

Моделирование методом молекулярной динамики процесса образования двойниковых границ при агломерации наночастиц

© И.Н. Карькин, Ю.Н. Горностырев, Л.Е. Карькина

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilya@sitis.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2009 г.
В окончательной редакции 20 июня 2009 г.)

Процессы, контролирующие ранние стадии агломерации наночастиц, исследованы методом молекулярной динамики. Установлено, что образование границ с двойниковой разориентацией является основным механизмом структурной релаксации при первичной агломерации наночастиц. Показано, что с ростом температуры происходит увеличение числа двойниковых границ, взаимное положение которых зависит от разориентации частиц. В том случае, когда возникающие двойниковые границы некомпланарны, структурная релаксация приводит к образованию пентагонально двойниковых частиц. Обсуждается роль двойникования в формировании границ раздела при компактировании наночастиц.

1. Введение

Компактирование кластеров и малых частиц является одним из основных способов получения объемных наноструктурных материалов. Поэтому исследование физических механизмов, определяющих формирование структуры в процессе компактирования, представляет значительный интерес. К настоящему времени установлено [1], что этот процесс проходит ряд стадий, соответствующих различным масштабным уровням: от первичной агломерации частиц к образованию их комплексов и далее — к уплотнению агломерата частиц и заживлению пор. Первичная двухчастичная агломерация длительною несколько наносекунд контролируется процессами, развивающимися на атомном уровне. Эту стадию трудно изучать экспериментально, но именно на ней формируются границы раздела кристаллитов, определяющие свойства компактированного состояния. В частности, протекающие при первичной агломерации процессы коагуляции частиц, определяют их минимальный размер в получаемом массивном материале [1].

Феноменологические модели [1,2], описывающие образование шейки между двумя взаимодействующими частицами, рассматривают их как однородную среду с заданными характеристиками массопереноса (вязкое и пластическое течение, объемная и поверхностная диффузия, процессы испарения-конденсации). В таких моделях не учитывается атомное строение взаимодействующих кристаллитов, определяющее фасетированное строение поверхности частиц, характер их сопряжения и специфические недиффузионные механизмы структурной релаксации. Эти особенности становятся существенными при агломерации наноразмерных частиц, для которых неприменимы используемые в моделях [1,2] термодинамические представления. Поэтому для понимания закономерностей первичной агломерации необходимо использование микроскопических подходов, рассматривающих процесс взаимодействия частиц на атомном уровне.

Согласно существующим представлениям, структурное состояние, формирующееся при агломерации на-

норазмерных частиц, качественно отличается от того, которое образуется при взаимодействии массивных кристаллитов. Так, в работе [3] высказано предположение о возможности образования частиц с пентагональной симметрией в процессе агломерации. Их энергетическая предпочтительность обусловлена выигрышем в поверхностной энергии, который превосходит энергию упругих деформаций при достаточно малом размере частиц [3]. Частицы Au и Ag, состоящие из доменов, разделенных двойниковыми границами, впервые наблюдались методом электронной микроскопии в работе [3,4]. Частицы с пентагональной симметрией расположения двойниковых границ экспериментально наблюдались в различных ГЦК-металлах (Au, Ag, Ni, Pt, Pd) и детально изучены в [3–7]. Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные данные, механизмы формирования двойниковых границ в малых частицах и образование частиц с пентагональной симметрией остаются предметом дискуссий.

В [8,9] высказано предположение, что образование таких частиц происходит путем роста малых атомных кластеров, имеющих пентагональную симметрию, но результаты атомистического моделирования [10] не дают оснований для принятия реализации подобного механизма. Частицы с двойниковыми границами могут образоваться путем постепенного присоединения тетраэдров в процессе затвердевания расплава [3], однако неясны причины, обеспечивающие необходимую регулярность их упаковки. Согласно представлениям [11,12], кластеры с пентагональной симметрией зарождаются на поверхности перегретых частиц и прорастают внутрь, приводя к множественному двойникованию частицы при охлаждении. Такие представления имеют много общего с предложенным в [13] дисклинационным механизмом структурной релаксации в малых частицах. Иницируемый поверхностью механизм образования пентагональных частиц подтверждается молекулярно-динамическим моделированием процесса охлаждения кластеров золота [14].

Не вызывает сомнений, что образование двойниковых границ раздела с низкой энергией может играть суще-

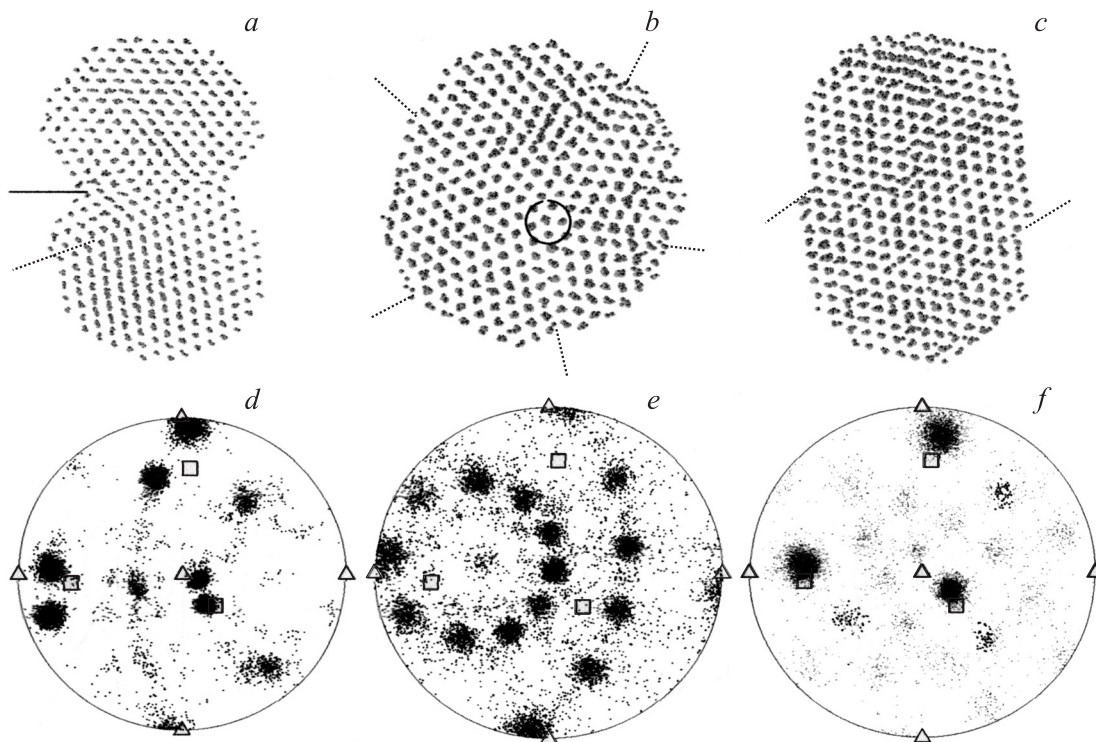


Рис. 1. Структура двух агломерирующих наночастиц после релаксации при МД-моделировании ($\Delta t \sim 200$ ps): *a, b* — асимметричная, *c* — симметричная $\Sigma 27$ ГЗ при температурах 780 (*a*) и 1350 К (*b, c*); *d-f* — распределение $\langle 001 \rangle$ -ориентаций агломерирующих наночастиц на полюсной фигуре (001). Окружностью на части *b* выделена вершина стыковки пяти двойниковых границ; пунктирные линии показывают следы двойниковых границ на плоскости изображения.

ственную роль в протекании структурной релаксации при первичной агломерации частиц. Процесс агломерации частиц активно исследовался методом молекулярной динамики (МД) в [15–17] при $T \gtrsim T_m$. В частности, в [17] изучено влияние отношения размеров двух частиц на процессы их коалесценции, зависимость времени коалесценции от температуры и объема частиц, однако при использованных режимах образование двойниковых границ не было обнаружено. В настоящей работе представлены результаты МД-моделирования агломерации металлических частиц диаметром $d \sim 3-7$ nm в широком интервале температур. Показано, что образование границ с двойниковой разориентацией является основным механизмом структурной релаксации при первичной агломерации наночастиц, который при определенных условиях может приводить к образованию пентагональных частиц.

2. Результаты МД-моделирования

Исследование процессов, протекающих на стадии первичной агломерации, проведено методом молекулярной динамики в широком интервале температур $T = 780-1350$ К. Рассматривалось взаимодействие двух сферических частиц Ni размером $d \sim 3-7$ nm, имеющих ГЦК-решетку. Для получения требуемой разориентировки частицы, имеющие первоначально одну и ту же

ориентацию, поворачивались как целое на углы θ_1 и θ_2 вокруг заданной оси и приводились в соприкосновение друг с другом путем сближения до расстояния, соответствующего первой координационной сфере. Для описания разориентации частиц (угол, ось вращения, плоскость контакта) мы использовали символику, которая применяется при классификации большеугловых границ зерен специального типа и основана на представлениях о решетке совпадающих узлов [18]. МД-моделирование проведено для нескольких типов разориентировок двух частиц, соответствующих симметричным и несимметричным (с плоскостью контакта (010)) границам наклонного специального типа $\Sigma 3, \Sigma 5, \Sigma 9, \Sigma 11, \Sigma 27$ [19]. Для несимметричных границ углы наклона θ_1 и θ_2 различаются ($\theta_1 - \theta_2 = \theta$ — полный угол наклона), тогда как для симметричных границ $\theta_1 = -\theta_2$. Расчеты методом молекулярной динамики осуществлялись с использованием пакета XMD [20] и многочастичного потенциала межатомного взаимодействия, построенного в схеме погруженного атома [21], который обеспечивает хорошее описание свойств Ni. Длительность отжига построенной конфигурации при выбранной температуре составляла $\Delta t \sim 2$ ns — время, достаточное для завершения первичной агломерации частиц данного размера.

На рис. 1, *a, b* представлена конечная конфигурация, формирующаяся при температурах $T = 780$ и 1350 К в результате взаимодействия двух частиц ($N = 1505$, диаметр $d \sim 3$ nm) с несимметричной границей накло-

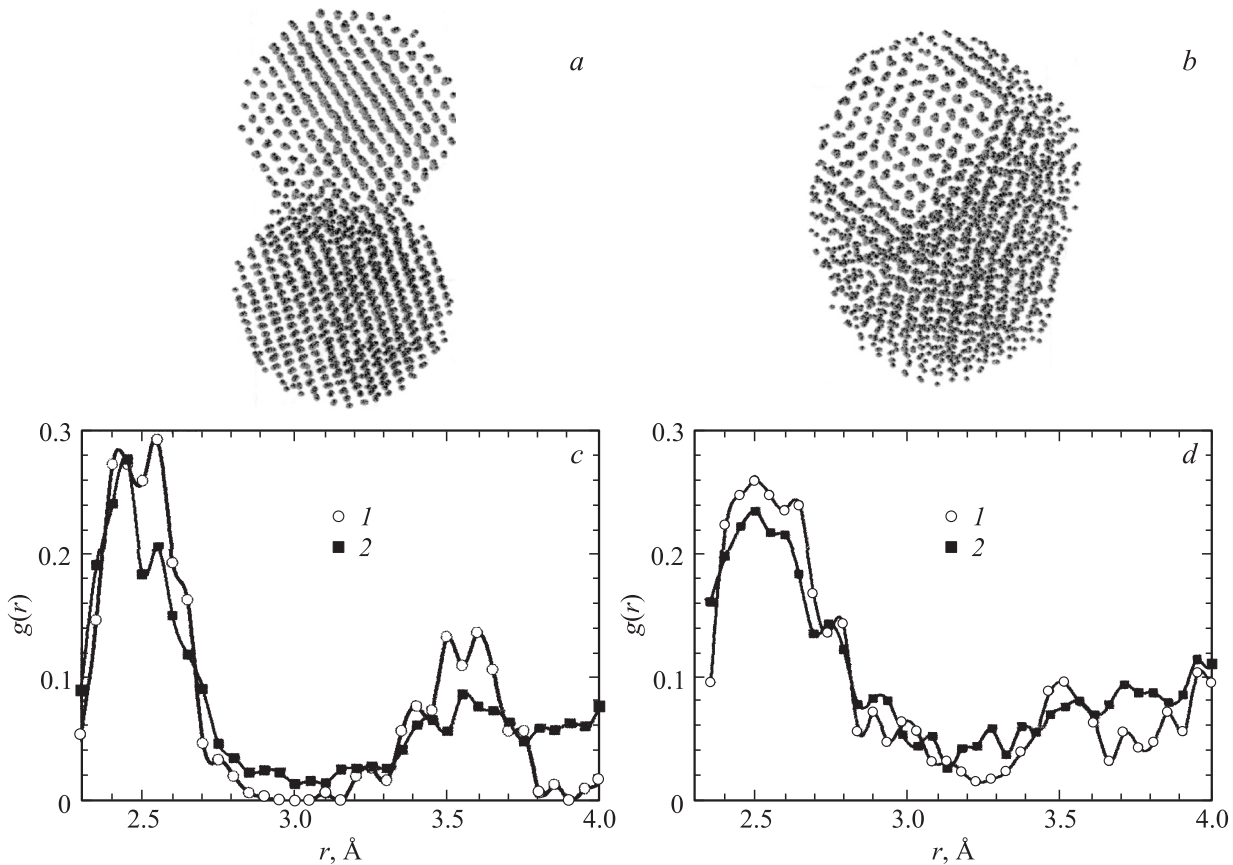


Рис. 2. Структура наночастиц на ранней стадии ($\Delta t \sim 15$ ps) агломерации при температурах 780 (a) и 1350 К (b). c — радиальная функция распределения $g(r)$ для центральной части частицы (1) и области вблизи шейки (2), $T = 780$ К; d — радиальная функция распределения $g(r)$ для верхней кристаллической части (1) и нижней аморфноподобной части (2), $T = 1350$ К.

на $\Sigma 27$. Первоначально частицы были разориентированы на угол $\theta = 31.6^\circ$ вокруг направления $\langle 110 \rangle$. При $T = 780$ К в процессе агломерации образуется шейка, к которой примыкает клиновидная область, имеющая двойниковую ориентацию по отношению к одной из частиц (нижняя часть на рис. 1, a). На рис. 1, a граница двойникового типа показана штриховой линией: сплошной линией обозначена малоугловая граница. На рис. 1, d представлена (001)-полюсная фигура. Центр и направления OX и OY полюсной фигуры совпадают с кристаллографическими осями одной из частиц в начальной конфигурации. Квадратами и треугольниками отмечено положение $\langle 100 \rangle$ -полюсов двух частиц в начальной конфигурации. Точки соответствуют проекциям векторов, начало которых связано с каждым атомом частицы, а конец — с ближайшими к нему атомами, расположенными на расстоянии параметра решетки. Такие векторы соответствуют локальным векторам $\langle 100 \rangle$, связанным с каждым атомом частицы в конечной конфигурации после завершения процедуры релаксации. На рис. 1, d видно, что отжиг при $T = 780$ К приводит к небольшому уменьшению начальной разориентации частиц. Точки группируются вблизи полюсов, которые мало смещены от начальных положений. Появляются также дополнительные точки, которые концентрируются

вблизи полюсов, соответствующих двойниковой ориентации. Повышение температуры от 780 до 1350 К приводит к существенному изменению структуры агломерированных частиц. Две частицы становятся единым целым (рис. 1, b); формируется структура, состоящая из пяти сегментов, отделенных друг от друга двойниковоподобными границами (пунктирные линии на рис. 1, b) и имеющих общее ребро. Этот факт подтверждает полюсная фигура, построенная аналогично показанной на рис. 1, d, которая свидетельствует о пентагональной симметрии рассматриваемой конечной конфигурации (рис. 1, e).

Моделирование агломерации частиц с начальной разориентацией, соответствующей симметричной границе $\Sigma 27$ (рис. 1, c, f), приводит к их быстрой коалесценции, которая сопровождается релаксационными механизмами сдвигового типа (штриховые линии на рис. 1, c указывают линии скольжения). В этом случае, несмотря на появление отдельных двойниковых границ (рис. 1, f), частицы с пентагональной симметрией не образуются. Таким образом, коалесценции двух частиц при достаточно высокой температуре ($T \sim 0.9T_m$, где $T_m = 1500$ К — температура плавления кластеров) приводит к образованию пентагональных частиц. Другим важным условием является начальная разориентация частиц.

Для того чтобы прояснить механизм формирования двойниковоподобных границ, мы проанализировали изменение структуры при МД-релаксации на ранних стадиях агломерации. Было обнаружено, что при $T = 780$ К в течение короткого временного интервала МД-моделирования ($\Delta t \sim 1.5$ ps) вблизи контакта частиц формируется область, характеризующаяся разупорядоченным расположением атомов (рис. 2, *a*). На рис. 2, *c* показана радиальная функция распределения $g(r)$ как для центральной части одной из агломерирующих частиц (1) так и для области шейки (2). Из сравнения этих кривых видно, что в области шейки интенсивность второго пика функции $g(r)$ имеет величину, сопоставимую с уровнем фона, т.е. формирующееся состояние может быть охарактеризовано как аморфноподобное. С ростом времени выдержки в области шейки формируется кристаллографически упорядоченное расположение атомов с двойниковоподобной разориентацией по отношению к одной из составных частей формирующейся единой частицы. Таким образом, образование двойниковой границы с низкой энергией является естественным результатом структурной релаксации агломерирующих частиц.

Результаты моделирования процесса агломерации частиц при температурах от 780 до 1350 К показали, что число двойниковоподобных границ, формирующихся в результате структурной релаксации, растет с увеличением температуры выдержки. При $T = 1350$ К атомно-разупорядоченная область покрывает значительную часть агломерирующих частиц (рис. 2, *b, d*), а последующая выдержка приводит к образованию множественных двойниковых границ.

Для симметричной разориентации частиц структурная релаксация осуществляется двойниковыми сдвигами по параллельным $\{111\}$ -плоскостям, тогда как для асимметричной — формированием двойников на непараллельных октаэдрических плоскостях с осью зоны, расположенной в области шейки. Число двойниковых границ зависит от разориентации частиц, и в асимметричном случае $\Sigma 27$ образуется пентагонально двойникованная частица. Анализ промежуточных стадий перестройки частиц (рис. 3) позволяет заключить, что формирование структуры с пентагональной симметрией может быть интерпретировано как движение дисклинаций, обеспечивающее двойниковую разориентацию частей кристаллита. К моменту зарождения дисклинации двухчастичный агломерат представляет собой одну частицу, содержащую широкую разупорядоченную область, формирующуюся вблизи контакта исходных частиц. Сначала на поверхности в верхней части частицы вблизи места стыка октаэдрической $\{111\}$ - и $\{100\}$ -фасеток (показаны стрелками на рис. 3, *a*) зарождается дисклинация, продвижение которой внутрь частицы сопровождается перестройкой аморфноподобной части агломерата в двойниково-ориентированную область. Одновременно в другой части частицы, также вблизи ребра на ее поверхности формируется вторая двойниковая граница (двойниковая разориентация образующихся границ хорошо видна при более поздних временах релаксации,

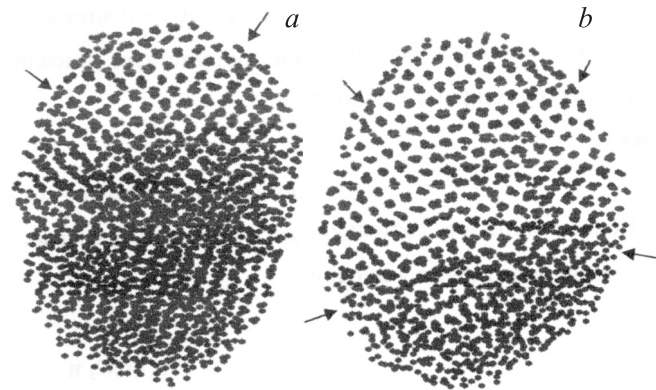


Рис. 3. Последовательные стадии образования наночастицы с пентагональной симметрией при $T = 1350$ К через $\Delta t \sim 20$ (*a*) и ~ 90 ps (*b*). Стрелками показаны места стыков $\{111\}$ - и $\{100\}$ -фасеток на поверхности частиц.

рис. 3, *b*). Две границы встречаются в центре агломерата, что препятствует их дальнейшему продвижению. После того как в верхней части агломерата заканчивается формирование двух двойниковых границ, в нижней его части, также с поверхности, начинают продвигаться к центру следующие двойниковые границы (помечены стрелками на рис. 3, *b*). После завершения процедуры релаксации образуется пентагонально двойникованная частица, структура которой показана на рис. 1, *b*. Вследствие неоднородного (по объему частицы) роста двойниковых границ положение пентагональной оси смещено от центра частицы. Отметим, что последовательные стадии формирования клиновидной области с двойниковой границей при $T = 780$ К (рис. 1, *a*) могут быть также интерпретированы как движение дисклинации от поверхности внутрь частицы.

Таким образом, если атомно-разупорядоченная область охватывает достаточный объем, последующая структурная релаксация может привести к формированию пентагональных частиц (рис. 2, *a*), обеспечивая состояние с наиболее низкой энергией. Данный механизм действует в том случае, когда размер агломерирующих частиц меньше некоторого критического значения. Например, для частиц с числом атомов $N = 17\,117$ (диаметр $d \sim 7$ nm) процесс коалесценции частиц протекает без образования двойниковых границ путем поверхностной диффузии, что приводит к постепенному росту шейки между частицами.

3. Заключение

Впервые с использованием молекулярно-динамического моделирования показано, что образование множественных двойниковых границ является механизмом, внутренне присущим структурной релаксации на стадии первичной агломерации наноразмерных частиц. Условия формирования двойниковых границ являются малый размер и разориентация агломерирующих частиц. Число

двойниковых границ растет с температурой, и при $T \sim 0.9T_m$, когда обеспечивается достаточно высокая подвижность атомов, образуется пентагонально двойникованная частица. Механизм структурной релаксации, приводящий к образованию двойниковых границ, может быть интерпретирован в терминах зарождения и перемещения дисклинаций, осуществляющих разворот частей кристаллита.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что формирующиеся при компактировании границы раздела зависят от размера агломерирующих частиц. Для частиц размером несколько нанометров следует ожидать, что первичная агломерация будет завершаться либо укрупнением частиц в результате их спонтанного сплавления, либо образованием двойниковых границ раздела. В то же время для частиц больших размеров геометрия сопряжения определяется их начальной разориентацией и поэтому будет иметь случайный характер. Метод МД-моделирования не учитывает процессы диффузии и поэтому не позволяет рассмотреть все временные масштабы процессов, протекающих при агломерации частиц. Тем не менее его использование дает возможность выявить основные механизмы структурной релаксации, действующие на стадии первичной агломерации.

Список литературы

- [1] Я.Е. Герузин. Физика спекания. Наука, М. (1967). 360 с.
- [2] W.D. Kingery, M. Berg. *J. Appl. Phys.* **21**, 10, 1205 (1955).
- [3] L.D. Marks, D.J. Smith. *J. Cryst. Growth* **54**, 425 (1981).
- [4] S. Ino, S. Ogawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 1365 (1967).
- [5] M.F. Gillet, M. Brieu. *Zeitschrift für Phys. D* **12**, 107 (1989).
- [6] B. Rellinghaus, O. Dmitrieva, S. Stappert. *J. Cryst. Growth* **262**, 612 (2004).
- [7] K. Sato, W.J. Huang, F. Bohra, S. Sivaramakrishnan, A.P. Tedjasaputra, J.M. Zuo. *Phys. Rev. B* **76**, 144 113 (2007).
- [8] Y. Fucano, C.M. Wayman. *J. Appl. Phys.* **40**, 1655 (1969).
- [9] M.R. Hoare, P. Pal. *Adv. Phys.* **20**, 161 (1971).
- [10] D.J. Wales, J.P.K. Doye. *Cond. Mat.* **3**, 344 (1998).
- [11] S. Iijima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 357 (1987).
- [12] L.D. Marks, P.M. Ajayan, J. Dundurs. *Ultramicroscopy* **20**, 77 (1986).
- [13] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. *Phys. Status Solidi B* **167**, 441 (1991).
- [14] H.-S. Nam, N.M. Hwang, D.B. Yu, J.-K. Yoon. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275 502 (2002).
- [15] S. Hendy, S.A. Brown, M. Hyslop. *Phys. Rev. B* **68**, 241 403 (R) (2003).
- [16] L.J. Lewis, P. Jensen, J.L. Barrat. *Phys. Rev. B* **56**, 2248 (1997).
- [17] T. Hawa, M.R. Zachariah. *Aerosol Sci.* **37**, 1 (2006).
- [18] Р.З. Валиев, А.Н. Вергазов, В.Б. Герцман. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ. Наука, М. (1991). 231 с.
- [19] I. Karkin, L. Karkina, Yu. Gornostyrev. *Mater. Sci. Forum* **584–586**, 1033 (2008).
- [20] <http://www.ims.uconn.edu/centers/simul>. The Center for Simulation, University of Connecticut.
- [21] A.F. Voter, S.P. Chen. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **82**, 175 (1987).