

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.24:548.5:004.9

НАНОЧАСТИЦЫ Ni ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ: ВОЗНИКНОВЕНИЕ И СТРУКТУРА

© 2005 г. Ю. Я. Гафнер*, С. Л. Гафнер*, П. Энтель**

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
655017 Абакан, пр. Ленина, 90

**Universitat@ Duisburg-Essen, Latharstr. 1, 47048 Duisburg, Germany

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.; в окончательном варианте – 30.11.2004 г.

Процесс конденсации из газовой среды 8000 атомов Ni исследован методом молекулярной динамики с использованием tight-binding потенциалов. Проведенное моделирование показало, что полученные таким способом кластеры имеют в большинстве случаев ГПУ- или совокупность ГПУ- и ГЦК-структур. При нагреве полученных наночастиц выше температуры плавления с последующим постепенным охлаждением была отмечена значительная зависимость процесса формирования структуры кластера от скорости охлаждения. Таким образом, использование либо свободной конденсации, либо конденсации с последующим нагревом нанокластеров свыше температуры плавления и дальнейшим охлаждением может в принципе контролировать формирование наночастиц Ni с ожидаемой структурой.

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокластеры являются неотъемлемой частью нанотехнологий, к примеру, порошок из наночастиц представляет собой базис многих современных материалов, таких как керамические материалы (нанокомпозиты) или новых электрических и магнитных сенсоров. Изучение свойств малых металлических частиц из сотен и тысяч атомов представляет большой интерес благодаря их возможному использованию в качестве катализаторов или поверхностных наноструктур [1–4]. Подобные частицы обладают свойствами, находящимися как бы между свойствами молекул и кристаллических тел, что делает их особенно привлекательными для применения в самых различных областях техники.

Наночастицы обладают, в сравнении с уже привычными компактными объектами, пониженными размерами во всех трех измерениях. Этот факт очень часто трактуют как снижение размерности от $3d$ в направлении $0d$. Кроме этого из-за большого соотношения поверхности к объему доминируют поверхностные эффекты. Поэтому нанокластеры могут иметь новые очень интересные физические и химические свойства, не наблюдаемые в обычных твердых телах.

В ходе опытов было определено, что свойства наноматериалов в значительной мере зависят от свойств составляющих их частиц, т.е. от их величины, морфологии, заряда и так далее. Поэтому понимание процессов формирования кластеров из жидкой или газовой фазы имеет большое значение для контролируемого роста низкоразмерных структур с определенными заранее парамет-

рами. Исследование внутреннего строения свободных кластеров может играть здесь ключевую роль в объяснении их физических или химических особенностей.

Активный анализ структуры металлических кластеров ведется уже более 30 лет как экспериментальными, так и теоретическими методами. При этом компьютерные моделирования показали, что нанокластеры одного и того же металла обладают различными структурными модификациями. К примеру, для кластеров из ГЦК-металлов имеются ГЦК (*fcc*), ГПУ (*hcp*), икосаэдрическая (Ih), декаэдрическая (Dh) фазы [5–13] (рис. 1). Металлические кластеры с различной симметрией были замечены также при непосредственных экспериментах с помощью электронного микроскопа [7], где наблюдались металлические кластеры с отчетливой 5-частичной симметрией (Ih или Dh). Необходимо отметить, что конечная структура является результатом конкуренции между термодинамическими и кинетическими факторами. В объемных ГЦК-материалах образование других структур подавляется кинетически, в то время как в нанокластерах можно получить разные структурные модификации с различными физическими и химическими свойствами.

2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Основной линией проекта является исследование методами компьютерного моделирования процессов возникновения наночастиц Ni из газовой фазы относительно формирующейся при этом структуры, а также нахождение зависимостей между раз-

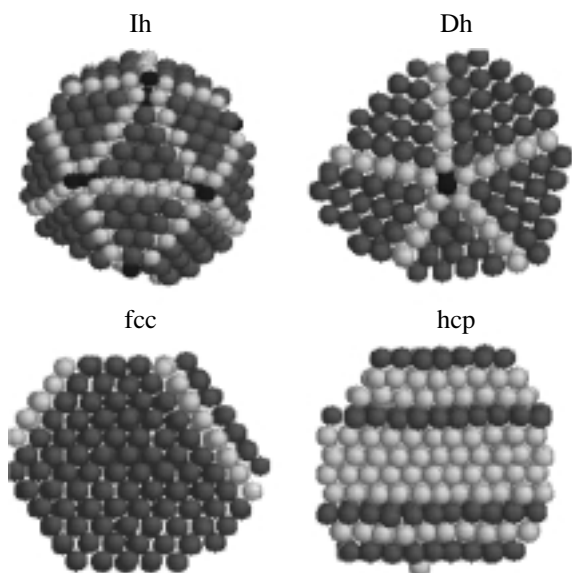


Рис. 1. Некоторые типичные структуры кластера из ГЦК-металла. Темно-серыми сферами представлены атомы с локальной ГЦК-структурой, светло-серыми – атомы с локальным ГПУ-окружением. Атомы черного цвета указывают места с 5-ти частичной симметрией [6].

личными физическими параметрами и процессами образования. Компьютерный анализ был проведен с использованием tight-binding потенциалов, изложенных в [14]. Наиболее часто применяемые в молекулярной динамике простые модели взаимодействия для описания твердых тел или жидкостей учитывают, в основном, лишь парное взаимодействие и вклад внешнего поля. В этом случае взаимодействие между двумя частицами зависит только от расстояния между ними. Однако при описании металлов данный подход не всегда справедлив. Здесь парные потенциалы ошибаются при описании дефектов, таких как вакансии или свободные поверхности, так же как и при описании химически активных загрязнений. Используемые нами tight-binding потенциалы, более полно подходят для описания металлических кластеров, однако из-за связанных с этим методом вычислений данный подход ограничивается только лишь небольшими системами до нескольких тысяч атомов. Для значительно больших систем необходимо использовать другие приближения, к примеру, Борна-Опенгеймера или совсем другие потенциалы, к примеру, метод погруженного атома (EAM).

Моделирование было проведено методами молекулярной динамики (МД) в так называемых NPE ансамбле (метод Андерсона) и NVT ансамбле (термостат Нозе-Гувера). С помощью метода Андерсона можно моделировать постоянное давление, а также плавное изменение температуры с

заданной скоростью. При использовании данного подхода гамильтониан имеет следующий вид [15]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{r}_j^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{W}{2} V^2 + P_0 V. \quad (1)$$

Используя параметр W , можно контролировать флуктуации давления, при этом скорость охлаждения атомов рассматриваемого металла контролируется частотой их столкновений с атомами теплового резервуара.

При моделировании постоянной температуры наилучшие результаты удается достигнуть при помощи Нозе-термостата. В этом случае общая энергия системы состоит из суммы кинетической и потенциальной энергии частиц и кинетической и потенциальной энергии теплового резервуара s [16, 17].

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_i \mathbf{r}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \left(\frac{d \ln s}{dt} \right)^2 \frac{Q}{2} + (3N + 1) k_B T_0 \ln s, \quad (2)$$

где Q является параметром регулировки. Температура в ходе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для рассматриваемой задачи наибольший интерес представляло исследование структурных свойств нанокластеров Ni в зависимости от используемых параметров. Во время исследования симулировались методами МД прямые эксперименты по конденсации [18, 19] и были проработаны следующие направления:

1) Конденсация 8000 единичных атомов никеля из газовой фазы с постепенным охлаждением от 1000 К к температуре жидкого азота (77 К). При подобном моделировании была показана четкая зависимость между числом образующихся кластеров, их структурой и применяемыми нами начальными условиями (см. таблицу). Данный факт означает, что использование всего двух параметров, а именно, плотности начального распределения атомов в моделируемом пространстве и скорости охлаждения системы может контролировать процессы образования кластеров Ni из газовой фазы с некоторым, заданным заранее размером. Типичное распределение полученных при конденсации кластеров от размера приведено на рис. 2. Кроме этого, скорость охлаждения очень сильно влияет на образование плотноупакованных структур кластеров. Так, при большей скорости охлаждения условия для формирования

Зависимость структуры формирующихся при конденсации кластеров Ni и их количества от скорости охлаждения U и начального расстояния между атомами R_0 , общее количество атомов – 8000, OT12 представляет собой атомы с координационным числом 12, но не относящиеся к какой либо определенной структуре; ОТНР – атомы с координационным числом < 12 [20]

а) $R_0 = 0.8$ нм

U (пс ⁻¹)	Число кластеров	Процент атомов в кластерах с фиксированной локальной структурой				
		ГЦК	ГПУ	Икосаэдр	OT12	ОТНР
0.025	13	18.02	26.32	0.23	8.94	46.60
0.05	29	8.70	16.46	0.44	15.74	58.67
0.125	48	5.45	10.95	0.68	15.97	66.96

б) $R_0 = 1.2$ нм

U (пс ⁻¹)	Число кластеров	Процент атомов в кластерах с фиксированной локальной структурой				
		ГЦК	ГПУ	Икосаэдр	OT12	ОТНР
0.025	44	7.76	16.59	0.91	13.91	60.83
0.05	57	3.23	10.81	1.14	17.18	67.65
0.125	91	1.11	4.99	1.66	16.71	75.53

в) $R_0 = 1.6$ нм

U (пс ⁻¹)	Число кластеров	Процент атомов в кластерах с фиксированной локальной структурой				
		ГЦК	ГПУ	Икосаэдр	OT12	ОТНР
0.025	79	3.48	10.84	1.76	15.65	68.28
0.05	99	1.43	7.35	2.09	15.97	73.16
0.125	152	0.60	1.40	2.86	14.29	80.85

плотнупакованных ядер кластеров представляются особенно неблагоприятными.

Из приведенной таблицы можно видеть, что в формирующихся кластерах атомов с локальной ГЦК-структурой наблюдается всегда в 2–3 раза меньше, чем с локальной ГПУ-структурой [20]. Это означает, что при условии свободной конденсации из газовой фазы плотноупакованные кластеры Ni имеют, по большей части, ГПУ-структуру или, правильней говоря, некоторую смесь из ГПУ- и ГЦК-структур. Полученный результат представляется очень интересным, так как многочисленные МД моделирования показывают, что для кластеров Ni с размером, по крайней мере, до 2–3 тысяч атомов при $T = 0$ К в большинстве случаев энергетически выгодной является икосаэдрическая структура [12]. Это может означать, что при более высоких температурах и условии свободной конденсации из газовой фазы кластеров никеля In структура не является выгодной из-за конкуренции между термодинамическими и кинетическими факторами. Наше предположение подтверждает также тот факт, что количество атомов с локальной икосаэдрической структурой в зависимости от времени имеет максимум при $t = 400–800$ пс ($2.0 – 4.0 \times 10^5 \Delta t$, где $\Delta t = 2$ фмс пред-

ставляло время 1 МД шага) и затем уменьшается практически в 2 раза ко времени $t = 2.5$ нм;

2) Постепенный нагрев образующихся при конденсации наночастиц с целью получения более правильной структуры. При подобном моделировании было отмечено 2 типичные тенденции (рис. 3):

а) при наличии плотноупакованного ядра кластера с небольшим числом дефектов упаковки происходит некоторое разрушение дальнего порядка уже при $T = 600$ К. При $T = 1100$ К наблюдалось полное разрушение дальнего порядка;

б) при отсутствии выраженного плотноупакованного ядра кластера в следствии интенсивно протекающих кинетических процессов происходит образование подобного ядра в области температур от $T = 300$ К до $T = 600$ К. С дальнейшим ростом температуры так же наблюдается разрушение дальнего порядка с завершением процесса к $T = 1100$ К. Таким образом нагрев полученных при конденсации наночастиц никеля до температур порядка $T = 400–500$ К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру, с преимущественным формированием ГПУ-фазы;

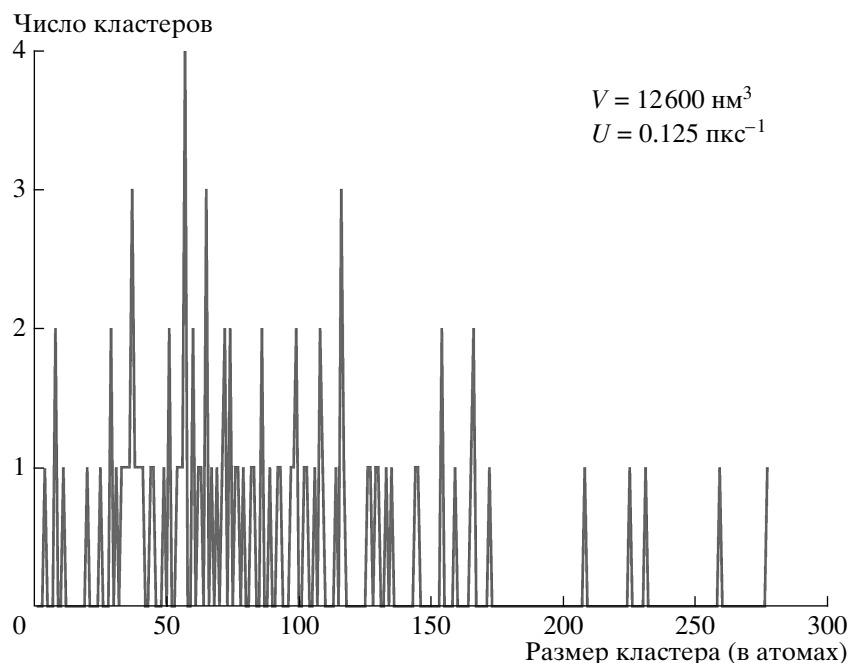


Рис. 2. Распределение кластеров по размеру для системы из 8000 атомов Ni после завершения процесса конденсации.

3) Нагрев кластеров Ni до температуры $T = 1700$ К, существенно превышающей их температуру плавления, с постепенным охлаждением с различной скоростью к температуре жидкого азота. Как следствие подобной процедуры в большинстве нанокластеров никеля наблюдался рост размера плотноупакованного ядра кластера. Если кластер до плавления уже имел некоторую правильную структуру, то рост числа атомов с плотной упаковкой достигал всего лишь несколь-

ких процентов. При отсутствии до плавления подобной структуры наблюдалось ее формирование, причем в отдельных случаях процент атомов с локальной плотной упаковкой повышался двукратно. Сравнение методом, изложенным выше, показывает, что при плавном охлаждении кластера из расплавленного состояния структура кластера улучшается более существенно, но этот процесс в значительной мере зависит от скорости охлаждения. Наилучших результатов удалось добиться при скорости охлаждения $U = 0.025$ пкс⁻¹. При других скоростях охлаждения ($U = 0.35; 0.15; 0.05$ пкс⁻¹) доля атомов кластера с локальной плотной упаковкой была значительно ниже.

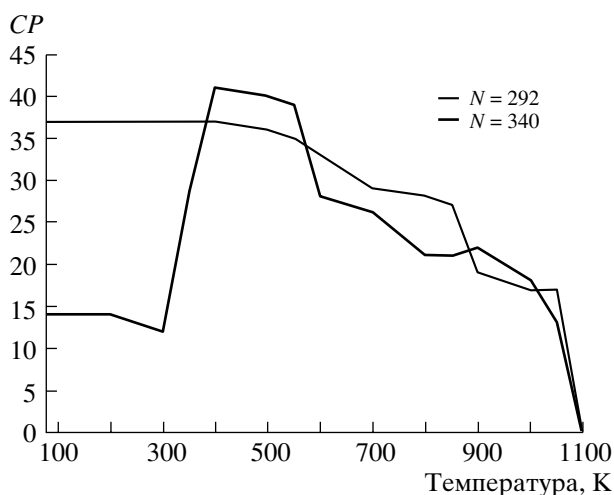


Рис. 3. Зависимость доли атомов с локальной плотной упаковкой CP (в %) от общего числа атомов в кластере N как функция температуры для кластеров разного размера ($N = 292$ и 340 атомов).

Кроме этого, было отмечено качественное различие структур кластера до и после плавления. Так, при свободной конденсации атомов никеля из газовой фазы большинство кластеров имело преимущественно ГПУ-структуру. При нагреве наночастиц выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением, процесс формирования структуры также очень сильно зависит от скорости охлаждения. К примеру, при скорости охлаждения $U = 0.25$ пкс⁻¹ происходит перестройка структуры кластера в направлении ГЦК- или ГПУ-фазы примерно в одинаковом отношении при других скоростях $U = 0.35; 0.15; 0.05$ пкс⁻¹ в основном формируется ГПУ-структура или довольно редко икосаэдрическая фаза (рис. 4).

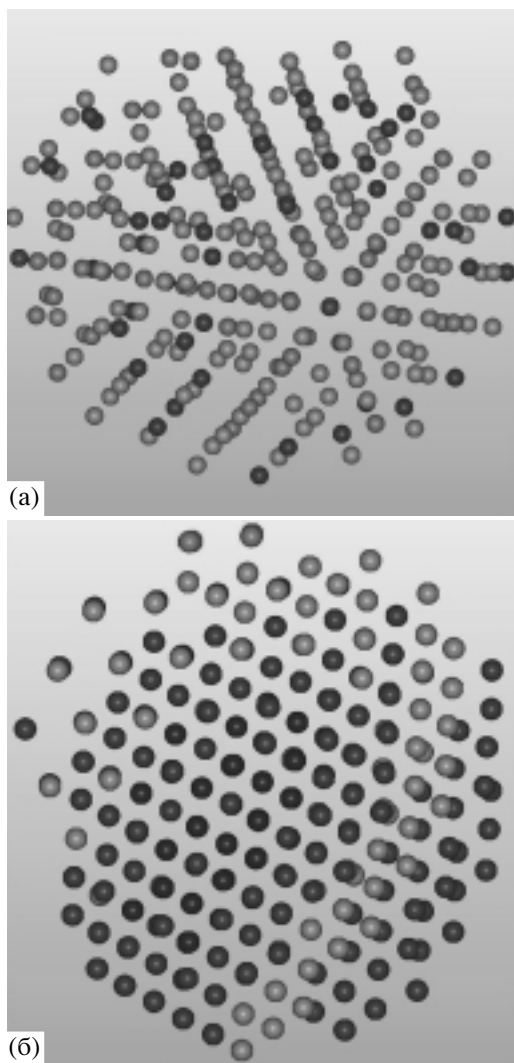


Рис. 4. Конфигурация кластера Ni ($N = 527$) при охлаждении от $T = 1700$ К к температуре $T = 77$ К с разными скоростями: а – скорость охлаждения $U = 0.15$ пкс⁻¹ (Ih фаза); б – скорость охлаждения $U = 0.05$ пкс⁻¹ (ГЦК-фаза), разным цветом обозначены атомы с разной локальной симметрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное методом молекулярной динамики моделирование конденсации наночастиц никеля из газовой среды показало, что при условии свободной конденсации кластеры Ni имеют, по большей части, либо ГПУ-структуру, либо смесь из ГПУ- и ГЦК-структур. Последующий нагрев полученных таким способом кластеров до температур порядка 400–500 К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием ГПУ-фазы. При нагреве нанокластеров выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением, процесс формирования структуры в значительной мере зависит от скорости охлаждения.

Таким образом, использование либо свободной конденсации, либо конденсации с последующим нагревом нанокластеров выше температуры плавления с определенной скоростью дальнейшего охлаждения может в принципе контролировать формирование кластеров Ni с ожидаемой структурой (ГЦК или ГПУ).

Авторы признательны Dr.R. Meyer Universitat Duisburg-Essen, Germany за огромную помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках SFB 445 “Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften” Немецкого Физического Общества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baletto F., Mottet C., and Ferrando R. Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra // *Phys. Rev.* 2001. V. B63. P. 155408.
2. Cluster of atoms and Molecules, edited by H. Haberland, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin. 1994. 524 p.
3. Jensen P. Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 1695–1735.
4. Moriarty P. Nanostructured materials // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V. 64. P. 297–381.
5. Pinto A., Pennesi A.R., Faraci G. et al. Evidence for truncated octahedral structures in supported gold clusters // *Phys. Rev.* 1995. V. B51. P. 5315–5321.
6. Chushak Y., Bartell L.S. Molecular dynamics simulations of the freezing of gold nanoparticles // *Eur. Phys. J. D.* 2001. V. 16. P. 43–46.
7. Martin T.P. Shells of atoms // *Phys. Rep.* 1996. V. 273. P. 199–241.
8. Ascencio J.A., Perez M., and Jose-Yacamán M. A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles // *Surf. Sci.* 2000. V. 447. P. 73–80.
9. Soler J.M., Beltran M.R., Michaelian K. et al. Metallic bonding and cluster structure // *Phys. Rev.* 2000. V. B61. P. 5771–5780.
10. Cleveland C.I., Landman U., Schaaf T.G. et al. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: the truncated decahedral motif // *Phys. Rev. Letters.* 1997. V. 79. P. 1873–1876.
11. Iijima S. Ichihashi T. Structural instability of ultrafine particles of metals // *Phys. Rev. Letters.* 1986. V. 56. P. 616–619.
12. Mannien K., Mannien M. Stacking faults in close-packed clusters // *Eur. Phys. J.D.* 2002. V. 20. P. 243–249.
13. Nam H.S., Nong M. Hwang, Yu B.D., and Yoon J.K. Formation of an icosahedral structure during the freezing of gold nanoclusters: surface-induced mechanism // *Phys. Rev. Letters.* 2002. V. 89. P. 275502.
14. Cleri F. Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev.* 1993. V. B48. P. 22–33.

15. *Anderson H.S.* Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 72. P. 2384–2396.
16. *Nose S.* A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. P. 255–278.
17. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 81. P. 511–525.
18. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, edited by A.S. Edelstein and R.C. Cammarata. Institute of Physics Publishing, Bristol. 1998. 598 p.
19. *Stappert S., Rellinghaus B., Acet M., Wassermann E.F.* Multiply twinned structures in Gas-Phase sintered stoichiometric FePt nanoparticles // *Proc. Mat. Res. Soc.* 2002. V. 704. P. 73–78.
20. *Derlet P.M., Meyer R., Lewis L.J. et al.* Low-frequency vibrational properties of nanocrystalline materials // *Phys. Rev. Letters.* 2001. V. 87. P. 205501.