

УДК 538.953

## ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Cu НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ (100)

Д. Б. Алексеев, А. М. Салецкий, О. В. Степанюк

(кафедра общей физики)

E-mail: sam@rector.msu.ru

**Представлены результаты компьютерного моделирования процессов плавления малых кластеров Cu на поверхности меди методом молекулярной динамики. Установлено, что температура плавления поверхности меди (100) меньше, чем для объема. Показано, что зависимость температуры плавления кластера от его размера имеет немонотонный характер.**

### Введение

В начале прошлого века Линдемманн пришел к заключению, что твердые тела начинают плавиться при нагревании, если амплитуда колебаний атомов вокруг равновесных положений достигает некоторой критической величины [1]. Обычно эта величина составляет порядка 10% от ближайшего расстояния между атомами. С точки зрения атомного упорядочения при плавлении дальний порядок в твердом теле разрушается и образуется жидкое состояние, обладающее только ближним порядком. В связи с тем что атомы на поверхности твердых тел имеют меньше соседей, чем атомы в объеме, поверхности твердых тел должны переходить в жидкое состояние при более низких температурах, чем массивные тела. Первый эксперимент, который подтвердил теоретические предсказания о плавлении поверхности твердых тел, был выполнен в 1985 году [2]. Было установлено, что поверхность (110) свинца переходит в жидкое состояние при температуре на 40 K ниже точки плавления.

Бурное развитие нанотехнологии в последние 10–15 лет поставило перед исследователями ряд проблем, связанных со стабильностью наноструктур. Изменение свойств нанообъектов при нагревании, другими словами, их температурная стабильность представляет одну из важнейших задач в области нанотехнологии. Понимание на атомном уровне того, как структура наночастиц изменяется при нагревании, может позволить «управлять» их термодинамическими свойствами.

В случае свободного кластера поверхностные атомы более слабо связаны со своими соседями, чем атомы в объеме. Поэтому простое применение критерия Линдемманна объясняет, почему температура плавления свободного кластера ниже, чем у массива атомов.

Ряд работ, выполненных в последние годы, подтвердили зависимость температуры плавления наносистемы (нанокластеров и нанопроводов) от их размеров [3–5]. В основном в вышеуказанных рабо-

тах теоретически и экспериментально исследовались достаточно большие наночастицы (тысячи атомов). В этом случае макроскопические модели дают надежное предсказание термодинамических свойств частиц. В случае малых частиц (десятки–сотни атомов) компьютерное моделирование позволяет проследить структурные изменения в наночастицах при нагревании [6].

Следует отметить, что недавние эксперименты с кластерами олова [7] и галлия [8], содержащими менее 40 атомов, показали сильное увеличение температуры плавления по сравнению с массивными материалами из этих веществ. Также необычное поведение было объяснено существенными структурными изменениями в малых кластерах. В случае малых кластеров (десятки атомов) неоднородные деформации могут возникать на границе раздела между кластером и подложкой. До настоящего времени исследования плавления кластеров на поверхности металлов в основном проводились для кластеров очень больших размеров [9, 10]. В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования плавления малых (состоящих из 2–40 атомов) Cu кластеров на поверхности Cu (100).

### Методика расчета

Нами использовался метод молекулярной динамики. Одним из ключевых вопросов при использовании этого метода является корректное описание межатомных взаимодействий. Исследования последних лет показали, что многочастичные межатомные потенциалы, полученные в приближении метода сильной связи, позволяют хорошо описывать структуры массивных тел, поверхностей и различных наноструктур [11, 12].

Полная энергия системы, состоящей из кластера и поверхности металла, описывается в виде

$$E = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (1)$$

где притягивающая часть  $E_B^i$  включает в себя многочастичные межатомные взаимодействия [13]

$$E_B^i = - \left( \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомом  $i$  и  $j$ ,  $r_0^{\alpha\beta}$  — расстояние между атомами (первые соседи) в массиве,  $\xi$  — эффективный интеграл перескока метода сильной связи [14], параметр  $q$  описывает затухание энергии притягивающего взаимодействия с расстоянием. Потенциал (2) является многочастичным, поскольку он не может быть представлен в виде суммы парных компонент.

Отталкивающее взаимодействие  $E_R^i$  представляется в форме парного потенциала Борна–Майера

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp[-P_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)], \quad (3)$$

где  $A_{\alpha\beta}$  и  $P_{\alpha\beta}$  — параметры потенциала.

Все параметры в выражениях (2), (3) оптимизируются с учетом экспериментальных или квантово-механически рассчитанных значений энергии связи, постоянной решетки и упругих констант для чистых компонент.

Поверхность металла моделирована 10 слоями, в каждом из которых было 392 атома. Поверх этой конфигурации строился кластер.

Уравнение движения для всех атомов решалось, используя алгоритм Verbet [15] с временным шагом  $0.001 \cdot 10^{-5}$  с. При каждой температуре система термостабилизировалась в течение  $5 \cdot 10^4$  временных шагов, после чего набиралась статистика по  $10^5$  шагам. Нагревание системы производилось с шагом 100 К. Температура плавления поверхности металла и кластеров определялась путем анализа среднеквадратичных смещений атомов [16]:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathfrak{R}_i(t) - \mathfrak{R}_i(0)|^2 \rangle, \quad (4)$$

где  $N$  — количество атомов в системе,  $\mathfrak{R}_i(0)$  — начальная позиция  $i$ -го атома,  $\mathfrak{R}_i(t)$  — позиция атома  $i$  в момент времени  $t$ ,  $\langle \dots \rangle$  — упорядочение по времени.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчета среднеквадратичного смещения атомов поверхностных слоев меди (100) (2D). Из рис. 1 видно, что существенная разница между слоями наблюдается при достаточно высоких температурах ( $\sim 1000$  К). При температурах 1000, 1100, и 1200 К для верхнего, второго и третьего слоев соответственно наблюдается достаточно резкое изменение градиента зависимости среднеквадратичного смещения атомов, что говорит о разупорядочении поверхности и переходе

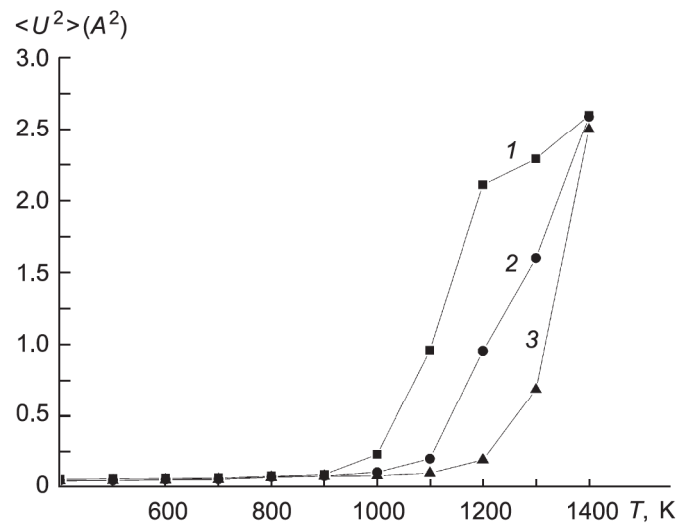


Рис. 1. Зависимости среднеквадратичного смещения атомов для трех верхних слоев поверхности меди (100) от температуры: 1 — верхний слой, 2 — второй слой, 3 — третий слой

ее из кристаллической фазы в жидкую. Важно отметить, что атомы поверхностных слоев имеют различные амплитуды колебаний при увеличении температуры. Атомы самого верхнего слоя являются более подвижными вследствие того, что они имеют меньше атомных соседей, т.е. координационное число для этих атомов ниже, чем в более глубоких слоях. Атомы второго слоя также переходят в разупорядоченное состояние при более низких температурах, чем в массивном образце Cu ( $T_m^{3D} = 1536$  К) [17]. Наши исследования показали, что для этих атомов отсутствие атомных соседей на расстояниях больших, чем ближайшее расстояние, приводит к увеличению температурных колебаний. Амплитуда колебаний в третьем слое уже достаточно близка по величине к колебаниям в общем объеме (3D) массива меди.

Полученные результаты иллюстрируют наличие стадии «предплавления», которая характеризуется «размыванием» области перехода от кристаллического к жидкому состоянию. Данные, представленные на рис. 1, показывают, что в интервале температур от 1000 до 1200 К на поверхности меди образуется «квазижидкий» слой (1-й — 3-й поверхностные слои) толщиной около 4 Å. При нагревании выше чем 1200 К атомы более глубоких поверхностных слоев начинают переходить в разупорядоченные состояния.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что температура плавления у поверхности  $T_m^{2D}$  ниже, чем у массивного материала  $T_m^{3D}$ . При введении малых кластеров Cu на поверхность меди взаимодействие между атомами кластера и подложки определяет термодинамическую стабильность системы. При этом стабильность кластеров также будет зависеть от их формы. Вследствие симметрии

поверхности (001) наиболее часто образующимися структурами будут квадратные кластеры. Хотя из данных экспериментов по напылению атомов на поверхности металлов следует, что могут наблюдаться и метастабильные нанокластеры, переход которых в энергетически более выгодные состояния зависит от температуры, т.е. определяется кинетическими эффектами [17]. Мы рассчитали температуру плавления кластеров подобно тому, как это было сделано для чистой поверхности. В случае димера, линейного тримера и квадратных кластеров, состоящих из четырех атомов, все атомы следует рассматривать как поверхностные. В случае квадратных кластеров большего размера, состоящих из 9, 16, 25 и т.д. атомов, атомы внутри и на границе кластеров могут иметь различные величины температурных колебаний.

Плавление кластеров можно представить как резкое увеличение числа возможных изомерных состояний. Иными словами, при плавлении кластер флуктуирует между различными локальными энергетическими состояниями системы.

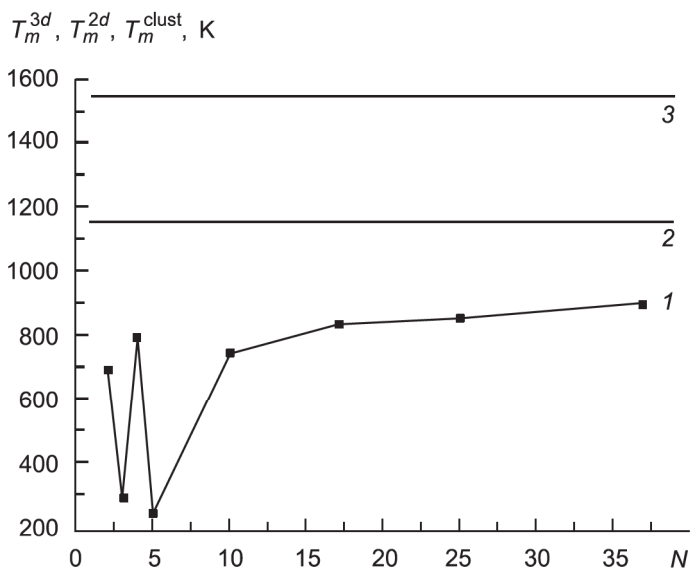


Рис. 2. Зависимость температуры плавления кластеров меди  $T_m^{\text{clust}}$  на поверхности меди (100) (1), поверхности  $T_m^{2D}$  (2) и объемной системы  $T_m^{3D}$  (3) от количества атомов в кластере  $N$

На рис. 2. представлена зависимость температуры плавления кластеров  $T_m^{\text{clust}}$  на поверхности меди от числа атомов. Наши расчеты показали, что при увеличении температуры димер разрывает связи с поверхностью и начинает перемещаться по ней, практически сохраняя длину связи до температуры порядка 600 К. Выявлены немонотонные изменения  $T_m^{\text{clust}}$  при изменении числа атомов в кластере от 2 до 5, что может быть объяснено следующим образом. В кластерах с двумя, тремя и пятью атомами только одна атомная связь определяет температурные колебания системы атомов. В квадратном клас-

тере из четырех атомов атом должен «нарушить» две атомные связи, чтобы перейти в некоторое другое энергетическое состояние, поэтому температура плавления четырехатомного кластера выше. Интересно отметить, что энергия диссоциации малых медных кластеров на поверхности меди проявляет такую же немонотонную зависимость [18]. Для кластеров больших размеров температура плавления монотонно увеличивается с их размером, но остается ниже температуры плавления поверхности.

Плавление кластеров на поверхности носит локальный характер. Это означает, что переход в жидкое состояние происходит только в самом кластере и в прилегающей области поверхности, причем плавление начинается на внешней границе кластера.

## Заключение

В настоящей работе проведено исследование процессов плавления поверхности меди и кластеров меди на этой поверхности методом молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. Зафиксировано понижение температуры плавления поверхности  $T_m^{2D}$  по сравнению с температурой плавления объемной системы  $T_m^{3D}$ . Переход поверхности в жидкое состояние происходит с формированием «квазижидкого» состояния в поверхностном слое толщиной 4 Å. Установлена немонотонная зависимость температуры плавления малых кластеров Cu  $T_m^{\text{clust}}$  на поверхности меди (100) от их размеров (числа атомов). При этом локальное плавление на поверхности с кластерами происходит при температурах ниже температуры поверхности.

## Литература

1. Lindemann F.A. // Z. Phys. 1930. **14**. P. 609.
2. Frenken J.W.M., Van der Veen J.F. // Phys. Rev. Lett. 1985. **54**. P. 134.
3. Zhany M., Efremov M., Schiettekatte F. et al // Phys. Rev. 2000. **B62**. P. 10548.
4. Safael A., Attarian Shandiz M., Sanjabi S. et al. // J. Phys. Condens Matter. 2007. **19**. P. 216216.
5. Wany B., Wary G., Chen X., Zhao Z. // Phys. Rev. 2003. **B67**. P. 193403.
6. Balletto F., Fernando R. // Rev. Mod. Phys. 2005. **77**. P. 371.
7. Shvartsbury A.A., Jarrold M.F. // Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. P. 2530.
8. Breaux G.A., Benirschke R.C., Sugai T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. **91**. P. 215508.
9. Hendy S.C // Nanotechnology. 2007. **18**. P. 175703.
10. Diny F., Rosen A., Curtarolo S., Bolton K. // Appl. Phys. Lett. **88**. P. 133110.
11. Liu B., Tao S. // Phys. Rev. 2006. **B74**. P. 195433.
12. San Z., Liu Q., Zhuang J. // Phys. Rev. 2005. **B72**. P. 11505.

13. *Rosato V., Guillope B., Legrand B.* // *Philos. Mag.* 1989. **A59**. P. 321.
14. *Tartagino U., Zyкова-Timan T., Ercolessi F., Tosatli E.* // *Phys. Rev.* 2005. **411**. P. 291321.
15. *Allen M.P., Tildosley D.J.* *Computer Simulation of liquids.* Oxford, 1990.
16. *Al-Rawi A.N., Kara A., Rahman T.S.* // *Phys. Rev.* 2002. **B66**. P. 165439.
17. *Jorritsma L.C., Bijnagte M., Rosenfeld G., Poelsema B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. **78**. P. 911.
18. *Breman M., Barkma G.T., Boerma D.O.* // *Surf. Sci.* 1995. **323**. P. 71.

Поступила в редакцию  
06.09.2007