

Молекулярно-динамическое моделирование двухкомпонентных кластеров Cu–Ni, Cu–Pd

© А.Т. Косилов, А.А. Маливанчук, Е.А. Михайлов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: mikhaylovea@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 декабря 2007 г.)

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования изотермического и изохронного отжига двухкомпонентных кластеров систем Cu–Ni, Cu–Pd. Изучены закономерности формирования структуры в зависимости от соотношения компонентов и размера кластеров. Обнаружена низкая склонность к аморфизации нанокластеров системы Cu–Ni и высокая системы Cu–Pd, что объясняется разным соотношением размеров атомов в композиционно упорядоченных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта ФЦНТП № 02.438.11.7045.

PACS: 61.46.Bc, 36.40.-c

1. Введение

В связи с проявлением разных по своей физической природе размерных эффектов в металлических нанокластерах в последнее время значительно возрос интерес к изучению их атомной структуры и свойств.

Одним из наиболее эффективных подходов к изучению принципов структурной организации наносистем является компьютерное моделирование с его возможностями анализа атомной структуры, закономерностей пространственно-временной эволюции всех частиц систем и каждой частицы в отдельности. Так, в работе [1] методом молекулярной динамики (МД) показано, что кластеры Ni, состоящие из 8000 атомов, кристаллизуются с образованием ГПУ-структуры или одновременно ГПУ- и ГЦК-структур. Те же авторы в работе [2] установили, что нанокластеры Ni могут иметь и икосаэдрическую структуру. В работах [3,4] методами компьютерного моделирования показано, что малые по размеру металлические кластеры Ni, Cu, Au, Al также проявляют икосаэдрическую симметрию.

Исследования двухкомпонентных кластеров направлены на изучение процессов плавления [5], поверхностной сегрегации атомов [6], а также на раскрытие их атомной структуры [7,8]. В этих работах показано, что малые двухкомпонентные кластеры Pd–Pt, Pt–Co, так же как и однокомпонентные, могут иметь икосаэдрическую структуру. Кроме того, меньшие по размеру атомы имеют тенденцию в процессе отжига переходить в объем кластера. Также установлено, что температура плавления малых кластеров значительно ниже, чем массивных материалов.

В настоящей работе в рамках метода МД изучены закономерности эволюции атомной структуры нанокластеров систем Cu–Ni и Cu–Pd в условиях отжига, а также влияние концентрации компонентов в кластере и его размера на структурные перестройки.

2. Межатомное взаимодействие

Взаимодействие между атомами описывалось с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома [9]. Согласно этому методу, полная потенциальная энергия системы аппроксимируется выражением

$$U = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

где $F_i(\rho_{h,i})$ — энергия, необходимая для погружения атома i в фоновую электронную систему плотности $\rho_{h,i}$, а $\phi_{ij}(r_{ij})$ — энергия электростатического отталкивания атомов i и j , находящихся на расстоянии r_{ij} . Плотность электронной системы в окрестности атома i описывается суперпозицией электронных плотностей ρ_j^a соседний атомов j

$$\rho_{h,i} = \sum_{j, j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}). \quad (2)$$

Для отдельного атома электронную плотность можно представить в виде

$$\rho^a(r) = n_s \rho_s^a(r) + n_d \rho_d^a(r), \quad (3)$$

где $n_s + n_d$ характеризуют вклад внешних s - и d -электронов, причем общее число внешних электронов равняется $n_s + n_d$; $\rho_s^a(r)$ и $\rho_d^a(r)$ — электронные плотности внешних s - и d -орбиталей свободных атомов. Электронные плотности внешних s - и d -орбиталей атомов Cu, Ni и Pd, рассчитанные в рамках теории Хартри–Фока, приведены в работе [10]. В конденсированном состоянии величины n_s и n_d неизвестны, однако общее число свободных электронов $n_s + n_d$ остается фиксированным. Таким образом, электронная плотность атома в конденсированной фазе зависит от одного параметра, например n_s . Численные значения $n_s = 1$ для Cu, $n_s = 0.85$ для Ni и $n_s = 0.65$ для Pd взяты нами из работ [9,11].

Парный потенциал ϕ взаимодействия атомов i и j равен

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

где $Z_i(r), Z_j(r)$ — эффективные заряды атомов, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная [9].

Как показано в работе [9], функции $F_i(\rho_{h,i})$ и $Z_i(r)$ интерполируются кубическими сплайнами так, чтобы обеспечить наилучшее согласие численных значений постоянной решетки, упругих констант, энергии сублимации и энергии образования вакансий с экспериментальными данными. Узловые точки интерполирования приведены в работах [9,11].

3. Методика эксперимента

Для исследования процессов формирования атомной структуры нанокластеров систем Cu–Ni, Cu–Pd и их эволюции в процессе термической обработки были построены четыре МД-модели кластеров сферической формы диаметром 40 Å.

Кластер формировался путем случайного расположения атомов с последующей статической релаксацией (СР) системы. Далее атомам сообщались скорости в соответствии с распределением Максвелла. Отжиг производился методом МД. Методика МД-расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения с временным шагом $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$ s по алгоритму Верле [12].

Циклическая процедура изотермического отжига сводилась к поддержанию соответствующей температуры в системе на протяжении $500\Delta t$ и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение $9500\Delta t$. После каждого цикла систему методом СР переводили в состояние с $T = 0$ K, предоставляя возможность атомам занять равновесные положения в локальных потенциальных ямах. Такая процедура позволяла провести детальный анализ формирующихся атомных конфигураций без теплового фона. Для статически релаксированных моделей рассчитывалась потенциальная энергия U_0 . Циклическая процедура изохронного нагрева сводилась к ступенчатому повышению температуры на $\Delta T = 50$ K (причем $\Delta T_i = i\Delta T$, где T_i — температура „окружающей среды“ на i -м цикле), поддержанию этой температуры в системе на протяжении $1000\Delta t$ и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение $9000\Delta t$. Таким образом, для всех моделей продолжительность одного цикла составляла $10000\Delta t$ или $1.5 \cdot 10^{-11}$ s, а скорость нагрева — $3.3 \cdot 10^{12}$ K · s⁻¹. Исследование структуры проводилось на основе статистико-геометрического анализа путем построения многогранников Вороного.

4. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость средней величины потенциальной энергии атомов от времени изотермического отжига для кластеров Cu–Ni

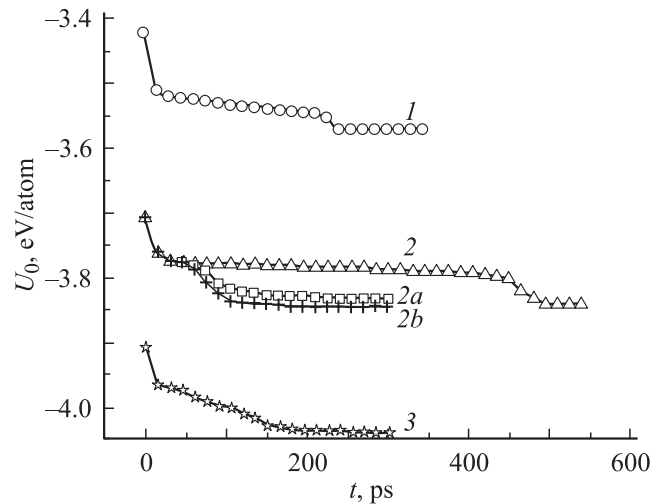


Рис. 1. Зависимость средней величины потенциальной энергии атома кластеров Cu–Ni различного состава от времени и температуры отжига. 1 — 50 ат.% Cu–50 ат.% Ni, 2 — 75 ат.% Cu–25 ат.% Ni, 3 — 25 ат.% Cu–75 ат.% Ni. 1–3 — 700 K, 2a — 1000 K, 2b — 1500 K.

разного состава: 75 ат.% Cu–25 ат.% Ni, 2038 атомов; 50 ат.% Cu–50 ат.% Ni, 2334 атома; 25 ат.% Cu–75 ат.% Ni, 2070 атомов. На всех кривых уже на первом шаге наблюдается резкое понижение величины U_0 , которое вызвано структурной релаксацией неупорядоченной системы, а через некоторый промежуток времени — характерный для фазового перехода первого рода скачок потенциальной энергии. Время отжига до появления скачка U_0 , как это видно на рис. 1, зависит от химического состава кластера (кривые 1–3) и от температуры отжига (кривые 2a и 2b).

Анализ функции радиального распределения атомов (ФРРА) показал, что скачкообразное поведение U_0 вызвано кристаллизацией кластера с образованием ГЦК-решетки. Характерный вид ФРРА кластера системы 75 ат.% Cu–25 ат.% Ni, приведенный на рис. 2, свидетельствует о высокой степени искажения кристаллической решетки. Аналогичный вид ФРРА имеют и для кластеров систем 50 ат.% Cu–50 ат.% Ni, 25 ат.% Cu–75 ат.% Ni.

Для изучения закономерностей перестройки атомной структуры кластеров в процессе отжига проведен статистико-геометрический анализ на основе построений многогранников Вороного.

В результате было установлено, что после отжига часть атомов задействована в построении искаженных кубооктаэдров, формирующих дальний порядок ГЦК-решетки. Для идеальных кубооктаэдров многогранником Вороного является неустойчивый к упругим искажениям ромбододекаэдр (0–12–0–0). Его шесть вершин, в которых сходятся по четыре ребра, при наличии искажений легко расщепляются на две вершины, в каждой из которых сходятся по три ребра. Такие вершины устойчивы к упругим искажениям, а соответствующие им

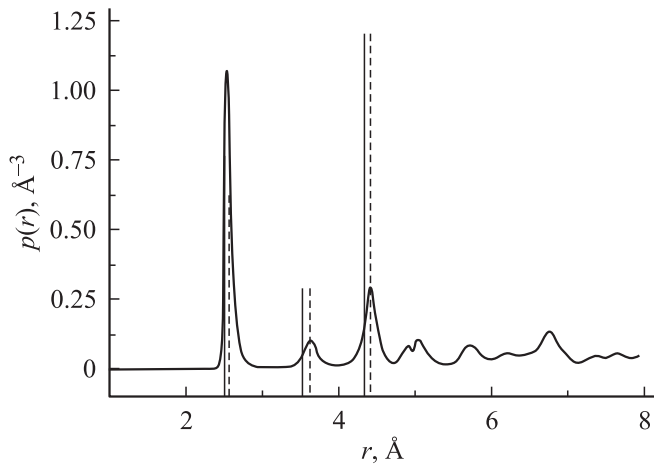


Рис. 2. Функция радиального распределения атомов статически релаксированной модели кластера системы 75 ат.% Cu–25 ат.% Ni после отжига ($T = 700$ К). Вертикальными линиями показаны радиусы первых координационных сфер кристаллов меди (штриховые линии) и никеля (сплошные линии); отношение высот вертикальных линий соответствует отношению координационных чисел; время отжига 200 ps.

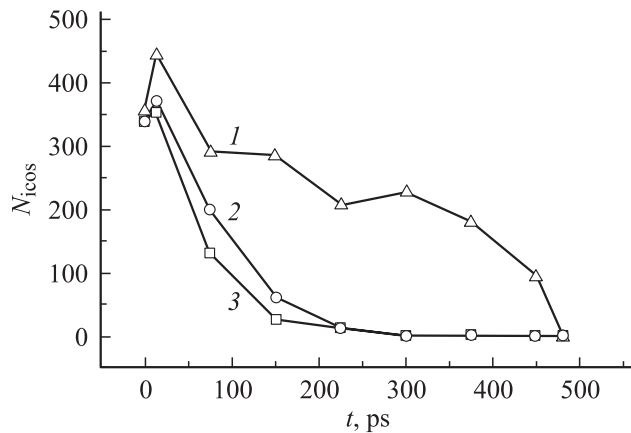


Рис. 3. Временная зависимость количества атомов N_{icos} , задействованных в построении икосаэдров, в отожженных при 700 К кластерах различного состава. 1 — 50 ат.% Cu–50 ат.% Ni, 2 — 75 ат.% Cu–25 ат.% Ni, 3 — 25 ат.% Cu–75 ат.% Ni.

многогранники Вороного типа (0–2–8–4), (0–4–4–6) и др. относятся к искаженным кубоктаэдрам.

Как видно из рис. 3, изменение числа атомов, задействованных в построении икосаэдров, которые несовместимы с дальним порядком ГЦК-решетки, носит в основном монотонно убывающий характер из-за высокой скорости роста кристаллического зародыша. Наблюдаемое на начальной стадии отжига небольшое увеличение числа атомов, задействованных в построении икосаэдров, быстро подавляется растущей кристаллической фазой.

Максимальное число атомов, задействованных в построении икосаэдров, не превышает $\sim 20\%$ от общего числа атомов в кластере. При этом в центрах икосаэдров

находится 1.37% атомов меди и 1.89% атомов никеля. Очевидно, соотношение размеров атомов Cu и Ni в кластерах (1:97) создает благоприятные условия для большей заселенности центров икосаэдров меньшими по размеру атомами Ni.

Влияние соотношения размеров атомов сплава, их концентрации на понижение упругой энергии икосаэдров и, как следствие, повышение склонности системы к аморфизации является одной из ключевых проблем физики металлических стекол. В настоящей работе с целью выявления роли атомного размерного фактора в процессах структурообразования рассмотрены модели нанокластеров сплава 25 ат.% Cu–75 ат.% Pd с большей величиной соотношения атомных радиусов (1:1.08), чем для кластеров системы Cu–Ni.

Как показано на рис. 4 и 5, в процессе нагрева с постоянной скоростью внутренняя энергия класте-

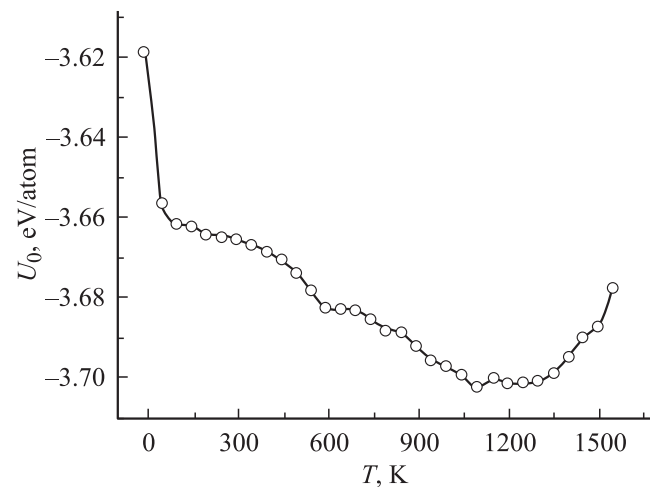


Рис. 4. Температурная зависимость потенциальной энергии кластера, состоящего из 527 атомов меди и 1582 атомов палладия, при изохронном нагреве со скоростью $3.3 \cdot 10^{12}$ К \cdot с $^{-1}$.

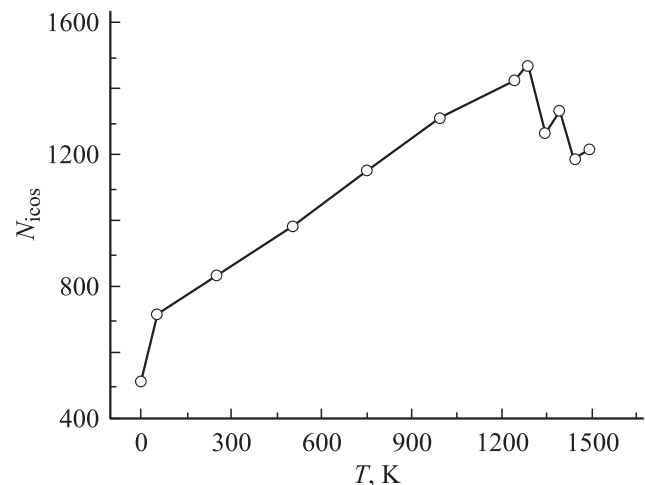


Рис. 5. Температурная зависимость количества атомов Cu и Pd в икосаэдрах N_{icos} при изохронном нагреве со скоростью $3.3 \cdot 10^{12}$ К \cdot с $^{-1}$.

ра, содержащего 2109 атомов, монотонно понижается вплоть до 1300 К, а число атомов, задействованных в построении икосаэдров, увеличивается до $\sim 69.7\%$ от общего числа атомов в системе. При этом в центрах икосаэдров оказываются 189 атомов меди и 22 атома палладия, что составляет 35.86 и 1.39% от общего числа соответствующих атомов в кластере. При нагреве выше 1300 К происходит частичное разрушение икосаэдров, повышается внутренняя энергия системы. Анализ ФРРА показывает, что при этой температуре происходит плавление кластера. Высокая склонность нанокластеров системы Cu–Pd к аморфизации вызвана композиционным упорядочением икосаэдрической субструктуры. Преимущественное размещение атомов меди в центрах икосаэдров понижает их внутреннюю энергию за счет уменьшения (или полного снятия) напряжений сжатия атомов, находящихся в центрах икосаэдров.

Важным фактором, определяющим структуру кластера, является его размер, соотношение числа объемных и поверхностных атомов. Для изучения влияния размера кластера на его атомную структуру были построены пять сферических моделей нанокластеров состава 25 ат.% Cu–75 ат.% Pd разного диаметра: 15, 24, 32, 36, 40 Å. Проведен МД-отжиг кластеров при температуре 500 К.

Из рис. 6 видно, что на временной зависимости U_0 на ранних стадиях отжига, как и для системы Cu–Ni, наблюдается скачок, соответствующий структурной релаксации кластера. Дальнейший отжиг сопровождается плавным уменьшением потенциальной энергии.

После каждого временного шага изотермического отжига производился подсчет отношения количества атомов объемных атомов Cu ко всем объемным атомам. Для кластера диаметром 15 Å количество атомов Cu, находящихся в объеме, в процессе отжига значительно возрастает (с 29.4 до 67.7% от общего числа объемных атомов). Данное обстоятельство свидетельствует о том,

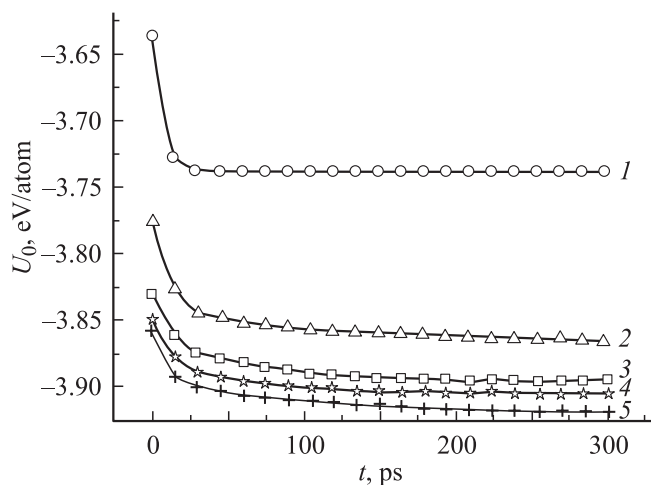


Рис. 6. Временная зависимость потенциальной энергии отожженных при 500 К кластеров системы 25 ат.% Cu–75 ат.% Pd разного диаметра (Å): 1 — 15, 2 — 24, 3 — 32, 4 — 36, 5 — 40.

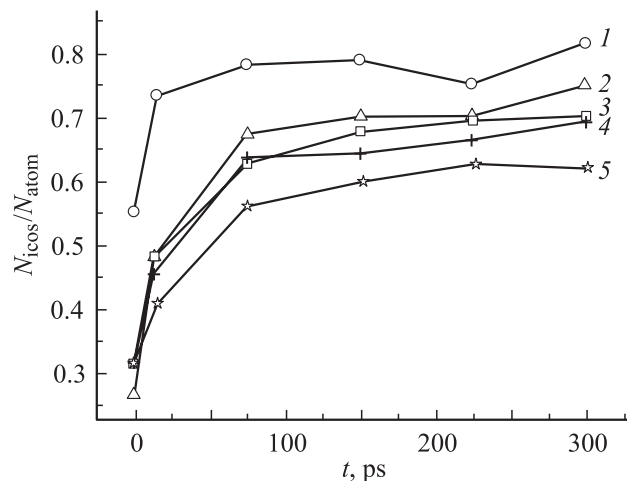


Рис. 7. Временная зависимость отношения количества атомов в икосаэдрах от числа всех атомов в кластерах системы 25 ат.% Cu–75 ат.% Pd разного диаметра (Å): 1 — 15, 2 — 24, 3 — 32, 4 — 36, 5 — 40. Температура отжига 500 К.

что структура кластера неоднородна, объем состоит в основном из атомов меди. В кластерах большего диаметра количество объемных атомов меди в процессе отжига возрастает не столь значительно (до 29.9–35.6% от общего числа объемных атомов в системе).

Количество атомов, участвующих в построении икосаэдров, для всех кластеров резко увеличивается на начальных стадиях отжига и затем незначительно возрастает при дальнейшем отжиге. На рис. 7 приведена временная зависимость отношения количества атомов, задействованных в построении икосаэдров, к числу всех атомов системы (N_{icos} — число атомов, задействованных в построении икосаэдров, N_{atom} — общее число атомов в системе).

Рост числа икосаэдров в процессе отжига сопровождается увеличением доли атомов Cu, находящихся в центрах икосаэдров, которая колеблется от 85 до 95% в зависимости от времени отжига и размера кластера.

5. Заключение

Таким образом, атомная структура нанокластеров бинарных металлических систем существенным образом зависит от соотношения размеров атомов данной системы. Расположение атомов меньшего размера в центрах икосаэдров понижает энергию системы. Низкая склонность к аморфизации нанокластеров системы Cu–Ni и высокая системы Cu–Pd объясняется разной степенью упругой аккомодации икосаэдрической субструктуры, вызванной композиционным упорядочением атомов разного размера. С уменьшением размеров кластера число атомов, участвующих в построении несовместимых с трансляционной симметрией ГЦК-решетки икосаэдров, увеличивается, повышается устойчивость аморфного кластера к структурной перестройке.

Список литературы

- [1] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель. ФММ **100**, 1, 71 (2005).
- [2] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель. ФТТ **46**, 1287 (2004).
- [3] Q. Yue, C. Tahir, J. Chem. Phys. **115**, 385 (2001).
- [4] Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. ФММ **96**, 2, 19 (2003).
- [5] K.R.S.S. Subramanian, R.B. Venkat, J. Babu. Phys. Rev. B **71**, 195 415 (2005).
- [6] D. Mainardi, P. Balbuena. Langmuir **17**, 2047 (2001).
- [7] Y.H. Chui, K.Y. Chan. Molecular Simulation **30**, 679 (2004).
- [8] P.J. Hsu, S.K. Lai. J. Chem. Phys. **124**, 044 711 (2006).
- [9] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [10] E. Clementi, C. Roetti. Atom. Data Nucl. Data Tabl. **14**, 177 (1974).
- [11] J. Gui, Y. Cui, S. Xu, Q. Wang, Ye.M. Xuang, R. Wang. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 4601 (1994).
- [12] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).