

Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular

Justo Rojas ^{a,b} ijrojas@ipen.gob.pe, Chachi Rojas ^b crojasa@unmsm.edu.pe

^a Instituto Peruano de Energía Nuclear, Departamento de Física, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

^b Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Ciencias Físicas,
Apartado postal 14-0149, Lima 14 - Perú

Resumen

Mediante la simulación con el método de Dinámica Molecular, usando el potencial semiempírico EAM para el modelaje de la interacción atómica, se ha estudiado el proceso de coalescencia de dos nanopartículas esféricas de Cu que contienen igual número de átomos $N = 736$. La simulación se realiza con paso de integración igual 1.6 fs sin aplicar condiciones de frontera en ninguna de las tres direcciones. Las nanopartículas previamente optimizadas poseen energía de enlace de -3.2805 eV/atom y temperatura de fusión $T_m = 989 \text{ K}$. Se analiza el proceso de coalescencia a temperaturas de 300 y 600 K, con velocidades de colisión de 400 y 800 m/s. Se analizan los cambios geométricos y estructurales que sufren las partículas durante el proceso de colisión y sinterización así como la variación del número de átomos en el cuello del sistema. Se observa que incluso a temperaturas relativamente bajas como 300 K las nanopartículas se aglomeran formando una sola partícula, pero la forma geométrica final y la cinética del proceso es diferente a diferentes temperaturas y energías de colisión. La naturaleza facetada de las nanopartículas influye sobre la dinámica del proceso de coalescencia.

Abstract

Molecular Dynamics simulation, using an empirical potential EAM for the modeling of the atomic interaction, have been performed to study the coalescence process of two spherical Cu nanoparticles that contains equal number of atoms $N = 736$. The simulation is made with md step equal to 1.6 fs without applying periodic boundary conditions. The previously optimized nanoparticles has bounding energy -3.2805 eV/atom and melting temperature 989 K. The coalescence process with collision velocity of 400 and 800 m/s is analyzed at temperatures 300 and 600 K. The geometric and structural changes, that undergo particles during the collision process and sintering as well as the variation of number of atoms in the neck of the system are analyzed. It is observed that even at relatively low temperatures as 300 K nanoparticles are crowded together forming a single particle, but the final geometric form and the kinetic of the process is different at different temperatures and collision energies. The faceting surface of nanoparticles obeys the dynamics of the coalescence process.

1 Introducción

En la actualidad hay un creciente interés en los clusters y nanopartículas (NP) metálicas como el cobre, oro y plata y estructuras nanométricas basadas en ellas debido a sus posibles aplicaciones en la nanotecnología [1-3]. A semejanza de los átomos y moléculas, pero en un nivel mayor de jerarquía, las NP pueden ser usadas como bloques de construcción de materiales nanoestructurados [4,5]. En este sentido es de vital importancia comprender los procesos que ocurren a nivel atómico durante la coalescencia de las nanopartículas.

Los cálculos y simulación a primeros principios son importantes en el estudio de propiedades estructurales, pero son

computacionalmente muy costosos. En el estudio de clusters y NP que constan de cientos y miles de átomos, los métodos semiempíricos como el método del átomo insertado (EAM) [6] es muy eficiente en el estudio de los sistemas metálicos. La simulación con el método de Dinámica Molecular (DM) usando el potencial basado en el EAM es efectiva para estudiar los detalles a nivel atómico durante los procesos de coalescencia y estudiar sus propiedades dinámicas del sistema bajo diferentes condiciones. El método de DM ha sido aplicado en la investigación de la coalescencia de NP de oro [7,8], cobre [9] y tres nanopartículas de plata [10] y la deposición de las NP sobre substratos [11]. La simulación realizada por Lewis *et al.*[7]

en la investigación del proceso de coalescencia de dos clusters de Au formado por 249 átomos, mostró que la teoría macroscópica de la sinterización mediante difusión falla al tratar de describir la coalescencia de dos NP debido a que no toma en consideración la naturaleza facetada de las NP a temperaturas relativamente bajas. Para el caso de las cerámicas hay diferentes modelos desarrollados que describen la evolución de la sinterización de partículas de igual tamaño basados en la velocidad de crecimiento del cuello [12], válido en las etapas iniciales de sinterización. Teniendo en cuenta la fuerte dependencia de las propiedades térmicas del tamaño de las NP, suponemos que los procesos de coalescencia son sensibles al número de átomos en las NP, a la estructura y energías de las mismas.

Por esta razón, la motivación del presente estudio es comprender mejor la fenomenología y las particularidades de los procesos de coalescencia luego de la colisión de las NP de Cu_{736} con diferentes velocidades.

2 Metodología

2.1 Función de energía potencial

La función de energía potencial de interacción entre los átomos es la base en el método de DM. El potencial basado en el modelo EAM, propuesto inicialmente por Daw y Baskes [6], es una aproximación semi empírica para la modelización de las fuerzas interatómicas basado en el concepto de cuasi-átomo y en la teoría del funcional de la densidad.

En la aproximación del EAM, la energía interna total del sistema de N átomos se representa como la suma de la interacción par de los iones y la energía de inserción, es decir la energía requerida para insertar un átomo en la densidad electrónica local debido a los demás átomos.

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

donde

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij}) \quad (2)$$

y $V(r_{ij})$ es el potencial de interacción par como función de la distancia, r_{ij} entre los átomos i y j ; F_i es la energía de inserción, una función de la densidad ρ_i inducida en el sitio i por todos los demás átomos del sistema, $f_j(r_{i,j})$ es la contribución del átomo j a la densidad electrónica en las cercanías del átomo i , que se encuentra a la distancia $r_{i,j}$ del átomo j .

En el presente trabajo se usa el potencial multiátomo EAM desarrollado por Johnson [13] para la interacción de los átomos de cobre, donde las funciones de interacción par, así como las densidades electrónicas (2) vienen tabuladas.

2.2 Detalles de la simulación

La simulación se realiza mediante el método de dinámica molecular usando el programa XMD. El paso de tiempo de integración numérica de las ecuaciones de movimiento $\delta t = 1.6 \times 10^{-15} \text{s}$ (1.6 fs). La nanopartícula de forma esférica que consta de 736 átomos de cobre fue inicialmente preparada mediante el corte de una región esférica de una red fcc ideal. No se utiliza condición de frontera en ninguna de las dimensiones, de tal manera que la superficie de la NP es libre. La temperatura de las nanopartículas se calcula mediante la relación,

$$T = \frac{2\overline{E_C}}{(3N - 6)k_B} \quad (3)$$

donde N es el número de átomos, $\overline{E_C}$ la energía cinética promedio y k_B - la constante de Boltzman.

Las nanopartículas fueron termalizadas a temperaturas cercanas al punto de fusión durante 5×10^5 pasos (800 ps). A partir de estas configuraciones de equilibrio luego de cada 200 pasos adicionales se realiza el temple térmico con la finalidad de obtener la configuración del estado fundamental a 0K. El temple térmico consiste en anular las velocidades de todos los átomos cada 50 pasos hasta eliminar completamente la energía cinética del sistema.

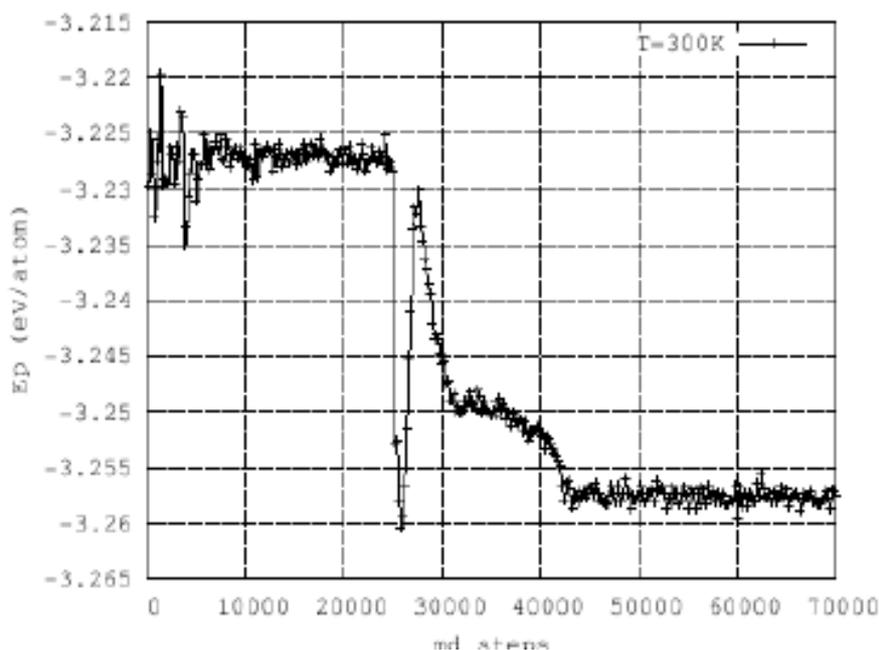


Figura 1. Variación de la energía potencial de dos nanopartículas de cobre durante la coalescencia a 300 K

2.3 Coalescencia de las nanopartículas

Para estudiar el proceso de coalescencia se escoge la nanopartícula más óptima, es decir aquella que posee la mínima energía a 0K. La NP se ubica en una celda de simulación con dimensiones de $80 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$. Luego se genera otra NP idéntica a la inicial de tal manera que la distancia inicial entre los extremos más cercanos de las NP es de 6 \AA , en dirección del eje x del sistema de coordenadas. El sistema formado de esta manera se termaliza previamente a la temperatura requerida durante 40 ps. La simulación del proceso de coalescencia se realiza a temperatura constante usando el ensamble NVT basado en la dinámica de Nose-Hoover para un apropiado control de la temperatura. Todas las trayectorias atómicas fueron obtenidas mediante la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante el algoritmo predictor-corrector Gear de quinto orden.

Para la simulación de la colisión y posterior coalescencia de dos NP en condiciones isotérmicas a la temperatura dada, se comunica a ambas partículas una velocidad lineal externa a lo largo del eje x orientadas en sentido opuesto.

3 Resultados y Discusión

Con la finalidad de validar el modelo basado en EAM primero se calcularon el parámetro de red y las constantes elásticas del cobre macizo, encontrándose buena concordancia con los resultados conocidos.

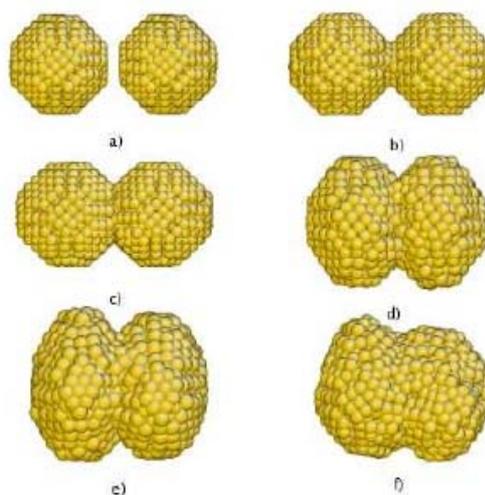


Figura 2. Evolución temporal del proceso de coalescencia a 300 K de dos NP de cobre con velocidad de impacto de 800 m/s: a) 0.32 ps, b) 0.96 ps, c) 1.60 ps, d) 2.88 ps, e) 3.84 ps, f) 8.64 ps. Para la visualización se utilizó el programa Atomeye [15].

La estructura más óptima de la NP de Cu_{736} se ha determinado a partir de 200 trayectorias de fase correspondientes a alta temperatura. Se ha encontrado que la energía de cohesión mínima correspondiente al estado fundamental es $E_{p_0} = -3.2805 \text{ eV/atom}$.

La característica más resaltante de la estructura geométrica, correspondiente a la mínima energía es la formación de facetas en la superficie de la NP. Suponemos que las NP con esta energía es la más estable en comparación con las otras configuraciones y, por lo tanto sus propiedades son particulares. Se ha encontrado que estas NP se funden a la temperatura de 989 K.

La cuantificación del grado y dinámica de la coalescencia de las NP se realiza mediante el monitoreo en el tiempo del número de átomos que ingresan a la zona rectangular, ubicada

en el centro de la caja de simulación. La mencionada zona está limitada por dos planos perpendiculares al eje x separados por una distancia de 3 Å. El número de átomos que ingresan en esta zona es proporcional al radio del cuello que forman ambas partículas durante el proceso de coalescencia.

La Fig. 1 muestra la variación de la energía potencial del sistema de 2 NP de cobre durante el proceso de coalescencia. La primera etapa corresponde a la termalización (25000 pasos) cuando el centro de masas de las NP aún son inmóviles. La segunda etapa corresponde al proceso de colisión. La energía primero disminuye bruscamente y luego en un tiempo muy corto crece también rápidamente hasta un valor muy cercano antes de la colisión.

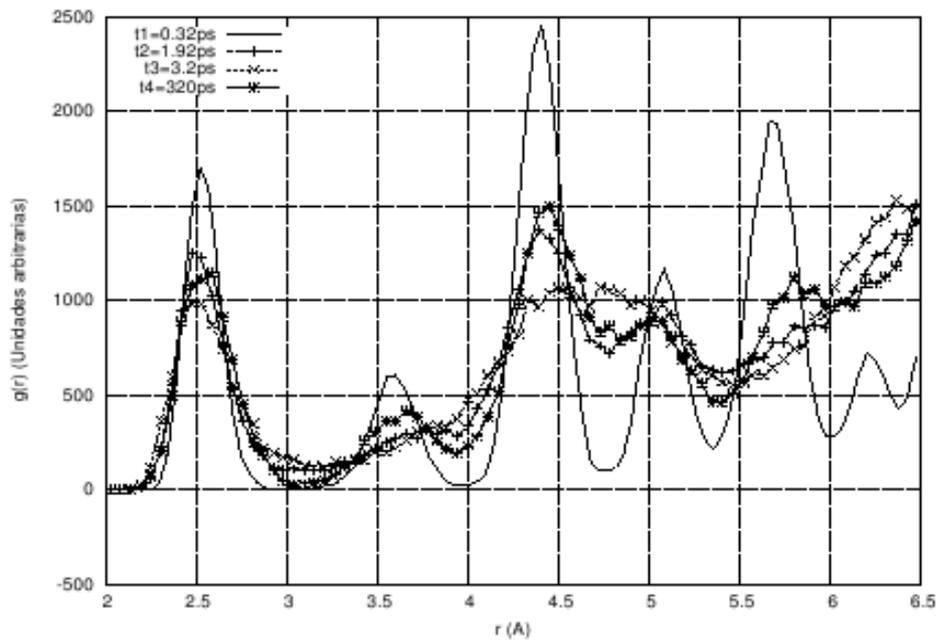


Figura 3. Funciones de distribución par en las diferentes etapas de la coalescencia de dos NP de cobre a temperatura 600 K

Después la energía nuevamente disminuye pero más lentamente, hasta que luego de aproximadamente 40 ps después del proceso de acercamiento, alcanza un valor prácticamente constante. La diferencia entre los valores de las energías, antes y después de

la colisión, caracteriza la energía de cohesión de las nanopartículas. Para el caso de interacción de las NP a 300 K, estas energías son iguales a -0.0317 eV/atom y -0.0306 eV/atom a velocidades de colisión $v_1 = 400 \text{ m/s}$ y $v_2 = 800 \text{ m/s}$, respectivamente.

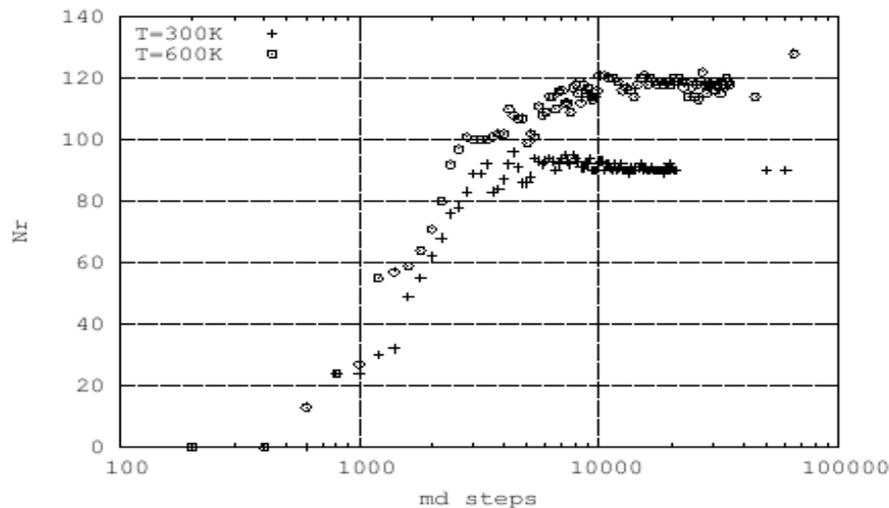


Figura 4. Variación del número de átomos en la región del cuello como función del tiempo a dos temperaturas diferentes y velocidad de colisión $v = 400$ m/s

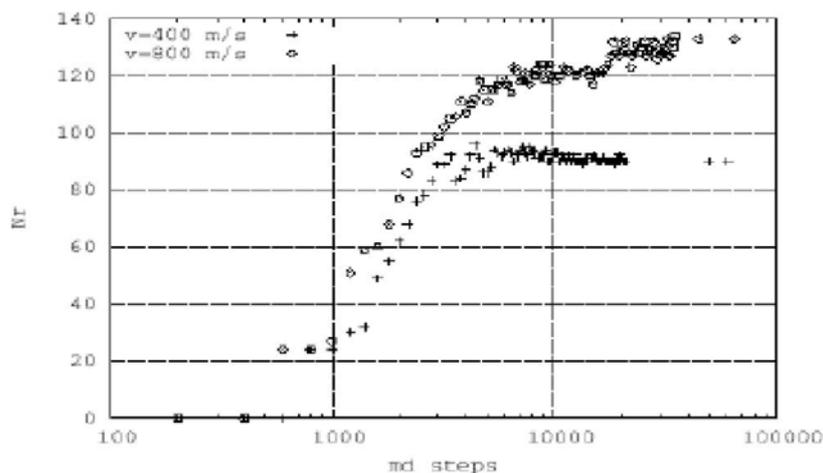


Figura 5. Variación del número de átomos en el cuello de dos velocidades diferentes y $T = 300$ K.

En la Fig. 2 se muestra el comportamiento cualitativo del proceso de colisión y coalescencia de dos NP a temperatura 300 K y con velocidad de colisión de 800 m/s, correspondientes a diferentes instantes de tiempo, contado desde el momento de acercamiento de las NP. De las imágenes se aprecia, primero, que las NP sufren una deformación fuerte luego de la colisión, adaptando una estructura cercana al del líquido. Con el incremento del tiempo nuevamente recuperan la estructura cuasi-cristalina y se notan claramente la formación de nuevas facetas. Una inspección más detallada muestra que luego de aproximadamente 10 ps la interfase prácticamente desaparece, formándose una estructura única. La fuerza motriz del

cambio de forma es la disminución de la energía superficial, lo cual conduce a la minimización de la superficie.

Con la finalidad de analizar la estructura se ha calculado la función de distribución par (FDP). La presencia de picos agudos en la FDP representa una estructura más ordenada, mientras que el ensanchamiento del pico corresponde a estructura más desordenada. La fig. 3 refleja la redistribución de los átomos en las NP durante las diferentes etapas de la coalescencia a 600 K. Se aprecia que antes de la colisión la distribución espacial de los átomos en las NP es cristalino, mientras que en el instante correspondiente a 3.84 ps la estructura es prácticamente la de un

líquido, pero luego recupera lentamente la estructura casi cristalina.

En la figura 4 se muestra cuantitativamente como varía con el tiempo el número de átomos de Cu en la región del cuello correspondientes a dos temperaturas de coalescencia y velocidad de colisión 400 m/s. En ambos casos se observa claramente dos fases de evolución: una primera fase de rápido crecimiento que dura aproximadamente 8 ps (5000 pasos) a $T = 300$ K y 16 ps a 600 K; en la segunda fase la variación es más lenta y en algunos casos se observa cierta oscilación del número de átomos en cuello antes de estabilizarse en cierto valor.

A la temperatura de coalescencia de 600 K, y también a 300 K, pero a velocidad de colisión 800 m/s, el cuello como tal prácticamente desaparece y como resultado se tiene una sola partícula.

A 300 K debido a que la difusividad de los átomos es más limitada el número de átomos en el cuello se estabiliza en un valor menor.

En todos los casos la forma esférica real no se restablece completamente incluso para tiempos del experimento numérico del orden de nanosegundos, lo cual cambien fue reportado en [8] para el Au. La velocidad de colisión de las NP influye sustancialmente sobre el proceso de coalescencia, como se puede apreciar de la fig. 5. Es de notar, que para el caso de velocidad de colisión de 800 m/s se puede identificar hasta tres estadios.

La dinámica de evolución es distinta a diferentes condiciones de coalescencia. El hecho de que la variación del número de átomos en el cuello del sistema no es monótona probablemente es consecuencia de la naturaleza facetada de la NP considerada. La reestructuración atómica en el límite de grano y formación de nuevas facetas es un proceso discreto.

4 Conclusiones

Mediante la simulación con el método de dinámica molecular usando potenciales EAM se ha estudiado la coalescencia de dos nanopartículas idénticas de cobre que constan de 736 átomos cada una. La coalescencia luego de la colisión ocurre en dos etapas bien definidas. Se ha observado que las nanopartículas Cu pueden colapsar o aglomerarse en una sola partícula, cuya forma

depende de la temperatura y velocidad de colisión. Esta aglomeración se realiza a todas las temperaturas estudiadas, pero el grado de coalescencia y la dinámica del proceso es diferente. Tanto las partículas iniciales como la que se forma luego de la coalescencia se caracterizan por la presencia de facetas en la superficie. Es necesario un estudio más detallado con partículas con diferentes tamaños y formas.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero parcial del proyecto de investigación.

5 Referencias

- [1] Combe N, Jensen P, Pimpinelli A. Phys. Rev. Lett. 2000; 85 :N1.
- [2] Massobrio C, Pasquarello A, Car R. Chem. Phys. Letters; 1995; 238: 215.
- [3] Yu-Hua Wen, Zi-Zhong Zhu, Ruzeng Zhu, Gui-Fang Shao. Physica E. 2004; 25:47-54.
- [4] Bilalbegovic G. Computational Materials Science. 2004; 31: 181-186.
- [5] Jena P, Khanna SN, Rao BK. Vol. I,II, Kluwer Academic, Dordrecht. 1992.
- [6] Daw MS, Baskes MI. Phys. Rev. B. 1984; 29: N12.
- [7] Lewis LJ, Jensen P, Barret J. Phys. Rev. B. 1997; 56: 2248.
- [8] Arcidiano S, Bieri N. International Journal of Multiphase Flow. 2004; 30: 979-994.
- [9] Zhu H, Averback R. Phil. Mag. Letter. 1996; 73: 27.
- [10] Zhao S, Wang S, Yang Z, Ye H. Phys. Condens. Matter. 2001; 13: 8061-8069.
- [11] Dong H. Journal of Electronic Materials. 2004; 33: 11.
- [12] Coblenz W, Dynys J. Material Science Research. 1998; 13: 141-157.
- [13] Johnson RA. Phys. Rev. B. 1989; 39: 12554-12559.
- [14] Li J. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2003; 11: 173.
- [15] Qi Y, Cagin T, Johnson WL, Goddard WA. J. Chem. Phys. 2001; 115: 385-394.

* Publicado en Internet Electron J. Nanosc. Moletrón. 2006; 4(3): 805-814.