

УДК. 532.6:541.8

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ¹

С.С. Харечкин

Тверской государственный университет,
кафедра теоретической физики

Проведено сравнительное молекулярно-динамическое исследование кристаллизации бинарных наноклапел с различным процентным соотношением компонентов. Особое внимание уделено тенденции к формированию нанокристаллов икосаэдрической формы при кристаллизации леннард-джонсовских наноклапел, в которых энергетические параметры компонентов различаются вдвое. Предпринята попытка классифицировать фазовое состояние получаемых объектов по виду радиальной функции распределения.

В проведенных нами ранее исследованиях [1], мы столкнулись с таким явлением, как тенденция к формированию нанокристаллов икосаэдрической формы при кристаллизации бинарных наноклапел, энергетические параметры компонентов которых различаются вдвое. Вид нанокристалла, полученного при кристаллизации бинарной (1:1) наноклапел представлен на рис. 1.

Как видно из рисунка, имеет место тенденция к формированию граней в форме правильного треугольника, тогда как в однокомпонентных леннард-джонсовских системах такой эффект не наблюдается [1]. Очевидно, что изменения в морфологии должно отразиться и на структурных характеристиках получаемых нанокристаллов.

Нами была проведена серия компьютерных молекулярно-динамических экспериментов по кристаллизации достаточно массивной (5000 атомов) бинарной леннард-джонсовской наноклапел в различающимися вдвое энергетическими параметрами компонентов в режиме медленного (за 10000 шагов эволюции) охлаждения: от приведенной температуры $T^*=0.65$ (температура плавления) до температуры $T^*=0.2$. При этом мы варьировали процентное содержание компонента с более высокой энергией. Результаты, полученные при кристаллизации наноклапел с 35% содержанием компонента с $\varepsilon_2=2 \varepsilon_1$ представлены на рис. 2.

¹ Работа выполнена под руководством и при участии профессора В.М. Самсонова

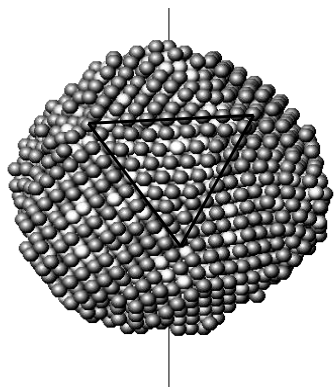


Рис. 1. Вид нанокристалла, полученного при медленном охлаждении бинарной (1:1) леннард-джонсовской наноклапки, энергетические параметры которой различаются вдвое. Линиями очерчены ребра сформировавшейся треугольной грани

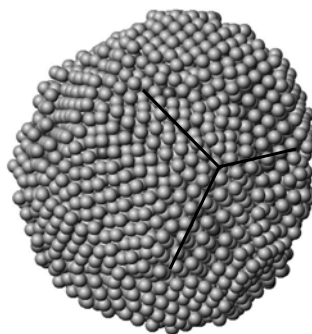


Рис. 2. Вид нанокристалла, полученного при медленном охлаждении бинарной леннард-джонсовской наноклапки с 35% содержанием компонента с $\epsilon_2=2\epsilon_1$. Линиями очерчены ребра формирующихся граней

Как видно из рисунка, данный процесс характеризуется формированием некоторых вершин, от которых отходят треугольные грани. Также можно заметить, что компонент с более высокой энергией практически отсутствует на поверхности нанокристалла. Это предположение подтверждают профили распределения компонентов представленные на рис. 3.

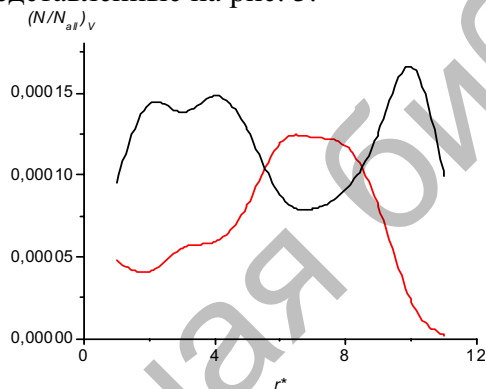


Рис. 3. Профили распределения компонентов в нанокристалле. График 1 показывает профиль распределения основного компонента $\epsilon_1=1$, график 2 – второго компонента с $\epsilon_2=2\epsilon_1$

При оценке фазового состояния полученной наночастицы мы исходили из усредненного значения первого координационного числа, а также из вида радиальной функции распределения. Для данной конфигурации значение среднего первого координационного числа оказалось достаточно низким ($Z_1=8,21$). Данный факт говорит об отсутствии плотной упаковки, характерной для кристаллов. Вид радиальной функции распределения также не вносит ясности в

представление о фазовом состоянии данного нанообъекта (рис. 4). Если исходить из критерия, предложенного П.П. Кобеко [5], позволяющего дифференцировать кристаллическое, аморфное и жидкое состояния, то вид радиальной функции, представленной рис. 4, соответствует состоянию, промежуточному между жидким и аморфным (второй минимум достаточно хорошо разрешен, но не достигает нулевого значения).

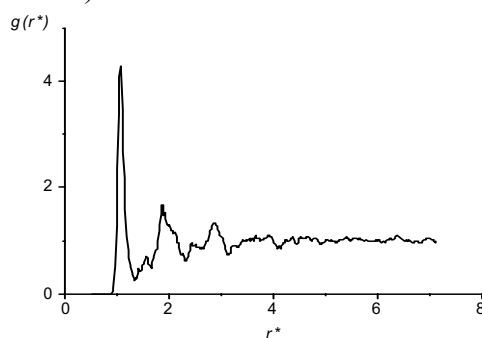


Рис. 4. Вид усредненной радиальной функции распределения в наночастице с 35% примесью высокоэнергетического компонента

По-видимому, такой вид радиальной функции при достаточно высоком значении первого координационного числа, не типичном для жидкого состояния, может быть объяснен наличием градиентов плотности или полостей внутри объекта. Данную гипотезу подтверждает профиль распределения плотности в наночастице (рис. 5).

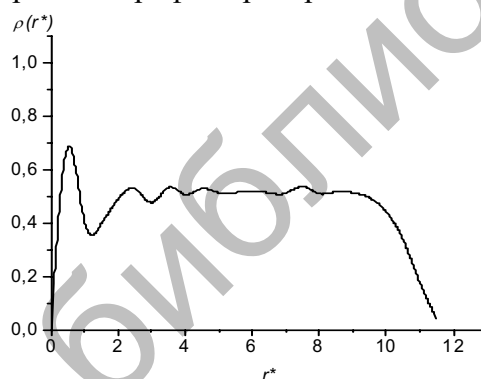


Рис. 5. Вид распределения плотности в наночастице с 35% примеси высокоэнергетического компонента

Особый интерес представляет система с 25% содержанием высокоэнергетического компонента. Как показано на рис. 6, в данной системе формируются еще более четко очерченные треугольные грани, причем в большом количестве. При этом, как и в предыдущем случае, атомы компонента с более высокой энергией практически отсутствуют в поверхностном слое нанокристалла, что подтверждается профилем распределения компонента (рис. 7). Значение среднего первого координационного числа в этом случае заметно выше и равно 9,1. График радиальной функции (рис. 8) для данного случая имеет более выраженные максимумы и минимумы. Однако данным случаем имеет

место почти равномерное распределение плотности в наночастице (рис. 9).

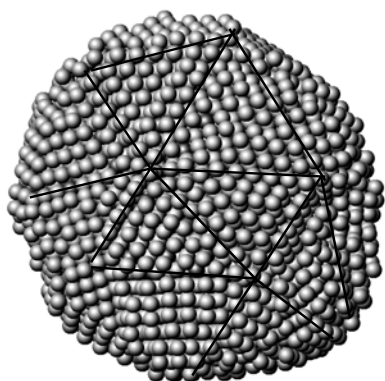


Рис. 6. Вид нанокристалла, полученного при медленном охлаждении бинарной леннард-джонсовской наноклапты с 25% содержанием компонента с $\epsilon_2=2\epsilon_1$. Линиями очерчены ребра формирующихся граней

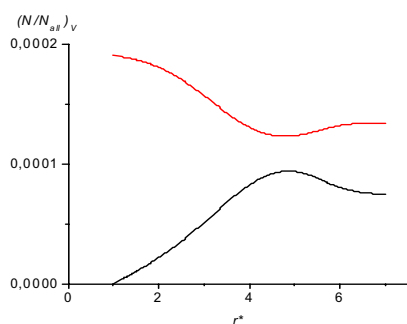


Рис. 7. Профили распределения компонентов в наночастице. График 1 – второго компонента с $\epsilon_2=2\epsilon_1$. График 2 показывает профиль распределения основного компонента $\epsilon_1=1$

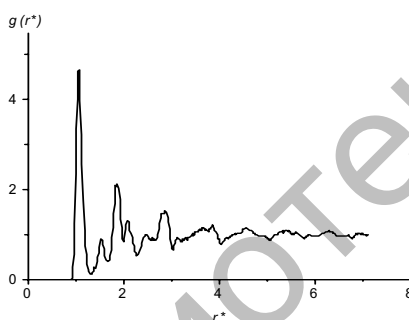


Рис. 8. Вид усредненной радиальной функции распределения в наночастице с 25% примесью высокоэнергетичного компонента

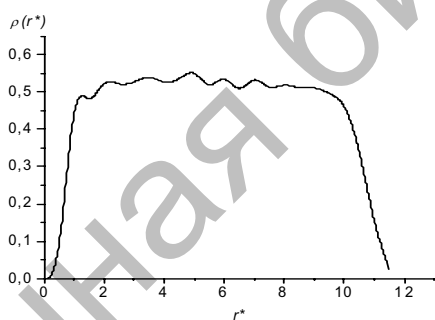


Рис. 9. Вид распределения плотности в наночастице с 25% примесью высокоэнергетичного компонента

Обсуждение результатов. Полученные результаты согласуются независимыми результатами моделирования бинарных кластеров на твердой поверхности [3]. Согласно [3], компонент с большей глубиной

потенциальной ямы парного потенциала концентрируется в центральной части кластера.

На первый взгляд, отмеченный выше результат, противоречит экспериментальным данным по поверхностной сегрегации легирующих примесей в граничных слоях металлов и полупроводников. Так, в работе [4] методом масс-спектро스코пии вторично рассеянных ионов низкой энергии (ВИМС) и электронной ОЖ-спектроскопии исследовались профили распределения примесей фосфора и сурьмы в германии (рис. 10). Было установлено, что независимо от способа внедрения атомов примесей (ионная имплантация или диффузия) после термической разгонки, которая, согласно [4], приводит образец практически в равновесное состояние, максимальная концентрация примеси наблюдается на его поверхности. Однако согласно [5], и фосфор, и сурьма характеризуются меньшей величиной энергии связи, чем германий. Таким образом, экспериментальные результаты по поверхностной сегрегации качественно согласуются с полученными нами результатами по структуре бинарных нанокристаллов.

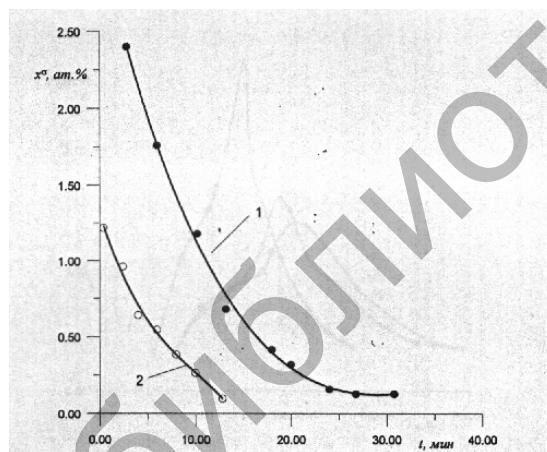


Рис. 10. Профили распределения фосфора (1) и сурьмы (2) в образцах кремния полученные методом ВИМС в работе [4]

Парадоксальное сочетание свойств бинарных нанокристаллов: наличие огранки при рыхлой структуре с пустотами, а также треугольная форма граней наводит на мысль об аналогии между ними и квазикристаллами, в том числе бинарными. Согласно [6], понятие квазикристалла напрямую вытекает из понятия квазипериодичности. Иными словами квазикристалл определяется как объекта с дальним порядком, но без периодичности. Двумерный паттерн такого объекта представлен на рис. 11.

Естественно, что к нанообъектам понятие дальнего порядка не может применяться по определению. Однако не исключено, что в наном мире возможно формирование структур, аналогичных приведенному на рис. 11 примеру. Очевидно, что для исследования этих механизмов понадобятся более точные методы определения

структурных характеристик на основе геометрической информации об объекте. Возможно, с этой целью окажутся перспективными методы обобщенной кристаллографии [7]. Развитие и реализация этих методов в молекулярно-динамическом компьютерном эксперименте является приоритетной задачей работы нашего коллектива.

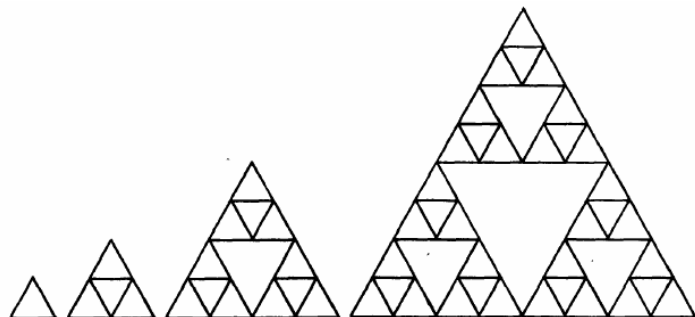


Рис. 11. Пример объекта, обладающего дальним порядком, но неперiodического

Авторы признательны Г.Г. Маленкову за дискуссию.
Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №05-03-32198.

Список литературы

1. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Барбасов Р.П. Сравнительное молекулярно-динамическое исследование процессов нанокристаллизации в однокомпонентных и бинарных системах // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70, №7, С. 1004–1007.
2. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. М.: Наука, 1974.
3. Шведов Е.В. Формирование дискретных и компактных нанокристаллических структур при вакуумной конденсации из одно- и двухкомпонентной паровой фазы. Дисс... докт. физ-мат. наук, Воронеж. 2006.
4. Кармоков А.М. Межфазные явления в многокомпонентных растворах, соединениях и гетерогенных структурах. Дисс... докт... физ-мат. наук. Нальчик, 2000.
5. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
6. Гратиа Д. Квазикристаллы // Успехи физических наук. 1988. Т. 156. Вып. 2. С. 347–364.
7. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.