

16,01

Влияние разупорядоченности на структуру малых кластеров алюминия в процессе термической обработки

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

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

E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2014 г.)

Исследованы границы термической стабильности исходной ГЦК-фазы в идеальных кластерах алюминия диаметром до 3 nm методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. На основе проведенного компьютерного анализа сделан вывод, что в большинстве случаев для кластеров алюминия с размером до $D = 2.5$ nm наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией. С дальнейшим ростом числа атомов ГЦК-построение оказывается более устойчивым. Исследовано влияние степени разупорядоченности частиц нанокompактированного алюминия диаметром до 4 nm на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Показано, что под действием температурного фактора происходит переход из начальной ГЦК-фазы в иные структурные модификации, в том числе и с пентагональной симметрией, даже в случае кластеров достаточно большого размера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования РФ и при частичной финансовой поддержки РФФИ (грант № 13-02-98006-р_сибирь_a).

1. Введение

Исследование физических свойств металлических наночастиц с характерными нанометровыми размерами актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, что обусловлено широкими перспективами их практического применения. Так, технологической основой для конструкционных и функциональных наноматериалов во многих случаях являются ультрадисперсные порошки металлов [1–3], которые можно рассматривать и как основное сырье для получения компактных нанокристаллитов. К базовым способам синтеза наночастиц, составляющих основу нанопорошков, относятся методы, использующие газофазную конденсацию, осаждение из коллоидных растворов, низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование и некоторые другие.

Несмотря на большое разнообразие методик синтеза нанокристаллических частиц, исследование их структуры и свойств экспериментальными методами все же весьма затруднительно [4]. Одной из основных причин таких трудностей является высокая реакционная способность наночастиц из-за их очень развитой поверхности, которая может содержать до 50% всех атомов частицы. Поэтому в настоящее время больший научно-технический интерес начинают представлять не единичные наночастицы (нанокластеры), а компактированные нанокристаллические материалы, которые часто бывают более удобными для изучения и применения [1].

Для их получения в подавляющем большинстве имеющихся сейчас технологий используются различные виды прессования, часто с последующим высокотемпературным спеканием [1]. Исключение контакта с окру-

жающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения разными примесями. Но при таком способе создания компактированного наноматериала частицы, составляющие его основу, содержат многочисленные дефекты упаковки, к основным из которых относятся вакансии и поры. Исследования плотности компактированных образцов показали, что общая степень разупорядоченности структуры такого материала в результате наличия различного рода вакансионных дефектов может составлять от 5 до 30%. Несомненно, что данные единичные дефекты и их комплексы могут оказать существенное влияние на формирование внутреннего строения наноматериала на атомном уровне. Использование высоких значений давления и температуры при прессовании нанопорошков позволяет уменьшить их остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов, но полностью решить проблему производства беспористых и бездефектных компактных нанопорошков данным способом все же не может.

Беспористые наноструктурированные материалы можно в принципе получать путем кристаллизации из аморфного состояния [5], но этот метод пригоден только для некоторых сплавов. Также интенсивная пластическая деформация позволяет получать практически беспористые металлы и сплавы с диаметром зерна около 100 nm, но она применима в основном к пластически деформируемым материалам. В целом следует отметить, что производство в коммерческих масштабах компактированных наноматериалов высокой плотности является серьезной и плохо решаемой пока технической проблемой из-за наличия межчастичных адгезионных сил, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц [1].

Среди используемых сейчас или в ближайшем будущем наночастиц следует особо выделить малые частицы, представляющие собой нанообъекты с различными типами пространственного строения, что дает нам возможность определения зависимости наблюдаемых физико-химических свойств от их структуры. Таким образом, для более точного определения картины реального строения этого материала представляет интерес исследование динамики процесса термического воздействия на отдельные наночастицы этого материала. Действительно, для понимания особенностей образования структуры и соответственно свойств наноматериалов очень важен учет фазовых и структурных превращений, протекающих в них при нагреве и охлаждении. Порог термической стабильности формирующейся наноструктуры очень сильно зависит от многих факторов. Часть из них хорошо известна (например, состояние границ зерен), а некоторые еще только предстоит определить. Поскольку проведение реальных экспериментов такого уровня представляется весьма затруднительным, основной целью настоящей работы является изучение процесса формирования внутреннего строения в отдельных структурных блоках нанокompактированного алюминия с использованием имитационных методик компьютерного моделирования.

Выбор алюминия основан на том, что именно наноразмерный алюминий широко используется во многих устройствах для различного рода преобразования энергии из-за своих особых свойств, таких как увеличенная каталитическая активность и высокая реакционная способность, чему способствуют повышенная энергия поверхностных атомов и снижение энергии активации химических реакций [6].

2. Компьютерная модель

В настоящее время проведению любого дорогостоящего эксперимента во многих областях науки предшествует его постановка на компьютере. В связи с этим было разработано множество методов компьютерного моделирования, позволяющих подробно изучить сложные системы и их внутреннее поведение. Для моделирования кластеров существует два основных численных метода, которые взаимно дополняют друг друга: метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики (МД). Метод Монте-Карло является очень эффективным, когда исследуются макроскопические свойства системы. Он успешно применяется для изучения процессов упорядочения-разупорядочения атомов, роста кристаллов, отжига радиационных дефектов, скольжения дислокаций через систему препятствий и т. д.

Метод МД оказался наиболее действенным для вычисления структурных характеристик точечных дефектов, ядер дислокаций, границ зерен, а также для изучения процессов диффузии атомов. Ввиду того что метод МД позволяет определять динамические характеристики моделируемой системы, в последнее время он широко

применяется для изучения структурных фазовых превращений в металлах и сплавах. Именно данная методика является наиболее адекватной для определения стабильных в широком интервале температур структур металлических кластеров с интересующим нас диаметром. Другие имитационные методики, такие как метод Монте-Карло или *ab initio*, в силу имеющихся ограничений по размеру частиц, учету температурного фактора и др., не способны в полной мере решить поставленную задачу, поэтому в качестве способа моделирования нами был выбран метод классической молекулярной динамики.

Предварительный анализ литературы показал, что в случае металлических наночастиц результаты моделирования прежде всего определяются используемым потенциалом межатомного взаимодействия. Поскольку именно от выбора потенциала напрямую зависит достоверность получаемых результатов, остановимся на этом вопросе более подробно. К сожалению, даже сейчас не представляется возможным создание точного выражения для потенциала взаимодействия. Вместо этого потенциалы подгоняются к свойствам конкретного материала. Аналитическая форма представления потенциальной энергии создается таким образом, чтобы она содержала некоторый набор независимых параметров. С помощью этих параметров потенциалы подгоняются к экспериментальным данным или данным *ab initio* вычислений.

Хорошо известно, что при описании металлических нанокластеров более правомерным будет использование многочастичной формы представления функции потенциальной энергии. Главным преимуществом многочастичного рассмотрения по сравнению с более простым парным является его способность к лучшему воспроизведению некоторых основных особенностей металлических систем. Многочастичная схема построения потенциала преодолевает многие трудности парных потенциалов посредством учета зонного характера металлических связей. И здесь относительно простой возможностью описания атомной и электронной структуры без обращения к сложным *ab initio* вычислениям является метод сильной связи (*tight-binding*) ТВ [7–9], в котором ион-ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания.

Метод основан на том, что значительная группа свойств переходных металлов может быть полностью определена исходя из плотности состояний внешних *d*-электронов. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает упругие свойства, характеристики дефектов и плавление для широкого круга ГЦК- и ГПУ-металлов. На наш взгляд, данная схема является одной из наиболее подходящих для компьютерного анализа малых металлических частиц, состоящих из нескольких сотен или тысяч атомов.

В связи с этим после анализа различных видов представления потенциальной энергии имитация процессов нагрева нанокластеров Al была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потенциалов сильной связи (ТВ-SMA) [10] с

фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере. Потенциалы из группы сильной связи широко используются при компьютерном моделировании как макроскопических тел, так и нанообъектов; кроме того, потенциалы, предложенные Клеры и Розато, прошли подробную успешную проверку по многим термодинамическим показателям [10,11] и в настоящее время являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических наночастиц.

В частности, расхождение по величине потенциальной энергии на атом для кластера Al_{561} ($T = 200$ К) в рамках используемого нами потенциала в сравнении с данными [12,13], полученными с применением метода погруженного атома, было в пределах 1–2%. Аналогичная погрешность в расчете потенциальной энергии была зафиксирована в сравнении с работой [14], в которой методом МД-моделирования исследовались процессы плавления наночастиц алюминия размером до 1000 атомов на основе SM (Streitz–Mintmire) потенциала. В работе [15] с использованием теории функционала плотности (DFT) была определена энергия основного состояния кластеров алюминия, содержащих $N = 25–83$ атома. В данном диапазоне размеров кластеров рассчитанная нами энергия при температуре 100 К имела несколько большее значение с величиной превышения до 4.5%. По данным экспериментальной работы [16] для кластера Al_{13} ($T = 270$ К) пределы отклонения энергии связи от результатов наших модельных расчетов в рамках потенциала TB-SMA [10] составили порядка 5%, что может считаться достаточно хорошим согласием с результатами прямых экспериментов.

Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [17]. При имитировании канонического ансамбля, для которого число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT -ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю, систему погружают в тепловой резервуар путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени $h = 1$ fs.

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Данный подход достаточно широко используется при компьютерном моделировании процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало [18–20]. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

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“ или изолированные кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами, и не взаимодействующие с подложкой. В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры алюминия, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК-решетки.

Для проведения моделирования была применена компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer (Universitat Duisburg, Germany).

3. Результаты и обсуждение

В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит две компоненты, различающиеся по структуре: кристаллические нанозерна и межкристаллические границы, составляющие по ширине от 0.4 до 1.0 nm [1]. Рентгено- и нейтронографические исследования компактированных металлов показали, что структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах. Поры были обнаружены только в тройных стыках, а не по всей протяженности границ раздела, и плотность атомов в межкристаллических границах оказалась практически такой же, как и в кристаллитах [21].

Исходя из имеющихся экспериментальных данных о строении нанокompактированного алюминия в настоящей работе изучалось влияние степени его разупорядоченности на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Для решения поставленной задачи был исследован нагрев составляющих наноматериал отдельных кластеров Al с различным процентным содержанием единичных вакансий и их агломератов.

Для физически адекватного сравнения полученных результатов на первом этапе исследовалась группа кластеров, имеющих внутреннее строение, соответствующее идеальной ГЦК-решетке без наличия структурных дефектов. Для выявления границ термической устойчивости различных изомерных модификаций в нанокластерах алюминия прежде всего изучалось влияние размера и температуры на формирование той или иной кристаллической модификации. Были исследованы кластеры с числом атомов 13, 19, 55, 135, 141, 147, 177, 201, 225, 309, 321, 555, 561, 923 (диаметр D от 0.5 до 3.0 nm). Все кластеры при температуре $T = 20$ К были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы.

Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера и произведен их нагрев до $T = 800$ К. В ходе нагрева температура ступенчато изменялась с шагом 10 К, а в области структурных переходов — с шагом 4 К, при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1 ns. Как было показано в [22], выбранная скорость изменения температуры позволяет достаточно адекватно реализовать квазиравновесное состояние кластеров размером до $D = 4.0$ nm.

В качестве первого шага исследовалась группа кластеров, размеры которых равны или близки к магическим числам икосаэдрической (Ih) структуры ($N = 13, 55, 141, 147, 177, 309, 321, 555, 561$). В кластерах алюминия с числом атомов, соответствующим идеальной структуре икосаэдра ($N = 13, 55, 147$), уже на этапе релаксации при температуре $T = 20$ К происходил структурный переход ГЦК-фаза–икосаэдр, что согласуется с результатами других авторов [16, 22]. По результатам проведенных в [23] расчетов для кластеров Al_{13} энергия Ih -структуры оказалась меньше энергии ГЦК-построения атомов на величину $\Delta E = 1.0$ eV/cluster [23]. Используемый нами потенциал [10] дает значения разности энергий этих структур для кластеров алюминия аналогичного размера $\Delta E = 1.46$ eV/cluster, т.е. наблюдается качественное согласие с *ab initio* расчетами [23]. Таким образом, на основании данных [23] и проведенного нами моделирования можно однозначно заявить, что структурный переход ГЦК \rightarrow Ih в кластерах Al_{13} является безбарьерным и поэтому может наблюдаться при любой температуре. По всей видимости, аналогичный вывод можно сделать и для кластеров Al_{55} [22,24] и Al_{147} , хотя в [15] было показано, что в основном состоянии кластер Al_{55} имеет искаженное декаэдрическое (Dh) строение. Вполне возможно, что с ростом температуры из-за протекающих в кластере диффузионных процессов эта искаженная декаэдрическая структура претерпевает дальнейшую трансформацию в уже наблюдаемое нами икосаэдрическое строение. В связи с этим необходимо отметить, что обычно различие по энергии между икосаэдрической и декаэдрической структурами очень невелико [22], и поэтому по данному параметру их бывает очень сложно различить, особенно если эти структуры обладают дефектами.

При дальнейшем нагреве данных кластеров ($N = 13, 55, 147$) икосаэдрическая модификация сохранялась вплоть до температуры плавления, но с некоторыми различиями. Так, икосаэдрические кластеры размером $N = 55$ атомов существовали до температуры $T = 470$ К, начиная с которой потенциальная энергия сильно флуктуировала, и кластер постепенно переходил в жидкое состояние через промежуточную аморфноподобную фазу, содержащую икосаэдрические фрагменты, а кластер Al_{147} сохранял структуру икосаэдра вплоть до температуры плавления $T = 590$ К. Нечто подобное было зафиксировано в экспериментальных работах [24–26], где было показано, что для кластеров алюминия с размером от 56 до 62 атомов фиксируется бимодальное поведение теплоемкости, которое авторы связывают со структурными переходами неизвестной природы, происходящими в данных кластерах примерно за 100 К до температуры плавления. С ростом размера кластера до 83 атомов вероятность такого перехода уменьшается, что хорошо заметно по уменьшению величины пика теплоемкости в данной области. В [27] аналогичный вывод был сделан для алюминиевых кластеров размером 100, 101, 126 и 127 атомов на основе экспериментального анализа температурной зависимости внутренней энергии.

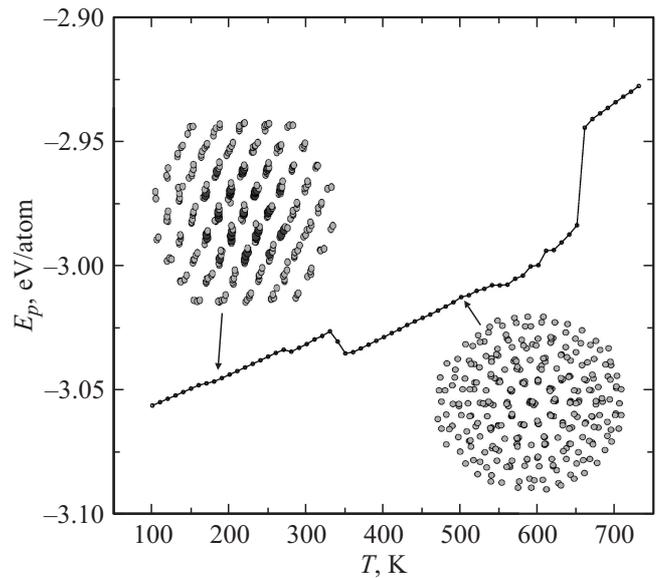


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии E_p идеального кластера алюминия ($N = 309$ атомов, магическое число икосаэдрической структуры) от абсолютной температуры T . Стрелками указаны начальная структура (ГЦК) и структура, формирующаяся при нагреве кластера (икосаэдрическая). Температура структурного перехода 310 К.

При увеличении числа атомов барьер, который необходимо преодолеть для перехода от ГЦК-структуры к икосаэдрической, как следовало ожидать, растет, хотя необходимо отметить, что эффект влияния размера частицы на стабильность той или иной кристаллической фазы все же является более многогранным [28]. При нашем моделировании для кластеров Al_{309} такой структурный переход наблюдался при температуре $T = 310$ К ($0.48T_m$, где T_m — температура плавления кластера) и икосаэдрическая структура сохранялась до температуры порядка 640 К, начиная с которой происходило плавление кластера (рис. 1). Для случая Al_{561} переход происходил уже при температуре $T = 460$ К ($0.7T_m$), для Al_{923} структурный переход не наблюдался вообще.

Довольно высокая температура перехода по сравнению со случаем рассмотренной ранее группы более мелких кластеров может свидетельствовать о том, что увеличение размера наночастицы приводит к росту температуры структурного перехода даже в случае магического числа атомов. Данное предположение подтверждается тем фактом, что для кластера размером 561 атом структурный переход происходил при $T = 460$ К, а для кластера с близким к нему размером 555 атомов структурный переход не был нами зафиксирован (рис. 2). Здесь начальная ГЦК-фаза оказывалась стабильной вплоть до температуры $T = 660$ К, начиная с которой происходило плавление кластера.

Для кластеров алюминия с числом атомов, отличающимся от случая частиц с полностью заполненной внешней оболочкой, ситуация оказывалась не столь однозначной. Так, при нагревании кластеры с размером

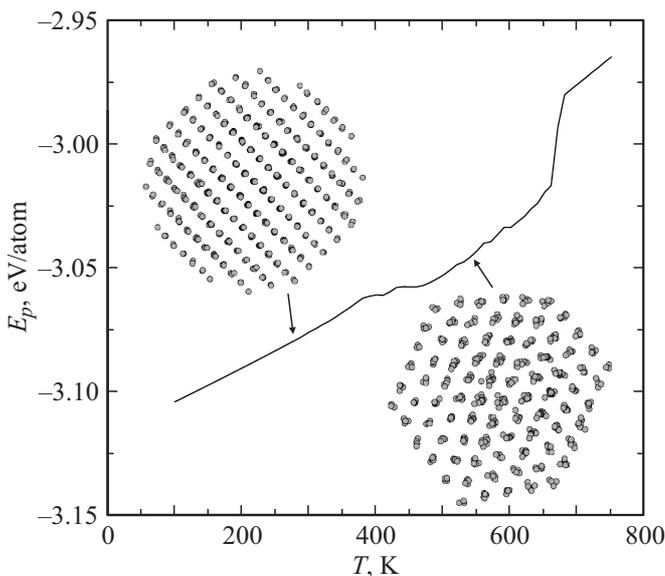


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии E_p идеального кластера алюминия ($N = 555$ атомов) от абсолютной температуры T . Стрелками указаны начальная структура (ГЦК) и структура, формирующаяся при нагреве кластера, структурный переход отсутствует.

$N = 141$ атом (близким к магическому числу $N = 147$) демонстрировали различные сценарии поведения. В 60% случаев при температуре $T = 134$ К происходило формирование икосаэдрической структуры кластера, довольно устойчиво сохраняющейся до температуры плавления. В 40% случаев энергия кластера увеличивалась, но первоначальная ГЦК-структура, несмотря на некоторое нарушение порядка укладки атомных слоев с образованием икосаэдрических фрагментов, сохранялась вплоть до температуры $T = 370$ К, и только дальнейшее нагревание приводило к формированию икосаэдрической структуры.

В связи с этим необходимо привести данные экспериментальной работы [29], в которой рассматривалась температурная зависимость теплоемкости для кластеров Al_{115} , Al_{116} и Al_{117} . Авторы [29] сообщают о нахождении двух четко различимых пиков теплоемкости примерно при 450 и 600 К. Однако было замечено, что если нагреть данные кластеры до температуры, превышающей оба пика (773 К), с последующим охлаждением к комнатной температуре, то повторно проводимые замеры теплоемкости показывали наличие только высокотемпературного пика теплоемкости, в то время как более низкотемпературный максимум исчезал. На основе анализа полученных в [29] данных был сделан вывод, что пик при $T = 600$ К был связан с плавлением наночастицы, а пик теплоемкости при $T = 450$ К определялся структурным переходом, вид которого в [29] не исследовался, но было отмечено более высокое значение энтальпии формирующейся структуры.

Аналогичные результаты были получены и некоторыми другими авторами. Так, в [30] нашли, что для

кластеров Au_{146} и Au_{459} процесс нагрева сопровождался структурным переходом из основного состояния в икосаэдрическую модификацию, что также сопровождалось повышением энтальпии. В [31] похожий переход был зафиксирован даже для достаточно большого кластера Ni_{1415} . В случае кластеров палладия [32] также был обнаружен переход из начального ГЦК- и декаэдрического строения в икосаэдрическую фазу при нагреве. По всей видимости, можно сделать вывод, что при нагреве металлических кластеров до температур сосуществования твердой и жидкой фаз возникающие при этом жидкие фрагменты кластера облегчают переход к икосаэдрической структуре. Так, по данным [33] для кластера никеля из 309 атомов наблюдался переход от кубоктаэдрической к икосаэдрической структуре до перехода в жидкое состояние. Однако для более крупных кластеров из 561, 923, 1415 и 2057 атомов подобных структурных переходов уже не наблюдалось.

Для исследуемого нами кластера алюминия с $N = 177$ атомов при температуре $T = 460$ К стабильным становилось икосаэдрическое построение, также сохраняющее устойчивость до температуры плавления. В случае кластеров с размером $N = 321$ атом (близким к магическому $N = 309$) структурный переход наблюдался при температуре $T = 580$ К, близкой к температуре плавления $T = 630$ К. При температурах ниже температуры структурного перехода оказывалась стабильной ГЦК-фаза с некоторыми нарушениями порядка укладки атомных слоев. Отметим, что для кластеров алюминия начиная с размера $N \approx 600$ атомов структурных переходов не происходило вообще, начальная ГЦК-структура оказывалась стабильной до температур плавления.

Отдельную группу составляли кластеры, размеры которых равны магическим числам ГЦК-структуры ($N = 19, 79, 135, 201$). Здесь ситуация оказалась достаточно неоднозначной. Так, для размеров $N = 79, 201$ атомов начальная ГЦК-структура являлась стабильной вплоть до разрушения кластеров в результате плавления. Однако для кластера с $N = 135$ атомов наблюдался структурный переход ГЦК-фаза–икосаэдр при очень низких температурах ($T = 52$ К). При дальнейшем нагреве икосаэдрическая структура сохранялась до температуры плавления (рис. 3). Следовательно, можно сделать вывод о том, что для нанокластера алюминия размером $N = 135$ атомов формирующаяся структура определяется не только магическим числом ГЦК-структуры, но и другими факторами, которые еще предстоит изучить. В частности, авторы [15], исследовавшие структуру малых кластеров алюминия размером 25–84 атома на основе компьютерного кода SIESTA, пришли к заключению, что на стабильность кластеров могут одновременно влиять и структурные, и электронные эффекты. Кроме того, соотношение энергий между различными кластерными конфигурациями зависит и от температуры [32].

В работе [34] для кластеров Al_{19} расчет структуры с наименьшей энергией методом FM-LMTO-MD показал,

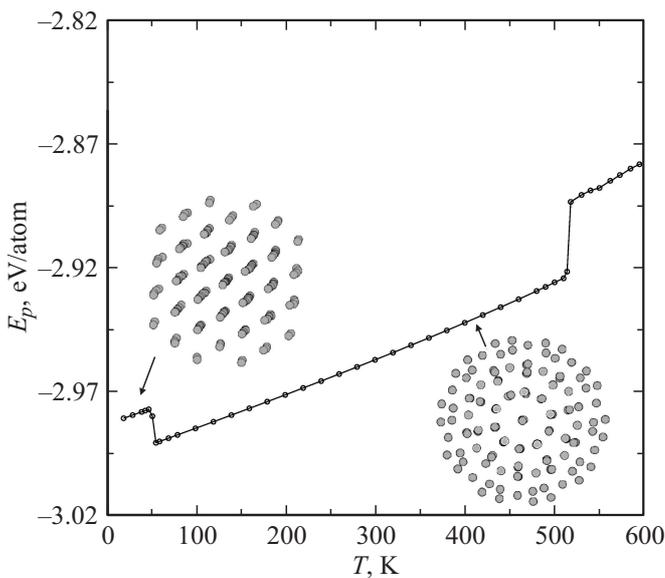


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии E_p идеального кластера алюминия ($N = 135$ атомов, магическое число ГЦК-структуры) от абсолютной температуры T . Стрелками указаны начальная структура (ГЦК) и структура, формирующаяся при нагреве кластера (икосаэдрическая). Температура структурного перехода 52 К.

что наиболее энергетически выгодной структурой данного кластера является структура двойного икосаэдра (double icosahedron). В проведенных нами опытах также был зафиксирован аналогичный структурный переход ГЦК-фаза \rightarrow double Ih в кластерах Al_{19} , но только при температуре $T = 260$ К.

В целом на основе проведенного компьютерного анализа процессов термического воздействия можно утверждать, что в малых бездефектных кластерах алюминия с размером до 350–400 атомов в большинстве случаев наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией. С дальнейшим ростом числа атомов ГЦК-построение оказывается более устойчивым в полном соответствии с законами термодинамики. Однако для нанокластеров алюминия оказывается весьма существенной роль геометрических магических чисел, что не наблюдалось нами так очевидно при моделировании кластеров никеля и меди [16,35]. Причиной полученных различий может быть разный характер межатомного взаимодействия в никеле, меди и алюминии. В никеле и меди межатомное взаимодействие близко к центральному парному, в то время как у алюминия структура кластера может в значительной мере определяться вкладом непарных межатомных взаимодействий [36] из-за малой глубины потенциальной ямы на первой координационной сфере и, следовательно, повышенной возможностью перехода из одной атомной конфигурации в другую.

На втором этапе изучалось влияние дефектности на формирование внутреннего строения кластеров. Для создания структуры с заданной степенью разупорядоченности из начального кластера случайным образом

удалялось некоторое число атомов. Данный подход аналогичен работе [6], в которой рассматривалась роль имеющихся в наночастицах пор в процессах плавления кластеров. Для этого авторы [6] также использовали метод молекулярной динамики (NPH -ансамбль), а для анализа брали идеальные ГЦК-кластеры алюминия диаметром от 2 до 9 нм, в которые помещали поры различного размера. Нами же исследовались кластеры, которые на начальном этапе пор не содержали, но в которых доля удаленных атомов (единичных вакансий) составляла 5, 10, 20, 25, 30%, что соответствует реальным металлическим наноматериалам, получаемым методом компактирования. Для каждого случая фиксированного значения вакансий рассматривался ансамбль кластеров разного размера. Все кластеры релаксировали при начальной температуре $T = 60$ К в течение 1 ns, затем осуществлялся нагрев с шагом по температуре 10 К и временем выдержки 0.5 ns.

По результатам проведенного моделирования был сделан вывод, что содержание единичных вакансий, равное 5% от общего числа атомов в кластере, приводило к появлению в нем небольших дефектных областей даже при $T = 60$ К. С ростом температуры размер этих областей увеличивался, хотя в целом кластеры сохраняли исходное ГЦК-строение (рис. 4). При доле вакансий 10% от общего числа атомов в случае размера частицы $D = 3$ нм наиболее стабильной по-прежнему оставалась ГЦК-структура, но уже с некоторым нарушением укладки атомных плоскостей (рис. 4, *b, d*). При увеличении размера кластеров до $D = 4$ нм лишь в 20% проводимых компьютерных опытах в результате нагрева образовывалась практически идеальная ГЦК-структура, в

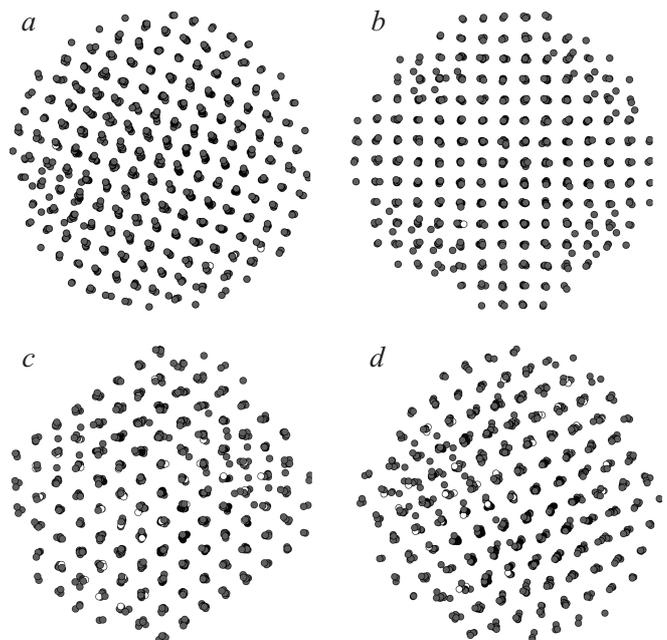


Рис. 4. Структура кластеров Al диаметром $D = 3$ нм в зависимости от температуры нагрева и количества вакансий. *a* — $T = 200$ К, 5%; *b* — $T = 200$ К, 10%; *c* — $T = 400$ К, 5%; *d* — $T = 400$ К, 10%.

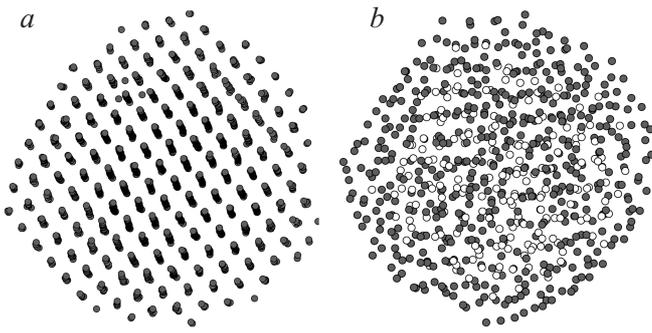


Рис. 5. Кластеры Al диаметром $D = 3$ nm, содержащие 20% вакансий, после процесса релаксации при $T = 60$ K. *a* — ГЦК-структура, *b* — аморфноподобное состояние.

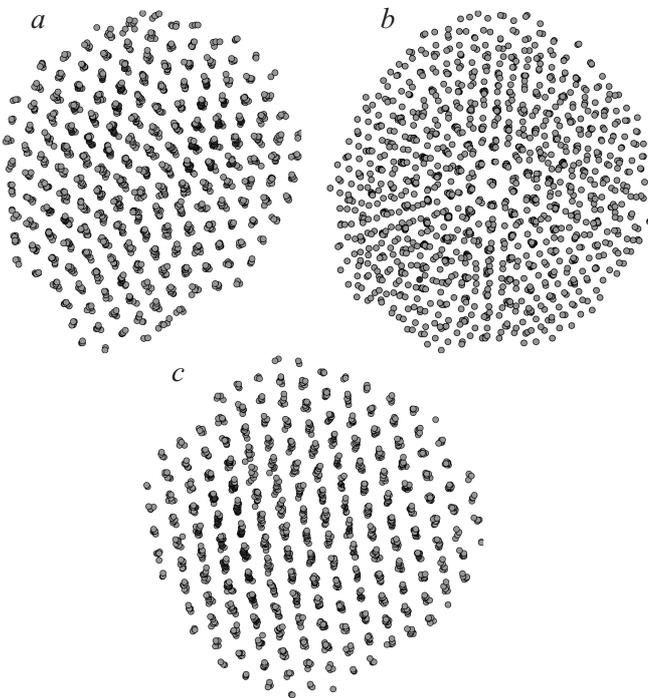


Рис. 6. Кластеры Al диаметром $D = 4$ nm. *a* — декаэдрическая структура, *b* — икосаэдрическая структура, *c* — двойникование в ГЦК-структуре.

60% численных экспериментов наблюдалось достаточно бездефектное ГЦК-построение атомов с плоскостью двойникования, в 20% моделируемых случаев при температурах $T = 350$ – 460 K были зафиксированы кластеры, в которых наблюдались фрагменты декаэдрических структур.

При увеличении доли вакансий до 20% от общего числа атомов в наночастице на этапе релаксации примерно 30% моделируемых кластеров с $D = 3$ nm сохраняли первоначальное ГЦК-строение (рис. 5, *a*), а 70% кластеров формировали аморфноподобную структуру (рис. 5, *b*). В таких наночастицах дальнейшее нагревание приводило к образованию различных типов кристаллических структур. Так,

в 10% компьютерных экспериментов при температуре $T = 100$ K формировалась декаэдрическая структура. В 40% моделируемых случаев в температурном интервале $T = 240$ – 440 K образовывалась икосаэдрическая модификация. В остальных 50% симуляционных опытах наблюдалась ГЦК-фаза. В случае кластеров размером $D = 4$ nm в 60% модельных экспериментов при температурах $T = 140$ – 260 K стабилизировалась *Dh*-конфигурация, а в остальных 40% при температурах $T = 200$ – 300 K наблюдалась ГЦК-структура с плоскостью двойникования (рис. 6, *c*).

При доле удаленных атомов 25 и 30% от их общего числа в кластере на этапе релаксации все кластеры обладали аморфноподобным строением. При дальнейшем нагреве модельных частиц увеличение первичной разупорядоченности кластеров до 25% единичных вакансий от общего числа атомов приводило к росту структур с пентагональной симметрией, причем для кластеров размером $D = 3$ nm в температурном интервале $T = 60$ – 220 K в 30% модельных кластеров стабилизировалась *Dh*-структура, а в температурном интервале $T = 220$ – 340 K в 50% кластеров формировалось *Ih*-построение. Тем не менее, несмотря на то что начальное состояние было аморфноподобным, в 20% компьютерных экспериментов в интервале температур $T = 160$ – 240 K наблюдалась ГЦК-структура с двойникованием. При увеличении диаметра кластера до $D = 4$ nm в 60% опытов при температурах $T = 400$ – 500 K стабилизировалось достаточно правильное декаэдрическое построение атомов (рис. 6, *a*), в 30% имитируемых кластеров при температуре $T = 100$ – 150 K были зафиксированы структуры, содержащие лишь фрагменты *Dh*-строения, и в 10% модельных опытов при температуре $T = 250$ – 300 K формировалась дефектная *Ih*-структура (рис. 6, *b*).

В случае наибольшего содержания единичных вакансий, равного 30% от общего числа атомов, в кластере при нагреве наночастиц с $D = 3$ nm вероятность формирования икосаэдрического строения в отдельно взятой наночастице увеличивалась до 60%. При этом только в 10% случаев в кластере образовывалась декаэдрическая модификация, в остальных моделируемых частицах формировалась ГЦК-структура. Заметим, что образование *Ih*-структуры, так же как и в случае первичного содержания вакансий 25% от общего числа атомов в кластере, происходило при более высоких температурах порядка $T = 240$ – 360 K, в то время как *Dh*- и ГЦК-структуры стабилизировались уже в интервале температур $T = 80$ – 240 K.

При увеличении диаметра кластеров до $D = 4$ nm резко (до 20%) уменьшалась вероятность встретить кластер с *Ih*-структурой, при этом частицы с декаэдрическим строением встречались в 40% проводимых опытов, в 20% компьютерных экспериментов наблюдалась ГЦК-фаза. Оставшиеся 20% модельных кластеров обладали более сложным внутренним строением, в котором были включения сразу нескольких различных фрагментов *Dh*-структуры, конкурирующих между собой. Так

же как и в случае кластеров размером $D = 3$ nm, температурный интервал формирования Dh -структуры был значительно ниже и составлял $T = 80–200$ K, ГЦК-строение фиксировалось в кластерах при $T = 140–180$ K, для Ih -структуры температура образования была в пределах $240–380$ K, а наиболее сложная структура с несколькими фрагментами Dh наблюдалась при температурах $280–380$ K. На наш взгляд, такое различие в температурах формирования той или иной структурной модификации в кластерах алюминия связано с разной энергией связи при разном способе построения атомов. Как известно, наибольшей энергией связи обладает именно икосаэдрическое строение, что хорошо заметно по более высокой температуре плавления Ih -кластеров, чем в случае ГЦК-кластеров аналогичного размера. По всей видимости, именно из-за этого Ih -кластерам требуется значительно большее значение кинетической энергии для того, чтобы перестроить имевшийся вначале аморфный кластер в структуру с четко определенным икосаэдрическим строением.

Таким образом, проведенное методом молекулярной динамики моделирование процесса нагрева кластеров Al, содержащих от 5 до 30% вакансий от общего числа атомов в кластере, показало, что в разупорядоченных нанокластерах диаметром $D = 3–4$ nm возможно формирование структур с пентагональной симметрией в отличие от бездефектных кластеров, где при таком размере частицы более стабильным является ГЦК-построение. Выявлено, что для кластеров размером $D = 3$ nm увеличение числа вакансий приводит к увеличению кластеров с икосаэдрическим строением, а для кластеров диаметром $D = 4$ nm преобладающей структурой остается декаэдрическая. Формирующиеся при нагреве пентагональные кластеры в большинстве случаев имели дефектные структуры в отличие от частиц с ГЦК-построением, которые практически не содержат дефектов упаковки, что подтверждается данными реального эксперимента [5].

4. Заключение

Знание деталей формирования кластерной структуры является определяющим для практического применения нанокластеров при создании новых материалов с заданными свойствами. Например, нанокристаллические материалы представляют большой интерес для исследования связи структуры и механических свойств составленных из них объемных тел [37]. Также понятно, что магнитные и иные свойства наночастиц зависят не только от размеров самих частиц, но и от особенностей пространственных конфигураций их атомных структур.

Многочисленные эксперименты и численные расчеты показывают, что для металлических кластеров наиболее характерны следующие типы структур: гранецентрированная кубическая, гексагональная плотная упаковка и икосаэдрическая. При этом, согласно распространенной сейчас точке зрения, структура кластера во многих

случаях определяется тенденцией к достижению плотнейшей упаковки с осями симметрии пятого порядка, запрещенной трансляционной симметрией в объемном теле. В то же время в реальных металлах минимум энергии может достигаться и для морфологически более сложных типов кластеров, структура которых может и не отвечать принципам плотной упаковки [36].

На основе проведенного компьютерного МД-анализа с использованием потенциала сильной связи TB-SMA процессов термического воздействия можно утверждать, что в малых кластерах алюминия без наличия структурных дефектов с размером до $D = 2.5$ nm во многих случаях наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией. С дальнейшим ростом числа атомов ГЦК-построение оказывается более устойчивым. Также было показано, что в случае нанокластеров алюминия идеального внутреннего строения оказывается весьма существенной роль геометрических магических чисел.

Далее было проведено моделирование процесса нагрева кластеров Al, содержащих от 5 до 30% вакансий. Выяснено, что в разупорядоченных нанокластерах диаметром даже $D = 4$ nm возможно формирование структур с пентагональной симметрией в отличие от бездефектных структур, где при таком размере частицы более стабильным является ГЦК-строение.

По результатам компьютерных экспериментов был сделан вывод, что при доле вакансий до 10% нанокластеры алюминия в ходе термического воздействия довольно хорошо сохраняют первоначальную ГЦК-структуру. При нагреве этих кластеров лишь появляются небольшие области, содержащие дефекты упаковки, причем в этом случае процесс плавления начинается и с поверхности, и в объеме наночастицы одновременно. При увеличении степени разупорядоченности начальной структуры увеличивается вероятность реализации кластеров с пентагональной симметрией.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [2] В.Б. Романовский, Е.В. Макшина. Сорос. образоват. журн. **8**, 50 (2004).
- [3] А.П. Шпак, В.В. Погосов, Ю.А. Куницкий. Введение в физику ультрадисперсных сред. Академперіодика, Киев (2006). 420 с.
- [4] Y. Xing, D.E. Rosner. *J. Nanopart. Res.* **1**, 277 (1999).
- [5] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ **44**, 961 (2002).
- [6] P. Puri, V. Yang. *J. Nanopart. Res.* **11**, 1117 (2009).
- [7] A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor, Y. Ohta. *J. Phys. C* **21**, 35 (1988).
- [8] D.J. Chadi. *Phys. Rev. B* **19**, 2074 (1979).
- [9] F. Willaime, C. Massobrio. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2244 (1989).
- [10] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [11] H. Li, G. Wang, J. Zhao, X. Bian. *J. Chem. Phys.* **116**, 10 809 (2002).
- [12] K.-J. Li, S.-P. Huang, W.-X. Tu, J.-Q. Zhu, H. Liu. *Chin. J. Chem. Phys.* **22**, 215 (2009).

- [13] Л.Е. Карькина, И.Н. Карькин, Ю.Н. Горностырев. ФММ **109**, 227 (2010).
- [14] S. Alavi, D.L. Thompson. J. Phys. Chem. A **110**, 1518 (2006).
- [15] A.K. Starace, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold, A. Aguado, J.M. Lopez. J. Chem. Phys. **129**, 144 702 (2008).
- [16] F. Duque, A. Mananes. Eur. Phys. J. D **9**, 223 (1999).
- [17] S. Nose. J. Phys. Chem. **81**, 511 (1984).
- [18] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. ЖЭТФ **135**, 899 (2009).
- [19] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин. Письма в ЖЭТФ **89**, 425 (2009).
- [20] D. Poland. J. Chem. Phys. **126**, 054 507 (2007).
- [21] Y. Ishida, H. Ichinose, T. Kizuka, K. Suenaga. Nanostruct. Mater. **6**, 115 (1995).
- [22] Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. ФММ **96**, 19 (2003).
- [23] B.K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena. Phys. Rev. B **62**, 4666 (2000).
- [24] C.M. Neal, A.K. Starace, M.F. Jarrold. Phys. Rev. B **76**, 54 113 (2007).
- [25] G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold. Phys. Rev. Lett. **94**, 173 401 (2005).
- [26] M.F. Jarrold, B. Cao, A.K. Starace, C.M. Neal, O.H. Judd. J. Chem. Phys. **129**, 14 503 (2008).
- [27] B. Cao, A.K. Starace, O.H. Judd, M.F. Jarrold. J. Chem. Phys. **130**, 204 303 (2009).
- [28] B. Chen, D. Penwell, L.R. Benedetti, R. Jeanloz, M.B. Kruger. Phys. Rev. B **66**, 144 101 (2002).
- [29] B. Cao, A.K. Starace, O.H. Judd, I. Bhattacharyya, M.F. Jarrold. J. Chem. Phys. **131**, 124 305 (2009).
- [30] T.X. Li, S.M. Lee, S.J. Han, G.H. Wang. Phys. Lett. A **86**, 300 (2002).
- [31] C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman. Phys. Rev. Lett. **81**, 2036 (1998).
- [32] D. Schebarchov, S.C. Hendy. Phys. Rev. Lett. **95**, 116 101 (2005).
- [33] Z. Zhang, W. Hu, S. Xiao. Phys. Rev. B **73**, 125 443 (2006).
- [34] C.-H. Yao, B. Song, P.-L. Cao. Phys. Rev. B **70**, 195 431 (2004).
- [35] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. ФММ **104**, 89 (2007).
- [36] И.Н. Карькин, Л.Е. Карькина, Ю.Н. Горностырев. ФММ **106**, 270 (2008).
- [37] Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев. ФТТ **47**, 816 (2005).