

16,01

## Эволюция изолированных кластеров меди под действием низкоэнергетической бомбардировки ионами Ar

© Д.В. Широкоград, Г.В. Корнич

Запорожский национальный технический университет,  
Запорожье, Украина

E-mail: slejpnir@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 6 мая 2014 г.)

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование эволюции кластеров меди в вакууме под действием низкоэнергетической бомбардировки ионами аргона. Исследовались кластеры, состоящие из 26, 78 и 390 атомов при энергии бомбардирующих частиц от 1 до 800 eV. Потенциал взаимодействия между атомами меди моделировался на основе метода „погруженного атома“, тогда как для описания взаимодействия атомов меди с ионами аргона использовался потенциал Зиглера–Бирзака–Литтмарка. В результате моделирования получены временные зависимости температуры, потенциальной энергии, а также численные значения коэффициентов распыления свободных кластеров при ионной бомбардировке.

### 1. Введение

В последние десятилетия возрос интерес к изучению наноразмерных кластеров металлов [1–3], для которых большая величина отношения поверхности к объему приводит к отличию их физических свойств от свойств макроскопических образцов вещества [4–6]. Кластеры переходных металлов, в том числе и кластеры меди, представляют особый интерес, поскольку переходные металлы используются в качестве катализаторов гетерогенных реакций [7]. В подобных процессах катализаторы имеют, как правило, наномасштабную поверхностную структуру для обеспечения большей площади контакта химически активных веществ. Интенсивно развиваются исследования как структурных, так и электронных свойств металлических кластеров [8,9]. При этом, на современном этапе, особый интерес представляют кластеры, размеры которых не превышают нескольких десятков атомов [9–11].

Одним из наиболее эффективных подходов к изучению закономерностей морфологии наносистем является компьютерное моделирование с его возможностями анализа атомных структур и закономерностей их пространственно-временной эволюции [12]. В настоящей работе выполнено молекулярно-динамическое моделирование находящихся в вакууме свободных нанокластеров меди под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки, показана динамика изменения их характеристик во времени при различных начальных условиях. Для корректного описания взаимодействия между атомами кластеров использован метод „погруженного атома“, который позволяет получать реалистичные результаты для кластеров меди, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [13,14].

### 2. Модель

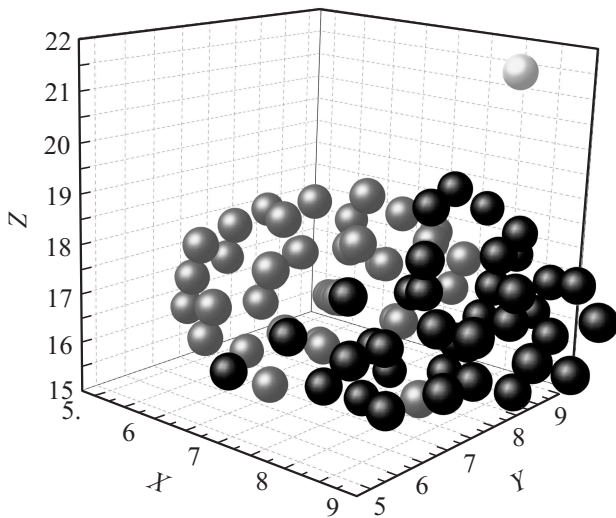
Модельные кластеры, используемые для расчетов, были получены путем размещения двух равновеликих

начальных кластеров меди соответственно по 13, 39 и 195 атомов на расстоянии 2 nm между их ближайшими поверхностными атомами. Под действием сил межатомного взаимодействия кластеры сливаются, образуя единый кластер. Для стабилизации его структуры модельная температура равномерно повышалась от 0 K до 500 K в течение 20 ps, следующие 20 ps температура не изменялась, а далее в течение 20 ps температура равномерно понижалась до исходного значения. В результате были сформированы стабильные кластеры, находящиеся вблизи минимума своей потенциальной энергии при температуре около 0 K.

Полученные кластеры бомбардировались ионами аргона по условной линии раздела двух исходных частей. Углы бомбардировки были от 0° до 30° по отношению к нормали к поверхности кластера. Изначально ион аргона находился на расстоянии 5.625 Å от мишени, что превышает радиус обрезания используемого потенциала (рис. 1). Эволюция системы „атомный кластер–бомбардирующий ион“ моделировалась в течение 5 ps. Энергия бомбардирующего иона в разных экспериментах изменялась от 1 до 800 eV. Для каждой начальной энергии выполнялось по 500 экспериментов, отличающихся выбираемым случайным образом углом бомбардировки и точкой попадания иона на поверхность кластера.

В процессе моделирования отслеживались потенциальная и кинетическая энергии системы, температура кластера, энергии распыленных частиц. Моделирование выполнялось в рамках классического метода молекулярной динамики (МД) [15]. Для описания межатомного потенциала атомов меди использовался метод „погруженного атома“ (EAM) потенциалом Леннарда–Джонса [16]. В этом случае общая энергия для системы из  $N$  атомов представляется в виде

$$E_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N \left\{ F[\bar{\rho}_i] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left[ V_{\text{LJ}}(r_{ij}) - \frac{2}{Z_0} F[\rho(r_{ij})] \right] \right\}, \quad (1)$$



**Рис. 1.** Моделируемый кластер из 78 атомов в начальный момент времени.

где

$$F(x) = \frac{AZ_0}{2} x [\ln(x) - 1], \quad (2)$$

$Z_0$  — число ближайших соседей,  $A$  — параметр, описывающий электронную составляющую.

Слагаемое  $V_{LJ}(r_{ij})$  является потенциалом Леннарда–Джонса

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю,  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы.

В модели ЕАМ учитывается взаимодействие атомов с фоновой электронной плотностью, созданной соседними атомами. Вклад атома  $j$  в фоновую электронную плотность, влияющую на атом  $i$ , имеет вид

$$\rho(r_{ij}) = \exp \left[ -\beta \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

$r_0$  — расстояние до ближайшего соседнего атома в равновесном состоянии.

Безразмерный параметр  $\beta$  характеризует уменьшение электронной плотности с координатой. Средняя фоновая электронная плотность определяется как линейная суперпозиция вкладов всех ближайших соседей

$$\bar{\rho}_i = \frac{1}{Z_0} \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}). \quad (5)$$

В результате получаем следующее уравнение движения для каждой частицы

$$m\ddot{r}_i = - \sum_{j \neq i} \left\{ 24\epsilon \left( \frac{\sigma^6}{r_{ij}^7} - \frac{2\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}} \right) - \frac{A\beta}{r_0} e^{-\beta \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right. \\ \left. \times \left[ \beta \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) + \frac{1}{2} (\ln(\bar{\rho}_i) + \ln(\bar{\rho}_j)) \right] \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}. \quad (6)$$

Можно заметить, что в состоянии равновесия (все  $r_{ij} \approx r_0$ ) средняя фоновая электронная плотность равна 1, а суммарная энергия всей системы сводится к энергии, выраженной потенциалом Леннарда–Джонса. Благодаря этому модель хорошо описывает особенности свойств поверхностных атомов, которые играют важную роль при слиянии атомных кластеров. Параметры  $A = 0.94$  и  $\beta = 3.83$  рассчитаны на основе данных работы [17].

Для упрощения численных расчетов был осуществлен переход к системе единиц, где параметры  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $m$  и  $k_B$  (постоянная Больцмана) обращаются в единицу. Тогда единицы времени моделирования и температуры кластера равны соответственно  $t_{MD} = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$  и  $T_{MD} = \epsilon/k_B$  [18].

Для описания взаимодействия между ионом аргона и атомом меди был выбран универсальный отталкивающий потенциал Зиглера–Бирзака–Литтмарка (ZBL) [19]

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \phi(r), \quad (7)$$

где  $Z_1, Z_2$  — атомные числа элементов,  $r$  — межатомное расстояние. Экранирующая функция  $\phi(r)$  имеет вид

$$\phi(r) = \sum_{i=1,4} A_i e^{-\frac{b_i r}{a_u}}, \quad (8)$$

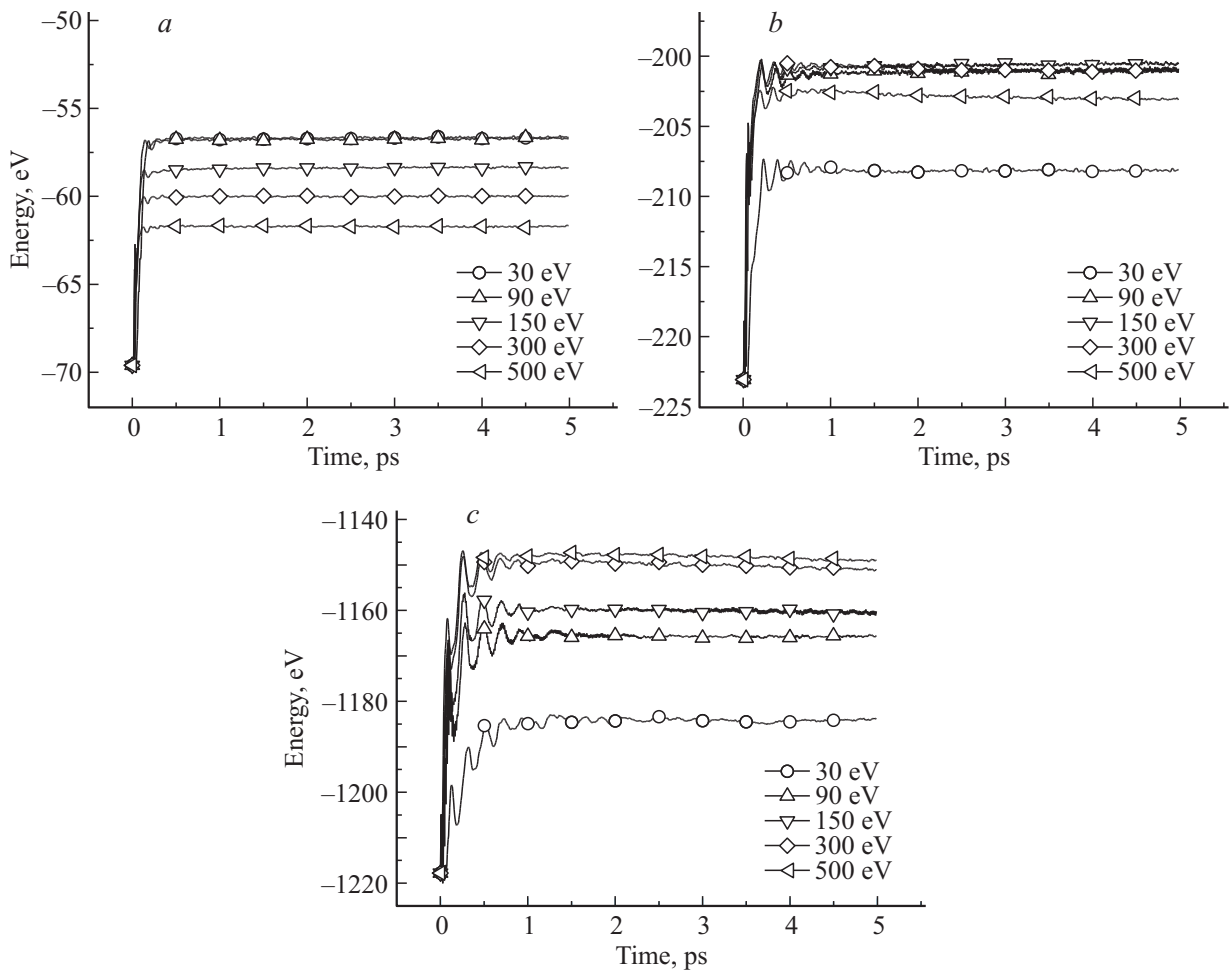
где  $A_i, b_i$  — известные параметры [20],

$$a_u = \frac{0.8854}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} a_{Bohr}. \quad (9)$$

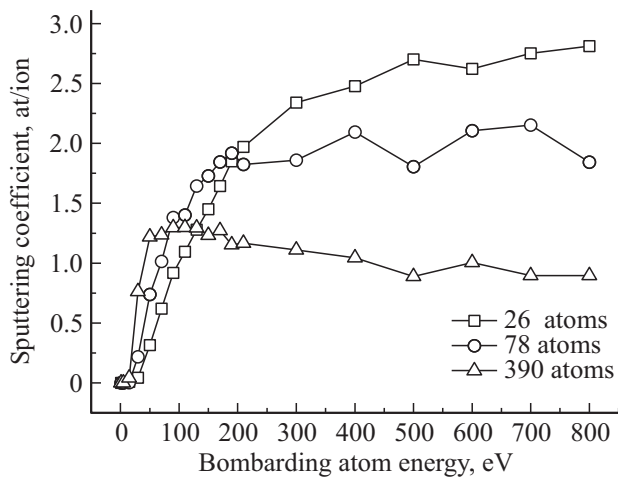
Численное решение уравнений движения (6) производилось по схеме Верле с шагом не более 0.5 fs [21].

### 3. Результаты моделирования

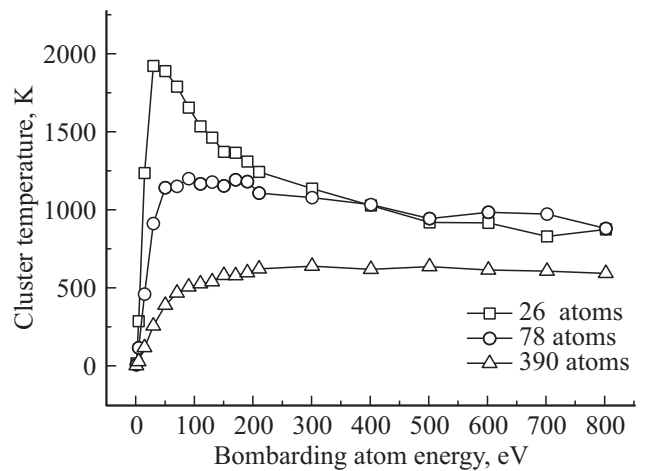
Результаты моделирования изменения потенциальной энергии кластеров со временем при взаимодействии с налетающими ионами аргона представлены на рис. 2. Резкое изменение потенциальной энергии приходится на момент попадания бомбардирующего атома в мишень. Количество и амплитуда колебаний потенциальной энергии возрастают с увеличением размера кластера. При этом коллективные согласованные колебания атомов кластера в начальный период взаимодействия постепенно в течение 1–1.5 ps эволюционируют до состояния



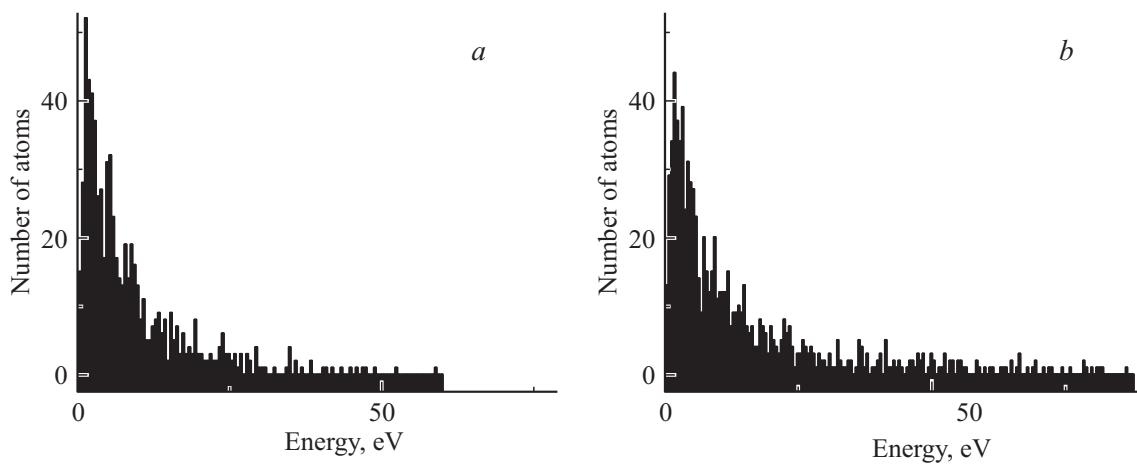
**Рис. 2.** Изменение потенциальной энергии со временем для кластеров разных размеров: *a*) 26, *b*) 78, *c*) 390 атомов при бомбардировке ионами с энергиями 30–500 eV.



**Рис. 3.** Коэффициенты распыления кластеров в зависимости от начальной энергии бомбардирующих ионов Ar.



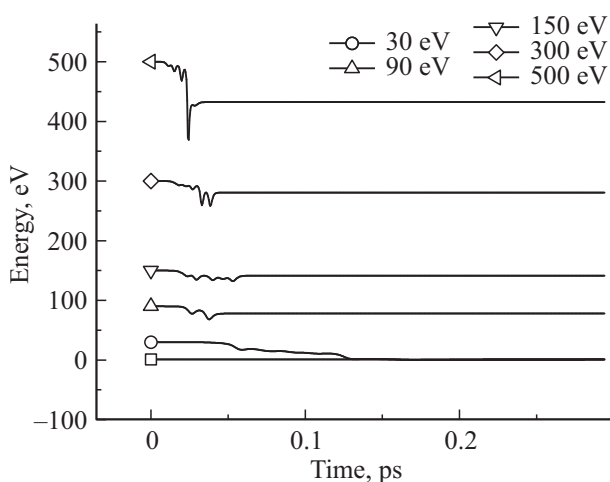
**Рис. 4.** Температура кластеров в зависимости от начальной энергии бомбардирующих ионов Ar.



**Рис. 5.** Распределения энергий распыленных атомов для кластера, состоящего из 78 атомов для двух энергий иона аргона а) 90 eV, б) 500 eV.

случайных колебаний, характеризующихся выходом кривой потенциальной энергии на насыщение.

Видимое изменение конечной потенциальной энергии по сравнению с ее начальными значениями связано, главным образом, с распылением атомов. Следует заметить, что для кластера, состоящего из 390 атомов, потенциальная энергия увеличивается с ростом энергии бомбардирующего иона, что качественно соответствует описанным выше представлениям о поведении кластера под влиянием бомбардировки, а именно, при больших энергиях налетающих частиц распыляется больше атомов кластера. Для меньших кластеров максимальная потенциальная энергия достигается при энергии ионов Ag 90 eV (кластер из 26 атомов) и 150 eV (кластер из 78 атомов). Это связано с распылением максимального числа атомов при этих энергиях, что видно из зависимостей коэффициентов распыления, представленных на рис. 3.



**Рис. 6.** Энергия бомбардирующего иона Ag в процессе взаимодействия с 78-атомным кластером меди для разных энергий иона.

Функциональные зависимости коэффициентов распыления от энергии бомбардировки, в целом соответствуют представлениям теории распыления [22], а рост количества распыленных атомов в данных условиях при высоких энергиях можно объяснить прямым выбиванием атомов из кластера. Во всех модельных случаях распыление происходит преимущественно из внешнего слоя атомов кластера.

В модели также отслеживалась температура кластера в зависимости от энергии бомбардирующих частиц (рис. 4).

В модели используется кинетическое определение температуры кластера

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{c.m.} - v_i)^2}{2} \frac{2}{3Nk_B}, \quad (10)$$

где  $v_{c.m.}$  — скорость центра масс кластера.

Из рис. 4 видно, что до наибольшей температуры кластер нагревается при бомбардировке с энергиями 50–70 eV. Это является следствием большого количества энергии, уносимой распыленными атомами и рассеянным ионом Ag при таких и больших начальных энергиях.

На рис. 5 представлены распределения энергий распыленных атомов для 78-атомного кластера при энергиях бомбардирующего иона Ag 90 и 500 eV. Видно, что максимальное количество атомов кластера распыляется со средними энергиями 1.25–1.75 eV. В среднем, в одном эксперименте при энергии бомбардировки 90 eV суммарная энергия распыленных атомов составляет около 7.0 eV, а при 500 eV — 69.0 eV. При этом средняя энергия иона Ag после окончательного выхода из кластера составляет около 78.0 и 432.0 eV соответственно. Таким образом, в первом случае в кластере остается больше энергии, что и объясняет его более высокую температуру. При этом очевидно, что около половины этой энергии идет на повышение температуры кластера,

тогда как оставшаяся часть изменяет потенциальную энергию кластера [23].

На рис. 6 показана средняя энергия иона Ag в процессе взаимодействия с 78-атомным кластером меди. Характерное время взаимодействия бомбардирующего иона с кластером не превышает 0.15 пс, после чего налетающий ион оставляет кластер. Остальные модельные кластеры демонстрируют качественно аналогичные зависимости.

#### 4. Заключение

В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование свободных кластеров меди различных размеров, бомбардируемых ионами аргона при энергиях от 1 до 800 эВ с использованием метода „погруженного атома“ для описания межатомного взаимодействия в кластере. Рассмотрена колебательная динамика потенциальной энергии в зависимости от энергии бомбардирующих частиц. Коэффициенты распыления возрастают до энергий бомбардировки 90, 190, 500 эВ для кластеров, состоящих из 26, 78 и 390 атомов соответственно. При дальнейшем увеличении энергии ионов Ag среднее количество распыляемых атомов при одном столкновении с налетающим ионом практически не изменяется. Показано, что часть энергии, которая остается в кластере после столкновения, составляет 13–15% от энергии налетающей частицы. Распределение распыленных атомов достигает максимума при энергиях 1.25–1.75 эВ. В результате моделирования получены наибольшие температуры, до которых можно разогреть модельный кластер путем ионной бомбардировки. Они составили 1920, 1200 и 640 К для кластеров, состоящих из 26, 78 и 390 атомов соответственно, в данных условиях моделирования.

#### Список литературы

- [1] G. Guvelioglou, P. Ma, X. He, R. Forrey, H. Cheng. Phys. Rev. B **73** 155 436 (2006).
- [2] Z. Fthenakis, A.N. Andriotis, M. Menon. J. Chem. Phys. **119** 10 911 (2003).
- [3] O. Christensen, K. Jacobsen, J. Norskov, M. Manninen. Phys. Rev. Lett. **66**, 2219 (1991).
- [4] H. Pauly. Atom, Molecule and Cluster Beams Vol. 2 Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications. Springer (2000).
- [5] Г.Н. Макаров. УФН **178**, 337 (2008).
- [6] O.D. Häberlen, S.-C. Chung, M. Stener, N. Rösch. J. Chem. Phys. **106**, 5189 (1997).
- [7] K.M. Neyman, G.N. Vayssilov, N. Rösch. J. Organomet. Chem. **689**, 4384 (2004).
- [8] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **67**, 229 (1985).
- [9] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, Chem. Phys. Lett. **238**, 215 (1995).
- [10] M.B. Knickelbein. Chem. Phys. Lett. **353**, 221 (2002).
- [11] M. Kabir, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharya. Phys. Rev. A **69**, 043 203 (2004).
- [12] А.Т. Косилов, А.А. Маливанчук, Е.А. Михайлов. ФТТ **50**, 1338 (2008).
- [13] J. Gui, Y. Cui, S. Xu, Q. Wang, Y. Ye, M. Xiang, R. Wang. J. Phys. Cond. Matter **6**, 4601 (1994).
- [14] K. Kadau, P. Entel. J. Magn. Magn. Mater. **198–199**, 531 (1999).
- [15] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. Phys. Rev. B **33** 7983 (1986).
- [16] M.I. Baskes. Phys. Rev. Lett. **83**, 2592 (1999).
- [17] S.M. Foiles. Phys. Rev. B **32**, 7685 (1985).
- [18] M. Bonitz, L. Rosenthal, K. Fujioka, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, H. Kersten. Contrib. Plasma Phys. **52**, 890 (2012).
- [19] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms **268**, 1818 (2010).
- [20] S. Satake, N. Inoue, J. Taniguchi, M. Shibahara. J. Phys. Conf. Ser. **106**, 012 013 (2008).
- [21] W. Eckstein. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer (2011).
- [22] Sputtering by Particle Bombardment / Eds R. Behrisch, W. Eckstein. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [23] J. Westergren, H. Gro, S. Kim, D. Toma. J. Chem. Phys. **107**, 3071 (1997).