جهت‌های بلوری مختلف هستند.

ویژگی‌های الکترونی ساختارهای منتخب در شکل ۴ ارائه شده‌اند. فازهای ساختاری  $Al_2C_3$  همگی غیرفلز هستند، در حالی که فازهای ساختاری  $Al_2C$  و  $Al_2C$  رفتاری فلزی از خود نشان می‌دهند. گاف نواری فازهای نیمه‌رسانا در جدول ۳ ارائه شده و همگی در ناحیه اپتیکی فروسرخ میانی و نزدیک قرار دارد. گاف نواری ساختار  $Al_2C_3R-3m$ ،  $1/32 \text{ eV}$  اندازه‌گیری شده است [۱۵] که با محاسبات ما هم‌خوانی کامل دارد. با توجه به این‌که، در فازهای فلزی آلایژ آلومینیوم - کربن حامل‌های بار الکترون‌های p هستند، انتظار می‌رود که این فازها رسانایی بالایی داشته باشند. این موضوع نشان می‌دهد مرز مشترک فازهای فلزی و نیمه‌رسانای آلومینیوم - کربن که علاوه بر سختی مکانیکی بالا، بسیار سبک هم هستند، ممکن است منجر به کاربردهای جذابی در فناوری میکروالکترونیک بشوند. یک راه عملی برای تشکیل این مرز مشترک، آلیاژ سطحی کربن در آلایژ  $Al_2C_3$  است. با تزریق کربن اضافی در سطح این آلایژ، می‌توان نسبت ترکیب‌سنجی را در لایه‌های سطحی به سمت آلایژهای  $Al_2C$  تغییر داد و متعاقباً در سطح این ماده به‌صورت موضعی هدایت الکتریکی مطلوبی ایجاد کرد، در حالی که مغز سخت این آلایژ، نیمه‌رسانای خوبی خواهد بود.

### ۴. جمع‌بندی

در این پژوهش، برای شناسایی فازهای ساختاری پایدار و شبه پایدار سامانه دوتایی آلومینیوم-کربن از الگوریتم تکاملی و محاسبات نظریه تابعی چگالی استفاده کردیم. ابتدا جستجوی ساختار با امکان تغییر نسبت‌های اتمی (حالت ترکیب متغیر) و در فشار صفر انجام شد و پوش محدب این سامانه دوتایی شناسایی شد. مشخص شد که تنها آلایژ موجود در پوش محدب، ترکیب  $Al_2C_3$  با ساختار  $R-3m$  است که یکی از آلایژهای بسیار سخت و سبک شناخته شده در علوم و مهندسی مواد است. پس از این آلایژ، ترکیبات  $Al_2C$  و  $Al_2C$  نزدیک‌ترین مواد به پوش محدب بودند. برای این سه

## ۵. مراجع

1. M Besterci, *Mater. Des.* **27** (2006) 416.
2. G Deffrennes, *et al.*, *Calphad* **66** (2019) 101648.
3. A Pisch, *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **171** (2020) 109100.
4. W Groen, *et al.*, *J. Solid State Chem.* **120** (1995) 211.
5. J Leis, *et al.*, *Carbon* **39** (2001) 2043.
6. I Petrusha, *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **13** (2004) 666.
7. A R Oganov, C W Glass, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 244704.
8. A R Oganov, A O Lyakhov, M Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**(3) (2011) 227.
9. G Kresse, J Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
10. J P Perdew, K Burke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
11. A Togo, *JPSJ.* **92** (2023) 012001.
12. M Born, and K Huang, “*Dynamical theory of crystal lattices*”, Oxford university press, (1996).
13. R Cowley, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4877.
14. F Mouhat, and F X Coudert, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 224104.
15. A Jain, *et al.*, *APL Mater.* **1** (2013) 011002.