

# Образование структурных модификаций в нанокластерах Cu

© С.Л. Гафнер, С.В. Костерин, Ю.Я. Гафнер

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

E-mail: sgafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2006 г.)

В окончательной редакции 14 ноября 2006 г.)

Процессы плавления и кристаллизации нанокластеров Cu исследованы методом молекулярной динамики с использованием потенциалов сильной связи. Отмечена зависимость процесса формирования структуры кластера от условий охлаждения из жидкой фазы. При медленном охлаждении наблюдалось преимущественное формирование ГЦК-фазы, при быстром охлаждении в большинстве случаев отмечено образование икосаэдрической структуры. Таким образом, проведенное моделирование указывает на возможность некоторого контроля формирования структуры кластеров Cu при кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракты № 02.442.11.7069 и 02.120.11.7595).

PACS: 61.46.Bc, 61.46.Df

## 1. Введение

В связи с производством новых наноматериалов и совершенствованием нанотехнологий значительно возрастает интерес к изучению атомных кластеров малого размера. Как известно, металлические нанокластеры могут иметь особенности, не наблюдаемые в обычных кристаллических образцах. Так, при переходе от объемных тел к наночастицам значительно изменяются механические, магнитные свойства, адсорбционная способность и химическая активность [1]. С уменьшением диаметра кластера резко возрастает соотношение величины поверхности к объему, из-за чего вклад поверхности в полную энергию становится все более важным. В результате этого кластер стремится образовать как можно более сферичную поверхность, что для наночастиц ГЦК-металлов приводит к формированию кубоктаэдрической формы [2,3]. Ниже определенного критического размера у малых кластеров таких металлов, как Au, Ag, Cu, Ni и некоторых других, было замечено образование и иных кристаллических модификаций с икосаэдрической (Ih) или декаэдрической (Dh) пятичастичной симметрией [2–4].

Изучение структурных изменений в низкоразмерных системах привлекает большое внимание исследователей, но, несмотря на это, полной ясности в понимании процесса формирования той или иной кристаллической фазы не наблюдается. В наибольшей степени это касается металлических кластеров со сложным многоатомным характером связи между атомами [5,6]. Исследования с помощью электронного микроскопа высокого разрешения отчетливо показали, что в области перехода из твердого состояния в жидкое структура малых кластеров может колебаться между икосаэдрической, декаэдрической, кубической и другими более сложными структурами [2,7]. Компьютерные вычисления также подтвердили, что частицы в таком квазирастворенном

состоянии непрерывно флуктуируют между различными кристаллическими модификациями [8]. Такие флуктуации происходят достаточно быстро (примерно за 1/30 с) и пока не поддаются контролю.

Так как кластеры металлов являются кандидатами на использование в различных электронных устройствах нанометрового уровня и катализаторах, представляется важным исследование свойств таких частиц. Высокая лабильность структурного состояния малых кластеров, особенно вблизи температуры плавления, дает возможность изучения влияния скорости охлаждения из жидкой фазы и некоторых других факторов на стабилизацию той или иной структуры, что представляет огромный интерес в целях получения новых технических решений.

## 2. Компьютерный метод

Большинство проводимых ранее расчетов было ориентировано в основном на поиски кристаллической фазы с наименьшей энергией при температуре  $T = 0$  К и на изучение ее зависимости от размера кластера [7,9]. Однако следует иметь в виду, что нанокластеры, используемые в различных областях нанотехнологий, эксплуатируются при значительно более высоких температурах, и энтропийный фактор может приводить к изменению равновесной структуры с увеличением температуры. Кроме того, кинетические процессы, протекающие во время кристаллизации кластера или его роста, также могут оказывать значительное воздействие на формирование конечной структурной модификации.

Таким образом, основной целью работы являлось нахождение зависимостей между различными физическими параметрами и процессами внутренней организации кластеров при кристаллизации. В настоящей работе было проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов плавления и кристаллизации класте-

ров меди, содержащих от  $N = 369$  (диаметр  $D = 2$  nm) до  $N = 2243$  атомов (диаметр  $D = 3.7$  nm).

Для вычисления сил межатомного взаимодействия использовались потенциалы сильной связи (tight-binding) [10] с фиксированным радиусом обрезания. Хотя сложные *ab initio* модели реалистичнее, нами была использована простая и эффективная компьютерная программа для моделирования системы из нескольких сотен атомов до интервала времени в наносекундном диапазоне. Даже при современном уровне развития вычислительной техники такое моделирование оказывается невозможным при использовании методов *ab initio*. С другой стороны, потенциалы, разработанные Клери и Розато [10], были успешно применены в целом ряде кластерных исследований.

В этой модели потенциальная энергия системы вычисляется по следующему выражению:

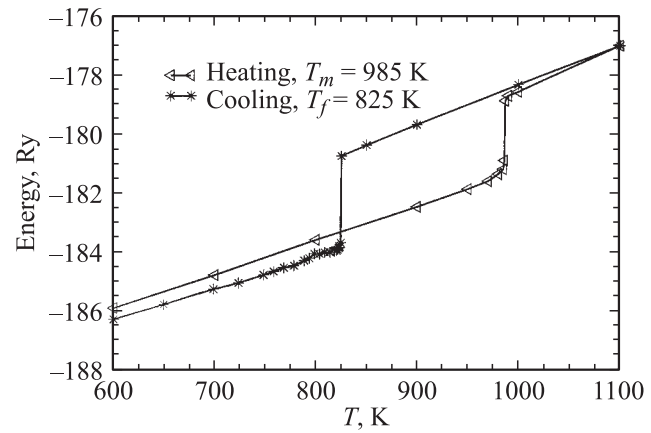
$$E = \sum_i \left[ - \left( \sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right], \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  представляет собой расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , а  $\alpha$  и  $\beta$  — различные типы атомов. Значения величин, определяющих параметры элементов системы, т.е.  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$  и  $r_{\alpha\beta}^0$ , использованные в данной работе, были взяты непосредственно из [10]. Моделирование проводилось в микроканоническом (NPE) и каноническом (NVT) ансамблях на основе стандартных методов, изложенных в [11]. Для определения скорости движения атомов при моделировании применялся алгоритм Верлета с шагом по времени  $h = 2$  fs.

Точки плавления и кристаллизации кластера определялись по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что позволяет довольно точно локализовать начало процессов плавления и кристаллизации моделируемых частиц.

### 3. Результаты и обсуждение

С целью изучения влияния кинетики на формирование структуры кластеров меди проводилось имитирование процесса нагрева наночастиц различного размера методом молекулярной динамики с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Для того чтобы наиболее точно исследовать влияние какого-либо из параметров на изменение структуры кластеров, необходимо прежде всего минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей ее средой. Исходя из этого предположения рассматривались так называемые „свободные“ кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами (термостат Ноэе или термостат Андерсона) [12], и не взаимодействующие с подложкой.



**Рис. 1.** Зависимость потенциальной энергии  $E_p$  от абсолютной температуры  $T$  при процессе плавления и кристаллизации кластера Cu в рамках NVT-ансамбля ( $N = 791$ ).

При проведении компьютерного анализа в качестве начальной структуры были использованы сферические ГЦК-кластеры меди, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК-решетки. При исследовании поставленной задачи прежде всего возникает вопрос о стабильности структуры кластеров различного размера. Некоторые указания на наличие выделенных стабильных структуры можно получить из наблюдений экспериментальных спектров (Massenspektren)  $N$  — атомных кластеров, которые показывают при определенных значениях  $N$  особенно четко выделенную интенсивность. Подобное поведение доказывает, что определенные размеры кластера являются предпочтительными, и эти величины получили название „магических чисел“ [13].

Так как роль магических чисел при формировании структур в данной работе не рассматривалась, размеры моделируемых в работе кластеров подбирались таким образом, чтобы уменьшить их влияние. Хорошо известно, что, к примеру, магические числа при  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415$  и  $2057$  [14] определяют преимущественное формирование так называемого икосаэдра Маккея (Mackay), поверхность которого состоит из 20 равносторонних треугольников, за счет чего осуществляется минимизация площади поверхности кластера. Поскольку кристаллическое твердое тело не может быть образовано из соединений отдельных элементов с пятичастичной симметрией, с ростом размера кластера должен происходить структурный переход к кристаллическим структурам, таким как ГЦК или ГПУ.

На первом этапе моделирование происходило в приближении канонического ансамбля. Кластеры были плавно нагреты до 1500 K, что намного выше их температуры плавления, с целью полного разрушения дальнего порядка, затем было проведено постепенное охлаждение до 300 K. Типичная кривая термического цикла приведена на рис. 1, где изображена зависимость потенциальной энергии от температуры.

Зависимость частоты появления икосаэдрической и ГЦК-(ГПУ-) фазы от скорости охлаждения для нанокластеров меди разного размера (NPE-ансамбль)

Размер кластера $N$ (в атомах)	Диаметр кластера $D$ , nm	Температура плавления $T_m$ , К	Процент появления икосаэдрической фазы при скорости охлаждения $U$		Процент появления ГЦК-(ГПУ-) фазы при скорости охлаждения $U$	
			$U = 0.05 \text{ ps}^{-1}$	$U = 0.005 \text{ ps}^{-1}$	$U = 0.05 \text{ ps}^{-1}$	$U = 0.005 \text{ ps}^{-1}$
369	2.01	891	60	40	10	20
555	2.33	932	60	40	10	30
791	2.65	985	90	10	0	30
1157	2.96	1021	60	30	0	50

В процессе моделирования температура системы ступенчато понижалась в среднем на 50 К и при каждой фиксированной температуре кластеры выдерживались 0.5 ns. Для уменьшения побочных эффектов в определении структуры кластера, связанных с тепловым шумом, в области кристаллизации кластеры выдерживались при фиксированных температурах порядка 2 ns.

При этом было замечено, что при условии такого ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы (NVT-ансамбль) реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ, Ih и Dh), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Спонтанное формирование икосаэдрической фазы сразу после прохождения температуры кристаллизации было отмечено и в других работах, в частности для кластеров свинца [15]. В этом случае наблюдался так называемый антиикосаэдр Маккея, состоящий из икосаэдрического ядра, окруженного оболочкой из ГПУ-слоев преимущественно. Его можно рассматривать как структуру, формирующую в последующем обычный икосаэдр Маккея.

Для кластеров с диаметром в интервале от 2 до 3 nm были получены следующие закономерности: икосаэдрическая фаза фиксировалась в среднем в 40–50% проведенных опытов, ГЦК(ГПУ) — в 25–35%, частота появления декаэдрической структуры держалась на отметке 20%. С дальнейшим увеличением размера частиц наблюдалось влияние размерных эффектов, из-за чего, к примеру, для большего из моделируемых нами кластеров ( $N = 2243$ ) икосаэдрическая структура появлялась только в 20% опытов, а 60% кластеров обладали уже ГЦК-структурой, характерной для объемных образцов. Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно рассматривать как промежуточную между ГЦК и Ih, по-прежнему составлял 20%, что говорит о стабильности формирования данной структурной модификации в нанокластерах меди, по крайней мере до диаметра в 3.7 nm.

На втором этапе компьютерного анализа процессов формирования кластерной структуры имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния ( $T = 1500 \text{ К}$ ) кластеров меди к комнатной температуре  $T = 300 \text{ К}$  с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения (NPE-ансамбль) без выдержки

кластеров на промежуточных температурах. Подобный механизм охлаждения используется при реальном синтезе наночастиц из газовой фазы [16], при котором

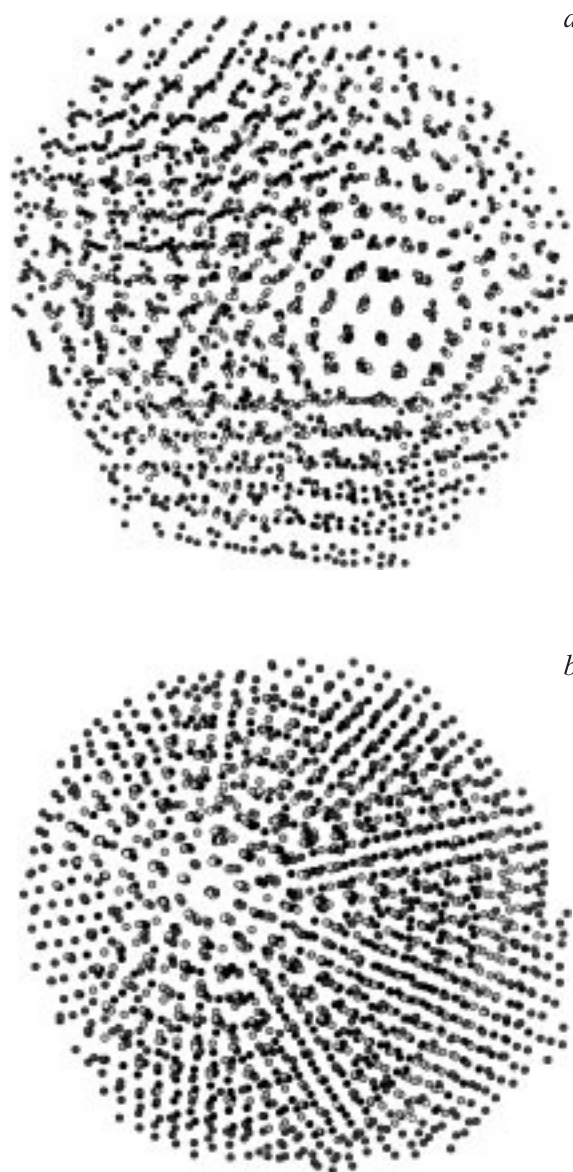


Рис. 2. Конфигурация кластера Cu ( $N = 2243$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ) при охлаждении от температуры  $T = 1500 \text{ К}$  за время  $t = 0.5$  (a) и 2.0 ns (b).

конденсация нанокластеров происходит за счет конвективного течения инертного газа (Ar, He) между областью нагретого пара из атомов металла и охлажденной поверхностью установки.

Моделирование проводилось со скоростями, лежащими в диапазоне от  $0.005$  до  $0.05 \text{ ps}^{-1}$ , где скорость охлаждения определяла вероятность столкновения атома кластера с виртуальными частицами термостата Андерсона, находящимися при конечной температуре. Как и ожидалось, процесс формирования структуры очень сильно зависел от скорости охлаждения, т.е. процент появления икосаэдрической фазы увеличивался довольно равномерно с увеличением скорости охлаждения. Данные для некоторых моделируемых частиц приведены в таблице. Из нее видно, что при скорости охлаждения  $0.05 \text{ ps}^{-1}$  в 5–10% проведенных экспериментов формировалась ГЦК-структура или смесь из ГЦК- и ГПУ-структур, а в 60–70% — икосаэдрическая фаза. При уменьшении скорости охлаждения до  $0.005 \text{ ps}^{-1}$  процент появления ГЦК-модификации повышался до 30–40%, а вероятность наблюдать кластер с икосаэдрической структурой снижалась в 2 раза — до 30%. Вероятность встретить кластер с Dh-симметрией при любой скорости охлаждения находилась в диапазоне 20–30%.

Полученная тенденция нарушалась только для кластеров с диаметром более 3.5 nm. Кластеры такого размера при большой скорости кристаллизации ( $U = 0.05 \text{ ps}^{-1}$ ), соответствующей времени охлаждения от  $T = 1500$  до 300 K в течение 0.2 ns, не успевают сформировать правильную структуру, и поэтому преобладающей структурой становится аморфная. Так, для  $N = 2243$  в условиях плавного охлаждения аморфная структура наблюдалась в 60%, а икосаэдрическая — только в 20% случаев при полном отсутствии ГЦК-(ГПУ-) структуры. Однако уже при времени протекания процесса  $t = 0.5 \text{ ns}$  аморфная фаза появлялась только в 30% опытов, причем в подавляющем большинстве случаев в этой аморфной структуре были заметны зачатки икосаэдрической фазы (рис. 2, а). При времени процесса охлаждения  $t = 2.0 \text{ ns}$  аморфная структура уже не реализовывалась (рис. 2, б).

#### 4. Заключение

На основе проведенных компьютерных экспериментов можно сделать вывод, что образование структуры нанокластеров меди во многом зависит от условий охлаждения, т.е. в значительной мере определяется именно кинетическими, а не термодинамическими факторами. При быстром охлаждении формируется преимущественно икосаэдрическая фаза, в случае более медленного протекания процесса кристаллизации осуществляется переход к более стабильным ГЦК- или ГПУ-структурам.

Нам неизвестен ни один экспериментальный метод, который позволял бы контролировать изменения кластерной структуры с помощью всего одного параметра.

Следовательно, проведенное на основе tight-binding потенциалов моделирование плавления и кристаллизации наночастиц меди указывает на возможность некоторого реального контроля формирования их структуры, что может позволить в будущем получать новые материалы с заранее заданными свойствами. Дальнейшие исследования такого контролируемого изменения структуры кластера будут способствовать более глубокому пониманию основных физических свойств малых металлических частиц.

Кроме того, замеченную выше тенденцию можно использовать в технических устройствах по разделению нанокластеров меди разного размера. При быстром протекании процесса кристаллизации преобладающей структурой кластеров меди с диаметром, бóльшим 3.5–3.7 nm, будет аморфная. Используя тот факт, что кластеры с аморфной, икосаэдрической и ГЦК-структурой обладают разной намагниченностью, можно произвести магнитное разделение кластеров, по крайней мере, по отношению к размеру в 3.5 nm, что может стать еще одним важным шагом в направлении производства нанокластеров с контролируемым размером и структурой.

#### Список литературы

- [1] Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. ФММ **96**, 19 (2003).
- [2] S. Sugano, H. Koizumi. Microcluster Physics. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag, Berlin (1998). 548 p.
- [3] A. Pundt, M. Dornheim, M. Guerdane et al. Eur. Phys. J. D **19**, 333 (2002).
- [4] L.D. Marks. Rep. Prog. Phys. **57**, 603 (1994).
- [5] E.L. Wolf. Nanophysics and nanotechnology. WIEY-VCH, Weinheim (2004). 174 p.
- [6] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot. Phys. Rev. B **58**, 4917 (1998).
- [7] P. Moriarty. Rep. Prog. Phys. **64**, 297 (2001).
- [8] P.M. Ajayan, L.D. Marks. Phys. Rev. Lett. **60**, 585 (1988).
- [9] B.D. Hall. J. Appl. Phys. **87**, 1666 (2000).
- [10] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [11] M.P. Allen, D.J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford (1987). 385 p.
- [12] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энгель. ФММ **100**, 71 (2005).
- [13] W. Demtröder. Molekülphysik. Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden. Oldenbourg, München (2003). 461 p.
- [14] W. Michle, O. Kandler, T. Lesiner, O. Echt. J. Chem. Phys. **91**, 5940 (1989).
- [15] J.P.K. Doye, S.C. Hendy. Eur. Phys. J. D **22**, 99 (2003).
- [16] W. Fahrner. Nanotechnologie und Nanoprozesse. Springer, Berlin (2003). 294 p.