

# Молекулярно-динамическое моделирование двудольных биметаллических кластеров под действием низкоэнергетической бомбардировки ионами Ar

© Д.В. Широкоград<sup>1</sup>, Г.В. Корнич<sup>1</sup>, С.Г. Буга<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Запорожский национальный технический университет, Запорожье, Украина

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

E-mail: lejpnir@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 9 июня 2015 г.)

Методом классической молекулярной динамики моделировалась эволюция двудольных биметаллических атомных кластеров за время 5 ps под действием моноэнергетических бомбардирующих ионов Ar с начальной энергией от 1 eV до 1.4 keV. В качестве мишени использовались кластеры Ni–Al и Cu–Au, состоящие из 78 и 390 атомов, разделенных поровну между соответствующими монометаллическими долями, моделируемые пары которых имеют разные теплоты взаимного перемешивания. Получены изменения потенциальной энергии и температуры, выходы распыления, а также интенсивности ионностимулированных перемещений атомов через границу раздела монометаллических частей кластеров обоих размеров в зависимости от энергии бомбардировки.

## 1. Введение

Интерметаллические гетерогенные структуры в настоящее время широко используются в машиностроении, электронике и технической химии [1,2]. В этом ряду несомненный интерес представляют биметаллические наноразмерные атомные кластеры [3], оптические [4,5], магнитные [6] и структурные [7] характеристики которых являются объектом теоретических и экспериментальных исследований в последние десятилетия. Структура поверхности кластеров во многом определяет их химическую активность, и в частности каталитические свойства [8]. Следствием размерных эффектов небольших кластеров по сравнению с объемными образцами вещества макроскопических размеров является многообразие их структур и значительные отличия термодинамических характеристик [9,10]. Как правило, свойства биметаллических кластеров не являются идентичными свойствам составляющих их компонентов [11] и не могут быть описаны путем их усреднения [12,13].

Настоящая работа является развитием работы [14], в которой было выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование траекторий атомов кластеров, изменения атомной структуры однокомпонентных металлических нанокластеров, условно разделенных на две одинаковые по числу атомов доли, в пикосекундных интервалах времени под действием низкоэнергетических бомбардирующих ионов Ar. Настоящая работа выполнена для случая свободных и изначально двудольных биметаллических кластеров Ni–Al и Cu–Au в похожих модельных условиях внешнего воздействия для различных теплот перемешивания и баллистических характеристик атомов компонентов монометаллических долей кластеров. Как и в случае предыдущей модели [14], отвод

из кластера энергии, привносимой налетающим ионом Ar, возможен только за счет самого иона, покидающего кластер, и атомов кластера, распыленных в результате столкновительных взаимодействий с бомбардирующим ионом Ar, а также между собой.

## 2. Модель

В качестве компонентов кластеров были выбраны две пары металлов: никель–алюминий и медь–золото. Выбор металлов обусловлен различной теплотой перемешивания пар компонентов  $A$  и  $B$   $\Delta H_{\{AB\}}^{mix}$ , что позволяет выявить специфические особенности перемешивания в двухкомпонентных наноструктурах, разделенных изначально на две однокомпонентные доли, при взаимодействии с налетающими на кластер энергетическими атомными частицами. Для пары компонентов Ni–Al  $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = -22$  kJ/mol, тогда как для пары Cu–Au  $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = -9$  kJ/mol [15], что свидетельствует о большей способности первой пары компонентов к взаимному перемешиванию.

Для получения двудольных модельных кластеров два исходных однокомпонентных кластера разных металлов по 39 и 195 атомов размещались на расстоянии 2 Å между их ближайшими поверхностными атомами. Под действием сил межатомного взаимодействия однокомпонентные кластеры сливались и релаксировали в течение 150 ps, образуя единый кластер. В результате были получены четыре двудольных биметаллических кластера, состоящие из 78 и 390 атомов для каждой пары элементов [14].

Бомбардировка полученных модельных кластеров проводилась ионами Ar, которые располагались в случайно выбранных точках пространства на расстояниях

6–7 Å от поверхности мишени. Вектор скорости налетающего иона Ar в начальный момент времени в каждом новом испытании был направлен в центр масс исходного двудольного кластера. Каждое испытание эволюции системы „атомный кластер–бомбардирующий ион“ выполнялось в течение 5 ps. Исходная энергия бомбардирующего иона в разных эксперимента изменялась от 1 до 1400 eV. Для каждой выбранной энергии бомбардирующего иона Ar проводилось по 500 испытаний, отличающихся координатами иона Ar в начальный момент времени (см. рис. 1).

Моделирование выполнялось в рамках классического метода молекулярной динамики [16]. В качестве межатомного потенциала взаимодействия использовался многочастичный потенциал Аккланда [17] с присоединенным к нему в области высоких энергий отталкивающим потенциалом Борна–Майера. Для металлической системы суммарная потенциальная энергия в представлении [17] может быть записана в виде

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(R_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left( \sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$V_{AA}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 \alpha_k^{AA} H(r_k^{AA} - R_{ij})(r_k^{AA} - R_{ij})^3, \quad (2)$$

$$V_{AB}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^3 \alpha_k^{AB} H(r_k^{AB} - R_{ij})(r_k^{AB} - R_{ij})^3, \quad (3)$$

$$\Phi_{AA}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^2 A_k^{AA} H(R_k^{AA} - R_{ij})(R_k^{AA} - R_{ij})^3, \quad (4)$$

$$\Phi_{AB}(R_{ij}) = \sqrt{\Phi_{AA}(R_{ij})\Phi_{BB}(R_{ij})}, \quad (5)$$

$H$  — функция Хевисайда,  $R_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами. Функция  $V(R_{ij})$  представляет парную составляющую межатомного взаимодействия, выражение  $(\sum_j \Phi(R_{ij}))^{1/2}$  описывает многочастичную „погруженную“ часть энергии и обеспечивает связность атомной структуры. Используемые значения параметров  $\alpha_k$ ,  $r_k$ ,  $A_k$ ,  $R_k$  приведены для пар атомов Ni–Al в [18] и Cu–Au в [19].

При расчете парного взаимодействия между атомами, находящимися на расстояниях меньше 1.2–1.4 Å, функция  $V(R_{ij})$  заменялась отталкивающим потенциалом Борна–Майера [20]

$$V(R_{ij}) = A_{BM} e^{-r/a_{BM}}. \quad (6)$$

Для описания взаимодействия между ионом аргона и атомом металла использовался универсальный отталкивающий потенциал Зиглера–Бирзака–Литтмарка (ZBL) [21]

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

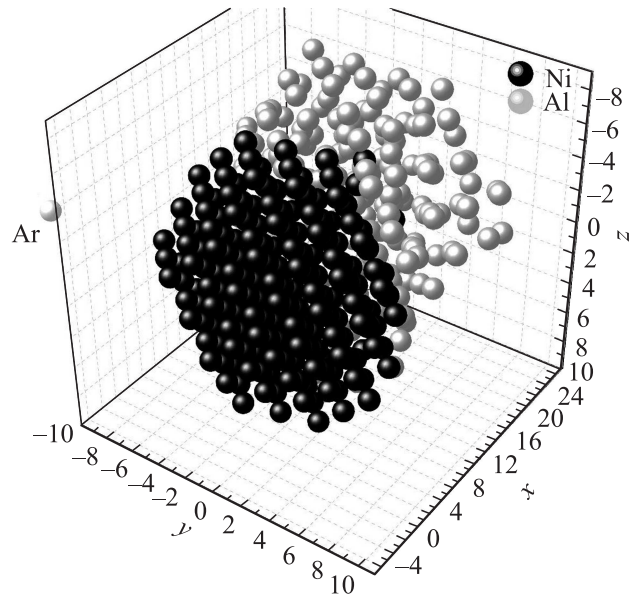


Рис. 1. Модельный кластер Ni–Al, состоящий из 390 атомов в начальный момент времени.

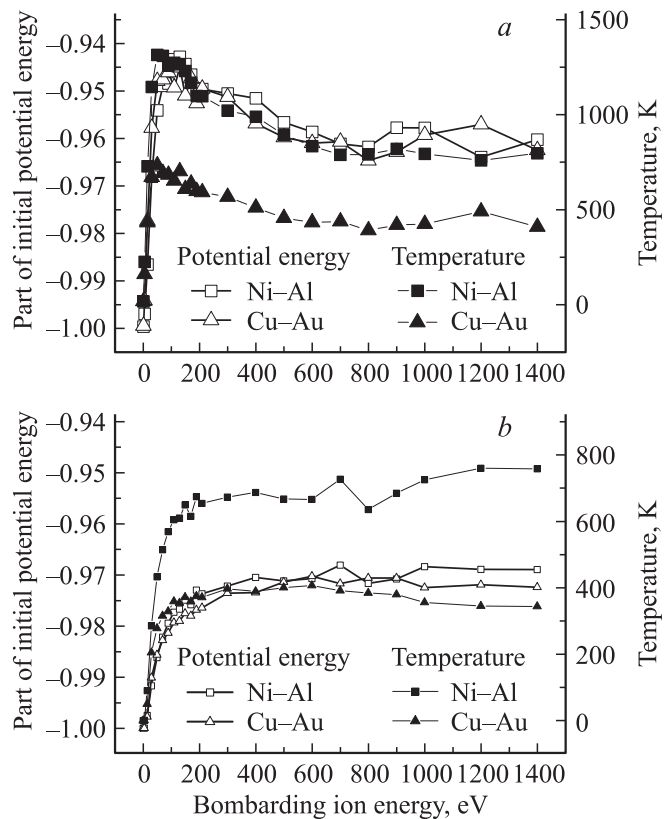


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии и температуры от энергии бомбардирующего иона для кластеров, состоящих из (а) 78 и (б) 390 атомов.

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

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

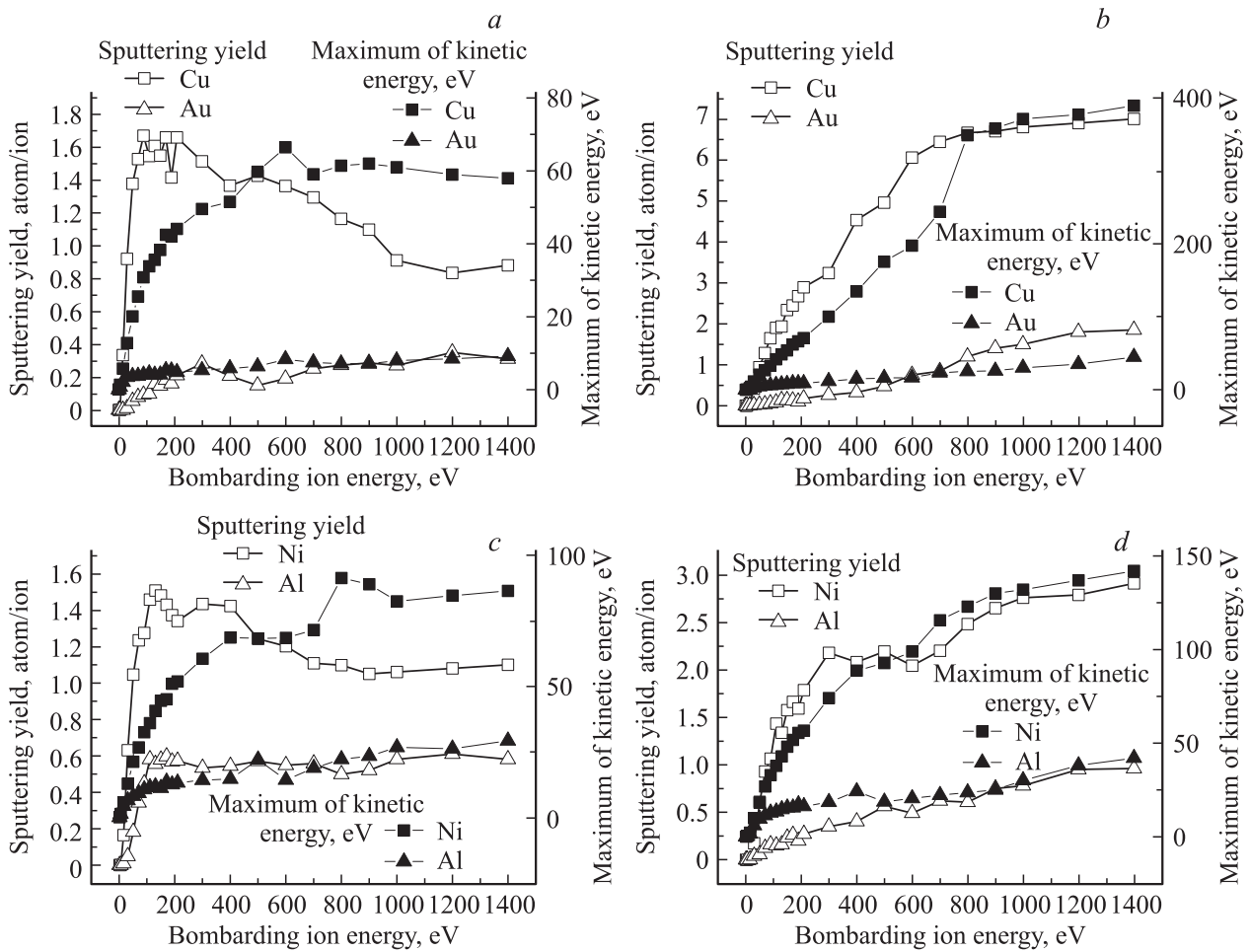


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распыления и максимальной кинетической энергии монокомпонентных частей кластера от энергии бомбардирующего иона для кластеров Cu–Au (a, b) и Ni–Al (c, d), состоящих из 78 (a, c) и 390 (b, d) атомов.

где  $A_i, b_i$  — известные параметры, длина экранирования

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

$a_{Bohr}$  — радиус Бора [22].

Модельная оценка теплоты перемешивания в случае использования потенциала Акланда составляет соответственно  $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = -18.3 \text{ kJ/mol}$  для пары Ni–Al и  $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = -5.3 \text{ kJ/mol}$  для пары Cu–Au, что качественно согласуется с приведенными выше экспериментальными данными для теплот перемешивания реальных биметаллических систем NiC–Al и Cu–Au.

Температура кластера в модели оценивалась по средней кинетической энергии атомов кластера относительно его центра масс

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

где  $v_i$  — скорости атомов,  $v_{c.m.}$  — скорость центра масс кластера,  $N$  — число атомных частиц. Распыленные атомы не учитывались при вычислении температуры кластера.

### 3. Результаты моделирования

На рис. 2 представлены относительные потенциальные энергии и температуры кластеров, которые устанавливаются по истечении времени моделирования 5 ps в зависимости от начальной энергии бомбардирующего иона Ar. Для удобства представления результатов моделирования на рисунке конечная потенциальная энергия кластера нормирована на модуль его начальной потенциальной энергии. Видно, что изменения потенциальной энергии и температуры демонстрируют качественно одинаковый характер. Для меньшего кластера (см. рис. 2, a) при энергии бомбардирующих ионов Ar 130 eV наблюдается максимум потенциальной энергии, который составляет 94.3% для кластера Ni–Al и 94.5% для кластера Cu–Au. При близких условиях бомбардировки (50 eV) достигается максимальная температура кластера — 1314 K для Ni–Al и 733 K для Cu–Au. Подобные результаты для однокомпонентных металлических кластеров были получены в работе [14]. Бóльшее значение максимальной температуры для кластера Ni–Al объясняется меньшей теплотой перемешивания для этой пары элементов. Для

сравнения кластер Cu–Bi из 78 атомов при таких же условиях бомбардировки и баллистических свойствах, подобных кластеру Cu–Au, разогревается только до 471.5 К. При этом теплота перемешивания для пары компонентов медь–висмут положительна и составляет 15 kJ/mol [15]. С ростом энергии бомбардировки в области больших энергий, как видно из рис. 2, а, температура малого кластера и его потенциальная энергия меняются незначительно.

Для кластера, состоящего из 390 атомов (см. рис. 2, б), максимальная температура достигается при энергии бомбардировки 1200 eV для кластера Ni–Al и 600 eV для кластера Cu–Au, хотя в целом выше 200 eV температурная зависимость демонстрирует только незначительные изменения. При этом кластер Ni–Al разогревается до температуры 759 К, а кластер Cu–Au — до 406 К. Кроме того, во всем интервале начальных энергий бомбардировки температура заметно выше у кластера Ni–Al, что качественно согласуется с вышеприведенными данными для малого кластера. Ниже показано, что переданная большому кластеру Cu–Au энергия иона Ag существенно выше, чем аналогичному кластеру Ni–Al.

Зависимости коэффициентов распыления и кинетической энергии частей кластера от энергии налетающих ионов Ag представлены на рис. 3. Максимумы кинетической энергии в монометаллических долях кластеров служат минимальной оценкой упругих потерь энергии ионов Ag в соответствующих частях кластера, поскольку некоторая часть энергии, внесенной налетающим ионом, к моменту достижения максимума кинетической энергии в атомном каскаде, очевидно, идет на увеличение потенциальной энергии кластера. Оценка упругих потерь в зависимости от энергии бомбардирующих ионов качественно согласуется с поведением коэффициентов распыления компонентов для всех исследуемых бинарных кластеров. Как видно из рис. 3, а, б, для кластеров Cu–Au количество распыленных атомов Cu значительно превосходит количество распыленных атомов Au. Это также согласуется с теорией распыления и экспериментальными результатами [23,24]. Для пары компонентов Ni–Al распыление атомов Ni заметно преобладает. Подобное качественное соответствие коэффициентов распыления Ni и Al наблюдалось в [25,26] при моделировании распыления однокомпонентных поверхностей Ni(100) и Al(100) с использованием потенциала Аккланда. Этот результат имеет место благодаря незначительности каскадной составляющей в столкновительном процессе в модельных кластерах, состоящих из 78 и 390 атомов. Ион Ag проникает с меньшими потерями энергии сквозь более прозрачную атомную структуру Al и интенсивнее теряет энергию в части Ni кластера [25,26], что подтверждается данными о максимальной кинетической энергии в монометаллических частях кластеров, приведенными на рис. 3, с, d. Следует также отметить, что во всех компьютерных экс-

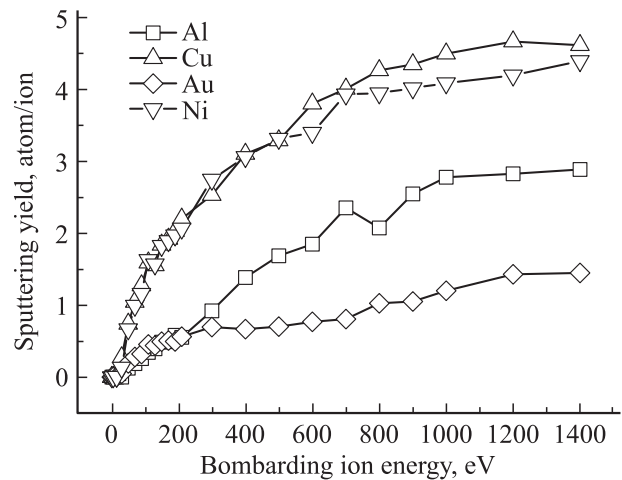


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распыления объемного вещества от энергии бомбардирующего иона.

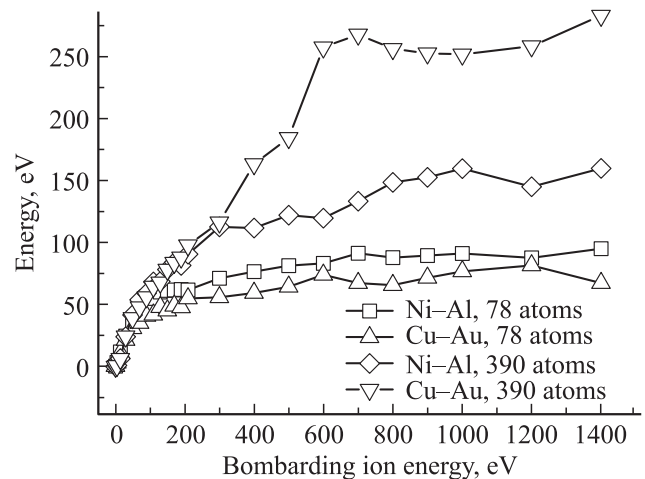
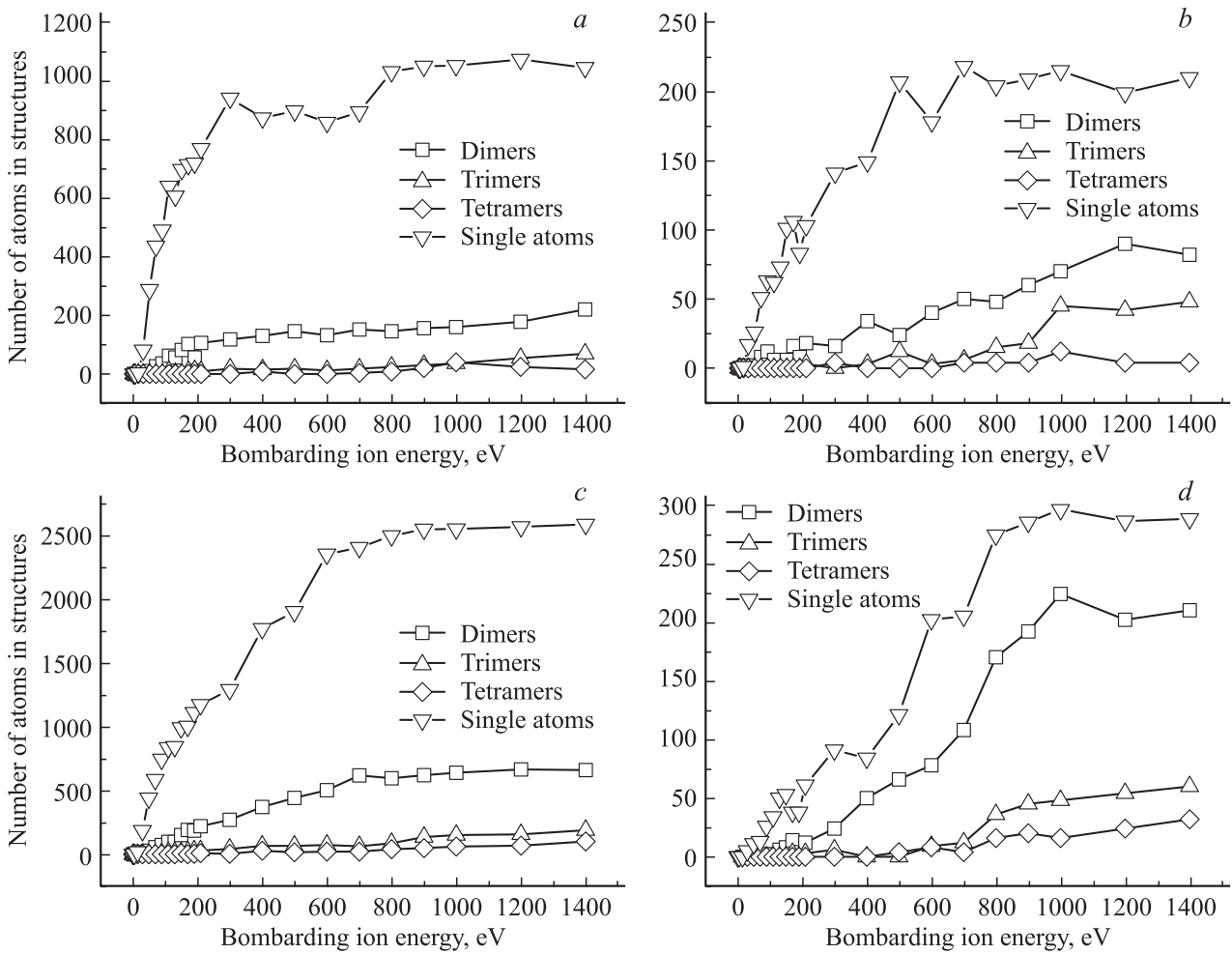


Рис. 5. Энергия, передаваемая кластеру ионом Ag.

периментах распыление происходит преимущественно из поверхностного слоя атомов кластера.

На рис. 4 для сравнения с данными рис. 3 показаны зависимости коэффициентов распыления объемных веществ с плоской нормально бомбардируемой поверхностью (100) от энергии налетающих частиц Ag, полученные методом молекулярной динамики с использованием потенциала Аккланда. Видно, что характер кривых распыления объемного вещества заметно ближе к характеру кривых распыления для большого кластера (см. рис. 3, б, d), поскольку свойства большого кластера в локальной области вблизи падения иона ближе к свойствам объемной мишени. Для меньшего кластера в данных условиях моделирования характерна ситуация, когда дальнейшее повышение начальной энергии бомбардирующего иона не приводит к заметному росту средней энергии, передаваемой кластеру, и поэтому стабилизация значений коэффициентов распыления более ярко выражена (см. рис. 3). Это подтверждается



**Рис. 6.** Число атомов в многоатомных структурах распыленного материала для кластера, состоящего из 390 атомов, при различных энергиях бомбардировки: (a) Ni; (b) Al; (c) Cu; (d) Au.

данными по суммарной энергии, которая передается кластеру налетающим ионом, представленными на рис. 5. В данном случае переданная энергия рассчитывалась как разность между начальной энергией иона и его энергией в момент вылета из кластера. Следует отметить, что в случае большего кластера больше энергии передается кластеру Cu–Au, а в случае меньшего кластера — кластеру Ni–Al.

Для упругих парных столкновений наибольшая энергия, которую может передать атом 1 с энергией  $E$  атому 2, имевшему перед столкновением нулевую кинетическую энергию, представляется в виде

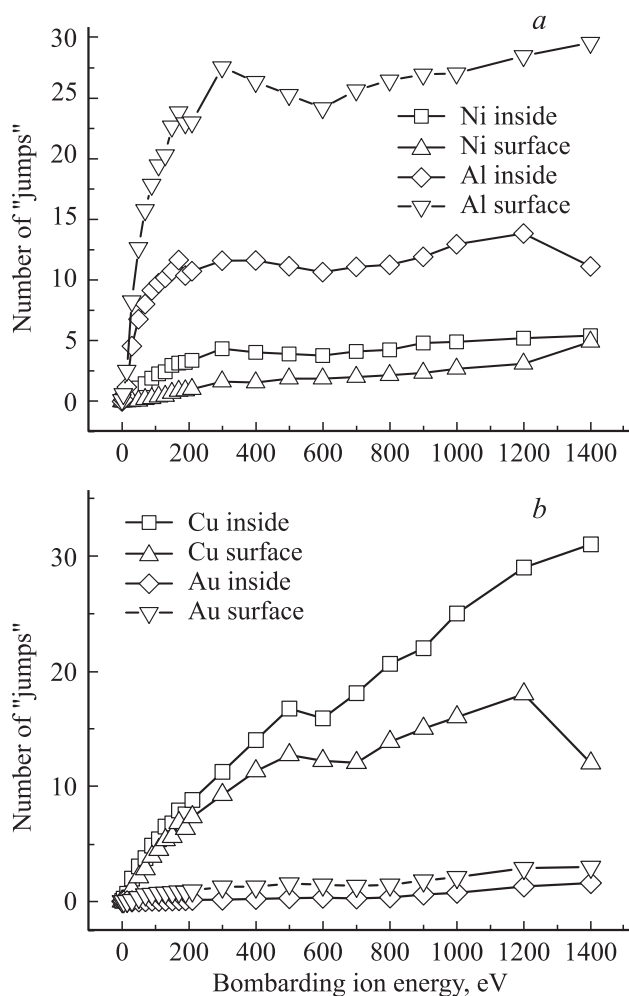
$$T_m = \gamma E = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (11)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — массы налетающего и неподвижного атомов [23]. Коэффициент  $\gamma$  для столкновения каждого типа атома с Ag:  $\gamma_{Al} = 0.9624$ ,  $\gamma_{Ni} = 0.9639$ ,  $\gamma_{Cu} = 0.9480$ ,  $\gamma_{Au} = 0.5608$ . Исходя из этих значений, большее количество энергии должно передаваться кластеру Ni–Al, что и выполняется для кластера Ni–Al, состоящего

из 78 атомов, где энергия, в силу малости кластера, передается от иона атомам кластера преимущественно в результате парных столкновений. Для кластера Cu–Au, состоящего из 390 атомов, больший вклад вносят эффекты обратного рассеяния налетающего иона Ag на тяжелых малоподвижных атомах Au, сдерживающих столкновительную фрагментацию, что увеличивает потери энергии в кластере.

На рис. 6 показано количество мономеров, димеров, тримеров и тетрамеров, которые распыляются из мишени в процессе бомбардировки. Видно, что в распыленном материале преобладают одиночные атомы. Количество биметаллических структур, в которые входят атомы обоих сортов, находится в пределах 1–2% от всех распыленных атомов.

В процессе моделирования также отслеживалось количество „перескоков“ атомов из одной монометаллической части кластера в другую (см. рис. 7). Большее количество перескоков атомов Al в целом объясняется их меньшей массой и меньшими энергиями связи. Большее же количество перескоков для поверхностных атомов



**Рис. 7.** Зависимость количества перескоков атомов в кластере из 390 атомов от энергии бомбардирующего иона (a) Ni–Al; (b) Cu–Au.

Al по сравнению с атомами Al, расположенными на внутренней части границы раздела монометаллических частей, объясняется большими размерами части Al в кластере, что способствует перемещению атомов Al на поверхность части кластера Ni. Для кластера Cu–Au количество внутренних перескоков более подвижных по сравнению с атомами Au атомов Cu через границу раздела монометаллических частей кластера превышает количество поверхностных перескоков по аналогичной причине больших размеров части Au кластера в плоскости соприкосновения монометаллических частей.

Суммарное количество перескоков атомов через границу раздела монометаллических частей кластеров существенно больше для кластера Ni–Al в области низких энергий бомбардирующего иона до 300 eV, тогда как при дальнейшем возрастании энергии иона Ar количество перескоков в обоих кластерах постепенно выравнивается. Это связано с низкими энергиями протекания процесса перемешивания под влиянием теплоты перемешивания, роль которого более заметна на фоне

столкновительного массопереноса при низких энергиях бомбардировки.

#### 4. Выводы

Выполнено моделирование эволюции двудольных биметаллических кластеров в течение первых 5 ps после начала взаимодействия с налетающим ионом аргона. Показано, что изменения потенциальной энергии и температуры малого кластера демонстрируют резкие максимумы в области низких энергий бомбардировки до 200 eV с последующим монотонным спадом. По сравнению с малым кластером потенциальная энергия и температура большого кластера показывают более слабое монотонное возрастание в области низких энергий бомбардировки с незначительным спадом при больших энергиях. При этом в модельных кластерах Ni–Al температура существенно выше при всех энергиях бомбардировки, чему способствует существенно меньшая теплота перемешивания для Ni–Al по сравнению с Cu–Au. Эффект преимущественного распыления в кластерах Cu–Au и Ni–Al имеет место для атомов компонентов меди и никеля, в кластерных долях которых во всех моделируемых случаях происходит доминирующая потеря энергии налетающих ионов Ar. Суммарное количество перескоков атомов через границу раздела монометаллических долей кластеров, среди которых доминируют перескоки атомов легких компонентов, существенно больше в двудольном кластере Ni–Al при малых энергиях бомбардировки, что также является следствием более низкой теплоты перемешивания для пары Ni–Al.

К.Г.В. выражает глубокую благодарность Ф. Фаупелю (Franz Faupel) и безвременному ушедшему В.И. Запорожченко (Vladimir Zaporojtchenko) за основополагающие обсуждения в свое время проблематики исследования двухкомпонентных металлических кластеров под внешним воздействием.

Авторы выражают признательность ФГБНУ ТИСНУМ (Москва, Троицк), за предоставленные высокопроизводительные вычислительные ресурсы.

#### Список литературы

- [1] S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, C. Roberts. *J. Chem. Phys.* **116**, 1536 (2002).
- [2] K.H.J. Buschow. *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179 (2001).
- [3] J. Jellinek. *Theory of Atomic and Molecular Clusters*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1999).
- [4] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon. *Phys. Rev. B* **62**, 5179 (2000).
- [5] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, M. Broyer. *Phys. Rev. B* **65**, 165 422 (2002).
- [6] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser. *Science* **287**, 1989 (2000).

- [7] H. Yasuda, H. Mori. Phys. Rev. Lett. **69**, 3747 (1992).
- [8] A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, B.S. Clausen. J. Phys. Chem. B **105**, 5450 (2001).
- [9] M.J. López, P.A. Marcos, J.A. Alonso. J. Chem. Phys. **104**, 1056 (1996).
- [10] Large Clusters of Atoms and Molecules / Ed. T.P. Martin. Springer Netherlands (1996). 535 p.
- [11] W.B. Pearson. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley–Interscience, N.Y. (1972). 826 p.
- [12] A.N. Alexandrova, M.R. Nechay, B.R. Lydon, D.P. Buchan, A.J. Yeh, M.-H. Tai, I.P. Kostrikin, L. Gabrielyan. Chem. Phys. Lett. **588**, 37 (2013).
- [13] E. Roduner. Chem. Soc. Rev. **35**, 583 (2006).
- [14] Д.В. Широкопад, Г.В. Корнич. ФТТ **56**, 2568 (2014).
- [15] A. Takeuchi, A. Inoue. Mater. Trans. **46**, 2817 (2005).
- [16] J. Gibson, A. Goland, M. Milgram, G. Vineyard. Phys. Rev. **120**, 1229 (1960).
- [17] V. Vitek, G.J. Ackland, J. Cserti. MRS Proc. **186**, 237 (2011).
- [18] F. Gao, D.J. Bacon, G.J. Ackland. Philos. Mag. A **67**, 275 (1993).
- [19] G.J. Ackland, V. Vitek. Phys. Rev. B **41**, 10 324 (1990).
- [20] W. Eckstein. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer, Berlin (2011). 296 p.
- [21] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms **268**, 1818 (2010).
- [22] S. Satake, N. Inoue, J. Taniguchi, M. Shibahara. J. Phys. Conf. Ser. **106**, 012013 (2008).
- [23] Sputtering by Particle Bombardment / Ed. R. Behrisch, W. Eckstein. Springer, Berlin–Heidelberg (2007). 336 p.
- [24] Sputtering by Particle Bombardment II / Ed. R. Behrisch. Springer-Verlag Berlin–Heidelberg (1983). 485 p.
- [25] G.V. Kornich, G. Betz. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms **143**, 455 (1998).
- [26] G.V. Kornich, G. Betz, A.I. Bazhin. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms **153**, 383 (1999).