

РАСЧЕТ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

© 2013 Н. Ю. Сдобняков, П. В. Комаров, А. Ю. Колосов, Н. В. Новожилов, Д. Н. Соколов,
Д. А. Кульпин

*Тверской государственной университет, Садовый пер., 35, 170002 Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Аннотация. На основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплоты плавления нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Моделирование осуществлялось методом Монте-Карло, взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта.

Ключевые слова: теплота плавления, фазовый переход, скин-слой, наночастицы металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1—3], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т. е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [4] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [5—7]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы также привлекают в последнее время возрастающий интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [8—10]. Таким образом, использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физико-химических свойств, в том числе термодинамических свойств. Для кластеров и наночастиц характерна дискретная структура энергетических уровней. Кроме того, они характеризуются большой величиной отношения поверхности к объёму (т. е. поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов и поэтому

они менее связаны и менее ограничены в их тепловом движении) именно поэтому кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств составляющих их отдельных частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе температура и теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов [11]. Температура и теплота плавления кластеров и наночастиц — важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. В то же время определение температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения этих параметров экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзоре [12]. Разработанные методы измерения температуры плавления кластеров (метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

Фазовый переход твёрдое тело — жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело — жидкость в кластерах и наночастицах являются:

— сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия;

— представление фазового перехода твёрдое тело — жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения;

— возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

Температура и теплота плавления кластеров уменьшаются с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ($N \sim 200$) может наблюдаться сильная зависимость температуры и теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [13,14]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру и теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может превышать таковую для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [15]. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление — кристаллизация происходит в некоторой области температур.

В данной работе нами методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера. Целью настоящей работы является определение

температур плавления и кристаллизации нанокластера, а также теплоты его плавления и соответственно построение их размерных зависимостей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, при расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [16,17]. Как и другие металлические потенциалы потенциал Гупта является многочастичным и зависит от локальной плотности.

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A \left(\frac{\sum_{j=1, i \neq j}^A \vartheta \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D} - 1))}}{2} \right), \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между парой атомов с номерами i и j . Параметры потенциала $\vartheta, P, D, \zeta, Q$ атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из работ [17—19] (см. Таблицу 1). Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [20], построенная на основе алгоритма Метрополиса [21]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц.

Таблица 1. Значения параметров потенциалов Гупта

Параметры	Au [17]	Cu [17]	Al [18]	Co [19]
ϑ , эВ	0,206	0,0855	0,1221	0,0950
P	10,229	10,960	8,612	11,604
D, Å	2,884	2,556	2,8637	2,497
ζ , эВ	1,790	1,224	1,316	0,0950
Q	4,036	2,278	2,516	2,286

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

1) строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами 90° ;

2) выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D . Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению ограниченных наночастиц.

В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i -го атома золота, из некоторого «старого» положения \mathbf{O} в «новое» \mathbf{N} определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где ΔU — разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L = 10$).

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 уравнивание системы, которое определялось стабилизацией внутренней энергии (1). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран $\sim 7\text{K}$, 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 данной работе были получены калорические кривые для нанокластеров золота [22], алюминия, меди и кобальта. Характерный вид таких зависимостей представлен на рис. 1 для нанокластера алюминия. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = k_B N_A \Delta U, \quad (3)$$

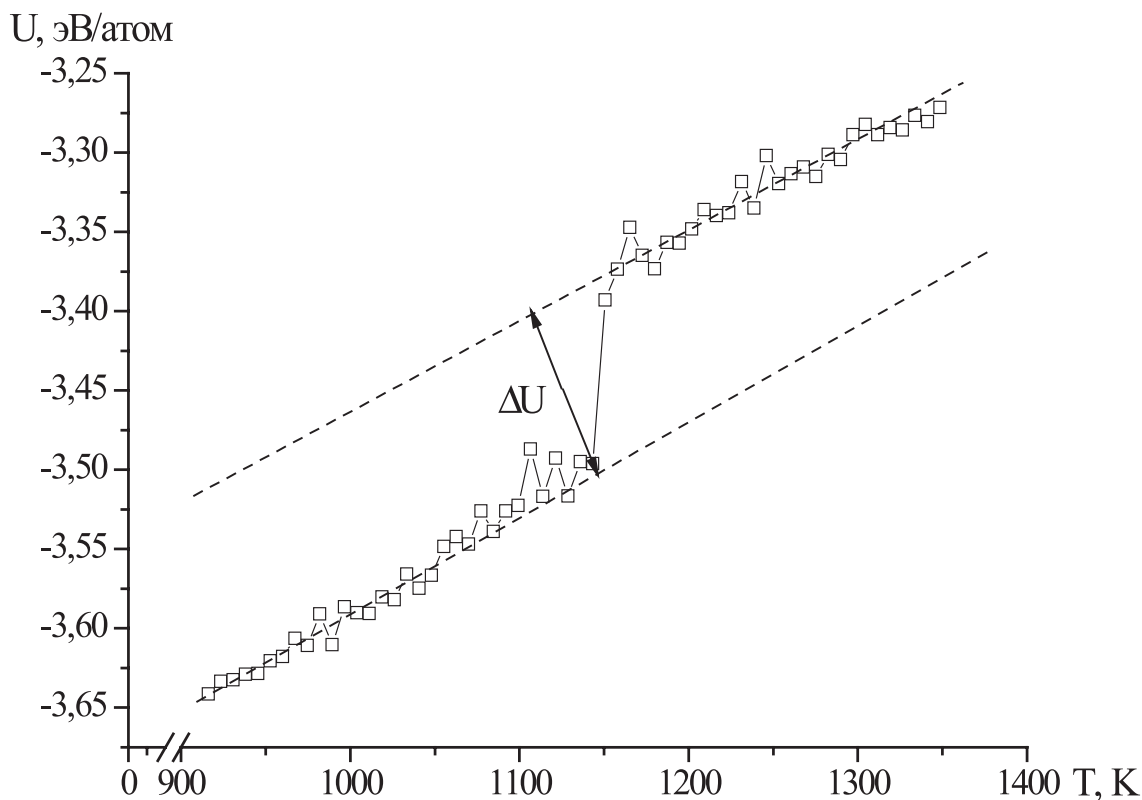


Рис. 1. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода

где k_B — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, ΔU — энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуре при температуре соответствующей началу плавления [13], $r \sim N^{1/3}$.

Для нанокластеров металлов можно говорить о наличие гистерезиса температур плавления и кристаллизации [23, 24]. На рис. 2—5 представлены размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта.

Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты испарения, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности в одной из первых экспериментальных работ [25] методом микрокалориметрии наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов (олова). В работе [26] понижение температуры плавления наночастиц олова регистрировалось при помощи дифракции рентгеновских лучей. В более поздней работе [27] тем же методом измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления H для наночастиц In (размер 1—10 нм), конденсированных на подложку SnN . Получено, что

величина H уменьшается от 30 Дж/г для частиц радиусом 10 нм до 10 Дж/г при размерах порядка 1,5 нм. Характерно, что полученная зависимость $H(r)$ равно как и зависимость $T_{melt}(r)$ близка к линейной в координатах $H(r) - 1/r$.

В работе [28] использовался достаточно упрощенный, однако позволяющий сделать качественные выводы, подход для теоретического описания размерной зависимости температуры плавления и ее связи с размерной зависимостью температуры кристаллизации:

$$T_c(r) = T_m(r) - \Delta T(r), \tag{4}$$

где $\Delta T(r)$ — размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется как

$$\Delta T(r) = \Delta T^{bulk} H(r) / H^{bulk}. \tag{5}$$

Здесь $\Delta T^{bulk}(\infty) = 0$, $2T_m^{bulk}$ [29], $H(r)$, H^{bulk} — размерная зависимость и макроскопическое значение теплоты плавления. Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду. Однако, важно

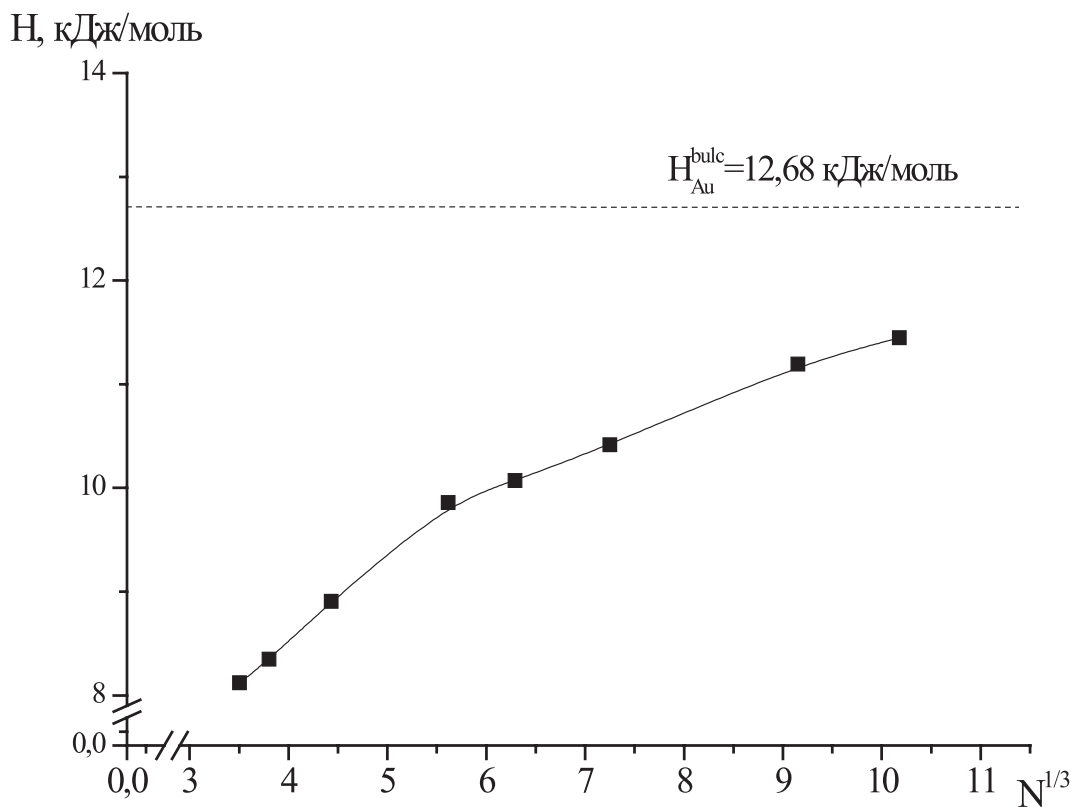


Рис. 2. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров золота

отметить в рамках приближения «скин-слоя» [29], определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя δ (здесь $r_0 = (3-d)a$ — характерный размер объекта, d — размерность объекта, a — эффективный диаметр):

$$\begin{aligned} H(r)/H^{bulk} = \\ = T_m(r)/T_m^{bulk} \left[1 - ((r + \delta)/r_0 - 1)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Анализируя размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта (рис. 2—5) с использованием результатов работы [30] о характере взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц для ряда металлов можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластера магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. При этом вид размерной зависимости теплоты плавления в достаточно грубом приближении может быть описан соотношениями вида [31]:

$$H(r) = H^{bulk} [1 - t/r]^3, \quad (7)$$

здесь параметр t по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [31] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными.

Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работах [27, 32], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы (наночастицы, нанотрубки, нанопленки), а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления. Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании не достаточно плавное поведение размерных зависимостей теплоты плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами расчеты размерных зависимостей теплоты плавления нанокластеров металлов на основе анализа температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии в дальнейшем позволят более обоснованно подтвердить правомерность термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей

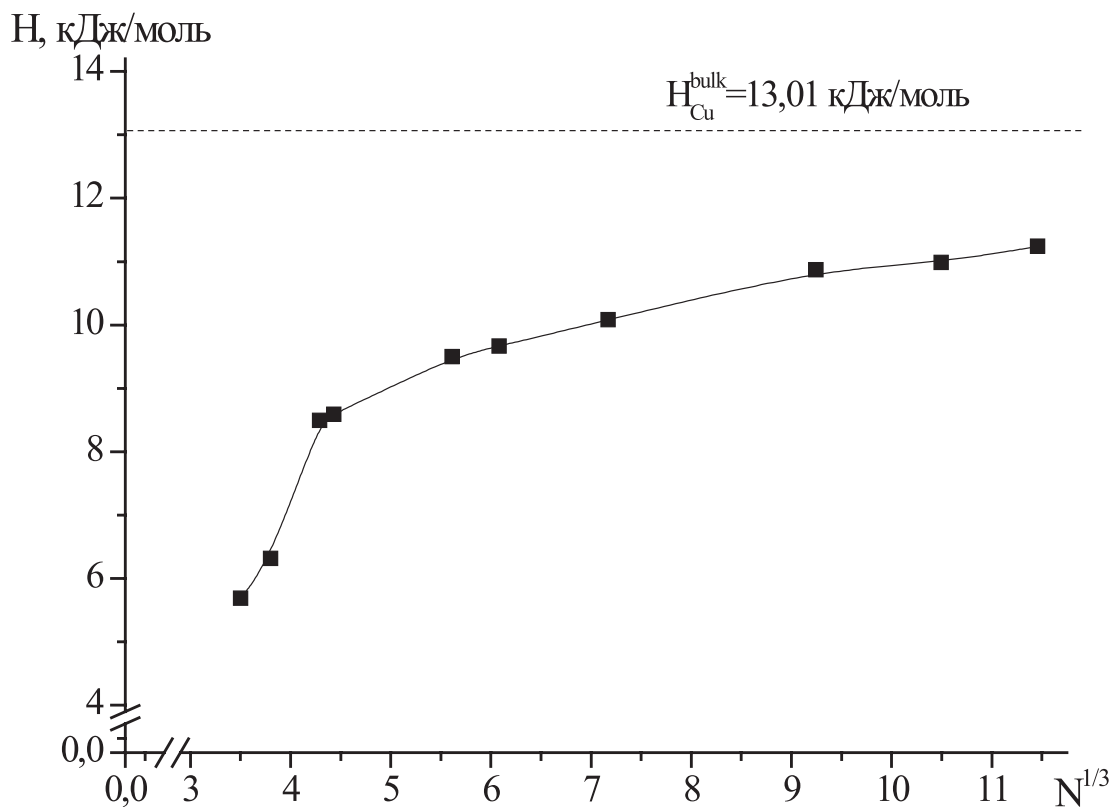


Рис. 3. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров меди

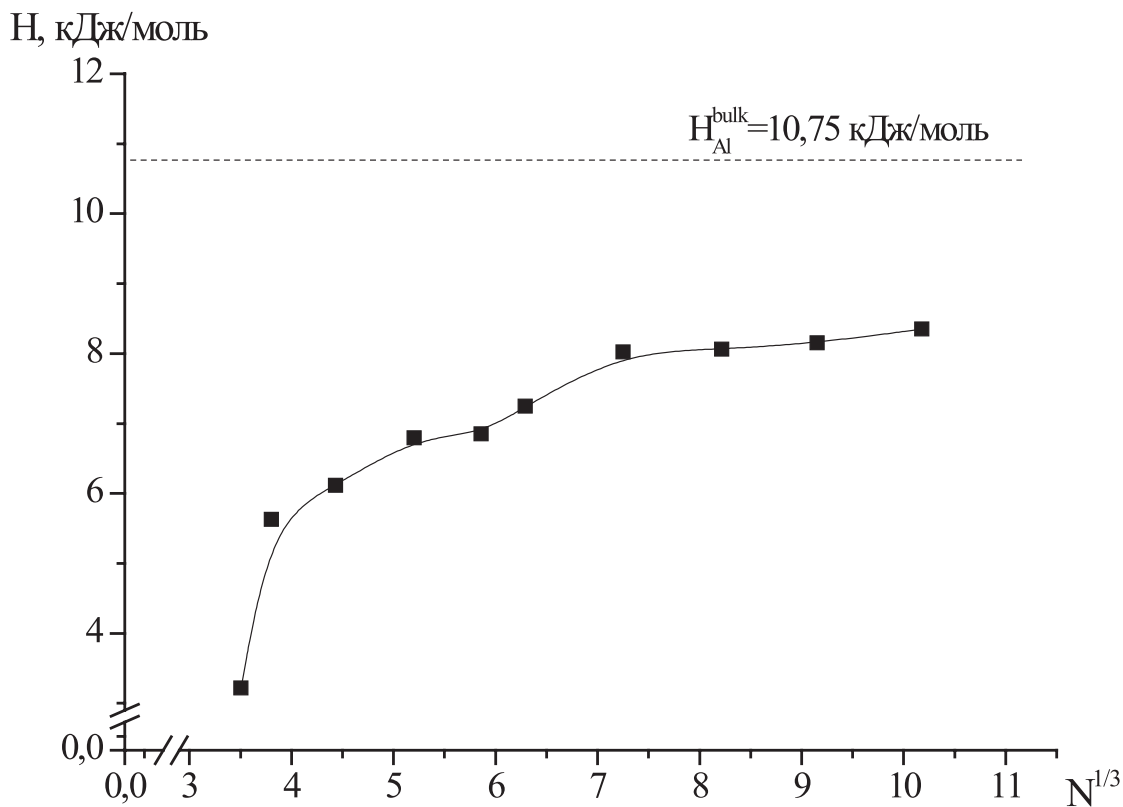


Рис. 4. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров алюминия

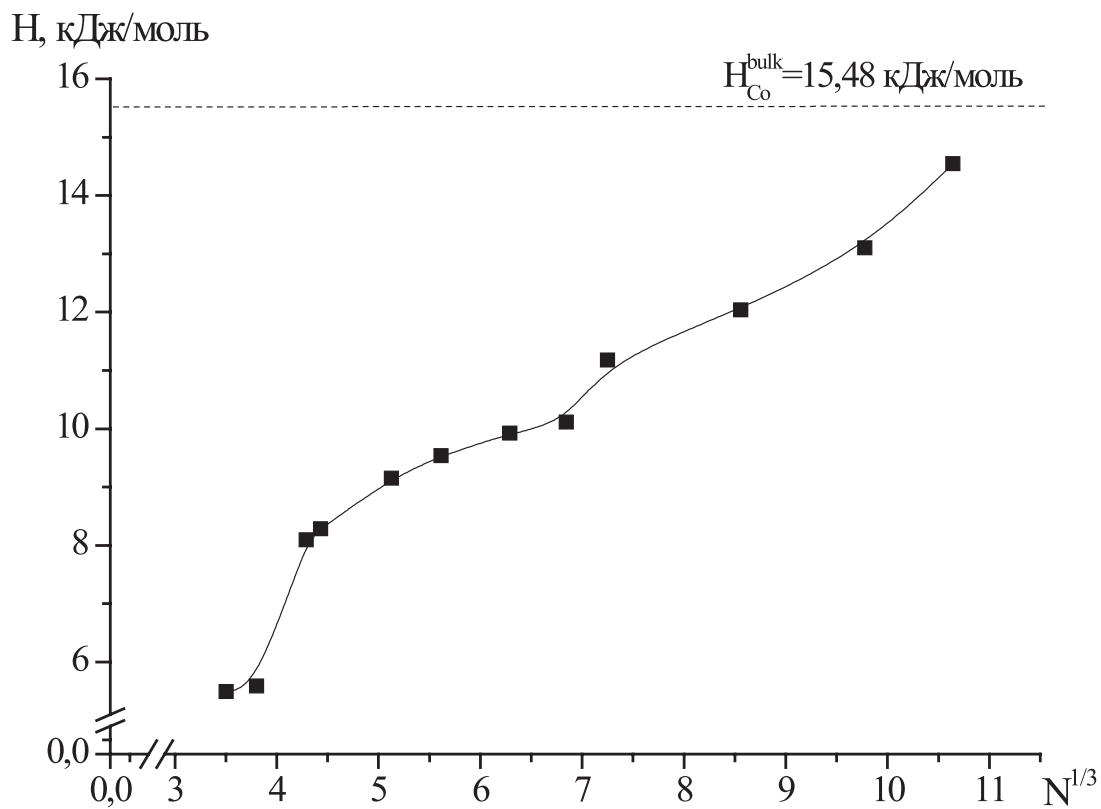


Рис. 5. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров кобальта

температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц [30, 33, 34]. Кроме того, учет соответствующих размерных зависимостей теплоты плавления, температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц позволит провести более глубокий анализ результатов моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта [35, 36]. В частности, установить зависимость температурных границ коалесценции нанокластеров металлов в зависимости от расстояния между частицами, а также возможно обосновать полученные расчетные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации и корректно оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 12-03-31593-мол-а и 13-03-00119).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. *Ненуйко С. А.* Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985. 216 с.
2. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
3. *Нагаев Э. Л.* // Успехи физических наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49—124.
4. *Edelstein A. S., Cammarata R. C.* Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. London: Institute of Physics Publishing, 1998. 596 p.
5. *Jauho A. P., Buzaneva E. V.* Frontiers in nanoscale science of micron/submicron devices. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. Kluwer Academic Publishers, 1995. V. 328. 554 p.
6. *Смирнов Б. М.* // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 6. С. 609—648.
7. *Макаров Г. Н.* // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 2. С. 121—174.
8. *Moro R., Yin S., Xu X., Heer W. A.* // Physical Review Letters. 2004. V. 93. № 8. P. 086803—1—086803—4.
9. *Andersen K. E., Kumar V., Kawazoe Y., Pickert W. E.* // Physical Review B. 2006. V. 73. № 12. P. 125418—1—125418—14.
10. *Xu X., Yin S., Moro R., Liang A., Bowlan J., Heer W. A.* // Physical Review B. 2007. V. 75. № 8. P. 085429—1—085429—6.
11. Макаров Г. Н. // УФН. 2008. Т. 178. № 4. С. 337—376.
12. Макаров Г. Н. // УФН. 2010. Т. 180. № 2. С. 185—207.
13. *Schmidt M., Kusche R., von Issendorff B., Haberland H.* // Nature. 1998. V. 393. P. 238—240.
14. *Kusche R. et al* // European Physics Journal D. 1999. V. 9. № 1—4. P. 1—4.
15. *Breaux G.A et al* // Physical Review Letters. 2003. V. 91. № 21. P. 215508—1—215508—4.
16. *Gupta R. P.* // Physical Review B. 1981. V. 23. № 12. P. 6265—6270.
17. *Wilson N. T., Johnson R. L.* // Journal of Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 2913—2922.
18. *Cleri F., Rosato V.* // Physical Review B. 1993. V. 48. № 1. P. 22—33.
19. *Zhan L.* // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. Waterloo, Ontario, Canada, 2005. 137 p.
20. *Жеренкова Л. В., Комаров П. В., Халатур П. Г.* // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 6. С. 753—765.
21. *Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. N., Teller E.* // Journal of Chemical Physics. 1953. V. 21. № 16. P. 1087—1092.
22. *Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Самсонов В. М.* // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 15—22.
23. *Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н., Самсонов В. М., Комаров П. В.* // Металлы. 2012. № 2. С. 45—54.
24. *Sondergard E. et al* // Surface Science. 1997. V. 388. P. L1115—L1120.
25. *Bachels T., Guntherodt H. J., Schafer R.* // Physical Review Letter. 2000. V. 85. № 6. P. 1250—1253.
26. *Depero L. E., Bontempi E., Sangaletti L., Pagilara S.* // Journal of Chemical Physics. 2003. V. 118. № 3. P. 1400—1403.
27. *Zhang M. et al* // Physical Review B. 2000. V. 62. № 15. P. 10548—10557.
28. *Zhang Z., Li J. C., Jiang Q.* // Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 1893—1895.
29. *Gladkikh N. T., Neidermayer R., Spiegel K.* // Physica Status Solidi. 1966. V. 15. № 1. P. 181—192.
30. *Сдобняков Н. Ю. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 109—112.
31. *Lai S. L. et al* // Physical Review Letters. 1996. V. 77. № 1. P. 99—102.
32. *Zhang Z., Li J. C., Jiang Q.* // Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 1893—1895.
33. *Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н., Базулев А. Н., Самсонов В. М., Зыков Т. Ю., Антонов А. С.* // Расплавы. 2012. № 5. С. 88—94.
34. *Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 3. С. 229—238.
35. *Колосов А. Ю., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Зыков Т. Ю., Хашин В. А.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 4. С. 129—142.
36. *Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Хашин В. А.* // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. № 3 (12). С. 97—106.

Сдобняков Николай Юрьевич — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Соколов Денис Николаевич — аспирант кафедры теоретической физики Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: dnsokolov@mail.ru

Комаров Павел Вячеславович — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: pv_komarov@mail.ru

Колосов Андрей Юрьевич — аспирант кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: kolosov-au@yandex.ru

Новожилов Николай Владимирович — аспирант кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: nnowhereman@gmail.com

Кульпин Денис Александрович — научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (4822) 58-53-43 доб. 106, e-mail: disasoft@mail.ru

Sdobnyakov Nickolay Y. — Associate Professor of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Sokolov Denis N. — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: dnsokolov@mail.ru

Komarov Pavel V. — Associate Professor of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: pv_komarov@mail.ru

Kolosov Andrey Yu. — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (add. 106), e-mail: kolosov-au@yandex.ru

Novozhilov Nickolay V. — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (add. 106), e-mail: nnowhereman@gmail.com

Kulpin Denis A. — research assistant of chair of the theoretical physics, Tver State University; phone: (4822) 58-53-43 (add. 106), e-mail: disasoft@mail.ru