

УДК 539.21 : 546.56 : 536.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова, А.П. Андрийчук, А.Н. Базулев,
И.В. Карташев, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов

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

Аннотация: Проведено исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температуры плавления и кристаллизации определены по температурной зависимости среднего значения первого координационного числа. Описан процесс эволюции ГЦК/ГПУ/ОЦК структур при плавлении и кристаллизации нанокластеров меди.

Ключевые слова: *нанокластеры меди, плавление и кристаллизация, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, первое координационное число, локальная плотность, ГЦК/ГПУ/ОЦК структуры.*

1. Введение

Очевидно, что изучение структуры нанокластеров может играть важную роль при создании различных наноустройств. Структура и взаимное расположение атомов влияет на оптические, электронные и термодинамические свойства наночастиц. В частности, большую роль структура нанокластеров играет при изучении термодинамических характеристик в процессе фазового перехода (плавление/кристаллизация). В ряде наших работ [1-9], посвящённых проблемам применимости термодинамических понятий к системам, содержащим несколько десятков и сотен атомов, проведены теоретические исследования и компьютерные эксперименты, показывающие, что введение в рассмотрение таких понятий как температуры плавления и кристаллизации, поверхностное натяжение, теплоемкость для нанокластера является вполне резонным.

В наших предыдущих работах [10, 11] и в данной работе проблема изучения фазовых переходов в нанокластерах рассматривается с позиции исследования поведения структурных характеристик при температурах, близких к температуре фазового перехода для исследуемых размеров нанокластеров. Эти результаты сравнивались с результатами, полученными в рамках термодинамического подхода, т.е. подхода, в котором изучались термодинамические характеристики нанокластера (удельная энергия, теплоёмкость, поверхностное натяжение и т.п.). К структурным характеристикам нанокластера можно отнести радиальную функцию распределения, среднее значение первого координационного числа, локальную плотность, распределение по структурам, асферичность, ацилиндричность и относительную анизотропию формы. Одной из важных

проблем является разработка и апробация алгоритмов, которые позволяют проводить такие исследования. Программа Ovito [12] является одним из лучших бесплатных программных продуктов, с помощью которого можно провести численный анализ структуры, ее визуализацию и рендеринг рассматриваемых нами нанокластеров. В данной работе проведено исследование структурных характеристик на примере нанокластера меди, содержащего $N = 1157$ атомов.

2. Методика расчета

Для моделирования структурных превращений в нанокластерах был применён метод Монте-Карло (схема Метрополиса [13]) с учетом действия многочастичного потенциала Гупта [14]. Координаты атомов кластера на каждом этапе записывались в файл и использовались для проведения структурного анализа.

Среднее значение первого координационного числа рассчитывалось по формуле:

$$\langle Z \rangle = \sum_{i=1}^N Z_i / N, \quad (1)$$

где Z_i – первое координационное число i -ого атома, N – полное число атомов в кластере.

Локальная плотность рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{local}(r) = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (2)$$

где $\Delta N(r)$ – число атомов объема $\Delta V(r)$, r – радиальная координата, d – эффективный атомный диаметр. Предполагается, что форма нанокластера в рассматриваемом диапазоне температур близка к сферической, поэтому $V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3$, и тогда $\Delta V(r) = 4\pi r^2 \Delta r$.

Средняя локальная плотность находилась путем численного вычисления интеграла:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_{cl}} \int_0^{R_{cl}} \rho_{local}(r) dr, \quad (3)$$

где R_{cl} – размер кластера. Для распознавания структур в кластере использовался метод распределения по углам [15].

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластера Cu_{1157} в процессе нагревания до температуры фазового перехода и последующего охлаждения. На рис. 1. представлен гистерезис температурной зависимости среднего значения первого координационного числа $\langle Z \rangle$ в процессе нагревания и охлаждения нанокластера. Видно, что

зависимость $\langle Z \rangle$ терпит скачок с $\langle Z \rangle \approx 10,4$ до $\langle Z \rangle \approx 7,0$ в процессе нагревания, т.е. структура кластера становится более «рыхлой». В процессе охлаждения происходит обратный скачок с $\langle Z \rangle \approx 7,0$ до $\langle Z \rangle \approx 10,4$. Соответственно по скачкам этих зависимостей были определены температуры плавления и кристаллизации нанокластера Cu_{1157} ($T_m \approx 1100K$ и $T_c \approx 790K$ соответственно). На рис. 2 представлена зависимость локальной плотности от расстояния до центра инерции до и после плавления. Видно, что после плавления произошло разрушение структуры и средняя локальная плотность уменьшилась с $\langle \rho_{local} \rangle \approx 1,2$ до $\langle \rho_{local} \rangle \approx 0,9$, что соответствует существованию жидкой фазы. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости средней локальной плотности во время нагревания и охлаждения соответственно. По данным зависимостям можно также определить температуру фазового перехода. Анализ показывает, совпадение со значениями, полученными на основе данных рис. 1. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости доли различных структур η в нанокластере Cu_{1157} . С увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов образующих ГЦК решетку, в структуре нанокластера появляются образования с ГПУ- и ОЦК-структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой (согласно методике [15]) резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера. При охлаждении видно, что исходная структура нанокластера лишь частично восстанавливается. На рис. 7 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре $293K$ нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК-структурой и поверхностные, которые невозможно распознать, а также ГПУ-атомы. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ- и ОЦК-атомы. При этом доля ГЦК-атомов падает и в окрестности фазового перехода $T_m \approx 1100K$ скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. На рис. 8 представлен процесс охлаждения того же нанокластера. Видно, что в интервале температур $780-700K$ существуют зародыши ГПУ-атомов и резко возрастает количество ГЦК-атомов. В окрестности температуры кристаллизации $T_c \approx 790K$ происходит увеличение доли ГПУ-, ГЦК-атомов (до примерно равного соотношения при температуре кристаллизации) и резкое снижение доли ОЦК-атомов. При этом как показано нами в [10], слои ГЦК-структуры и слои ГПУ-структуры чередуются.

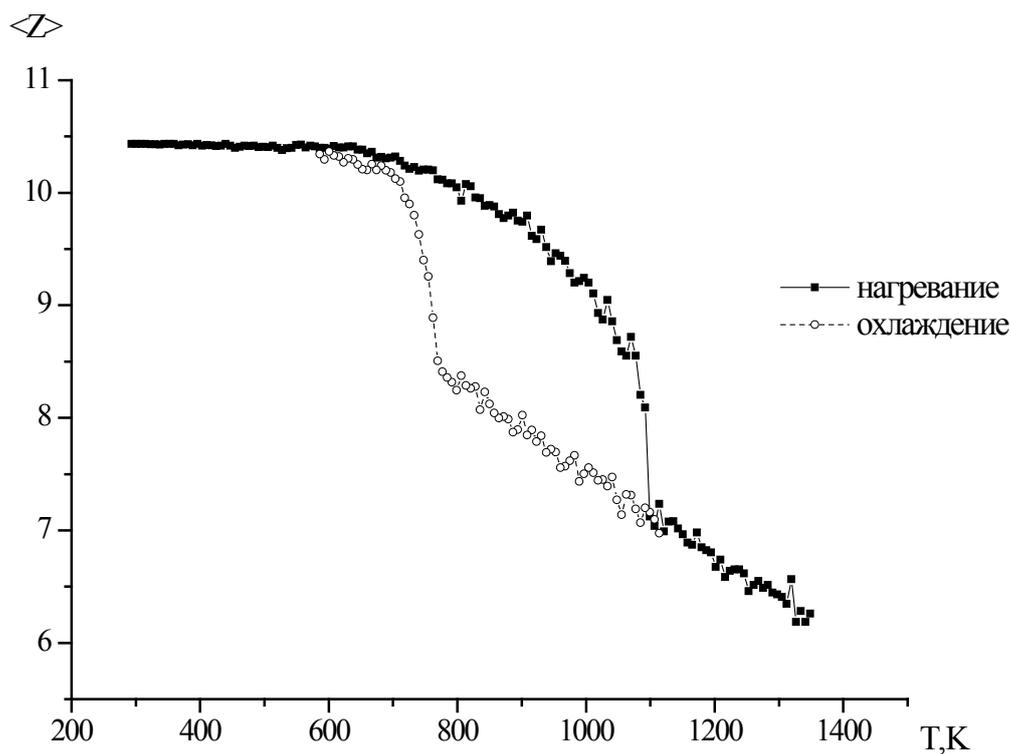


Рис. 1. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, кластера Cu_{1157} в процессе нагревания и охлаждения.

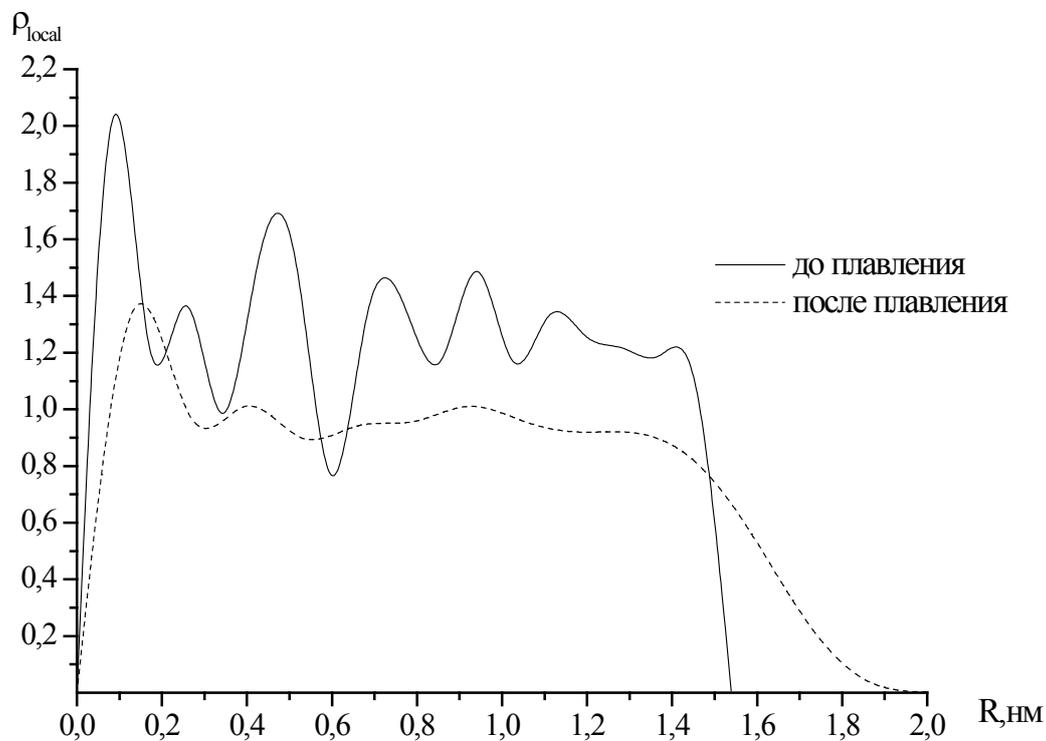


Рис. 2. Локальная плотность атомов кластера ρ_{local} в зависимости от расстояния до центра инерции.

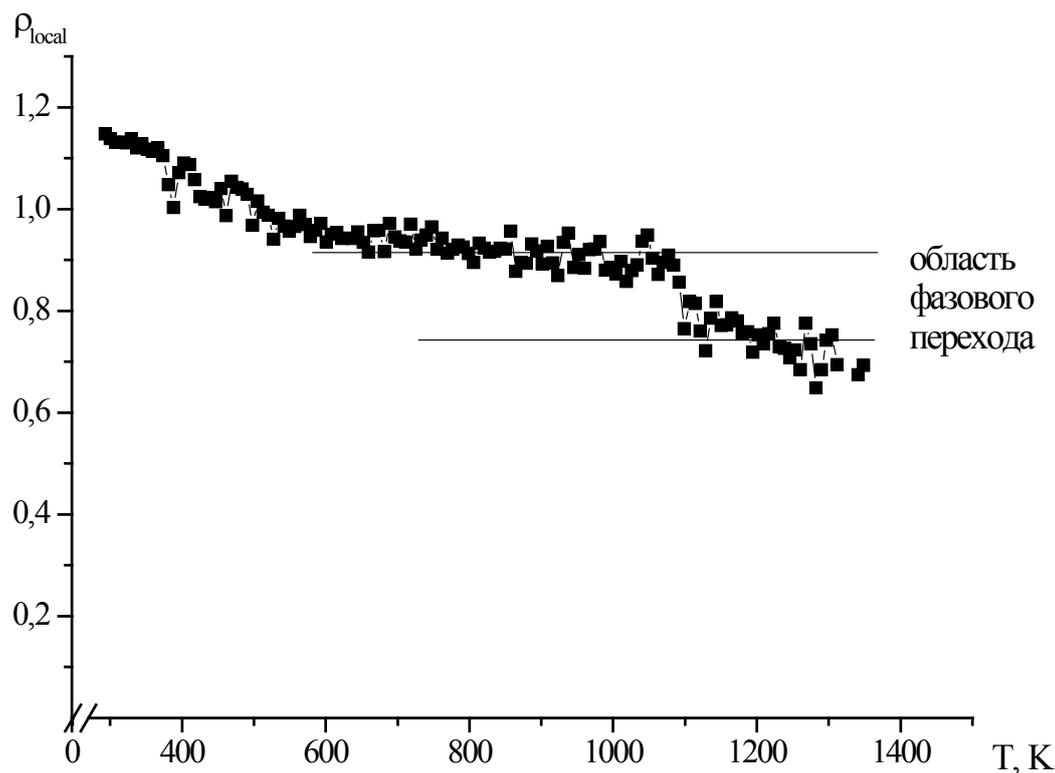


Рис. 3. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера $\rho_{\text{local}}(T)$ в процессе нагревания.

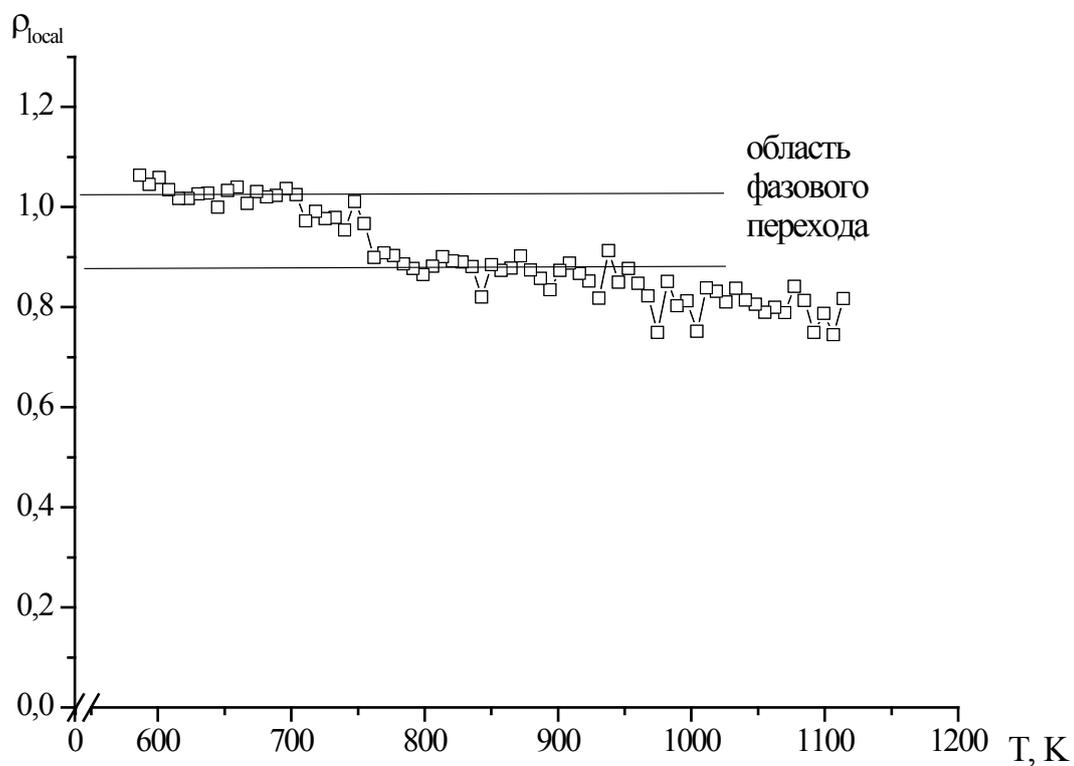


Рис. 4. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера $\rho_{\text{local}}(T)$ в процессе охлаждения.

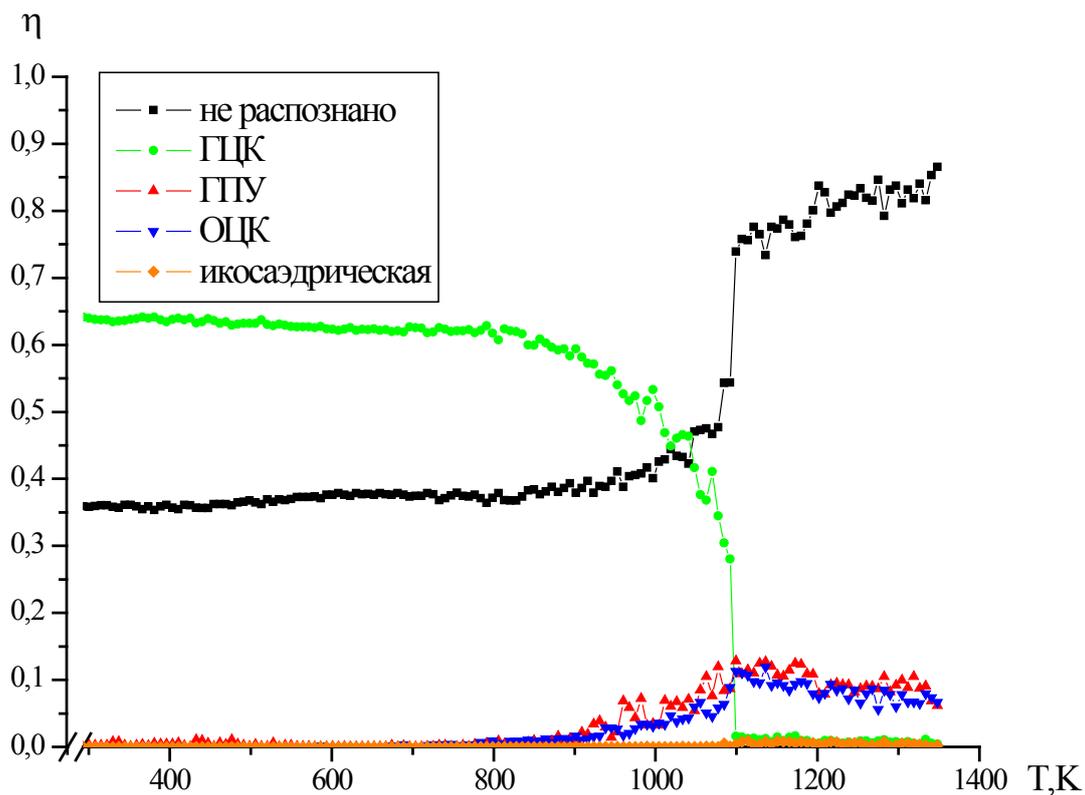


Рис. 5. Температурная зависимость доли различных структур η в нанокластере Cu_{1157} в процессе нагревания.

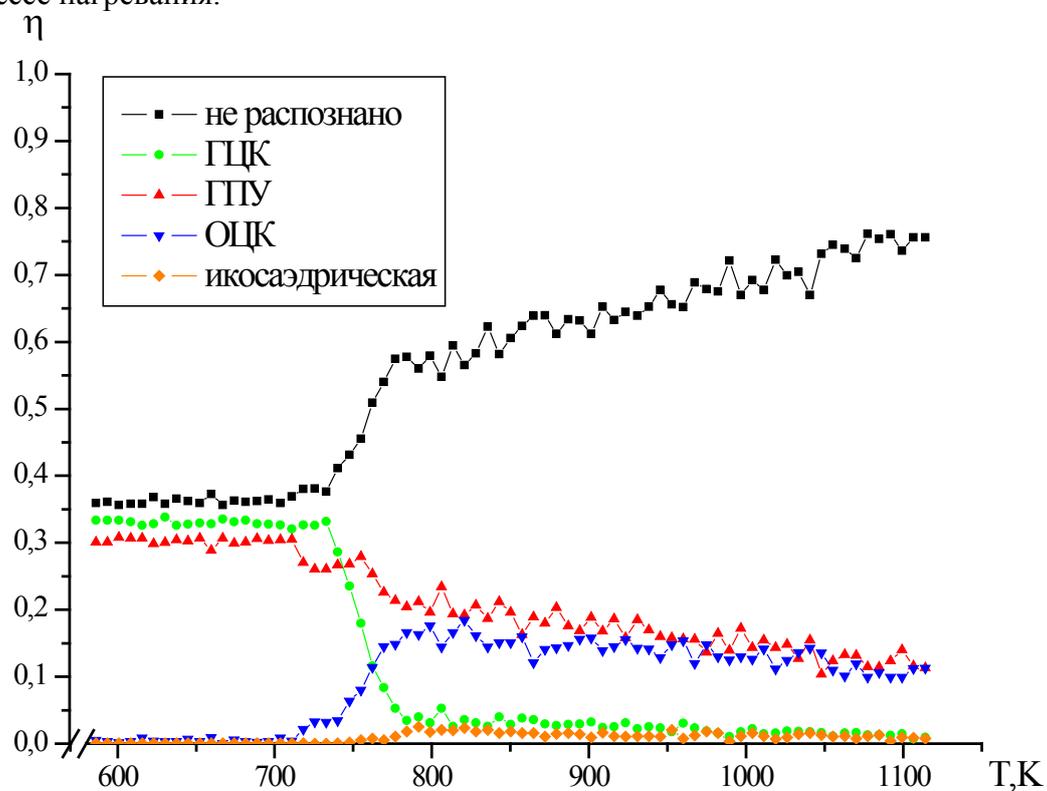


Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур η в нанокластере Cu_{1157} в процессе охлаждения.

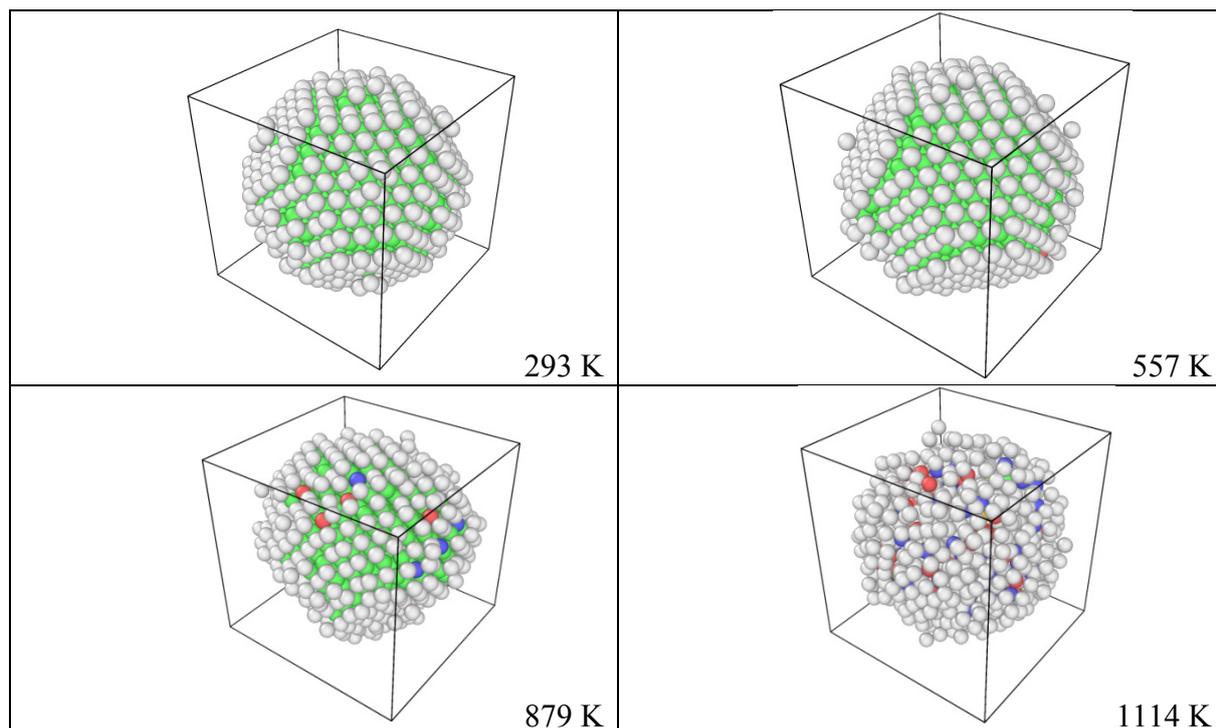


Рис. 7. Структурная эволюция нанокластера Cu_{1157} в процессе нагревания (зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые – икосаэдрическая структура, белые – нераспознанные).

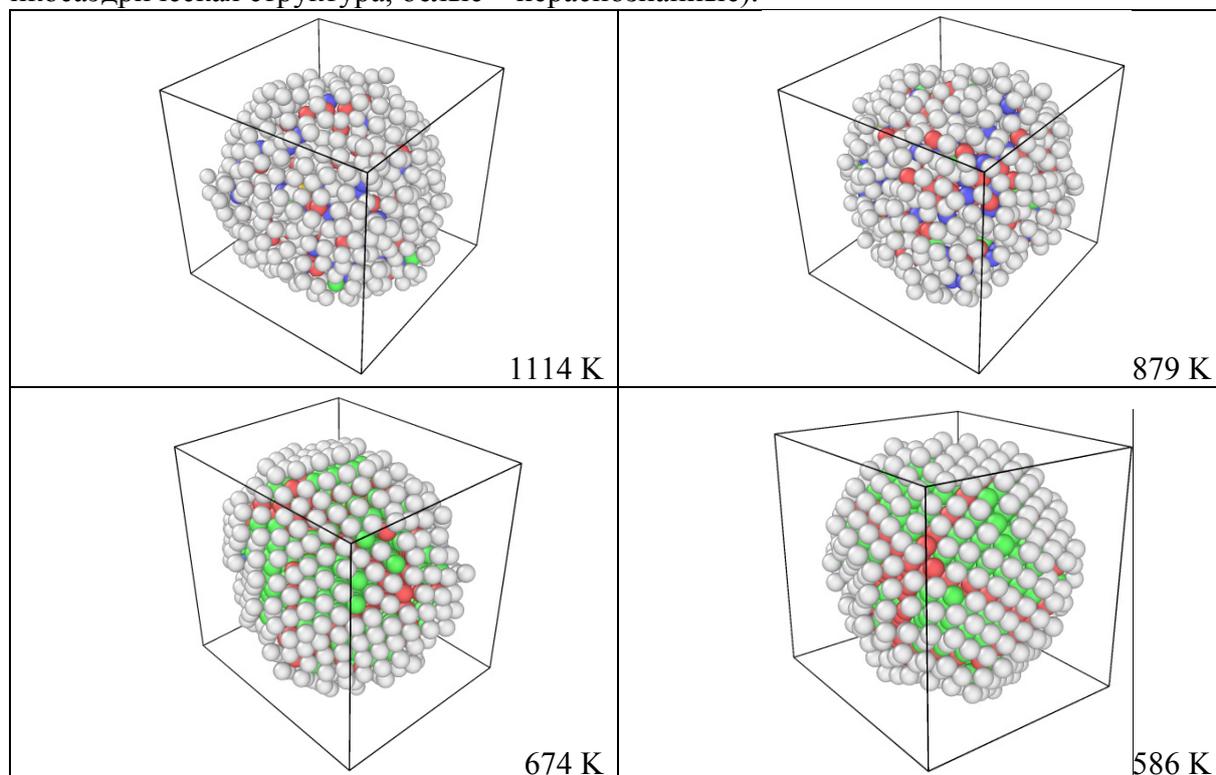


Рис. 8. Структурная эволюция нанокластера Cu_{1157} в процессе охлаждения (зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые – икосаэдрическая структура, белые – нераспознанные).

Выводы

В ходе выполненного исследования были получены и проанализированы структурные характеристики на примере нанокластера Cu_{1157} . Установлено, что структура нанокластера лишь частично восстанавливается после кристаллизации в исходное состояние, что хорошо согласуется с результатами расчетов с использованием метода Монте-Карло [11] и молекулярно-динамическими расчетами [16] для нанокластеров золота.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода / В.М. Самсонов. В кн.: Динамические явления в сложных системах / под ред. А.В. Мокшина, С.А. Демина, Р.М. Хуснутдинова и О.Ю. Панищева. – Казань: РИЦ «Школа» Министерства образования и науки Республики Татарстан, 2011. – С. 237-261.
2. **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.
3. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
4. **Соколов, Д.Н.** Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
6. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.
7. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.
8. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.

9. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.
10. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитоновна, И.В. Карташов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова.* – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов, содержащих поверхностные и объемные дефекты при фазовом переходе кристалл-расплав / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, А.С. Михайлов // *Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика».* – 2013. – № 38. – Вып. 20. – С. 27-45.
12. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
13. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // *Journal Chemistry Physics* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.
14. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B.* – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
15. **Ackland, G.J.** Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // *Physical Review B.* – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.
16. **Мясниченко, В.С.** Изучение монометаллических и бинарных ГЦК-кластеров с осями симметрии пятого порядка / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова.* – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – С. 143-149.