

Роль температуры при изменении структуры нанокластеров Ni

© Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Р. Мейер*, Л.В. Редель, П. Энтель**

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
655017 Абакан, Россия

* Département de Physique, Université de Montréal (Québec),
H3C3J7 Montréal, Canada

** Universität Duisburg-Essen,
47048 Duisburg, Germany

E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2004 г.)

Конденсация наночастиц никеля из газовой фазы имитирована с помощью метода молекулярной динамики с использованием tight-binding потенциалов. Выяснено, что последующий нагрев полученных таким способом кластеров до температур порядка 400–500 К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием ГПУ-фазы. При нагреве наночастиц выше температуры плавления с дальнейшим постепенным охлаждением отмечена значительная зависимость процесса формирования структуры кластера от скорости охлаждения. Сделан вывод, что использование нагрева синтезированных из газовой фазы нанокластеров позволяет контролировать формирование наночастиц Ni с ожидаемой структурой.

Работа выполнена в рамках программы SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“ Немецкого физического общества.

1. Введение

Наночастицы имеют интересные физические свойства, отличные от свойств соответствующих объемных тел, благодаря необычайно высокому отношению поверхности к объему. Поскольку эти свойства могут быть использованы в различных технических устройствах, наблюдается значительный интерес к изучению процессов, управляющих формированием наночастиц. Общее введение в физику наночастиц и наноматериалов можно найти, например, в [1–3].

На современном этапе имеется множество технических возможностей для формирования наночастиц различных химических элементов. Среди них важную роль для производства очень малых химически чистых частиц сходного размера [4] играет метод синтеза из газовой фазы, где для достижения эффекта конденсации наночастиц из газовой фазы сверхнасыщенный металлический пар помещается в атмосферу инертного газа [5–7].

Более трех десятилетий для определения структуры металлических кластеров использовались различные теоретические и экспериментальные методы. При этом компьютерное моделирование показало, что в отличие от обычных объемных материалов нанокластеры обладают различными структурными модификациями. Например, для кластеров ГЦК-металлов имеются ГЦК-, ГПУ-, икосаэдрическая и декаэдрическая модификации [8–10]. Необходимо отметить, что экспериментальные технологии определения структуры оказались не лишены недостатков. Так, в экспериментах по дифракционному рассеянию исследуются лишь кластерные ансамбли, в результате чего происходит сглаживание свойств отдельных частиц.

Использование дифракционной методики столкнулось со значительными трудностями и при интерпретации ре-

зультатов [11,12], поэтому прямое исследование структуры отдельных кластеров, расположенных на подложке, в настоящее время проводят в основном с использованием электронных микроскопов высокого разрешения [13,14].

Однако при использовании данной методики электронный микроскоп дает лишь проекционное изображение и корректная интерпретация результатов требует дальнейшего компьютерного моделирования. Кроме того, поток высокоэнергетических электронов, необходимый для данного метода, может нагревать частицы, в результате чего они могут испытывать структурную перестройку, что справедливо в особенности для кластеров малого размера [15].

Компьютерное моделирование является наиболее подходящим методом изучения внутренней организации наночастиц. Современная компьютерная техника с использованием реалистичных межатомных потенциалов способна правдоподобно моделировать частицы нанометрового диапазона при временах порядка нескольких наносекунд. Однако ранее большинство расчетов было сконцентрировано на поисках структуры с наименьшей энергией при $T = 0$ К и ее связи с размером кластера.

2. Компьютерное моделирование

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) влияния температуры на процессы перестройки внутренней структуры нанокластеров Ni, полученных нами методом конденсации из газовой фазы. Для вычисления сил межатомного взаимодействия использовались tight-binding потенциалы [16] с фиксированным радиусом обрезания. Хотя сложные модели (например,

на основе метода *ab initio*) являются более реалистичными, мы использовали более простую и эффективную компьютерную программу для моделирования системы из нескольких тысяч атомов в интервале времен до нескольких наносекунд. Даже при современном уровне развития компьютерной техники такое моделирование оказывается невозможным при использовании методов *ab initio*. С другой стороны, потенциалы, разработанные Клеры и Розато [16], были успешно применены в ряде кластерных исследований [17–20].

В этой модели потенциальная энергия системы вычисляется с помощью следующего выражения:

$$E = \sum_i \left[- \left(\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right],$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j ; α и β — различные типы атомов. Значения величин, определяющих параметры элементов системы ($\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_{\alpha\beta}^0$), использованные в данной работе, были взяты непосредственно из [16]. Для определения скорости движения атомов при моделировании использовался скоростной алгоритм Верлета с шагом по времени $h = 2$ fs.

Моделирование проводилось на основе стандартных методов, описанных в [21]. Начальной точкой процесса конденсации наночастиц из газовой фазы была конфигурация, содержащая 8000 атомов Ni, распределенных в простой кубической решетке с параметром решетки, равным $15a_B$, где a_B — радиус Бора. Использовались периодические граничные условия. Выбор для моделирования простой кубической решетки может показаться несколько неожиданным. Однако расстояние между атомами в такой решетке оказывается больше радиуса обрезания, который для используемого потенциала взаимодействия составил $r_c = 11.1a_B$. Кроме того, начальная скорость атомов была распределена случайным образом согласно распределению Максвелла при начальной температуре $T_i = 1000$ К. Все это дает основания полагать, что моделируемая система очень быстро теряет память о своем первоначальном распределении.

Важный момент моделирования явления конденсации — взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Поскольку при формировании кластеров высвобождается значительное количество энергии, такое взаимодействие представляется необходимым для устранения физически некорректного значительного роста температуры. При моделировании был применен термостат Андерсона [21,22] для охлаждения атомов Ni до требуемой по условию эксперимента конечной температуры конденсации $T_f = 77$ К.

При использовании такого стохастического метода моделируемые атомы испытывают случайные столкновения с некими виртуальными частицами. Эффект столкновений проявляется в том, что скорость реальных частиц на МД-шаге $n + 1$ понижается случайным образом по сравнению с распределением Максвелла на шаге n .

В нашем случае эти столкновения имитируют взаимодействие с инертным газом, применяемым в реальных экспериментах по синтезу нанокластеров из газовой среды. Температура в ходе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов.

3. Результаты и обсуждение

Для рассматриваемой задачи наибольший интерес представляло исследование изменения структурных свойств полученных при конденсации их газовой фазы нанокластеров Ni в зависимости от температуры. Во время исследования на первом этапе методами МД моделировались прямые эксперименты по конденсации [3,23], затем анализировались следующие ситуации.

1) Постепенный нагрев от температуры $T = 77$ К образующихся при конденсации наночастиц с целью получения более правильной структуры. При подобном моделировании были отмечены две типичные тенденции.

а) При наличии плотноупакованного ядра кластера с небольшим числом дефектов упаковки происходит неко-

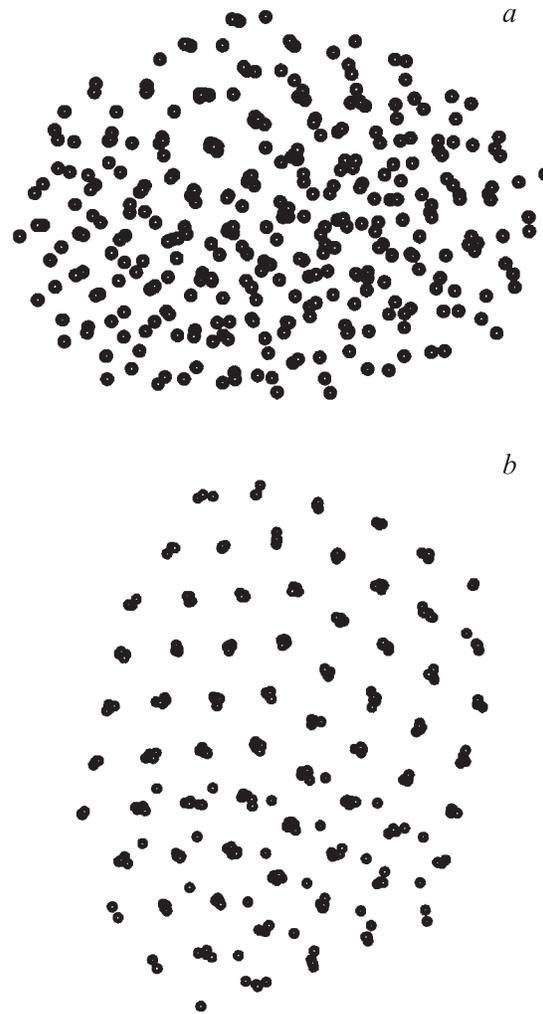


Рис. 1. Синтезированный из газовой фазы кластер Ni ($N = 340$) при $T = 200$ (a) и 400 К (b).

торое разрушение дальнего порядка уже при $T = 600$ К. При $T = 1100$ К наблюдалось полное разрушение дальнего порядка.

б) При отсутствии выраженного плотноупакованного ядра кластера вследствие интенсивно протекающих кинетических процессов происходит образование подобного ядра в области температур от $T = 300$ до 600 К (рис. 1). С дальнейшим ростом температуры так же наблюдается разрушение дальнего порядка с завершением процесса к $T = 1100$ К. Таким образом, нагрев полученных при конденсации наночастиц никеля в течение нескольких наносекунд до температур порядка $T = 400$ – 500 К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием ГПУ-фазы.

2) Нагрев синтезированных из газовой фазы кластеров Ni до температуры $T = 1800$ К, существенно превышающей их температуру плавления, с постепенным охлаждением с различной скоростью к температуре жидкого азота. Как следствие подобной процедуры в большинстве нанокластеров никеля наблюдался рост размера плотноупакованного ядра кластера. Если кластер до плавления уже имел некоторую правильную структуру, то рост числа атомов с плотной упаковкой достигал всего лишь нескольких процентов. При отсутствии до плавления подобной структуры наблюдалось ее формирование, причем в отдельных случаях процент атомов с локальной плотной упаковкой повышался в 2 раза.

Сравнение с методом, описанным выше, показывает, что при плавном охлаждении кластера из расплавленного состояния структура кластера улучшается более существенно, но этот процесс в значительной мере зависит от скорости охлаждения. Наилучших результатов удалось добиться при скорости охлаждения $U = 0.025$ ps⁻¹. При других скоростях охлаждения ($U = 0.035, 0.015, 0.005$ ps⁻¹) доля атомов кластера с локальной плотной упаковкой была ниже.

Кроме того, отмечено качественное различие структур кластера до и после плавления. Так, при свободной конденсации атомов никеля из газовой фазы большинство кластеров имело преимущественно ГПУ-структуру. При нагреве наночастиц выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением процесс формирования структуры также очень сильно зависит от скорости охлаждения. Например, при скорости охлаждения $U = 0.025$ ps⁻¹ происходит перестройка структуры кластеров в направлении ГЦК- или ГПУ-фазы примерно в одинаковом соотношении; при других скоростях ($U = 0.035, 0.015, 0.005$ ps⁻¹) в основном формируется ГПУ-структура или (довольно редко) икосаэдрическая (Ih) фаза (рис. 2).

В качестве примеров перестройки структуры кластера и его формы с ростом температуры рассмотрим два довольно больших, синтезированных из газовой фазы кластера ($N = 1816$ и 2082 атома соответственно). Первый кластер был сформирован в результате агломерации

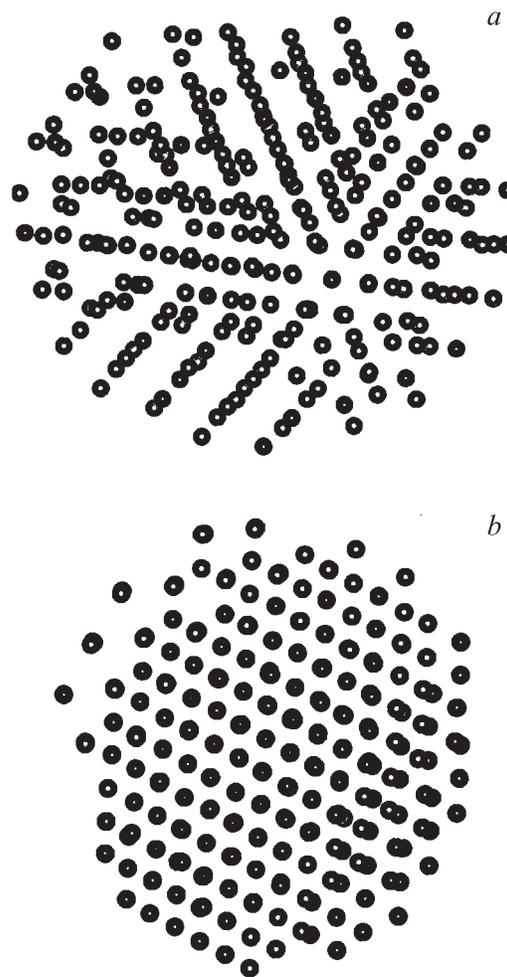


Рис. 2. Конфигурации кластера Ni ($N = 527$) при охлаждении от 1800 к 77 К. Скорость охлаждения, ps⁻¹: *a* — 0.015 (Ih-фаза), *b* — 0.025 (ГЦК-фаза).

двух практически сферических наночастиц, с симметрией, представляющей собой смесь ГЦК- и ГПУ-структур (рис. 3, *a*), образующих в месте слияния разупорядоченную область. Далее был проведен нагрев моделируемого кластера от $T = 77$ К до 600 и 900 К.

При подобном нагреве происходит очень быстрое (до 2 ns) объединение составляющих кластер частей в единый кластер с прежней структурой (смесь ГЦК и ГПУ) (рис. 3, *b, c*). Несмотря на сходство внутреннего строения, внешне эти кластеры довольно сильно различаются. Так, при $T = 600$ К кластер имеет форму, аналогичную первоначальной (при $T = 77$ К), в то время как при $T = 900$ К кластер „забывает“ о своем первоначальном виде и формирует довольно правильную эллиптическую форму (рис. 3, *c*). Это может быть объяснено усилением поверхностной диффузии при повышении температуры и, следовательно, ускорением переноса массы, необходимой для изменения формы кластера. При обеих температурах в результате перестройки внутренней структуры полностью исчезает разупорядоченная область слияния первичных кластеров.

Вторым примером является нанокластер Ni ($N = 2082$), состоящий до агломерации из трех частей, большая из которых обладала зародышем икосаэдрической фазы (рис. 4, *a*). При $T = 600$ K уже после 1 ns данный кластер формирует общую икосаэдрическую

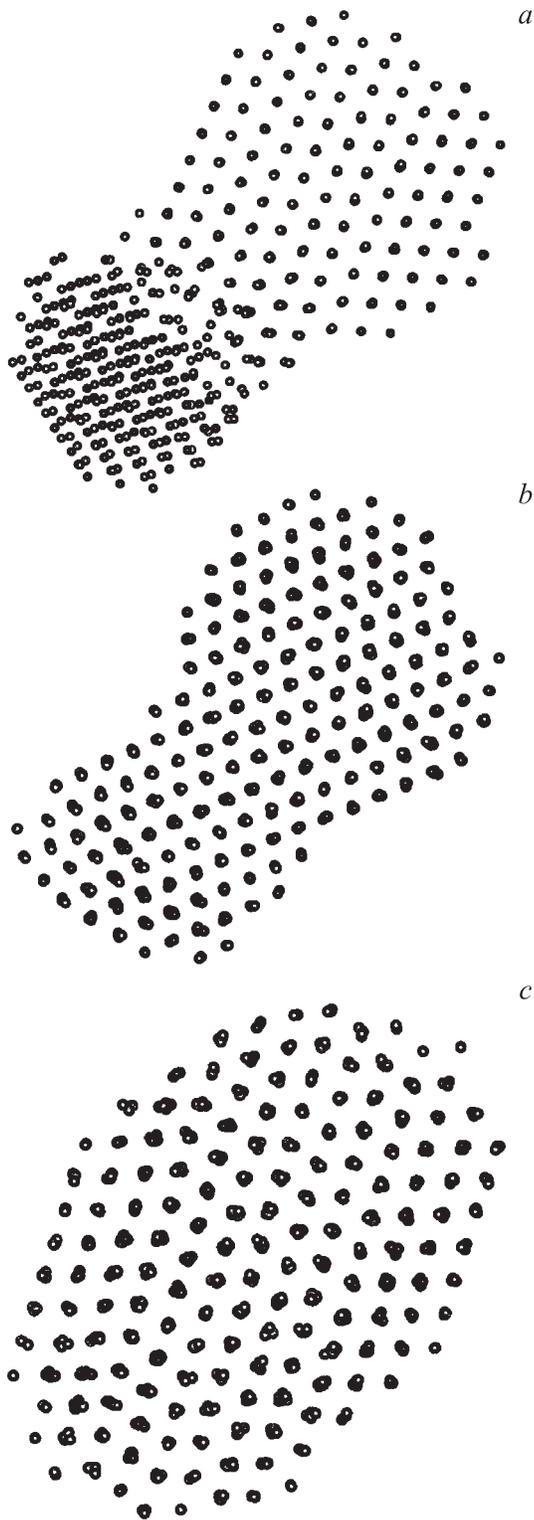


Рис. 3. Конфигурации кластеров Ni ($N = 1816$) при разных температурах. T , K: *a* — 77, *b* — 600, *c* — 900.

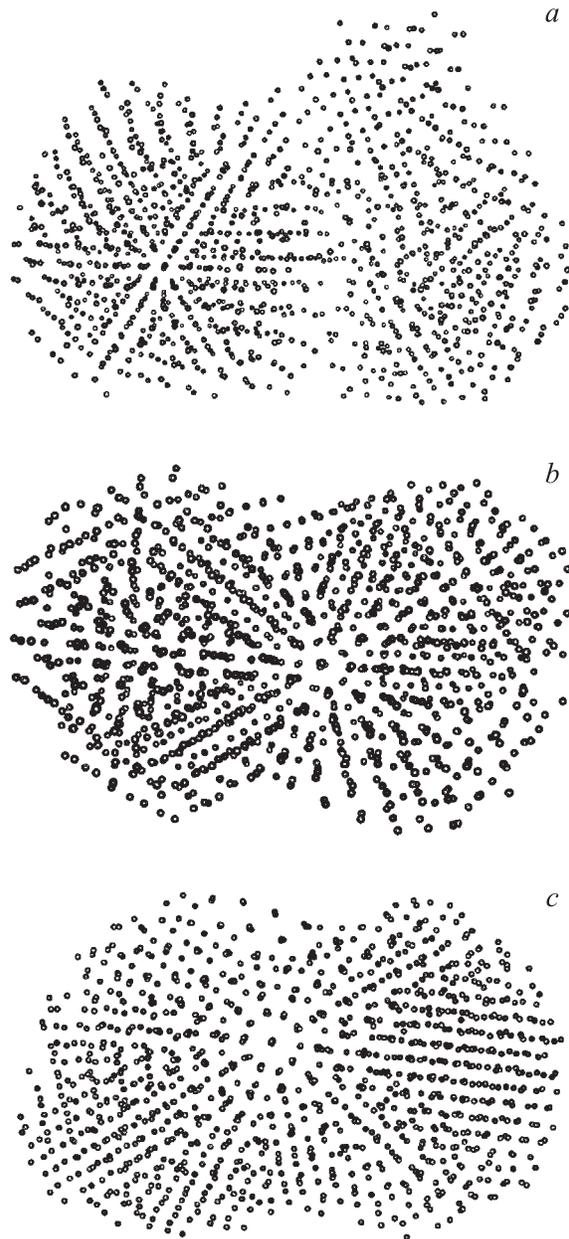


Рис. 4. Конфигурации кластеров Ni ($N = 2082$) при разных температурах. *a* — $T = 77$ K, *b* — $T = 600$ K, $t = 1$ ns, *c* — $T = 600$ K, $t = 4$ ns.

структуру (рис. 4, *b*). К 4 ns перестройка кластерной структуры была завершена (рис. 4, *c*), и далее с течением времени (до 20 ns) перестройки структуры и формы кластера уже не наблюдалось. Как и в первом случае, при $T = 900$ K моделируемый кластер приобретает подобие эллиптической формы. Эти два примера также показывают, что термически обусловленные процессы оказывают значительное влияние на образование кластерной структуры. Энергетически выгодной при $T = 0$ K для кластеров никеля рассмотренных размеров является икосаэдрическая структура [24], однако при более высоких температурах подобная структура в

нанокластерах никеля образуется только при наличии довольно значительного зародыша данной фазы, что доказывает сравнение рис. 1 и 4.

4. Заключение

Методом МД проведено моделирование процесса конденсации атомов никеля из газовой фазы. Результаты такого моделирования следует рассматривать как предварительные, так как число образованных кластеров достаточно мало для того, чтобы делать какие-то определенные заключения. Но, несмотря на это, проведенные исследования показали некоторые тенденции, характерные для процесса синтеза наночастиц Ni из газовой фазы.

В частности, было выяснено, что последующий нагрев полученных таким способом кластеров до температур порядка 400–500 К в течение всего нескольких наносекунд позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием ГПУ-фазы. При нагреве нанокластеров выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением процесс формирования структуры в значительной мере зависит от скорости охлаждения. Таким образом, открывается принципиальная возможность контроля формирования кластеров Ni с ожидаемой структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами. Это может быть необходимо для производства современных технических устройств, в частности новых накопителей информации для компьютерной техники.

Один из авторов (С.Л.Г.) благодарит Немецкую службу академических обменов (DAAD) за предоставленную возможность работы в Universität Duisburg-Essen (Germany).

Список литературы

- [1] H.G. Rubahn. *Nanophysik und Nanotechnologie*. Teubner, Stuttgart (2002). 246 p.
- [2] W. Fahrner. *Nanotechnologie und Nanoprozesse*. Springer, Berlin (2003). 294 p.
- [3] *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / Ed. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Institute of Physics Publishing, Bristol (1996). 596 p.
- [4] A. Giesen, A. Kowalik, P. Roth. *Phase Trans.* **77**, 115 (2004).
- [5] H.J. Freund, S.H. Bauer. *J. Phys. Chem.* **81**, 994 (1977).
- [6] R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongquan, Lu Ting, R. Gransky. *J. Mater. Res.* **3**, 1367 (1988).
- [7] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E.F. Wassermann. *J. Cryst. Growth* **252**, 440 (2003).
- [8] J.A. Ascencio, M. Perez, M. Jose-Yacamán. *Surf. Sci.* **447**, 73 (2000).
- [9] J.M. Soler. *Phys. Rev. B* **61**, 5771 (2000).
- [10] F. Balleto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet. *J. Chem. Phys.* **116**, 3865 (2002).
- [11] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot. *Phys. Rev. B* **58**, 4917 (1998).
- [12] B.D. Hall. *J. Appl. Phys.* **87**, 1666 (2000).
- [13] P.-A. Buffat, M. Flueli, R. Spycher, P. Stadelmann, J.P. Borel. *Faraday Discuss.* **92**, 173 (1991).
- [14] J.A. Ascencio, C. Gutierrez-Wing, M.E. Espinosa, M. Marin, S. Tehuacanero, C. Zorilla, M. Jose-Yacamán. *Surf. Sci.* **396**, 349 (1998).
- [15] Y. Chushak, L.S. Bartell. *Eur. Phys. J. D* **16**, 43 (2001).
- [16] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [17] E.F. Rexer, J. Jellinek, E.B. Krissinel, E.K. Parkes. *J. Chem. Phys.* **117**, 82 (2002).
- [18] S. Darby, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston, C. Roberts. *J. Chem. Phys.* **116**, 1536 (2002).
- [19] K. Michaelian, M.R. Beltran, I.L. Garzon. *Phys. Rev. B* **65**, 041 403 (2002).
- [20] R. Meyer, L.J. Lewis, S. Prakash, P. Entel. *Phys. Rev. B* **68**, 104 303 (2003).
- [21] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987). 385 p.
- [22] H.S. Anderson. *J. Phys. Chem.* **72**, 2384 (1980).
- [23] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E.F. Wassermann. *Proc. Mat. Res. Soc.* **704**, 73 (2002).
- [24] K. Mannien, M. Mannien. *Eur. Phys. J. D.* **20**, 243 (2002).