

分子动力学模拟 Cu(010) 基体对负载 Co-Cu 双金属团簇熔化过程的影响*

张英杰^{1)†} 肖绪洋²⁾ 李永强¹⁾ 颜云辉³⁾

1)(东北大学理学院, 沈阳 110819)

2)(重庆文理学院电子电气工程学院, 重庆 402160)

3)(东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819)

(2011年5月23日收到; 2011年7月9日收到修改稿)

纳米团簇负载到基体上的结构演化和热稳定性是其走向技术应用的关键。本文用分子动力学结合嵌入原子方法模拟了具有二十面体初始结构的 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 混合双金属团簇在 Cu(010) 基体上的熔化过程, 考察了基体的 Cu 原子可以自由移动(自由基体)和固定(固定基体)两种条件对负载团簇熔化的影响。发现基体条件对团簇的熔化有明显的影响。在自由基体上团簇原子的温度 - 能量曲线存在明显的团簇熔化时的能量突变点, 熔点为 1320 K, 低于固定基体上团簇的熔点 1630 K。在升温过程中团簇的二十面体结构会在基体表面发生外延生长。外延团簇随着温度增加发生表面预熔, 预熔原子会逐渐向基体表面扩散形成薄层, 直至完全熔化。自由基体上团簇原子的嵌入行为会使原子的分布状态产生不同于固定基体上的演变。

关键词: 金属团簇, 熔化, 基体, 分子动力学模拟

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc

1 引言

由两种金属组元组成的双金属团簇, 由于异质组元存在的协同效应, 可以通过合金化提高其特性^[1], 并且还可以通过改变合金成分、含量、原子的混合模式、几何形貌以及晶体结构来调控其性能, 这使其在微电子、光电子和纳米催化等领域具有广泛的应用前景^[2]。但用双金属纳米团簇作为基元构造新材料的应用中, 必须将其负载到基体上形成功能材料和器件。因此研究负载双金属纳米团簇的热稳定性、结构演化、聚集生长等都是团簇走向技术应用的关键。

在研究中发现相似的团簇沉积到不同性质的基体上会形成不同几何形貌和结构的团簇。比如, Au 沉积到无序的碳基体上会形成八面体、十面体、二十面体或孪生的团簇, 而当 Au 沉积到 MgO

基体上时会形成 fcc 的截断八面体和截断的半八面体形貌^[3]。由于实验上很难获得窄的尺寸分布的团簇, 并且团簇存在异构体, 目前很难通过实验手段来研究纳米团簇结构的热稳定性。尤其是对双金属团簇由于异质组元存在原子分布、原子偏析等都会对双金属团簇的结构转变和热力学过程产生影响^[4-6]。计算机模拟成为相关研究的重要方法, 人们用其开展许多有关基体对负载团簇热稳定性影响的研究^[7-15], 目前的研究多集中在纯金属团簇负载到基体的情况。在研究中发现 Au 负载到自由的(基体原子可以自由移动) $\text{Au}(001)$ 上和 Co 或 Au 负载到自由的 Cu(001) 基体上时 Au 团簇都会发生外延生长。当 Au 负载到固定的 SiO_2 和 Pd 负载到固定的(基体原子固定) MgO 基体上时, 发现基体只会对团簇的多面体结构转变产生影响, 但团簇不发生外延生长。由于上述研究中采用的基体材料不同,

* 国家自然科学基金面上项目(批准号: 50775029) 和重庆市教委科学技术研究项目(批准号: KJ081208) 资助的课题。

† E-mail: yjzhang@mail.neu.edu.cn

无法确定基体原子的固定和自由移动对团簇结构演化的影响, 并且未考察负载双金属团簇连续升温到熔化时团簇的结构演化情况, 因此有必要研究自由的和固定的基体对团簇熔化过程的影响.

本文用分子动力学结合基于密度泛函理论的嵌入原子势来研究 Cu 基体对负载 Co-Cu 双金属团簇熔化过程的影响. 选择 Co 基合金是因为 Co 具有 hcp 和 fcc 的相变过程, 可以通过合成过程的调节控制团簇的结构 [16]. 而 Cu 与 Co 的表面能和熔点相差比较大, 容易产生原子偏析行为. 基体选择由 Cu 原子组成的自由的和固定的基体两种情况. 负载团簇选择具有低自由能二十面体结构的 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 混合团簇. 用温度 - 能量曲线、结构快照、密度函数和分布指数 [11] 考察基体对负载 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 团簇熔化的影响.

2 模拟细节

本文模拟所用的分子动力学结合嵌入原子方法的细节及其在模拟纳米团簇时的有效性已在先前的研究中有过论述, 相关细节见文献 [17,18]. 本文所用的时间步长为 1.6 fs. 熔化过程所用的初始团簇构建方法如图 1 所示. 首先从 $10a_0 \times 15a_0 \times 10a_0$ (a_0 是 Cu 块体的晶格常数) 的 fcc 块体的下部截取出来六层 Cu 基体, 将其在 300 K 弛豫 0.5 ns, 消除基体的应力. 自由基体就是 x 和 z 方向采用周期性边界条件, y 方向采用自由边界条件, 并且基体底部的两层原子作为固定层, 防止由于团簇沉积时产生应力使基体变形. 固定基体与自由基体的区别在于固定基体中所有的原子都被固定. 然后, 从截取基体剩余部分切割成具有立方八面体的团簇 Cu_{561} , 采用文献 [19] 中的方法进行退火处理使其转变成具有二十面体结构的 Cu_{561} . 采用 Co 原子随机取代 Cu 原子的方法获得 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 混合团簇. 然后将团簇在 300 K 弛豫 0.5 ns 后, 将其按如图 1 所示的方式放置于基体中心位置的正上方, 团簇的最低层原子与基体原子相距 0.2 nm. 熔化过程是将体系从低于团簇熔点的 800 K 连续升温到高于熔点的 200 K, 温度步长是 100 K, 时间是 0.1 ns, 在接近熔点时温度步长减小至 10 K, 时间步长缩短至 0.01 ns 以保持升温速率恒定.

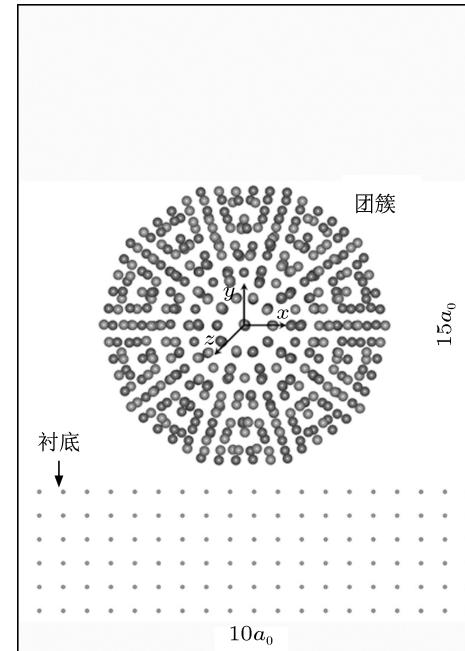


图 1 负载团簇初始结构构建示意图

3 结果与讨论

首先用能量 - 温度的热力学曲线考察了自由的和固定的 Cu(010) 基体上 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 双金属团簇的熔化过程. 图 2 给出了团簇原子的能量 - 温度曲线. 从图中可以看出, 两种基体上团簇的热力学曲线明显不同. 自由基体上的团簇原子能量随温度的升高逐渐增加, 在 1220 K 时原子能量有一个明显的增加, 随温度的增加能量又会降低. 继续增加温度, 在 1320 K 处有一个能量的突变点, 此时团簇完全熔化. 然后继续增加温度能量略有降低. 用不同温度下团簇的结构快照和沉积到 Cu(010) 基体上团簇的分布指数 λ (如图 3 所示) 对上述现象产生的原因进行了分析. 发现自由基体上分布指数在 1220 K 明显增加. 这是因为团簇表面的预熔原子大量的向基体表面扩散. 而团簇的内部原子就会变成表面原子, 随温度的升高也发生表面预熔. 另一方面, 扩散到基体表面上的原子还未能在基体的作用下产生外延生长. 同时, 有部分团簇原子嵌入到自由基体内部造成局部的晶格错配. 使团簇原子处于类似液态的长程无序状态, 造成能量在 1220 K 有所增加. 随着温度的增加, 团簇原子会在基体的作用下产生外延生长, 能量有所降低. 对比固定基体上团簇原子的能量, 可以发现团簇原子能量随着温度的增加

没有明显的能量突变点, 只是在 1630 K 时原子能量有一个较为明显的变化。通过对团簇升温过程的快照图发现固定基体上的团簇在 1630 K 时完全熔化。

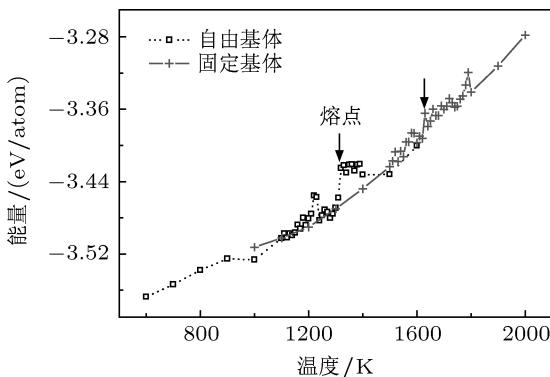


图 2 自由的和固定的 Cu(010) 基体上 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 双金属团簇原子的能量 - 温度曲线

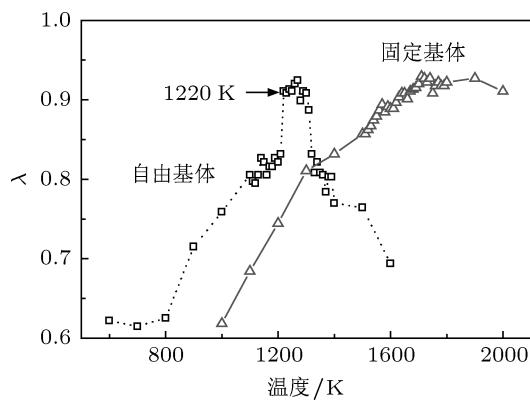


图 3 不同温度时固定基体和自由基体上团簇原子的分布指数

另外, 通过对不同温度下团簇的分布指数的分析发现, 在固定基体上, 团簇的分布指数随着温度的升高而增加, 没有明显的突变点。在团簇熔化后基本保持不变。在团簇熔化过程中, 分布指数的值均未达到 1, 说明团簇原子熔化时形成的薄层未完全覆盖基体表面或者说薄层中存在缺陷。自由基体上团簇的分布指数与固定基体上的明显不同。首先, 在起始的 600—800 K 团簇的分布指数随着温度的增加几乎不发生改变, 也就是说沉积到基体表面第一层原子的数目几乎保持不变。在 800 K 以后, 随着温度的增加分布指数增加, 在 1220 K, 由于团簇表面的预熔原子向基体表面扩散, 造成基体表面第一层原子的数目明显增加, 展现出一个明显的突变点。这说明此时团簇由于预熔在基体表面形成了一

个薄层。然后随着温度的继续增加分布指数几乎不变, 在 1320 K, 团簇熔化时, 分布指数急剧降低。然后随着温度的增加分布指数一直在减小。自由基体上团簇熔化时的分布指数的值也未达到 1, 这与固定基体上的情况相同。通过对比发现, 造成二者不同的主要原因是由于基体条件。也就是说固定基体的原子不与团簇原子发生反应, 而自由基体的原子与团簇原子发生了相互作用。

然后, 用密度函数考察了基体原子与团簇原子的扩散反应过程, 如图 4 所示。通过密度函数中团簇原子与基体原子的交界处原子的分布可以看出, 固定基体上团簇原子未嵌入到团簇的内部, 随着温度增加从团簇九个原子层变成熔化时的四个原子层。这就造成了团簇表面的预熔原子会随着温度的增加而增加, 进而扩散到基体的第一层, 造成第一层的原子数随着温度的增加而增加。而自由基体的情况则与固定基体的明显不同。团簇原子在 1000 K 时明显有原子嵌入到基体的表面层。通过对其它温度时的观察发现, 在 600—800 K 时, 团簇原子嵌入到基体内部, 造成了随着温度的增加分布指数不发生改变。在团簇熔化的 1320 K, 基体原子在团簇的各个层中都有, 而且团簇原子会嵌入到自由基体的最低层。这也说明自由基体的分布指数随着温度的增加而发生的与固定基体不同的情况是由于团簇原子嵌入到基体内部所致。这是导致不同基体上熔化行为不同的主要原因。

然后, 用负载团簇的快照研究了团簇熔化过程中不同温度时的形貌, 如图 5 所示。可以看出, 在 1000 K, 两个团簇都在基体表面形成了岛, 低自由能的二十面体结构在基体的作用下发生了改变。基体表面层的团簇原子沿基体的 (010) 面发生了外延生长, 这与文献 [14] 中的研究结果类似。在他们的研究中发现, Co 团簇沉积到 Cu 基体上会发生外延生长。另外还发现自由基体表面上形成的岛面积大, 高度小。而固定基体上形成的岛面积小, 高度高。这是因为自由基体上负载的团簇的预熔表面原子可以与基体原子发生交换, 易于扩散在基体表面形成薄层。而团簇熔化后, 团簇原子变成无序结构, 可以明显看出自由基体时, 团簇的原子嵌入到基体内部。而固定基体上团簇原子在基体表面形成一个熔化层, 无原子嵌入到基体内部。

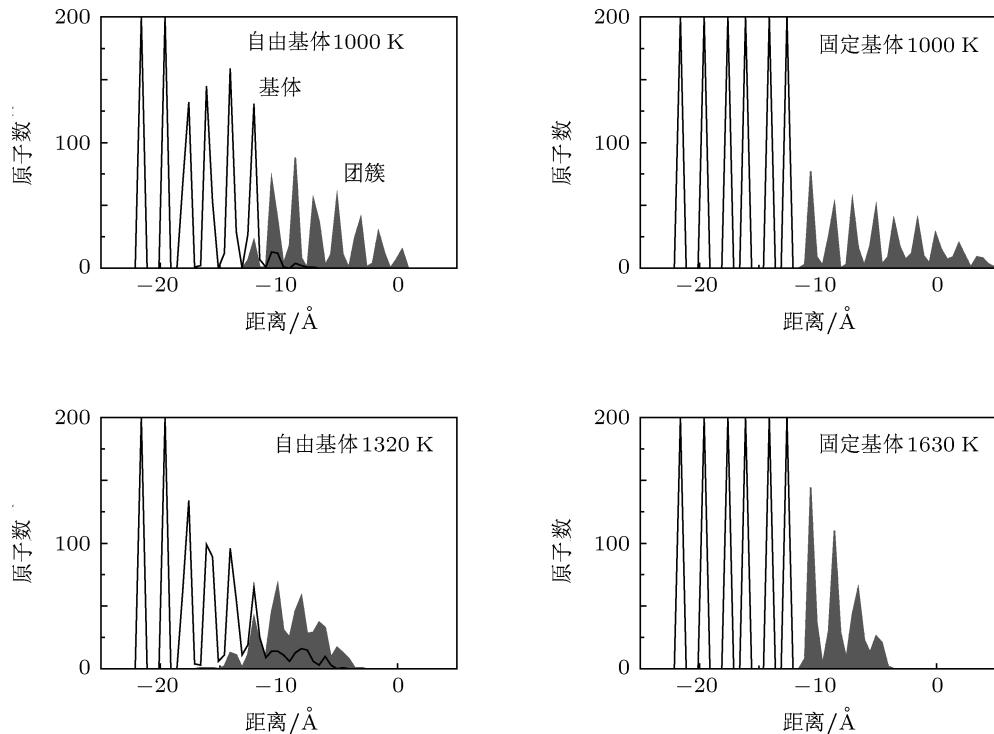


图4 不同温度下自由基体和固定基体表面团簇原子与基体原子的密度分布图

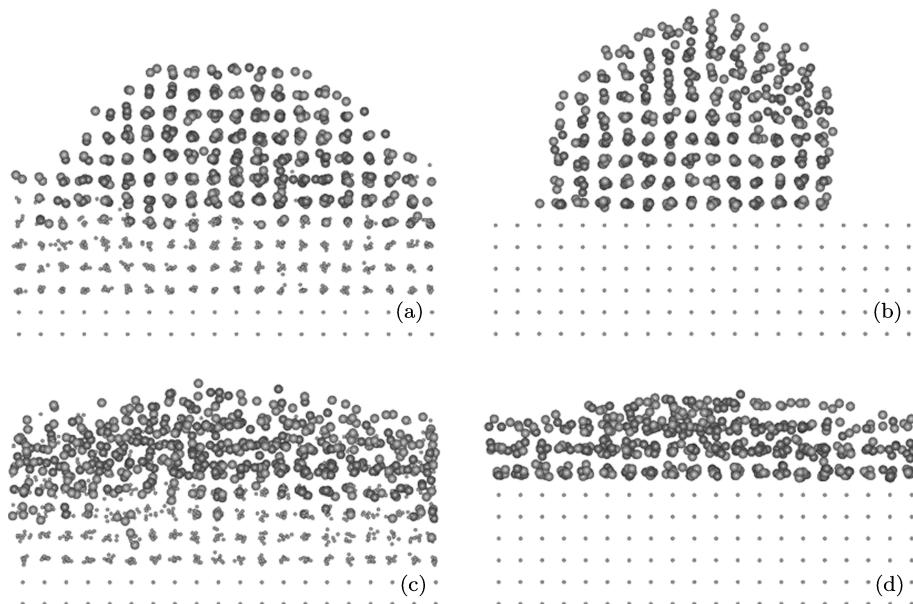


图5 自由基体和固定基体上不同温度时团簇的快照图 (a) 自由基体, 1000 K; (b) 固定基体, 1000 K; (c) 自由基体, 1320 K; (d) 固定基体, 1630 K

4 结 论

本文用分子动力学结合嵌入原子方法研究了负载的具有二十面体初始结构的双金属团簇 $\text{Co}_{281}\text{Cu}_{280}$ 的熔化过程。用温度 - 能量曲线、分

布指数、密度指数和结构快照考察了固定的和自由的 Cu(010) 基体对团簇熔化和结构演化的影响。发现基体条件对团簇的熔化和团簇原子的分布有很大影响。在自由基体上团簇的熔点为 1320 K 明显低于固定基体上的 1630 K。低自由能的二十面体

初始结构会沿 Cu(010) 面发生外延生长。固定基体可以在较高温度下使团簇原子保持外延状态，造成团簇熔点升高。随着温度的增加团簇表面的预熔原子会逐渐向基体表面扩散形成薄层，直至团簇完全

熔化。另外，团簇原子在自由基体上的嵌入行为会使团簇原子的分布状态发生不同于固定基体上的演变。

- [1] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845
- [2] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Science & Technology Press) (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海: 上海科学技术出版社)]
- [3] Pauwels B, Van Tedeloo G, Bouwen W, Theil Kuhn L, Lievens P, Lei H, Hou M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10383
- [4] Chen F Y, Johnston R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 023112
- [5] Li G J, Liu T, Wang Q, Lü X, Wang K, He J C 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1769
- [6] Xiao X Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113604
- [7] Goniakowski J, Mottet C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155443
- [8] Ferrando R, Rossi G, Levi A C, Kuntova Z, Nita F, Jelea A, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A, Goniakowski J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 174702
- [9] Goniakowski J, Jelea A, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A, Kuntova Z, Nita F, Levi A C, Rossi G, Ferrando R 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 174703
- [10] Kuo C L, Clancy P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13743
- [11] Ge R, Clapp P C, Rifkin J A 1999 *Surf. Sci.* **426** L413
- [12] Lee S C, Hwang N M, Yu B D, Kim D Y 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 311
- [13] Schebarchov D, Hendy S C, Polak W 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 144204
- [14] Jimenez-Saez J C, Perez-Martin A M C, Jimenez-Rodriguez J J 2009 *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **267** 1447
- [15] Wang Y X, Pan Z Y, Ho Y K, Huang Z, Du A J, Wei Q, Xu Y 2002 *Surf. Coat. Technol.* **158-159** 258
- [16] Li G J, Liu T, Wang Q, Li D G, Lü X, He J C 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6764
- [17] Li G J, Wang Q, Li D G, Lü X, He J C 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 746
- [18] Wang Q, Li G J, Li D G, Lü X, He J C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1843
- [19] Li G J, Wang Q, Wang K, Liu T, Li D G, He J C 2009 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 055005

Molecular dynamics simulation of the influence of Cu(010) substrate on the melting of supported Co-Cu bimetallic clusters*

Zhang Ying-Jie^{1)†} Xiao Xu-Yang²⁾ Li Yong-Qiang¹⁾ Yan Yun-Hui³⁾

1) (College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

3) (School of Electronics Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

3) (School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 23 May 2011; revised manuscript received 9 July 2011)

Abstract

Structural evolution and thermal stability of nanoclusters supported on the substrate play a key role in their applications. In this paper, we study the melting of the mixed Co₂₈₁Cu₂₈₀ bimetallic cluster with the icosahedral configuration by using molecular dynamics simulation with a general embedded atom method. The influence of the free or fixed Cu(010) substrate on the melting of the supported cluster is explored. It is found that the melting is strongly related to the substrate condition. There is a sharp increase in the temperature-energy curve for the cluster on the free substrate. The melting point (1320 K) is much lower than that (1630 K) of the cluster on the fixed substrate. The icosahedral configuration is converted into epitaxial cluster along the (010) of the substrate. Premelting occurs for the epitaxial cluster with the increase of temperature. The premelted atoms diffuse to the surface of the substrate and form surface layer until the cluster melt. The variation of the atomic spreading for the cluster on the free substrate is different from the case on the fixed substrate due to the atomic embedding into the substrate.

Keywords: metal cluster, melting, substrate, molecular dynamics simulation

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50775029), and the Chongqing Committee of Education of China (Grand No. KJ081208).

† E-mail: yjzhang@mail.neu.edu.cn