

УДК: 538.911:539.213

Влияние поверхности на особенности аморфизации системы Ni-Ag

Е. В. Фурсов^а, А. Т. Косилов^б, А. Ю. Прядильщиков

Воронежский государственный технический университет,
кафедра материаловедения и физики металлов,
Россия, 394026, г. Воронеж, Московский пр-т, д. 14

E-mail: ^а evgeniy.fursov@yandex.ru, ^б kosilovat@mail.ru

Получено 23 сентября 2014 г.,
после доработки 16 апреля 2014 г.

В рамках метода молекулярной динамики, с использованием многочастичного потенциала межатомного взаимодействия, на модели свободной частицы $Ni_{60}Ag_{40}$ диаметром 40 Å, исследована структурная эволюция в процессе закалки. Проведен сравнительный анализ структурных перестроек для моделей частицы и массивного образца. Отмечено снижение температуры начала и конца превращений для частицы. Показано, что в образовании перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, для модели свободной частицы, задействовано на 10 % атомов больше, чем для модели массивного тела.

Ключевые слова: металлическая наночастица, молекулярная динамика, икосаэдр

Effect of the surface on characteristics of amorphization Ni-Ag system

E. V. Fursov, A. T. Kosilov, A. Yu. Pryadilshchikov

Voronezh state technical university, 14 Moskovskiy pr-t, Voronezh, 394026, Russia

Abstract — Molecular dynamics simulation using the embedded-atom method is applied to study the structural evolution of the particle diameter of 40 Å during the quenching process. Was carried comparative analysis of the structural reconstruction for the particle and the bulk models. Was a reduction in temperature of the beginning and end of the transformation of the particle. In formation of a percolation cluster from interpenetrating and contacting icosahedrons, for model of the particle, it is involved for 10 percent of atoms more, than for model of a bulk.

Keywords: metal nanoparticle, molecular dynamics simulation, icosahedron

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 263–269 (Russian).

Введение

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к изучению свойств металлических частиц нанометрового диапазона. Нанометровые частицы находят практическое применение, например, в катализе [Ding, Chen, Erlebacher, 2004], сенсорной технике [Mitsunori Nieda, Dixon, Daniel et al, 2004]. Известно, что нанокластеры резко отличаются химической активностью, механическими, магнитными, а также другими свойствами от объемных материалов. Изучение структуры свободных наночастиц лежит в основе понимания специфики их свойств. Но несмотря на большое число исследований различными экспериментальными и теоретическими методами [Marks, 1994; Baletto, Mottet, Ferrando, 2001; Ascencio, Perez, Jose-Yacamán, 2000], механизм процессов структурной эволюции до сих пор не достаточно изучен.

В этой работе с целью установления влияния масштабного фактора на закономерности организации атомной структуры при аморфизации двухкомпонентных систем типа металл–металл проведен сравнительный статистико-геометрический и кластерный анализ модели частицы $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ диаметром 40 Å в процессе закалки из расплава со скоростью $4,4 \cdot 10^{12}$ К/с и модели с периодическими граничными условиями [Прядильщиков, Косилов, Кузьмищев, 2006]. Выбор сплава $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ в качестве объекта исследования обусловлен высокой склонностью этой системы к аморфизации, которая вызвана практически полным отсутствием растворимости и слабым химическим взаимодействием между компонентами сплава. Таким образом, при стекловании данного сплава основным фактором, влияющим на структуру, является соотношение размеров атомов, а композиционное упорядочение в данном случае работает слабо.

Описание модели

Взаимодействие между атомами рассчитывалось в рамках метода погруженного атома [Daw, Baskes, 1984; Clementi, Roetti, 1974]. Структура наночастиц формировалась путем случайного расположения атомов с последующей статической релаксацией (СР) системы. Далее атомам сообщались скорости при температуре $T = 2300$ К в соответствии с распределением Максвелла. Методика молекулярно-динамического расчета заключалась в численном интегрировании ньютоновских уравнений движения с временным шагом $\Delta t = 1.5$ фс по алгоритму Верле в скоростной форме [Verlet, 1967]. При указанной температуре система выдерживалась в течение 3000 временных шагов. Постоянство температуры осуществлялось путем перенормировки скоростей в каждом временном интервале таким образом, чтобы средняя кинетическая энергия соответствовала заданной температуре. После этого на протяжении 3000 временных шагов проводился адиабатический отжиг.

Циклическая процедура закалки представляла собой ступенчатое понижение температуры на $\Delta T = 20$ К, поддержание этой температуры в системе на протяжении $1000 \Delta t$ и последующий отжиг в адиабатических условиях на протяжении $2000 \Delta t$. Продолжительность одного цикла составляла $3000 \Delta t$, что равно 4.5 пс. Скорость закалки, таким образом, составила $4.4 \cdot 10^{12}$ К/с. Усреднение термодинамических характеристик системы проводилось в течение последних $1000 \Delta t$ каждого цикла. После каждого цикла систему методом статической релаксации переводили в состояние с $T = 0$, предоставляя атомам возможность занять равновесные положения в локальных потенциальных ямах. Для статически релаксированных моделей рассчитывались потенциальная энергия U_0 , произведение давления на объем P_0V и проводился структурный анализ [Медведев, 2000]. Такая процедура позволяла проводить детальный анализ структурной перестройки системы на всех этапах ее эволюции.

Результаты и их обсуждение

Потенциальные энергии, приходящиеся на один атом модели наночастицы U_0 и модели массивного образца U_0' изменяются непрерывно, а на их производных наблюдается макси-

мум при температуре «окружающей среды» $T \sim 1000$ К для модели частицы и $T \sim 1180$ К для модели с периодическими граничными условиями (рис. 1). На графиках представлены результаты одиночного вычислительного эксперимента, однако в результате закалки частицы диаметром 30 \AA наблюдалось идентичное смещение максимума производной.

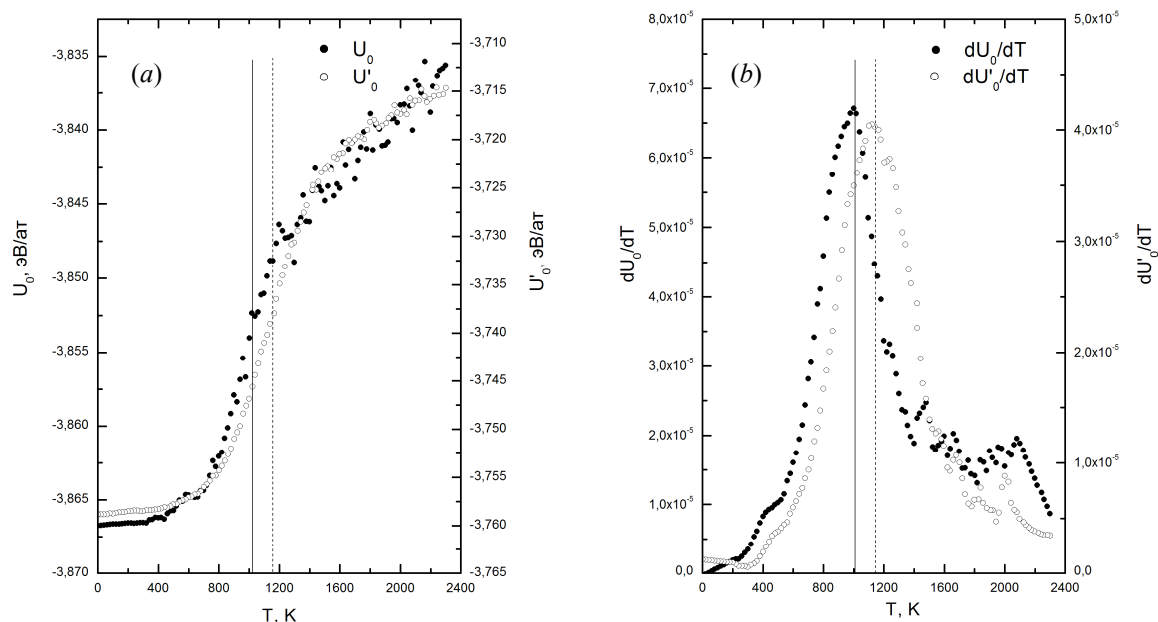


Рис. 1. Сравнение зависимостей потенциальной энергии, приходящейся на один атом (а), и ее производной (б) от температуры «окружающей среды» T в условиях охлаждения из расплава со скоростью $4.4 \cdot 10^{12}$ К/с. Для изолированной частицы диаметром 40 \AA (черные точки) и массивного образца [Прядильщиков, Косилов, Кузьмищев, 2006] (белые точки)

Таблица 1. Распределение для модели $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ координационных многогранников, доля которых превышает 1 % как в расплаве, так и после закалки

Многогранник	Свободная наночастица		Массивный образец	
	Доля при 2300 К, %	Доля при 0 К, %	Доля при 2300 К, %	Доля при 0 К, %
(0-0-12-0)	5.049	10.930	4.671	8.105
(0-1-10-2)	7.098	8.762	5.774	6.903
(0-1-10-3)	3.119	3.029	2.384	2.756
(0-1-10-4)	1.544	3.178	2.469	3.810
(0-2-8-2)	8.583	7.187	5.318	5.998
(0-2-8-3)	2.940	3.594	2.559	2.685
(0-2-8-4)	4.722	4.960	4.975	4.905
(0-2-8-5)	1.485	2.020	3.514	4.251
(0-3-6-3)	2.911	2.257	1.836	1.684
(0-3-6-4)	8.197	6.653	6.842	7.079
(0-3-6-5)	2.079	1.871	3.350	3.060

Статистико-геометрический анализ показал, что только 11 различных многогранников Вороного, представленных в таблице 1, имеют долю более 1 % в обеих моделях как в жидком состоянии, так и после закалки до 0 К. При этом наиболее интенсивный рост (от 4.7 % до 8.1 % для модели с периодическими граничными условиями и от 5.0 % до 10.9 % для модели

наночастицы) испытывает доля многогранников Вороного (0-0-12-0) — додекаэдров, которым соответствует координационный многогранник — икосаэдр. Изменение доли других многогранников не столь значительно. Общая доля атомов, участвующих в построении икосаэдров в процессе закалки, изменяется от 41.3 % до 59.3 % для модели массивного образца, и от 45.6 % до 69.7 % для модели наночастицы. Таким образом в исходной модели расплава с периодическими граничными условиями каждому икосаэдру в среднем принадлежит 8.8 атомов, после закалки это число уменьшилось до 7.3 за счет увеличения доли взаимопроникающих и контактирующих икосаэдров. Для модели наночастицы эти числа составляют 9.1 и 6.4 соответственно. Также следует отметить, что в обеих моделях в центрах 99 % икосаэдров находятся меньшие по размеру атомы никеля.

Из представленных на рисунке 2 зависимостей видно, максимальная скорость роста числа икосаэдров (точки перегиба) приходится на температуры $T \sim 1200$ К для модели массивного образца и $T \sim 1000$ К для модели наночастицы. Стоит обратить внимание на то, что в модели с периодическими граничными условиями, начиная с температуры $T \sim 750$ К, доля икосаэдров практически не изменяется. В модели частицы, наоборот, увеличение происходит до гораздо более низких температур $T \sim 300$ К. Это, по видимому, обусловлено тем, что прилегающие к поверхности атомы обладают большей подвижностью из-за наличия оборванных связей. Поэтому процессы перестройки структуры происходят более интенсивно и возможны при более низких температурах, чем это наблюдалось в модели массивного образца.

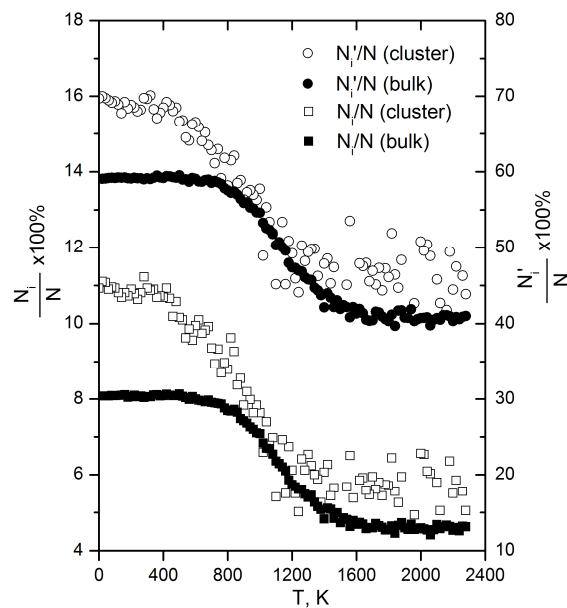


Рис. 2. Зависимость от температуры окружающей среды T доли атомов N_i/N , находящихся в центрах икосаэдров (квадраты) и доли атомов N'_i/N , задействованных в построении икосаэдров (круги) для изолированной частицы диаметром 40 \AA — незакрашенные фигуры и массивного образца — покрашенные фигуры

Для модели наночастицы были рассчитаны парные функции распределения атомов, расположенных в центрах икосаэдров, при температурах «окружающей среды» 2300, 1200, 1100, 1000, 900, 800 и 0 К. Их графики имеют практически один и тот же вид, поэтому на рис. 3а представлен график только одной из них, рассчитанной при температуре 1000 К. Первый пик на графике соответствует контакту взаимопроникающих икосаэдров, второй — контакту по граням и ребрам, третий — контакту по вершинам, а область правее вертикальной линии соответствует изолированным икосаэдрам. Анализ зависимостей числа икосаэдров в наибольшем кластере от расстояния между соседними икосаэдрами (рис. 3б) показал, что при температуре

$T = 2300$ К большая часть икосаэдров изолированы друг от друга. При $T = 1000$ К количество икосаэдров в кластере начинает заметно расти в области соответствующей контакту по граням и ребрам, следующее резкое увеличение числа икосаэдров в кластере наблюдается при $r \sim 5$ Å, что соответствует контакту по вершинам. После закалки изолированные икосаэдры в модели частицы практически отсутствуют, количество контактирующих по вершинам икосаэдров также незначительно, большинство икосаэдров являются взаимопроникающими и контактирующими по граням и ребрам.

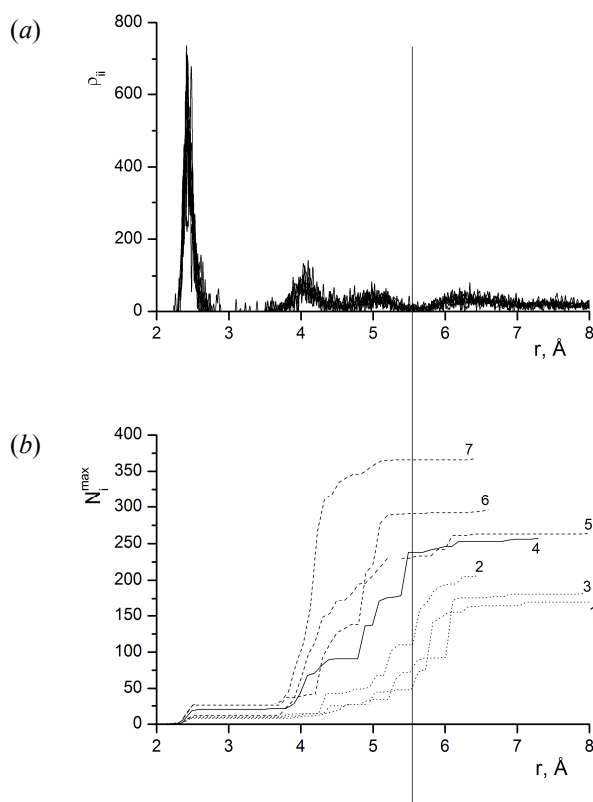


Рис. 3. Парная функция радиального распределения $\rho(r)$ атомов, находящихся в центрах икосаэдров — (a) и число таких атомов в наибольшем по размеру кластере с расстояниями между соседями меньшими либо равными r — (b). Вертикальная линия разделяет области взаимопроникающих и контактирующих между собой (слева) и изолированных (справа) икосаэдров. Цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 соответствуют температурам «окружающей среды» 2300, 1200, 1100, 1000, 900, 800 и 0 К

Рост наибольшего кластера, состоящего только из взаимопроникающих и контактирующих икосаэдров в процессе закалки для обеих моделей отображен на рисунке 4. Резкий рост размера кластера в модели частицы начинается при $T \sim 1200$ К, а точка перегиба, соответствующая наибольшей скорости роста кластера, наблюдаются при $T \sim 1000$ К. Для массивной модели началу роста кластера соответствует температура $T \sim 1400$ К, а максимальной скорости роста — $T \sim 1180$ К [Прядильщиков, Косилов, Кузьмищев, 2006]. При последующем понижении температуры наблюдается дальнейшее увеличение размера максимального кластера. Смещение процессов роста кластера в модели свободной частицы в область более низких температур, по-видимому, объясняется тем, что атомы, прилегающие к поверхности, обладают большей подвижностью из-за наличия оборванных связей. Поэтому процессы перестройки структуры происходят более интенсивно и возможны при более низких температурах. Экспериментальных данных о процессе стеклования исследуемого сплава найти не удалось.

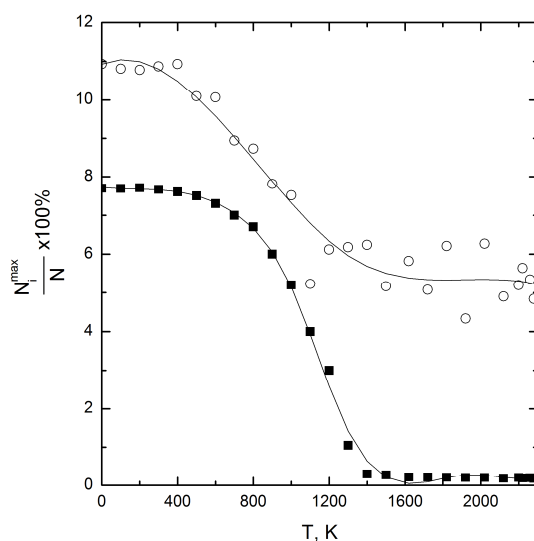


Рис. 4. Зависимость доли атомов, образующих наибольший кластер из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров N_i^{\max}/N , для массивного образца (закрашенные квадраты) и изолированной частицы диаметром 40 \AA (незакрашенные круги) от температуры «окружающей среды» T

Заключение

Проведенный в настоящей работе сравнительный анализ эволюции атомной структуры сплава $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ в процессе закалки показал, что для наночастицы, так же как и для массивного образца, основной структурной перестройки при стекловании является образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в центрах которых преимущественно располагаются атомы Ni. Однако наличие свободной поверхности у наночастицы обеспечивает высокую подвижность атомов, примыкающих к ней, и понижение энергии активации процессов перестройки структуры, из-за чего стеклование происходит при более низкой температуре, по сравнению с массивным образцом. Наряду с этим повышенная диффузионная подвижность атомов вблизи свободной поверхности обеспечивает как общий рост числа икосаэдров, так и рост максимального по размеру кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров при более низких температурах.

Список литературы

- Медведев Н. Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / РАН Сиб. отд-е, РФФИ, Институт химической кинетики и горения СО РАН. Издательство СО РАН 2000, 214 с.
- Прядильщиков А. Ю., Косилов А. Т., Кузьмищев В. А. Механизм аморфизации двойного сплава $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ // Вестник ВГТУ. — 2006. — Т. 2, № 11. — С. 56–60.
- Clementi E., Roetti C. Roothan–Hartree–Fock Atomic Wavefunctions // At. Data Nucl. Data Tables. — 1974. — Vol. 14, № 3–4. — P. 177–324.
- Ascencio J. A., Perez M. and Jose-Yacamán M. Surf. Sci. — 2000. — 447. — 73 p.
- Baletto F., Mottet C. and Ferrando R. Phys. Rev. — 2001. — B63. — 155408.

-
- Daw M. S., Baskes M. I.* Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and other Defects in Metals // *Phys. Rev. B: Solid State.* — 1984. — Vol. 29, No. 12. — P. 6443–6453.
- Ding Y., Chen M., Erlebacher J.* // *JACS.* — 2004. — Vol. 126. — P. 6876.
- Marks L. D.*, *Rep. Prog. Phys.* — 1994. — Vol. 57. — P. 603.
- Mitsunori Hieda R. G., Dixon M., Daniel T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84. — P. 628.
- Verlet L.* *Computer Experiments on Classical Fluids. I.* Thermodynamic Properties of Lennard-Jones Molecules / L. Verlet // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 159. — P. 98–103.