

Релаксированная атомная структура межфазной границы в гетеросистеме полусферическая наночастица—кристалл

© А.В. Евтеев, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, А.С. Прижимов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: priz@voronezh.net

(Поступила в Редакцию 3 июля 2006 г.)

Методом молекулярно-динамического моделирования с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома, изучена структура межфазной границы (001) ГЦК/(001) ГЦК системы кристаллическая полусферическая наночастица Ni—кристаллическая подложка Pd в зависимости от угла поворота наночастицы. Установлено, что релаксационные перестройки происходят в компоненте системы с большим параметром решетки. Показано, что для данных условий отжига имеет место размерная зависимость вращения наночастицы: в то время как положение больших островков остается практически неизменным, отжиг малых наночастиц приводит к их вращению в параллельную ориентацию или в ориентацию с локальным минимумом энергии.

Работа поддержана грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ (№ НШ-7098.2006.3).

PACS: 61.46.Df, 68.35.Ct, 68.65.Cd

1. Введение

Исследование морфологической, ориентационной и структурной организации в системе наночастица на поверхности кристалла представляет интерес в разных аспектах: установление закономерностей так называемой „контактной эпитаксии“ [1]; экспериментальная проверка немонотонной зависимости энергии поверхностей раздела наночастица—кристалл, т.е. выявление локальных минимумов энергии, соответствующих специальным границам [2,3]; развитие представлений об атомной структуре и субструктуре внутренних поверхностей раздела [4–6], в том числе с учетом размерного эффекта; прогнозирование поведения искусственно организованных на поверхности твердого тела структур из наночастиц [7] в процессе их отжига.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) исследуется процесс припекания полусферической наночастицы к сингулярной поверхности кристалла в металлической гетеросистеме с предельным для эпитаксии размерным несоответствием ($f_0 \sim 0.1$) кристаллических решеток (Pd–Ni). Выбор системы помимо практического интереса обусловлен еще и тем, что большая величина f_0 предполагает возможность образования специальных межфазных границ (МГ) [8].

2. Методика компьютерного эксперимента

Подложку Pd моделировали в виде расчетной ячейки, состоящей из восьми кристаллографических плоскостей (001), содержащих по 900 атомов. В направлениях [110] и $[1\bar{1}0]$ на систему накладывали периодические граничные условия. Три нижних слоя у дна расчетной ячейки принимали статическими, пять последующих — дина-

мическими. Кристаллическую наночастицу Ni моделировали в виде полусферы, расположенной в центральной части поверхности подложки, содержащей 597 или 5097 атомов и повернутой относительно подложки на угол $\theta = 8, 15, 20, 25$ и 30° . При выборе углов начальной ориентации исходили из немонотонной зависимости энергии межфазной границы от θ для $\alpha < 0.9$ ($\alpha = a_2/a_1$, где a_1 и a_2 — параметры решеток компонентов гетеросистемы), предполагающей относительно глубокий локальный минимум для специальной межфазной границы ($\theta_c = 26.6^\circ$, $\alpha = 0.894$, $\Sigma_1/\Sigma_2 = 4/5$) и предельную величину отклонения от параллельной ориентации около 8° [8]. Взаимодействие между атомами описывали с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома [9]. После статической релаксации (СР) системы атомам Ni и атомам Pd в динамических слоях задавали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре и проводили изотермические отжики системы методом молекулярной динамики с временным шагом $\Delta t = 1.5 \times 10^{-15}$ s по алгоритму Верле [10] в течение $20\,000\Delta t$, т.е. продолжительность каждого МД-отжига составляла 3×10^{-11} s. После каждого МД-отжига 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.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2, а приведены схемы, иллюстрирующие релаксированную атомную структуру МГ для островков двух размеров с исходной разориентацией 8° . Из рис. 1, а следует, что МД-отжиг в течение 3×10^{-11} s

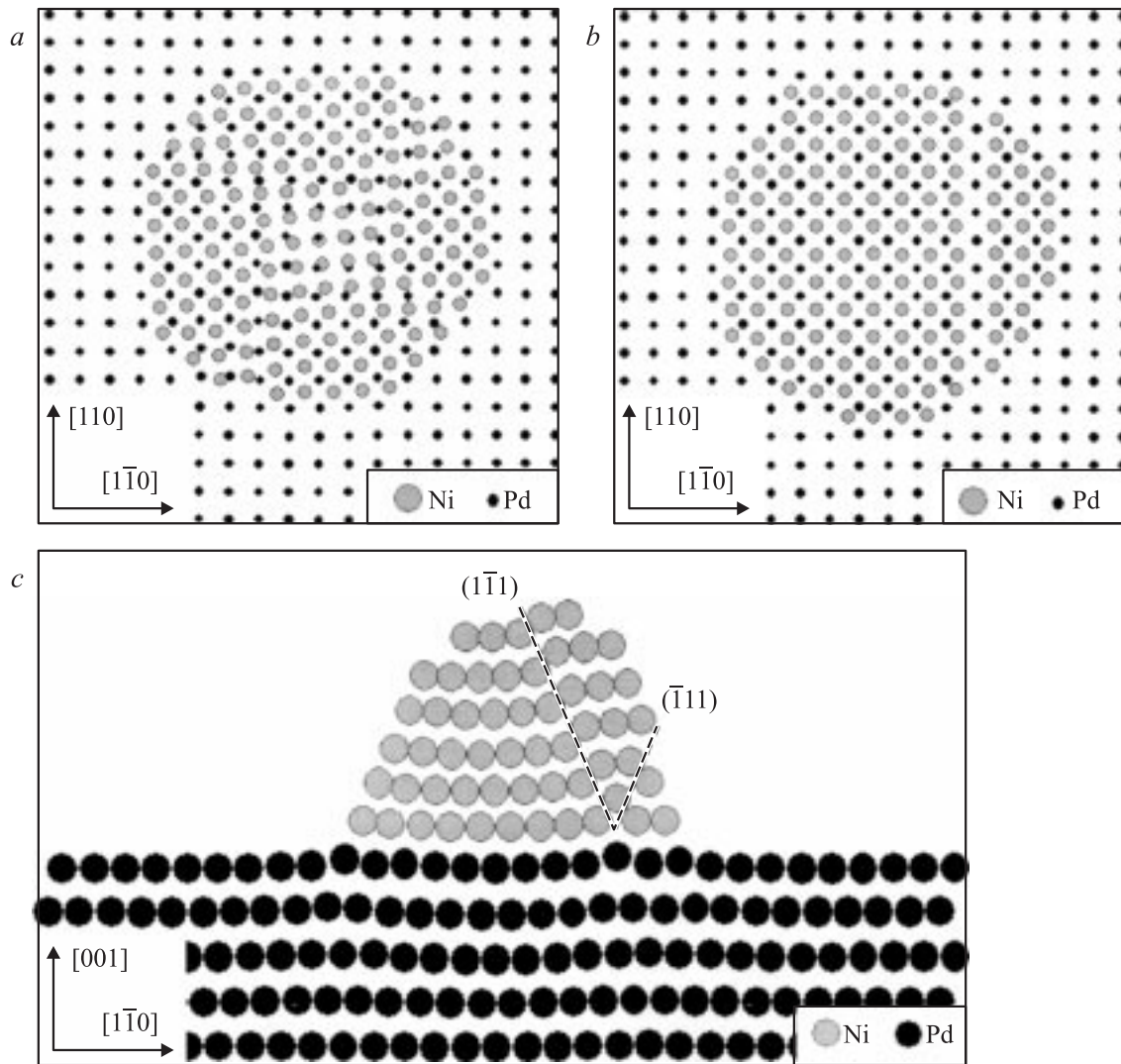


Рис. 1. Межфазная граница (фрагмент) гетеросистемы наночастица (597 атомов) Ni–(001)Pd с углом поворота наночастицы 8° после МД-отжига в течение 3×10^{-11} s при температуре 300 К (a) и последующего МД-отжига в течение 6×10^{-11} s при температуре 600 К (b); c — проекция двух соседних плоскостей (110) гетеросистемы после МД-отжига в течение 6×10^{-11} s при температуре 600 К.

при 300 К приводит к релаксации атомов в контактирующих слоях с образованием периодической субструктуры МГ, состоящей из участков хорошего соответствия, структурные элементы которых отвечают параллельной ориентации ($\Sigma_1/\Sigma_2 = 1/1$, $\theta = 0^\circ$), и участков сброса несоответствия, т.е. дислокаций, компенсирующих ориентационное и размерное несоответствие. Период субструктуры соответствует ожидаемому из расчета на основе уравнения 0-решетки [11] для граничных дислокаций (ГД) с вектором Бюргера типа $a/2\langle 110 \rangle$: $P_{01} = 15.24$ Å, отклонение линий дислокаций от направления вектора Бюргера $\omega = 31.5^\circ$.

Последующий МД-отжиг в течение 6×10^{-11} s при 600 К приводит к повороту малого островка в параллельную ориентацию с компенсацией размерного несоответствия в одном направлении посредством частичной дислокации (рис. 1, b, c), в то время как во втором

сохраняется бездислокационное сопряжение. Большая наночастица (рис. 2, a) сохраняет исходную ориентацию, и образовавшаяся релаксированная структура МГ не претерпевает изменений. Следует отметить, что релаксация при образовании МГ затрагивает атомы в слоях подложки и пленки.

Таким образом, имеет место размерная зависимость перехода островка в параллельную ориентацию. МД-отжиг исходной системы при 600 К также приводит к повороту малой наночастицы, но уже за 3×10^{-11} s.

На рис. 2, b и 3, a приведены схемы, иллюстрирующие релаксированную атомную структуру МГ для островков двух размеров с исходной разориентацией 25° . Из рис. 3, a следует, что МД-отжиг в течение 3×10^{-11} s при 600 К приводит к небольшому повороту малого островка в положение, соответствующее специальной ориентации, и смещениям атомов в контактирующих

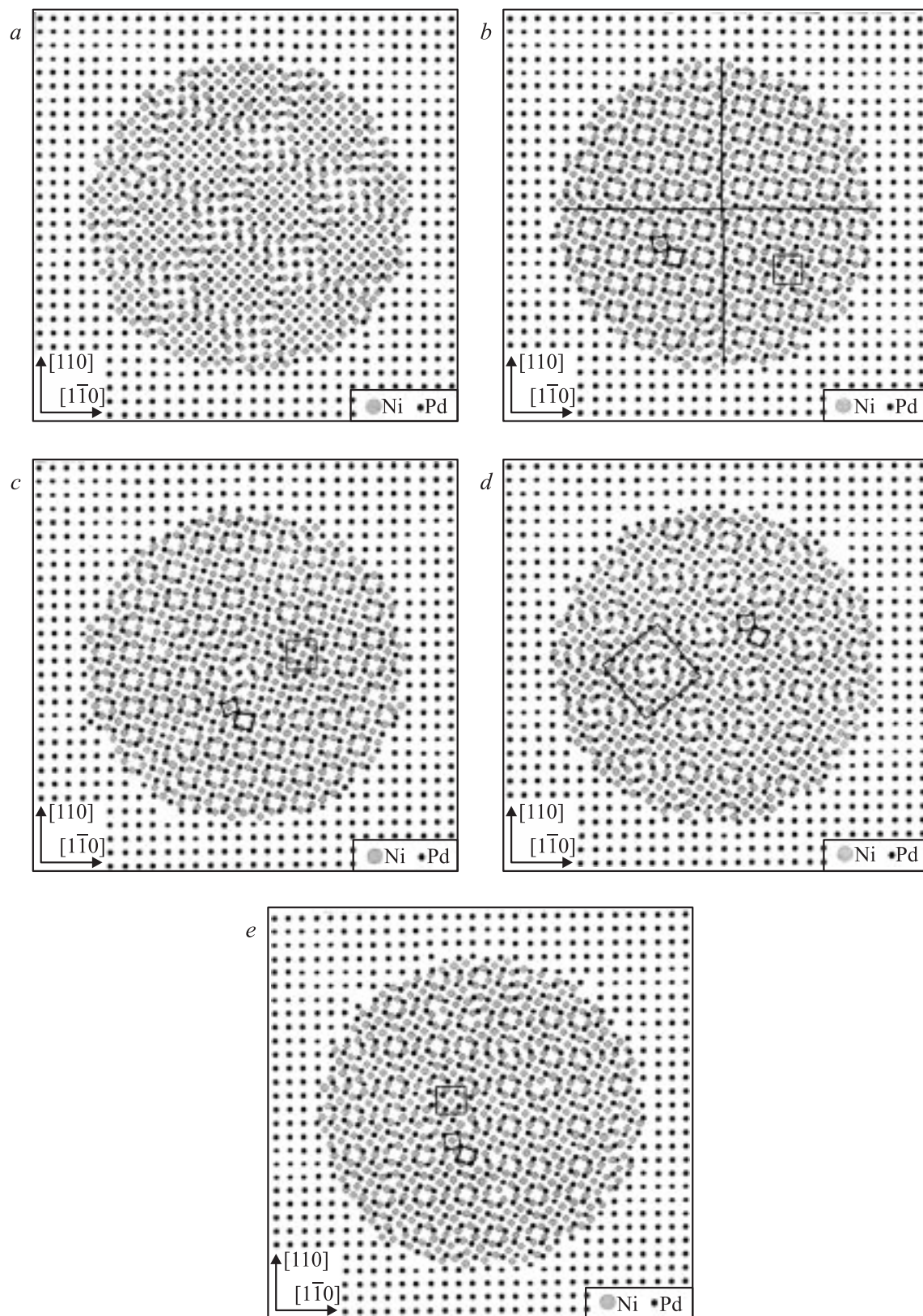


Рис. 2. Межфазная граница гетеросистемы наночастица (5097 атомов) Ni–(001)Pd с углом поворота наночастицы 8 (*a*), 25 (*b*), 30 (*c*), 15 (*d*) и 20° (*e*) после МД-отжига в течение 3×10^{-11} s при температуре 600 К. На рисунке выделены структурные элементы и ячейка РСУ.

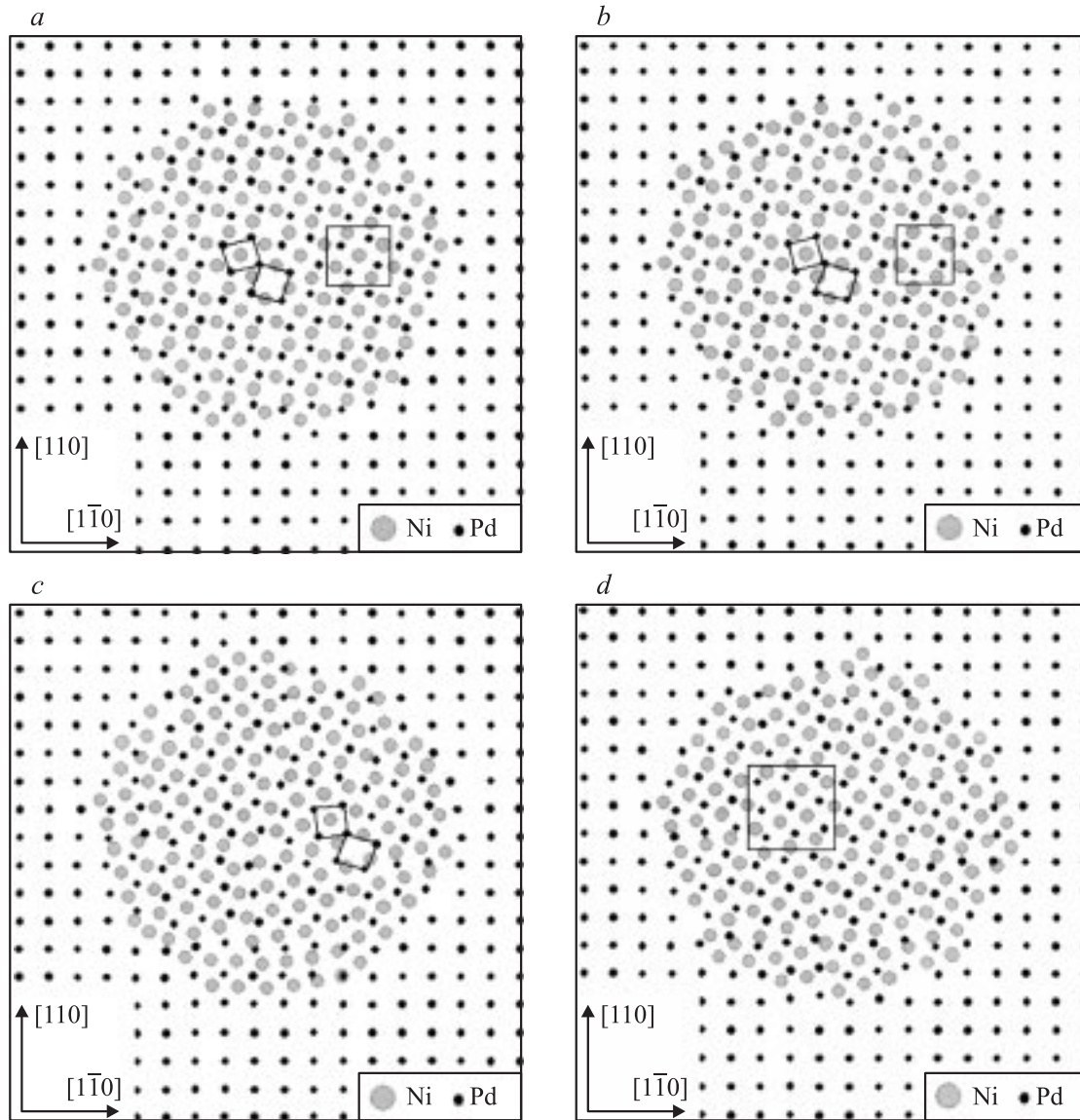


Рис. 3. Межфазная граница (фрагмент) гетеросистемы наночастица (597 атомов) Ni–(001)Pd с углом поворота наночастицы 25 (a), 30 (b), 15 (c) и 20° (d) после МД-отжига в течение 3×10^{-11} s при температуре 600 К. На рисунке выделены структурные элементы и ячейка РСУ.

слоях с образованием релаксированной субструктуры из структурных элементов специальной МГ ($\theta_c = 26.6^\circ$, $\alpha = 0.894$, $\Sigma_1/\Sigma_2 = 4/5$). В то же время положение большой наночастицы после проведенного МД-отжига сохраняется, а релаксация атомов в контактирующих слоях происходит с образованием участков хорошего соответствия из структурных элементов специальной МГ и участков сброса несоответствия — вторичных ГД (отмечены линиями на рис. 2, b). Ожидаемый период вторичных ГД, рассчитанный на основе уравнения 0-решетки для вектора Бюргерса типа $1/5\langle 110 \rangle$, составляет $P_{02} = 39.4 \text{ \AA}$, что объясняет образование в пределах МГ для данного размера островка всего по одной вторичной дислокации каждой системы. МД-отжиг при 300 К приводит к аналогичным результатам.

На рис. 2, c и 3, b приведены схемы, иллюстрирующие релаксированную атомную структуру МГ для наночастиц двух размеров с исходной разориентацией на 30° . Из рис. 2, c следует, что МД-отжиг в течение 3×10^{-11} s при 600 К приводит к смещениям атомов в контактирующих слоях с формированием участков хорошего соответствия, образованных структурными элементами, отвечающими специальной МГ ($\theta_c = 26.6^\circ$), и участками плохого сопряжения, компенсирующими отклонение от специальной ориентации. Из рис. 3, b следует, что в процессе МД-отжига происходит поворот малого островка в ориентацию $\theta_c = 26.6^\circ$ с образованием на МГ соответствующей релаксированной структуры.

На рис. 2, d, e и 3, c, d приведены схемы, характеризующие релаксированную атомную структуру МГ для

островков двух размеров с исходной разориентацией 15 и 20°. Из рисунков следует, что МД-отжиг в течение 3×10^{-11} с при 600 К приводит к релаксации атомов в контактирующих слоях с формированием участков хорошего соответствия, образованных структурными элементами специальной МГ ($\theta_c = 26.6^\circ$), и участками плохого сопряжения, компенсирующими отклонение от специальной ориентации. В то же время на МГ для $\theta = 20^\circ$ можно выделить участки, соответствующие решетке совпадающих узлов (PCY) с $\Sigma_1/\Sigma_2 = 9/10$ (рис. 3, *d* и 2, *e*), а МГ для $\theta = 15^\circ$ содержит ячейки PCY с $\Sigma_1/\Sigma_2 = 25/29$ (рис. 2, *d*).

Характерная особенность релаксированной структуры МГ состоит в том, что при больших углах разориентации ($\theta = 15, 20, 25$ и 30°) в процессе ее формирования атомные перестройки практически не затрагивают решетку Ni, а происходит смещение только атомов Pd. Для объяснения наблюдаемой закономерности был проведен МД-отжиг наночастицы Pd на подложке (001)Ni. Методика моделирования была аналогична описанной выше для наночастицы Ni на подложке Pd. На рис. 4 приведен фрагмент МГ для $\theta = 25^\circ$ после МД-отжига системы при 600 К. Структура МГ аналогична образующейся для системы Ni/Pd (на рисунке отмечены структурные элементы, соответствующие специальной МГ ($\theta_c = 26.6^\circ$)) и также формируется смещениями атомов Pd.

Предположение о том, что наблюдаемый характер релаксации обусловлен меньшим значением модуля сдвига Pd по сравнению с Ni было проверено с помощью моделирования систем Cu/Pd и Pd/Cu. Для Cu использовали модель межатомного взаимодействия, предложенную в работе [12], которая была построена в рамках метода погруженного атома по такой же схеме, как и модели

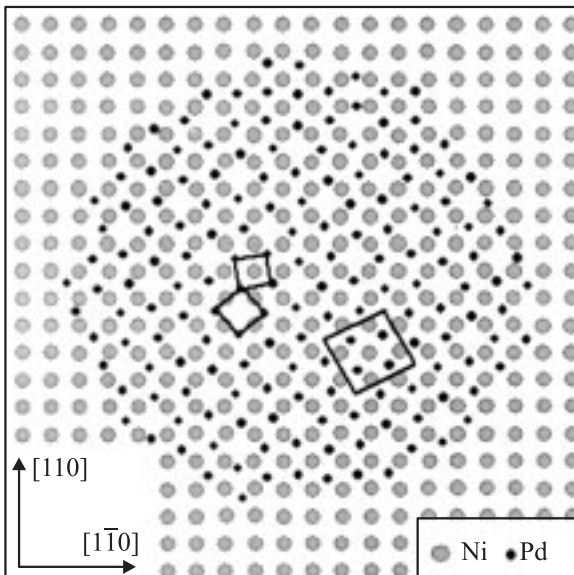


Рис. 4. Межфазная граница (фрагмент) гетеросистемы наночастица (1236 атомов) Pd–(001)Ni с углом поворота наночастицы 25° после МД-отжига в течение 3×10^{-11} с при температуре 600 К. На рисунке выделены структурные элементы и ячейка PCY.

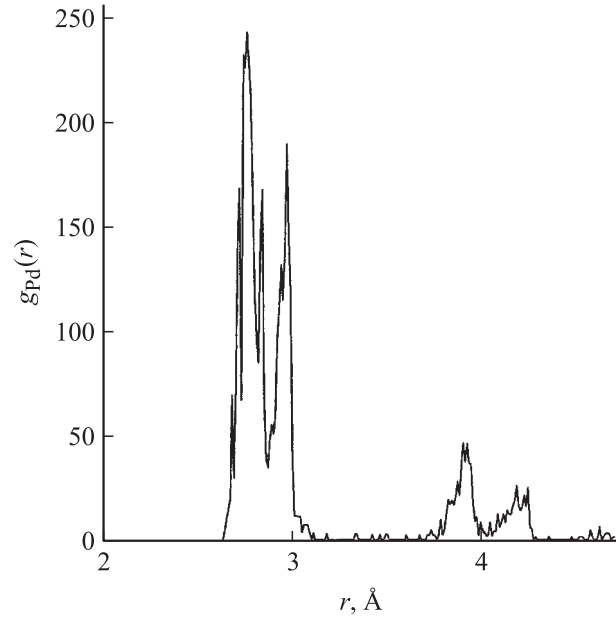


Рис. 5. Парная функция радиального распределения атомов верхнего слоя подложки гетеросистемы наночастица (5097 атомов) Ni–(001)Pd с углом поворота наночастицы 25° после МД-отжига в течение 3×10^{-11} с при температуре 600 К.

межатомного взаимодействия для Ni и Pd [9]. В обоих случаях процесс атомной релаксации при формировании МГ затрагивает только атомы Pd. Поскольку Cu и Pd имеют практически одинаковые значения модулей сдвига, был сделан вывод о том, что имеет место эффект большего параметра кристаллической решетки: смещения атомов решетки с большим параметром позволяют избежать деформации на сжатие. Анализ парной функции радиального распределения атомов (ПФРРА) верхнего слоя подложки¹ Pd (рис. 5) подтверждает преимущественное увеличение межатомных расстояний в ходе процесса перестройки и образования структурных элементов. Такой характер атомной перестройки позволяет избежать сближения атомов и повышения энергии вследствие ангармонизма межатомного взаимодействия.

4. Заключение

На основе результатов проведенного молекулярно-динамического моделирования можно сделать следующие выводы:

- 1) Показано влияние размера островка на его вращение в параллельную ориентацию или в ориентацию с локальным минимумом энергии.
- 2) Релаксированная атомная структура МГ и дислокационная субструктура МГ формируются в течение первых 3×10^{-11} с МД-отжига.
- 3) Положение больших наночастиц для данных условий отжига остается практически неизменным, а релак-

¹ При расчете ПФРРА учитывались только участвующие в процессе перестройки и образования структурных элементов атомы.

сированная атомная структура МГ в исследуемом интервале разориентаций (до 30°) образуется в результате сочетания двух малоатомных структурных элементов. МД-отжиг малых наночастиц исходных ориентаций в окрестности $\theta_c = 26.6^\circ$ приводит к их повороту к θ_c с образованием релаксированной атомной структуры специальной МГ. Поворот островков подтверждает существование локальных минимумов энергии МГ.

4) Установлено, что релаксационные перестройки происходят в компоненте системы с большим параметром решетки преимущественно посредством увеличения межатомных расстояний в ходе процесса образования структурных элементов, что позволяет избежать сближения атомов и повышения энергии вследствие ангармонизма межатомного взаимодействия.

Список литературы

- [1] M. Yeadon, M. Ghaly, J.C. Yang, R.S. Averbach, J.M. Gibson. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3208 (1998).
- [2] Т.Л. Тураева. Автореф. канд. дис. Изд-во ВГТУ, Воронеж (1990). 16 с.
- [3] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев, Т.Л. Тураева. *ФТТ* **32**, 2711 (1990).
- [4] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев. *Поверхность* **7**, 24 (1994).
- [5] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев. *ФММ* **79**, 119 (1995).
- [6] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев, Б.П. Ирхин. *Поверхность* **2**, 97 (1993).
- [7] Нанотехнология в ближайшее десятилетие. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Ульямса, П. Аливисатоса. Мир, М. (2002). 292 с.
- [8] В.М. Иевлев, А.В. Бугаков, В.И. Трофимов. Рост и субструктура конденсированных пленок: Учеб. пособие. Изд-во ВГТУ, Воронеж. (2000). 386 с.
- [9] M.S. Daw, M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [10] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [11] F.-S. Shieu, S.L. Sass. *Acta Metallurgica et Materialia* **38**, 1653 (1990).
- [12] J. Gui, Y. Cui, S. Xu, Q. Wang, Y. Ye, M. Xiang, R. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 4601 (1994).