

Структурные переходы в малых кластерах никеля

С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько, Ю. Я. Гафнер, В. М. Самсонов*, С. С. Харечкин*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, 655000 Абакан, Россия

* Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Россия

Поступила в редакцию 4 февраля 2009 г.

После переработки 5 марта 2009 г.

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи исследованы процессы термического воздействия на нанокластеры Ni с радиусом до 0.8 нм. Проведенное моделирование показало, что под действием температурного фактора происходит структурный переход из начальной ГЦК-фазы в икосаздрическую модификацию. С ростом размера кластера наблюдалось смещение температуры перехода к температуре плавления кластера. Аналогичные закономерности были обнаружены также на наночастицах меди и золота. Был сделан вывод о том, что размер металлического кластера в 200–250 атомов, по всей видимости, является пределом, ниже которого в реальных условиях эксплуатации невозможно сохранить исходную ГЦК-модификацию. Для проверки адекватности полученных результатов компьютерные эксперименты были проведены на леннард-джонсовских наночастицах. Показано, что результаты для леннард-джонсовских и металлических частиц согласуются друг с другом.

PACS: 61.46.Bc

1. Введение. Развитие современных нанотехнологий привело к необходимости детального исследования характеристик малых металлических частиц. При этом оказалось, что нанокристаллические ферромагнетики являются наиболее перспективными материалами для создания запоминающих устройств с высокой информационной плотностью. Так, если размер кристаллитов удастся снизить до 10 нм, то плотность записи может быть теоретически доведена до 1 терабит/кв. дюйм [1]. Проведенные в последнее время экспериментальные и теоретические оценки [2, 3] магнитных свойств нанокластеров никеля (рис.1) открывают широкие возможности их использования в различных технических устройствах [4–6]. При дальнейших исследованиях также выяснилось, что влиять на магнитные свойства вещества можно не только, используя размерные эффекты, но и изменяя саму структуру наночастиц. Известно [7], что атомная конфигурация малых частиц Ni в основном характеризуется икосаздрической и ГЦК структурами. В работе [8] изучался процесс намагничивания наночастиц никеля с различными типами пространственной организации. Было показано, что кластеры никеля с ГЦК-решеткой являются магнито-жесткими материалами, в то время как частицы со структурой икосаэдра были отнесены к магнитомягким. Данный факт должен быть, несомненно, учтен при создании магнитных носителей информации нового поколения.

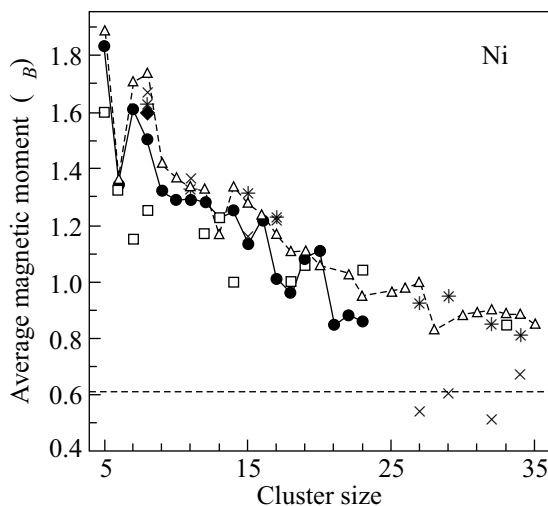


Рис.1. Средний магнитный момент кластеров Ni. Пунктирной линией показано его значение для объемного образца [2]

Экспериментальные методы наблюдения строения малых металлических кластеров существуют уже длительное время, однако обладают многими недостатками. В связи с этим, именно компьютерное моделирование остается незаменимым инструментом для изучения внутренней структуры наночастиц. На сегодняшний день имеется целый ряд имитационных методов, позволяющих подробно исследовать структурные свойства металлических кластеров. Наиболее перспективным на наш взгляд является

ся метод молекулярной динамики (МД) на основе потенциалов сильной связи, который дает возможность весьма точно определить не только структуру наночастицы, но и отследить влияние внешних условий (например, температуры, скорости нагрева и т.д.) на конфигурационную упорядоченность моделируемой системы. Таким образом, основной целью представляемой работы являлось нахождение зависимостей между процессами термического воздействия и процессами образования фиксированной внутренней структуры малых кластеров Ni.

2. Компьютерный метод. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [9] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Данные потенциалы широко применяются при компьютерном моделировании как макроскопических тел, так и кластеров. При этом имеется положительный опыт их использования даже при анализе очень малых 13-атомных кластеров, к примеру, сплава Ni-Al [10].

В этой модели потенциальная энергия системы вычисляется по следующему выражению:

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

где r_{ij} представляет собой расстояние между атомами i и j , а α и β – различные типы атомов. Значения величин, определяющих параметры элементов системы, то есть $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_{\alpha\beta}^0$, и использованные в данной работе были взяты непосредственно из [9].

Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [11] с шагом по времени $h = 2$ фс. Точки плавления кластеров фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления металлических нанокластеров [12, 13] и позволяет довольно точно локализовать их начало. Кроме этого, дополнительно при разных температурах рассчитывалась функция радиального распределения $g(r)$ и проводился SNA анализ [14], используемый для определения структуры металлических нанокластеров.

Так как для технического применения в качестве носителей информации наиболее востребованы кластеры с ГЦК-структурой, то при проведении компьютерной имитации в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры никеля. 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 нанокластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами (термостат Нозе [11]) и не взаимодействующие с подложкой.

Для анализа процессов формирования структурных модификаций при тепловом воздействии на малые кластеры никеля была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная доктором Ralf Meyer, Universitat Duisburg Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двухядерных 64-разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3.2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

3. Роль термических процессов в формировании структуры малых кластеров Ni. До сих пор основное внимание исследователей было сосредоточено на определении структуры кластеров только в области очень низких температур, близких к 0 К, и ее зависимостью от размера. Данный подход является не совсем справедливым, так как кластеры, используемые в различных областях нанотехнологий, эксплуатируются при значительно более высоких температурах, и энтропийный фактор может приводить к изменению равновесной структуры. Кроме того, кинетические процессы также могут оказывать значительное воздействие на формирование конечной структуры кластера. Мы считаем, что полученные ранее результаты не могут быть автоматически перенесены на случай более высоких температур, при которых в действительности происходит или будет происходить эксплуатация реальных наноустройств.

Другой проблемой, возникающей при использовании малых кластеров, является высокая лабильность их структурного состояния, которая получила прямое экспериментальное подтверждение, к примеру, в [15]. В работе [16] был проведен компьютерный анализ процессов формирования различных структурных модификаций кластеров Ni, Cu, Au, Al в цикле плавление – кристаллизация с использованием метода погруженного атома. При этом было показано, что для нанокластеров никеля с $N = 55$ атомов

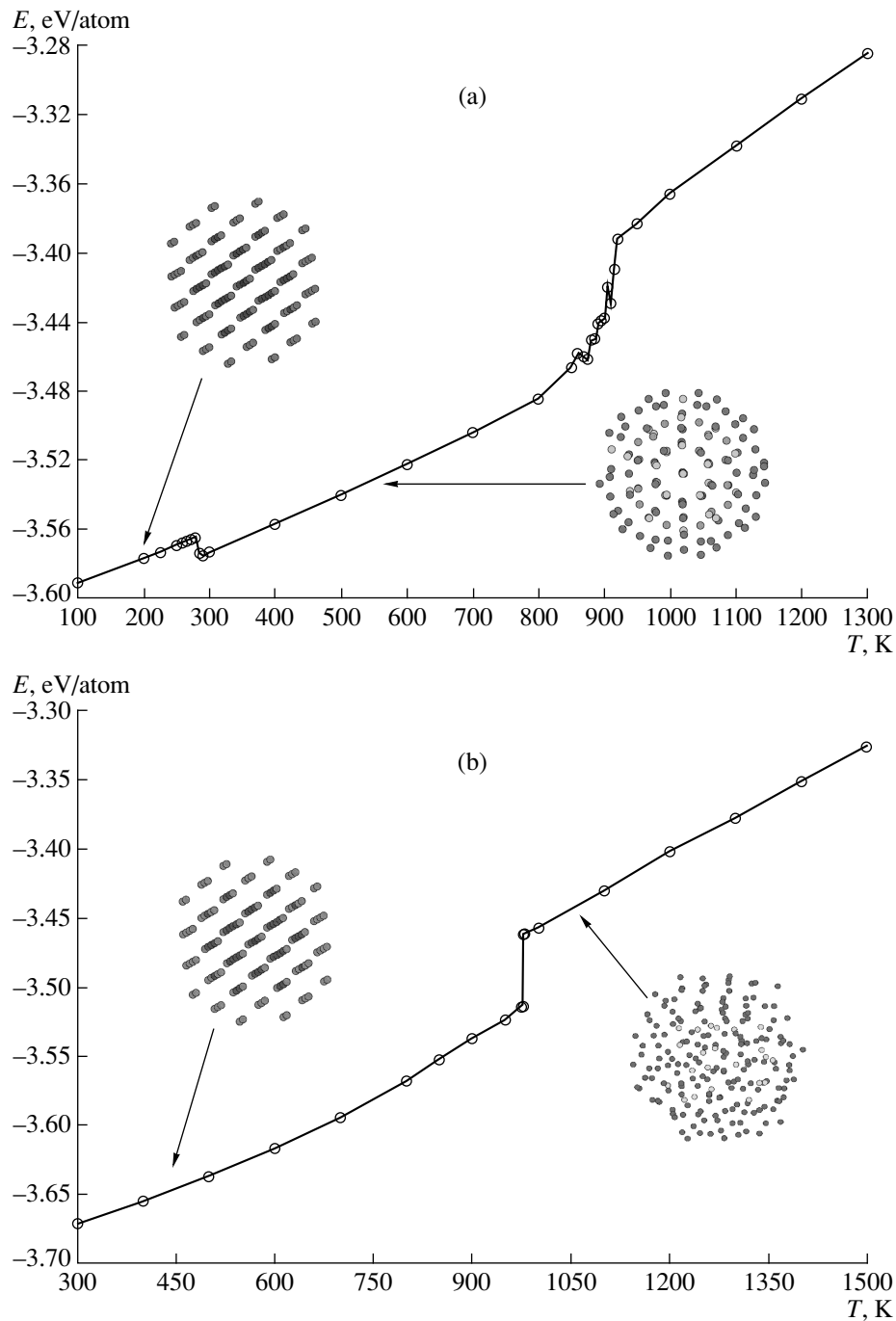


Рис.2. Зависимость потенциальной части E_P внутренней энергии от абсолютной температуры T при процессе нагрева кластера Ni (NVT ансамбль): (a) $N = 135$, (b) $N = 201$ атом

уже при повышении температуры до 50 К происходит перестройка исходной ГЦК-решетки в икосаэдрическую структуру, которая сохранялась до температуры плавления. Основываясь на этой работе, мы провели исследование такого возможного структурного перехода в рамках NVT ансамбля, но уже в класте-

рах большего размера. Аналогично [16], был отмечен подобный эффект в 135-атомном кластере никеля, для которого начальная ГЦК-фаза спонтанно превращалась в икосаэдрическую при нагревании частицы до температуры 285 К, см. рис.2а. Из приведенного рисунка видно, что наблюдаемый структурный

переход сопровождался резким понижением энергии кластера. Дальнейший рост температуры наночастицы приводил к плавному увеличению энергии и, в конечном итоге, разрушению ее кристаллической решетки. Вблизи фазового перехода твердое тело – жидкость также прослеживались слабые колебания потенциальной энергии, однако перестройки структуры не наблюдалось. Данные колебания, по всей видимости, связаны с барьерным переходом кластера на следующий локальный энергетический минимум (динамика седловых точек) [17], что оказывается наиболее заметным при высоких температурах.

При увеличении размера кластера никеля до $N = 177$ было замечено дальнейшее смещение температуры перестройки кластерной структуры к значению $T = 352$ К. Необходимо отметить, что эффект структурного перехода наблюдался только для частиц содержащих менее 200 атомов. Так для кластера никеля с размером $N = 201$ атом ($R = 0.793$ нм) с ростом температуры фиксировалось обычное плавное увеличение потенциальной энергии (рис.2б). При этом ГЦК-структура кластера сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с его поверхности.

4. Обсуждение результатов. В связи с представленными выше результатами возникают два важных вопроса:

1) является ли обнаруженный структурный переход специфическим, то есть присущим только кластерам Ni;

2) не являются ли полученные результаты артефактами, обусловленными использованием конкретного потенциала – потенциала сильной связи или особенностями конкретной компьютерной программы.

Для ответа на первый из указанных вопросов было проведено дополнительное моделирование малых кластеров некоторых других ГЦК-металлов (Cu, Au). Аналогично рассмотренному ранее случаю, у кластеров меди также происходил структурный переход из ГЦК-фазы в икосаэдрическую модификацию, но при более низких температурах. Так, температура структурного перехода в кластерах меди при $N = 135$ составила примерно 170 К. При увеличении размера частицы до $N = 177$ температура перехода значительно возросла до $T = 255$ К. При $N = 201$ было замечено дальнейшее очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры практически к температуре плавления. Анализируя изменение внутренней структуры 201-атомного нанокластера меди при нагревании, установили, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК-

структуру. Но при $T = 752$ К осуществлялся спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере меди с $N = 201$ происходило только при $T = 791$ К, то есть в результате перехода в жидкое состояние.

В случае наночастиц золота ситуация оказалась более сложной. В работе [16] было показано, что при размере кластера золота в 55 атомов уже при $T = 50$ К происходит перестройка начальной ГЦК-структуры в икосаэдрическую. Однако при дальнейшем повышении температуры до 350–400 К структура икосаэдра разрушалась, образуя аморфноподобное состояние. Замеченный в [16] структурный переход наблюдался нами и в кластерах большего размера, но только при температурах, сопоставимых с температурой плавления кластера. Так, при размере частицы $N = 135$, он происходил при повышении температуры до $T = 400$ К (температура плавления кластера $T_m = 531$ К). Другая особенность такого перехода состояла в том, что только в 83% при этом формировалась структура кластера с пятичастичной симметрией, довольно устойчиво сохраняющаяся до температуры плавления. В остальных случаях фиксировалась ГЦК-структура с икосаэдрическими фрагментами. Именно наличие таких фрагментов приводило к понижению потенциальной энергии кластера.

Характер фазового перехода для кластеров зависит от того, является ли его последняя оболочка полностью заполненной или нет. В случае незаполненной внешней оболочки имеется конечное число состояний с максимальной энергией связи, которые отвечают разной конфигурации атомов в кластере. Поэтому переход системы в жидкое состояние может быть связан с переходом между состояниями кластера с минимальной полной энергией. Данное теоретическое предположение отчетливо подтверждалось для исследуемых нами малых кластеров золота ($N = 135$). В отличие от кластеров никеля и меди температурная зависимость потенциальной энергии таких кластеров (рис. 2) после прохождения точки структурного перехода ГЦК – икосаэдр имела не линейный характер, а сопровождалась характерными изломами, свидетельствующими о попытках перестройки кластерной структуры. Данный факт напрямую согласуется с [16], где фиксировалось разрушение икосаэдрической структуры кластера золота с $N = 55$ при нагреве. Кластеры золота большего размера оказываются термически более стабильными (изменение энергии связи) вследствие чего полного разрушения структуры не происходит.

С увеличением числа атомов в кластере точка структурного перехода также смещалась к температуре плавления. К примеру, для кластера золота с числом атомов $N = 201$ ($R = 0.799$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии. Такое изменение потенциальной энергии соответствовало переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрической структурой.

Таким образом, спонтанная (практически безбарьерная) перестройка ГЦК-кластера в икосаэдрическую конфигурацию возможна не только при $N = 55$, как отмечалось в [16], но и при величине кластера, отвечающей 200 атомам. Очевидно, что оптимальной структуре кластера, согласно правилу Кюри-Гиббса-Вульфа, соответствует минимальная поверхностная энергия. Поэтому рассмотренный эффект наблюдается только тогда, когда размер частиц становится настолько малым и роль поверхности так велика, что для уменьшения суммарной энергии кластера будет выгодна такая деформация его кристаллической решетки или изменение ее симметрии, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться [18]. Поверхность частиц с ГЦК-структурой ограничена плоскостями с менее плотной упаковкой, атомы на которых имеют меньшие координационные числа, что соответствует более высокой поверхностной энергии. Энергия упругой деформации, которая первоначально очень мала, но возрастает пропорционально объему, для икосаэдрических частиц больших размеров превышает выигрыш в поверхностной энергии, что, в конечном счете, вызовет дестабилизацию такого типа структуры.

Очевидно, существует некий критический размер, выше которого пентагональные модификации становятся менее стабильными, чем ГЦК или ГПУ конфигурации. Максимальную величину кластера, в котором возможен замеченный нами структурный переход, можно связать с количеством поверхностных атомов. Так для кластера с $N = 135$ число поверхностных атомов составляет порядка 70%, при $N = 201$ – порядка 65%, а при $N = 369$ только 52%. Поэтому для кластеров с небольшим числом атомов наиболее устойчивой является структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурный переход ГЦК – икосаэдр для наночастиц радиусом менее 0.8 нм.

Для ответа на второй вопрос проводились независимые молекулярно-динамические исследования структурных превращений в леннард-джонсовских кластерах с использованием другой компьютерной

программы, разработанной одним из авторов, ВМС, и В.В. Дронниковым. Первоначально эта программа использовалась для моделирования эволюции наночастиц в силовом поле твердой поверхности [19]. Однако она позволяет также моделировать изолированные леннард-джонсовские частицы, находящиеся в сферическом контейнере заданного размера. В отличие от исследования металлических кластеров, компьютерные эксперименты на леннард-джонсовских частицах проводились несколько иначе: капля леннард-джонсовского флюида при начальной приведенной температуре $T^* = kT/\varepsilon = 0.65$, заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления $T_m^* = 0.6$, очень медленно (квазиравновесно) охлаждалась до температуры $T^* = 0.2$. Здесь k – постоянная Больцмана, ε – энергетический параметр парного потенциала. Фазовые и структурные превращения в наночастицах обнаруживались по изломам и иным особенностям на зависимостях потенциальной части удельной приведенной внутренней энергии $u^* = E_p/N\varepsilon$. При $N > 150$ (N – значение числа атомов в наноклапте) на кривых кристаллизации $u^*(T^*)$ обнаруживается единственный скачок, отвечающий температуре кристаллизации $T_c^* < T_m^*$. При $T^* = T_c^*$ изотропная капля переходит в нанокристалл с ГПУ-структурой, характерной для леннард-джонсовских систем. Аналогичная ситуация обычно имеет место и при $N < 150$.

Однако было установлено, что при вполне определенных значениях $N = 103, 110, 114, 130, 150$ и с вполне определенной вероятностью (30%, 10%, 10%, 10%, 10%, соответственно) сценарий эволюции охлаждающейся капли существенно менялся. При некоторой температуре, которую мы условно по-прежнему будем называть температурой кристаллизации T^* , наблюдался излом на кривой кристаллизации $u^*(T^*)$. При $N = 103$ этому излому (см. рис.3) отвечает $T_c^* = 0.47$, а температура $T^* = T_c^*$ соответствует переходу капли в кластер с икосаэдрической структурой.

При дальнейшем понижении температуры до некоторого характеристического значения T_s^* ($T_s^* = 0.46$ для кластера с $N = 103$) на кривой $u^*(T^*)$ наблюдается резкий всплеск, который можно интерпретировать как мгновенное разрушение упорядоченной структуры, после которого вновь происходит процесс кристаллизации, и наночастица приобретает искаженную ОЦК-структуру (максимальное значение первого координационного числа $z_1^{(\max)} = 8$, среднее значение $\langle z_1 \rangle = 6$). Следует отметить, что график на рис.3 отвечает совокупности большого числа “экспериментальных” точек. Иными словами, он не стро-

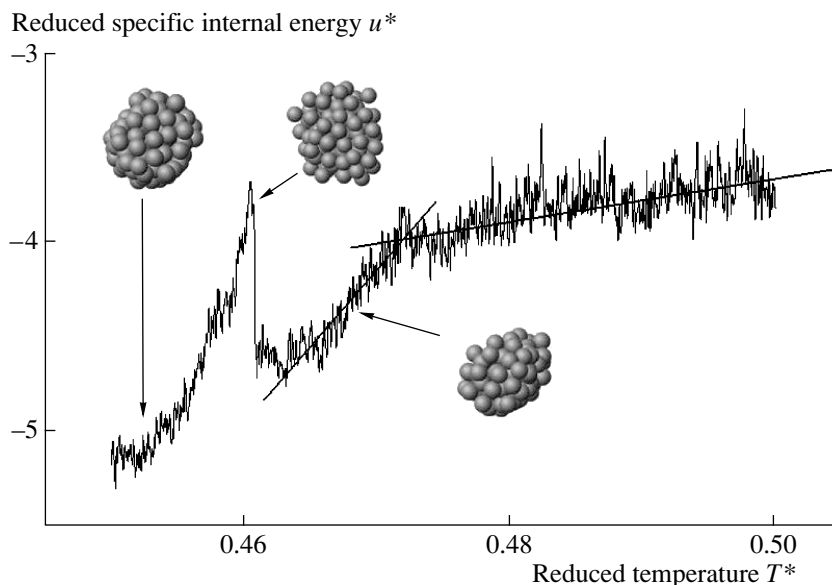


Рис. 3. Зависимость потенциальной части приведенной удельной внутренней энергии от приведенной температуры при кристаллизации леннард-джонсовской наноклапты, содержащей 103 атома

ился с использованием каких-либо кривых и аналогичен в этом плане графикам самописцев. В связи с этим, в отличие от рис.2, на нем отчетливо видны флуктуации внутренней энергии кластера.

Таким образом, структурные превращения в леннард-джонсовских кластерах характеризуются, по сравнению с металлическими частицами, рядом специфических особенностей, детальное обсуждение которых выходит за рамки данной работы. Тем не менее, можно сделать вывод, что в этих кластерах также обнаруживается структурный переход, аналогичный структурному переходу в кластерах Ni.

5. Заключение. Необходимость производства современных материалов, оптоэлектронных и других устройств, а также создания новых технологий стимулировали интерес к развитию методов синтеза наночастиц и их последующей обработки. Наибольший технический интерес в получаемых частицах представляет их размер и субструктура (величина поверхности, наличие и концентрация дефектов, кристаллическая структура), так как именно первичные частицы с размером от 1 до 100 нм являются минимальными строительными блоками, образующими дальнейшие, уже напрямую используемые в нанотехнологиях, структуры. Однако сейчас остро необходима теоретическая оценка различных аспектов формирования и функционирования кластеров. Наличие такой теории может стать направляющей линией реальных экспериментов по производству наночастиц с заданными размером, структурой и, следовательно,

физико-химическими свойствами. Однако производство наночастиц с фиксированной кристаллической структурой требует понимания базовых принципов такого формирования.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что размер металлического кластера в 200–250 атомов, по всей видимости, является тем естественным пределом, ниже которого в реальных условиях эксплуатации либо невозможно сохранить исходную ГЦК модификацию, либо для ее поддержания потребуются дополнительные устройства охлаждения. Полученные нами результаты должны быть учтены при создании магнитных носителей информации нового поколения.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 08-02-98001-р-сибирь_а, и # 08-03-97511-р-центр_а).

1. Н. Кобаяси, *Введение в нанотехнологию*, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2007.
2. L. J. Rodrigues-Lopez, F. Aguilera-Granja, A. Vega, and J. A. Alonso, *Eur. Phys. J. D* **6**, 235 (1999).
3. M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **116**, 9703 (2001).
4. S. Z. Hua and H. D. Chopra, *Phys. Rev. B* **67**, 060401(R) (2003).
5. S. Krüger, M. Stener, and N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **114**, 5207 (2001).
6. B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **116**, 1343 (2002).

7. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы*, М.: Наука, 1986.
8. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *ЖТФ* **74**(3), 81 (2004).
9. F. Cleri and V. Rosato, *J. Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
10. E. B. Krissinel and J. Jellinek, *J. Quantim Chem.* **62**, 185 (1997).
11. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
12. Y. Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **115**, 385 (2001).
13. H. S. Nam, Nong M. Hwang, B. D. Yu, and J. K. Yoon, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275502 (2002).
14. J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.* **91**, 4950 (1987).
15. S. Iijima and T. Ichihashi, *J. Phys. Rev. Lett.* **56**, 617 (1986).
16. Ю. Н. Горностырев, И. Н. Карькин, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, *ФММ* **96**(2), 19 (2003).
17. Б. М. Смирнов, *УФН* **177**(4), 370 (2007).
18. И. В. Суздаев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, М.: КомКнига, 2006.
19. В. М. Самсонов, В. В. Дронников, А. А. Волнухина, *Поверхность* №1, 3 (2004).