Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 532.6:546.22

ИЗУЧЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров
Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35
nsdobnyakov@mail.ru

Метод Монте-Карло применен для исследования гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров меди. Взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта. Получены температурная зависимость внутренней энергии нанокластеров различного размера и размерная зависимость температур плавления. Изучены структурные изменения в кластерах меди в процессе плавления и кристаллизации.

Введение

Исследование термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Причиной этому является перспектива их применения в различных отраслях нанотехнологий, медицины и энергетики. В свою очередь, для этого необходимо прогнозировать возможное влияние размерных эффектов на термодинамические характеристики. Кроме того, важным фактором, определяющим свойства изолированных наночастиц, является их структура и возможность ее сохранения при обратимых фазовых переходах.

Первым учёным, заинтересовавшимся данной проблемой, был В.Томсон, который в рамках термодинамического подхода получил формулу, описывающую понижение температуры плавления по сравнению с массивным образцом:

$$\Delta T = T_{m0} - T_m = \frac{2\sigma}{\Delta H \, \rho_s \, R}, \qquad (1)$$

где T_{m0} - температура плавления массивного образца, T_m - температура плавления наночастицы радиуса R, ΔH - макроскопическая температура плавления на единицу массы, ρ_s - плотность кристаллической фазы. Необходимо отметить, что формула (1) лишь качественно описывает экспериментальные данные размерной зависимости температуры плавления и не позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально нелинейность зависимости $T_m(R^{-1})$ [1,2]. Известно, что понижение размера кластера ведёт к увеличению доли поверхностных атомов, а значит и увеличению их роли в процессах плавления и кристаллизации. В случае свободных кластеров, поверхностные атомы слабее взаимодействуют со

своими соседями и критерий Линдеманна [3] позволяет объяснить понижение температуры плавления нанокластеров с уменьшением их размера.

Другим интересным эффектом термодинамики наночастиц, является понижение температуры кристаллизации по сравнению с температурой плавления. Данное явление является мало изученным и для размерной зависимости известно лишь одно аналитическое приближение вида [4]:

$$T_c(R) = T_m(R)\left(1 - \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\rho_s \Delta H \, \delta}\right). \qquad (2)$$

При этом в формуле (2), необоснованно на наш взгляд, используются макроскопические значения $\sigma_s, \sigma_l, \Delta H$, а не соответствующие размерные зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз $\sigma_s(R), \sigma_l(R)$ и теплоты плавления на единицу массы $\Delta H(R)$.

Изучение, указанных выше явлений, связано с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов, применения их в наноэлектронике, в частности, для прогнозирования интервала температур оптимального для работы нанокристаллических элементов.

Метод исследования

В данной работе для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров меди применен метод Монте-Карло. Взаимодействие между атомами кластера задавалось многочастичным потенциалом Гупта [5]. Для частицы, содержащей N атомов, потенциал Гупта можно записать в виде

$$U = \sum_{i=1}^{N}\left\{\sum_{j\neq i}^{N} A\exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right) - \left[\sum_{j\neq i}^{N}\zeta^2\exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)\right]^{1/2}\right\}. \qquad (3)$$

Выражение (3) разбивается на разность двух частей:

$$U = \sum_{i=1}^{N}\left\{U^r(i) - U^a(i)\right\}, \qquad (4)$$

здесь $U^r(i) = \sum_{j\neq i}^{N} A\exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)$ - часть потенциала Гупта, соответствующая отталкивания и $U^a(i) = \left[\sum_{j\neq i}^{N}\zeta^2\exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)\right]^{1/2}$ соответственно притяжению. В выражении (3) r_{ij} - расстояние между атомами i и j в кластере, параметр A - экспериментальное значение

энергии когезии, r_0 - параметр кристаллической решётки, p и q - значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0\,K$. Для атомов меди были взяты следующие параметры потенциала Гупта [6]: $A = 0.0855 эВ$, $\varsigma = 1.2240 эВ$, $r_0 = 2.556\ Å$, $p = 10.960$ и $q = 2.2780$.

При построении атомистической модели наночастиц диаметра *D* был использован следующий алгоритм:

1. строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки 0.36 нм и углом между ребрами 90^o;
2. выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра *D*. Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц.

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [7]. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом *i*-го атома золота, из некоторого "старого" положения **O** в "новое" **N** определяется вероятностью перехода

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \to \mathbf{N}) = \min\left\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\right\}, \qquad (5)$$

где ΔU – разность полных энергий (1), соответствующих положениям **O** и **N**. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись, поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, положение центра которой было фиксировано.

В случае нагревания нанокластера было выполнено 10^5 МК – макрошагов расчётной схемы (отнесённых на каждый силовой центр) и в случае охлаждения наночастицы - 10^6 МК. При этом 90% из них отводилось на уравновешивание системы, которое определялось стабилизацией внутренней энергии (3). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран ~ 7 *K*, это позволяло системе плавно переходить из одного состояния в другое. Далее происходил расчёт средней внутренней энергии кластера в зависимости от температуры. По скачку калорической кривой $U(T)$ определялся фазовый переход первого рода.

Результаты и обсуждение

В результате компьютерного моделирования нами был выявлен гистерезис процессов плавления и кристаллизации для наночастиц меди. Кроме того, установлен факт понижения температуры плавления нанокристаллической меди по сравнению с массивным образцом. На рис. 1 представлены калорические зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров. При определённой температуре, повышающейся с ростом

размера кластера, происходит скачок внутренней энергии соответствующий фазовому переходу твердое тело - жидкость. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $C_v = \left(\partial U / \partial T\right)_v$ [8]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавлении и кристаллизации кластера. Кроме того для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики как среднего значения первого координационного числа $\langle Z_1 \rangle$, скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема υ.

Одной из задач проведенного исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело - жидкость и жидкость - твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре. Однако, в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины $\Delta T = T_m - T_c$. На рис. 2 приведен гистерезис процессов плавления и кристаллизации нанокластера меди с числом частиц $N = 369$. Анализ показывает, что при охлаждении нанокластеров температура, при которой происходит скачок внутренней энергии, несколько ниже, чем соответствующая температура, фиксируемая при нагревании.

По полученным калорическим кривым для потенциальной части внутренней энергии построены размерные зависимости температуры плавления нанокластеров меди от величины $\sqrt[3]{N}$, которая в первом приближении пропорциональна радиусу кластера R_c (см. рис.3). Необходимо отметить, что в отличие от нанокластеров золота [9], нанокластер меди, содержащий $N = 1057$, имеет температуру плавления значительно ниже макроскопического значения температуры плавления. По-видимому, это связано с различием в соотношении между U^r и U^a в выражении для потенциала Гупта (4).

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластеров меди в процессе гистерезиса плавления и кристаллизации приведенного на рис. 2. Важной характеристикой при анализе структуры является среднее значение первого координационного числа $< Z_1 >$, которое определят среднее значение соседей вблизи каждого атома. Очевидно, что среднее значение координационного числа $< Z_1 >$ должно,

как и потенциальная часть внутренней энергии в момент фазового перехода испытывать скачок. Например, в кластере, содержащем $N = 369$ при температуре $T_m \sim 935\,K$ (соответствует температура плавления для данного размера нанокластера) происходит скачок значения с $< Z_1 > \sim 10.1$ до $< Z_1 > \sim 8.2$. Соответственно в процессе плавления нанокластера его структуры становиться более «рыхлой». На рис. 4 представлена последовательность мгновенных конфигураций системы в процессе плавления, на рис. 5 – кристаллизации. С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов меди, приводящая к рарушению ГЦК структуры. Анализирую начальное (исходное) распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (см. рис. 6), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в структуре нанокластера имеет $N_1 = 12$ – «ядро» нанокластера, а доли атомов с $N_1 \div 6,7,8,9,11$ практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера меди существенно меняется. «Ядро» нанокластера становиться размытым (число атомов с $N_1 = 11$ уменьшается, появляются атомы с $N_1 = 10$). Кроме того, структура вокруг «ядра» также перестраивается, т.е. первоначальная структура восстанавливается лишь частично.

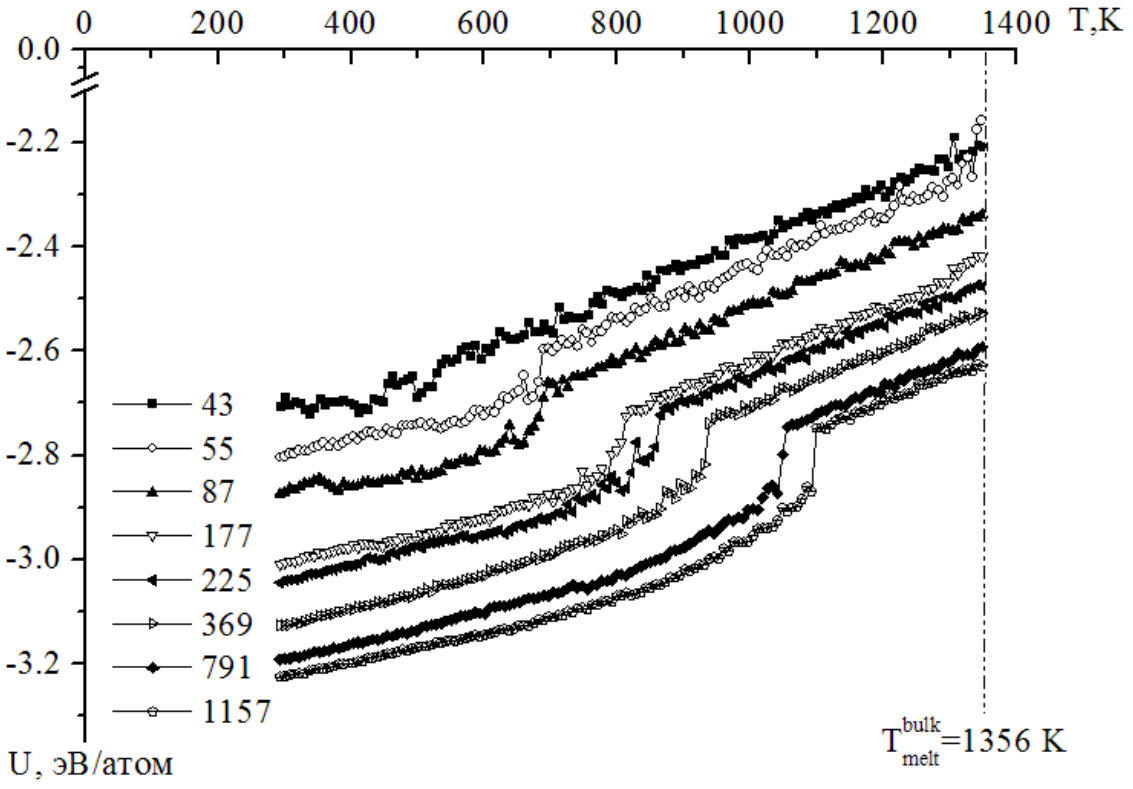

Рис. 1. Калорические зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров меди различного размера, содержащего 43, 55, 87, 177,225, 369, 791 и 1157 атомов.

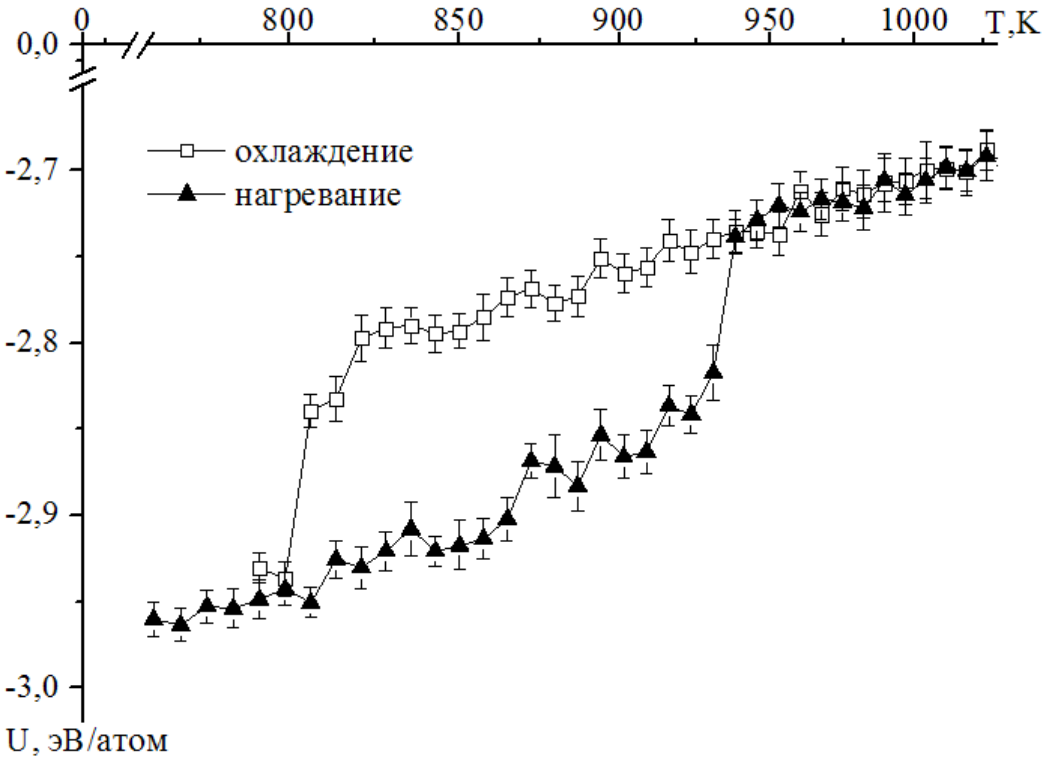

Рис. 2. Гистерезис плавление – кристаллизация меди. Верхняя кривая соответствует охлаждению нанокластера, нижняя – нагреванию. Для каждого значения внутренней энергии приведён интервал погрешности вычислений.

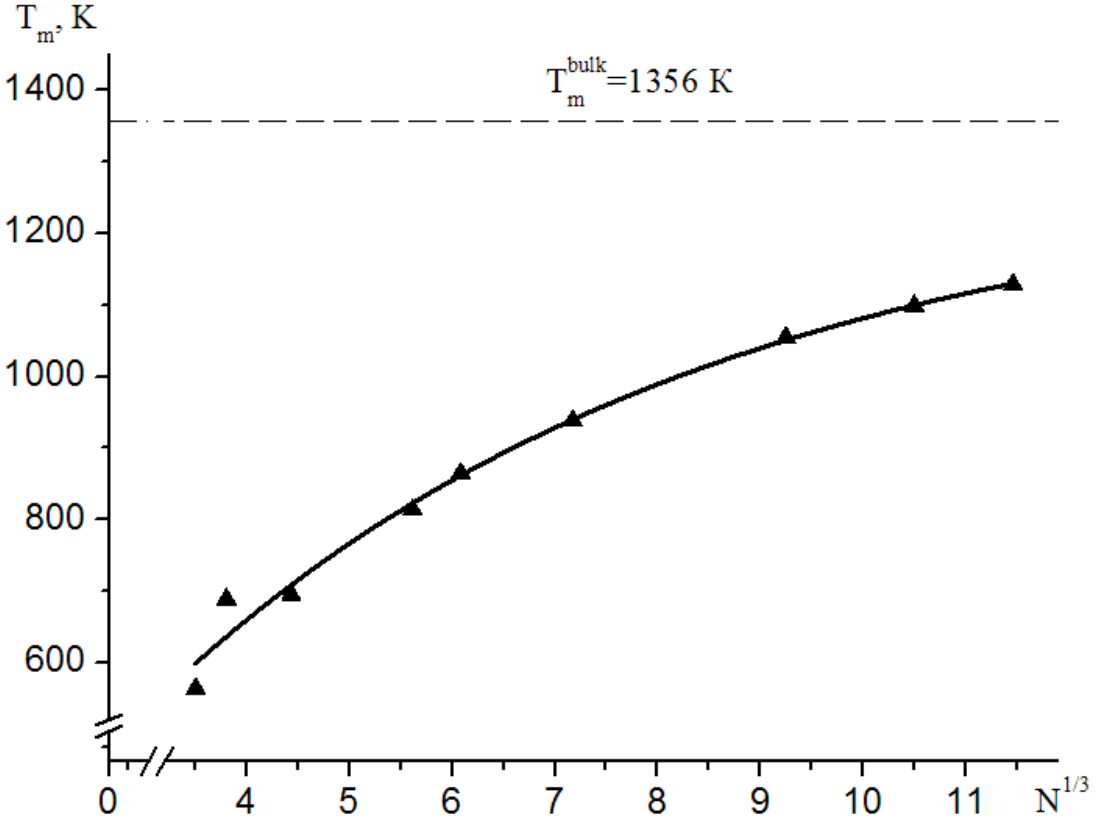

Рис. 3. Размерная зависимость температуры плавления нанокластера меди. Сплошная линия - аппроксимация расчётных значений.

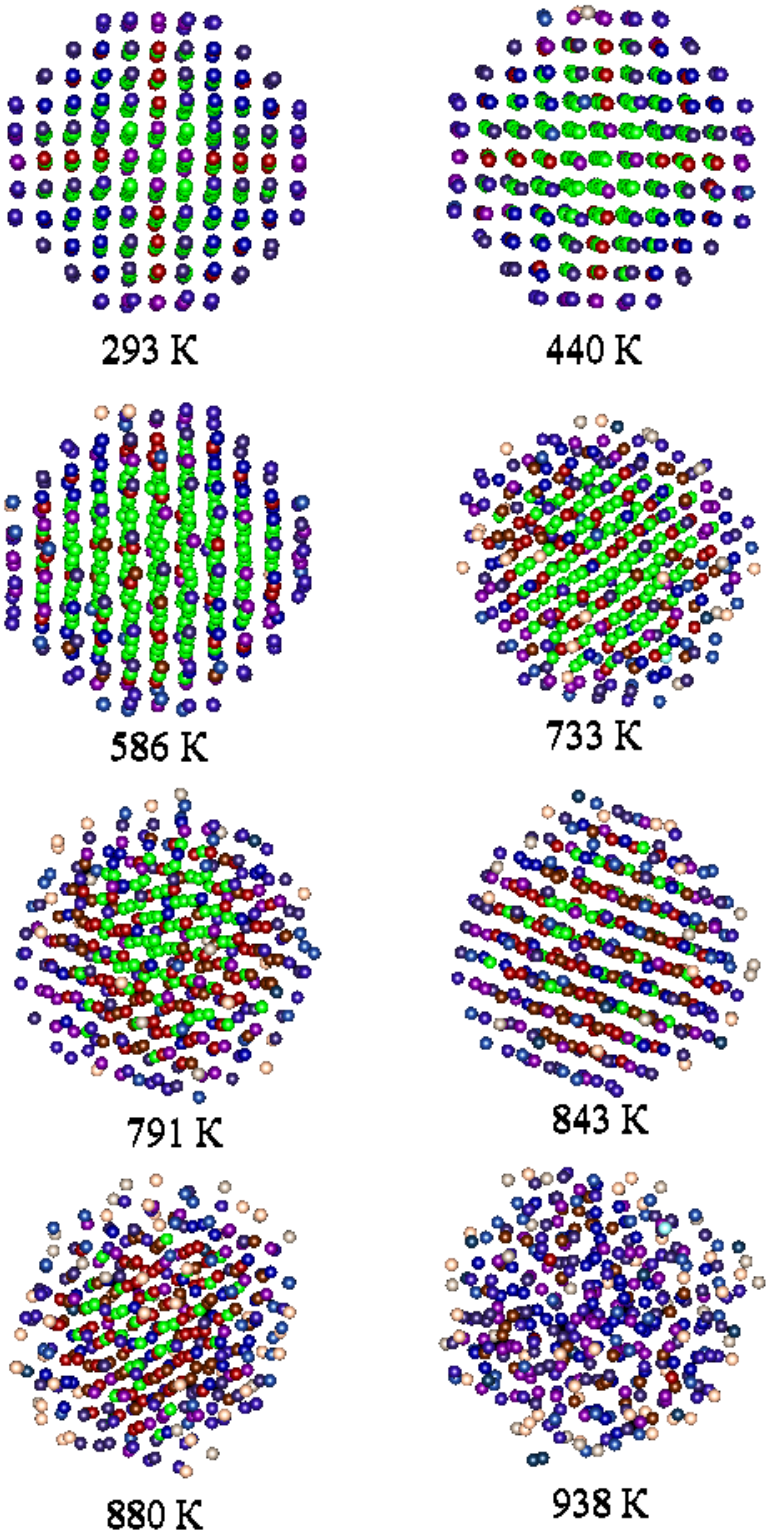

Рис. 4. Эволюция структуры нанокластера меди, содержащего 369 атомов, в процессе нагревания (мгновенные конфигурации). Цвет атома определяется средним значением первого координационного числа $\langle Z_1 \rangle$: зеленый - $\langle Z_1 \rangle \sim 12$, красный - $\langle Z_1 \rangle \sim 11$, коричневый $\langle Z_1 \rangle \sim 10$ и т.д.

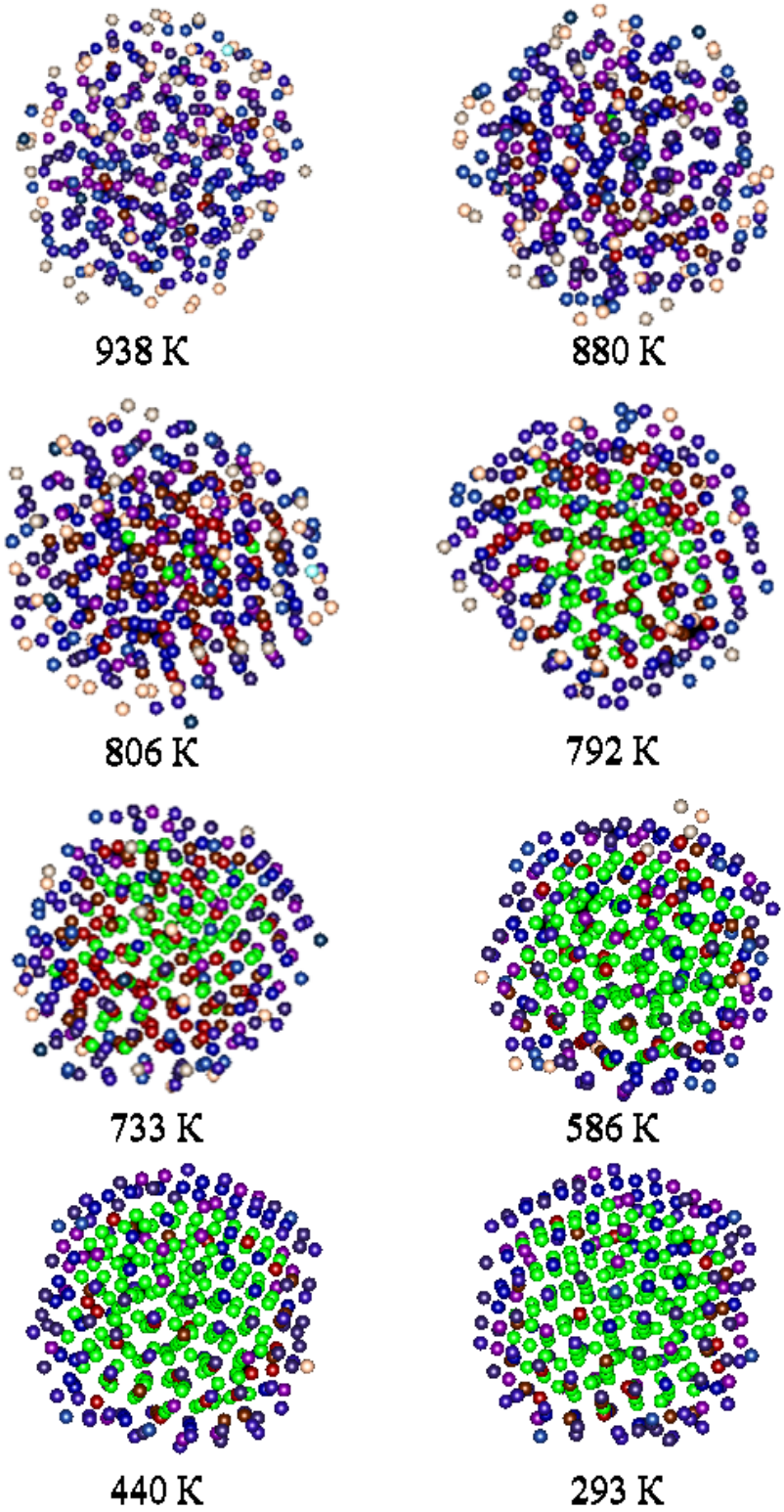

Рис. 5 То же для нанокластера меди в процессе охлаждения.

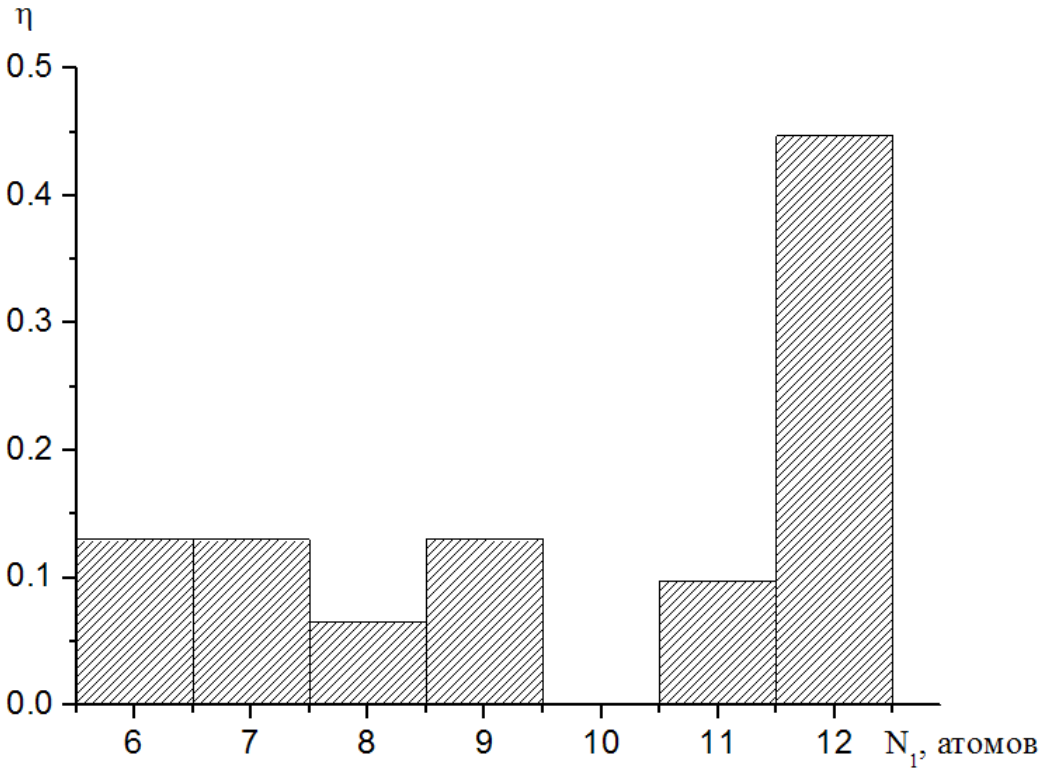

Рис. 6 Доля атомов η, содержащих возле себя N соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера до плавления ($T = 293K$).

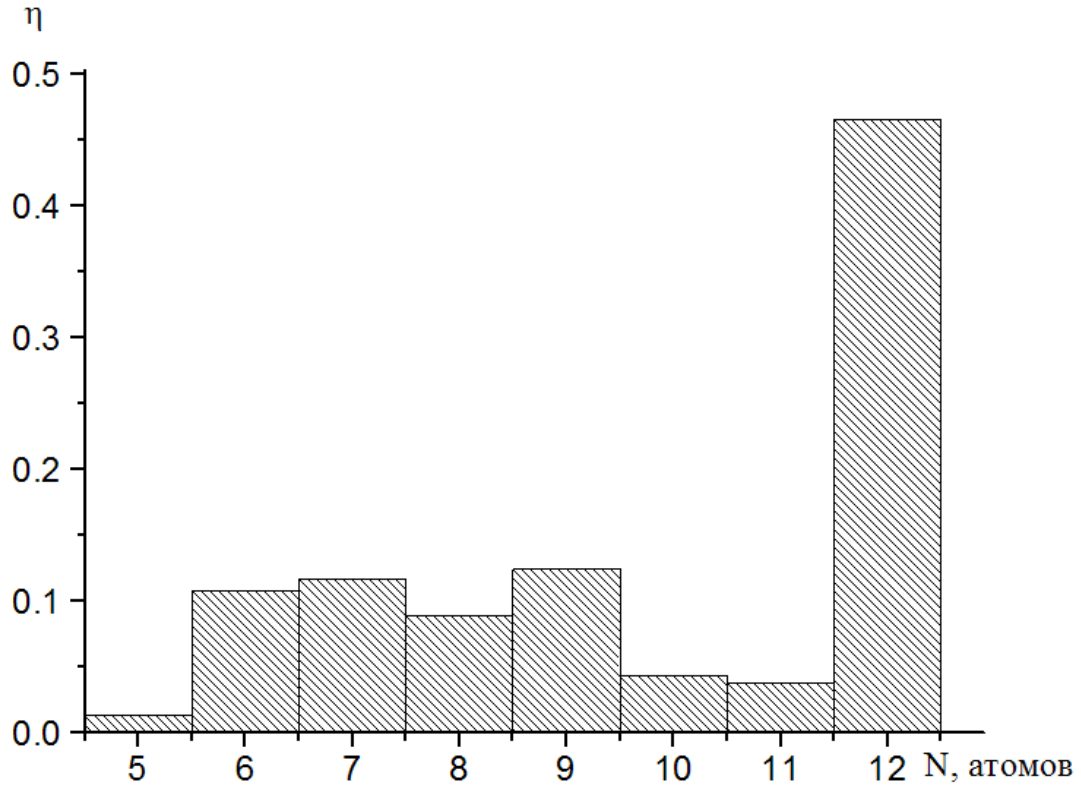

Рис. 7 Доля атомов η, содержащих возле себя N соседних атомов, при температуре 293 К. Гистограмма соответствует системе, которую подвергли плавлению, а затем плавно охладили до температуры $T = 293K$.

Заключение

Таким образом, в процессах последовательных фазовых переходах первого рода (плавление - кристаллизация) нанокластеры ГЦК металлов, в частности, нанокластеры меди испытывают структурные изменения. Причем такие изменения структуры кристаллической решетки могут наблюдаться как в стадии предплавления (см. на рис. 1. всплески значения потенциальной части внутренней энергии непосредственно вблизи фазового перехода), так и в стадии последующей кристаллизации [10-12].

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Библиографический список

1. *Гусев, А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
2. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука,1984. – 230 с.
3. *Lindemann, F.A.* The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // Physik. Z. – 1910. – V. 11. – P. 609–612.
4. *Валов, П.М.* Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходов первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле / П. М. Валов, В.И. Лейман // ФТТ. – 1999. – Т. 41. - №2. – С. 310-318.
5. *Gupta, R.P*. Lattice relaxation at a metal surface // Phys. Rev. B. – 1981. – V.23. – № 12. – P. 6265-6270.
6. *Wilson, N.T.* A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // J. Matter. Chem. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
7. *Жеренкова, Л.В.* Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты наночастицами золота. Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
8. *Yu, X.* Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – №3. – P. 2102-2106.
9. *Сдобняков, Н.Ю.* Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15–22.
10. *Самсонов, В.М.* Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – №3. – С.530-536.
11. *Гафнер, С.Л.* Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С.425-431.
12. *Гафнер, С.Л.* Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.