

УДК 539.21+536.42

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПАКТИРОВАННЫХ КОБАЛЬТА И МЕДИ**

А.Ю. Колосов¹, Д.Н. Соколов¹, В.С. Мясниченко¹, Н.Ю. Сдобняков¹, П.М. Ершов¹,
А.А. Хорт²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 15

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.252

Аннотация: Для исследования влияния объемных и поверхностных дефектов на термодинамические и структурные характеристики в нанокластерах кобальта и меди был применен метод Монте-Карло. Взаимодействие между атомами описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что при моделировании подвергающихся термическому воздействию металлических наночастиц с точечными дефектами наблюдаются незначительные отклонения их структурных характеристик от значений, соответствующих бездефектным наночастицам.

Ключевые слова: наночастицы металлов, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, объемные и поверхностные дефекты.

1. Введение

Большие перспективы применения наноразмерных систем в производстве привели к существенному прогрессу в их изучении. Современный уровень эксперимента позволил получать наночастицы заданного размера и исследовать их свойства. Успехи в синтезе и изучении наночастиц дают возможность подтвердить теоретические модели, которые были созданы много лет назад, но не могли быть проверены. Однако отсюда возникают и новые проблемы. Влияние объемных и поверхностных дефектов (вакансий) на термодинамические и структурные характеристики остается малоизученным. Нанокристаллы одного и того же размера могут как содержать значительное количество точечных дефектов, так и быть бездефектными. Как известно, в компактированных нанокристаллических материалах могут содержаться три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов, и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов. Таким образом, исследование причин появления дефектов и их влияния на термодинамические и структурные характеристики наночастиц остается, безусловно, актуальной задачей [1].

Задачами настоящей работы: являлись исследование фазового перехода плавление/кристаллизация в нанокластерах *Co* и *Cu*, содержащих 5% объемных и 5% поверхностных дефектов и сравнение с аналогичными результатами для бездефектных нанокластеров.

Исследование проведено с целью для выяснения степени влияния дефектов на термодинамические и структурные характеристики нанокластеров и основывается на результатах компьютерного моделирования методом Монте-Карло [2]. Взаимодействие атомов описывалось многочастичным потенциалом Гупта [3].

2. Постановка задачи и обсуждение результатов

На основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов, находящихся в массивной фазе, была рассчитана избыточная энергия Ψ изучаемых систем. Согласно [4], для кластера, состоящего из N атомов, избыточная энергия Ψ может быть рассчитана по формуле

$$\Psi = U_c(N) - U_{tot}, \quad (1)$$

где $U_c(N)$ – полная энергия кластера, состоящего из N атомов, U_{tot} – энергия того же числа атомов в фазе сравнения, в качестве которой в данном случае может рассматриваться массивная металлическая фаза ($U_{tot} = NU_1$, U_1 – энергия в расчете на один атом массивной фазы). Для расчетов по формуле (1) в качестве $U_c(N)$ была использована средняя энергия равновесного состояния системы. Чтобы определить значение U_{tot} , мы использовали среднюю энергию атомов кластера, находящихся в центре моделированной частицы.

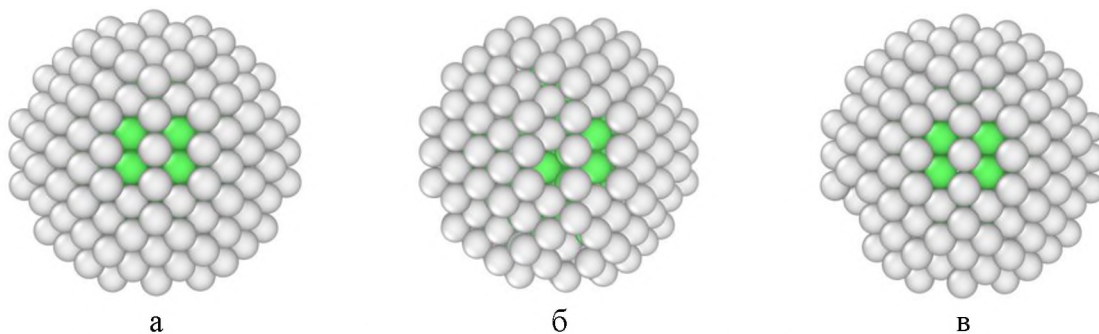


Рис. 1. Структура моделируемых кластеров а – идеальные, б – 5 % объемных дефектов, в – 5 % поверхностных дефектов. Зеленые атомы – атомы ГЦК структуры.

Конкретизация радиуса малого объекта (подробно проблема оценки радиуса нанокластера обсуждается в [5]) позволяет ввести в рассмотрение удельную избыточную поверхностную энергию $\varepsilon(R) = \Psi/4\pi R^2$, которая при 0 К для эквимолекулярной разделяющей поверхности будет совпадать с энергетическим поверхностным натяжением $\sigma(R)$, определяемым как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной поверхности. Вычисленные значения $\varepsilon(R) = \Psi/4\pi R^2$ представлены в Таблице 1. С одной стороны, используя распределение

энергии атомов, можно судить о том, принадлежит ли конкретный атом объемной части кластера или он является поверхностным, что позволяет оценить некий эффективный размер кластера для определения зависимости $\varepsilon(R)$. При этом за верхнюю границу размера кластера можно принять его радиус инерции, при расчетах которого учитывается степень отклонения формы частицы от сферической. С другой стороны, оценка эффективного размера кластера может быть проведена на основе соотношения, использованного нами для нанокристаллов в [6]:

$$N = n_{\infty} V = n_{\infty} \cdot (4/3) \pi R^3, \quad (2)$$

где N – число атомов в кластере, n_{∞} – плотность числа атомов в единице объема для массивной фазы, V – объем материнской фазы, содержащий заданное число частиц. Примечательно, что по порядку величины эти оценки совпадают.

Таблица 1. Значение удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров кобальта и меди, при различном содержании дефектов

Вещество	Наличие дефектов	ε , Дж/м ²		
		До плавления	После плавления	После кристаллизации
Co	5 % объемных	2,691	1,922	2,15
	5 % поверхностных	2,705	1,922	2,37
	без дефектов	2,619	1,9	2,603
Cu	5 % объемных	1,991	1,484	1,801
	5 % поверхностных	2,003	1,506	1,877
	без дефектов	1,984	1,482	1,713

Используя соотношение Гиббса-Гельмгольца можно оценить поверхностное натяжение:

$$\varepsilon^{(\infty)}(T) = \sigma^{(\infty)}(T) - T(d\sigma/dT)^{(\infty)}. \quad (3)$$

Достоверные данные о макроскопическом значении поверхностного натяжения представлены в обзоре [7]. Используя данные по поверхностному натяжению, можно оценить, насколько удельная избыточная поверхностная энергии соответствует макроскопическому значению.

Средняя локальная плотность определяется интегралом:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_{cl}} \int_0^{R_{cl}} \rho_{local}(r) dr, \quad (4)$$

где R_{cl} – размер кластера, $\rho_{local}(r)$ находится из соотношения

$$\rho_{local} = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (5)$$

где $\Delta N(r)$ – количество атомов в объеме $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$, r – радиальная координата.

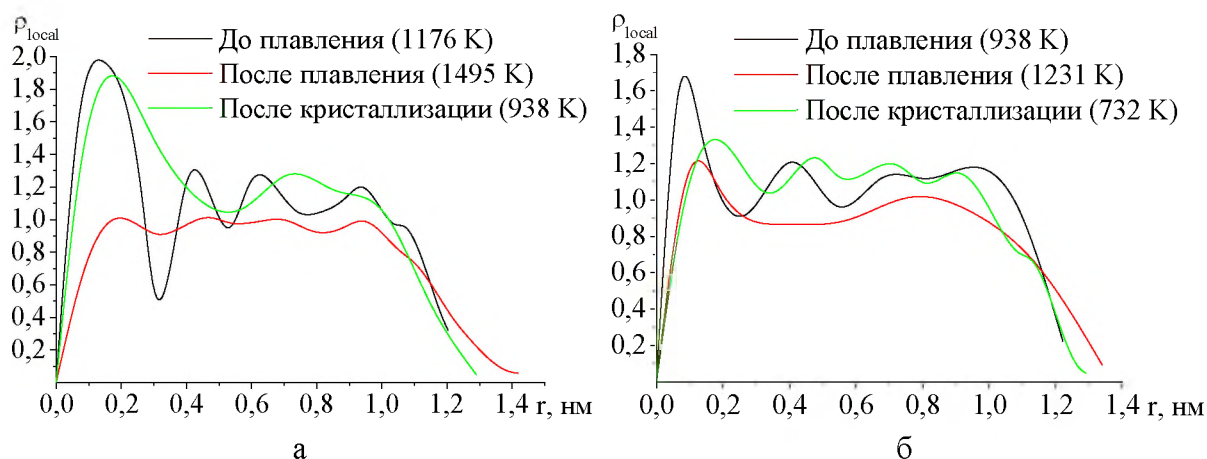


Рис. 2. Зависимость локальной плотности атомов бездефектного нанокластера, от расстояния до центра инерции: а – Co_{533} , б – Cu_{531} .

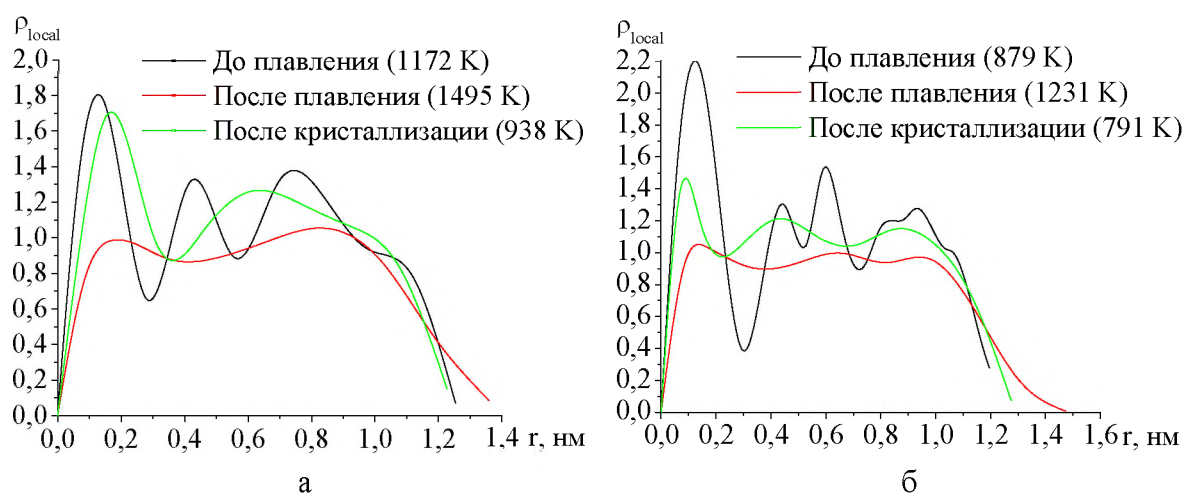


Рис. 3. Зависимость локальной плотности атомов в нанокластерах, содержащих 5% поверхностных дефектов, от расстояния до центра инерции: а – Co_{544} , б – Cu_{526} .

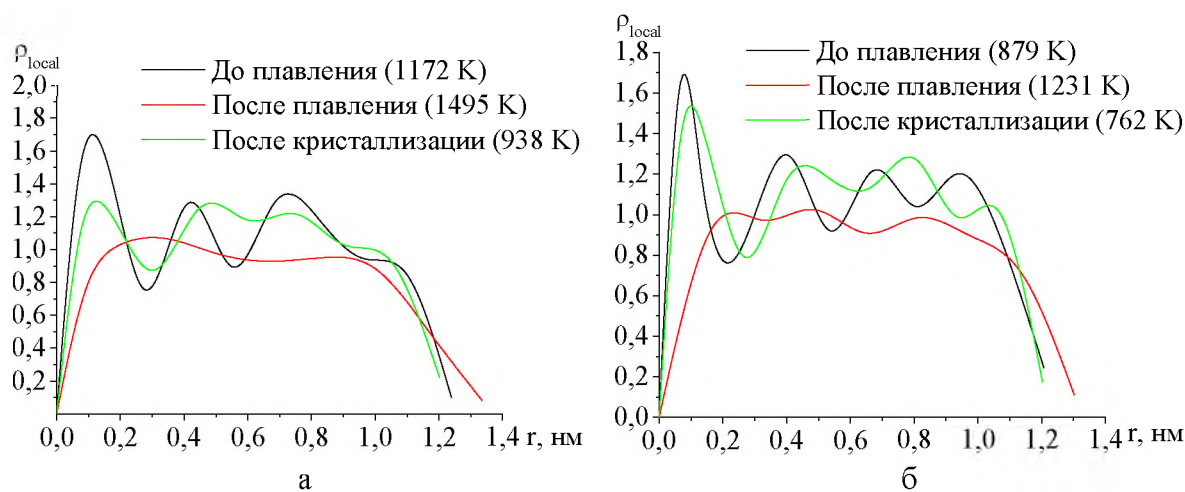


Рис. 4. Зависимость локальной плотности атомов в нанокластерах, содержащих 5% объемных дефектов, от расстояния до центра инерции: а – Co_{533} , б – Cu_{504} .

Анализ зависимостей локальной плотности $\rho_{local}(r)$ показал, что наличие дефектов влияет на пик радиальной функции до плавления (см. рис. 2-4) и, как и следовало ожидать, снижает среднюю плотность. Значения первого пика локальной плотности $\rho_{local}(r)$, определенные по результатам компьютерного моделирования для кобальта и меди находятся в хорошем согласии с соответствующими результатами для наночастиц никеля [5, 8].

3. Заключение

Объединяя полученные зависимости с результатами наших предыдущих исследований, можно сделать вывод о том, что наличие объемных и поверхностных дефектов в модельных металлических наночастицах вызывает более явные отклонения (от соответствующих показателей бездефектных наночастиц) для их термодинамических характеристик [1], чем для структурных характеристик.

Интересно отметить, что при определенной доле объемных дефектов упорядоченная структура в процессе нагревания (в диапазоне далеко от температуры плавления, но пригодном для штатного использования нанокластеров в качестве рабочих элементов наноэлектроники) может потерять стабильность.

В данном случае скорее можно вести речь о термической стабильности нанокластера [9, 10], хотя нельзя исключать и влияние механизма потери механической стабильности, который связан с флуктуациями объема частицы и определяется балансом между объемной упругой энергией, характеризующейся изотермической сжимаемостью массивной материнской фазы, и поверхностной энергией [11].

При этом очевидно, что активно развиваются технологии изготовления нанокластеров заданного размера, формы и даже химического состава. Однако проблема влияния различных типов дефектов на характеристики нанокластеров до сих пор остается малоизученной, между тем отдельные исследования показывают, что наличие дефектов может приводить к весьма существенному изменению свойств нанокластеров, в частности стабильность нанокластеров зависит от типа дефектов [12], том числе дефектные нанокластеры могут быть термически более устойчивы [13, 14] и обладать отдельными физико-химическими свойствами, более предпочтительными при их технологическом использовании.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00742 и № 17-53-04010 Бел. мол. а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-032).

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.
2. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – №. 247. – P. 335-341.
3. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
4. **Samsonov, V.M.** Surface tension in small droplets and nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-162.
5. **Самсонов, В.М.** Об альтернативных подходах к определению радиуса и других геометрических характеристик наночастиц / В.М. Самсонов // 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, 2015. – Вып. 7. – С. 413-424.
6. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.10.03: утв. 16.01.04 / Сдобняков Николай Юрьевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2003. – 217 с.
7. **Хоконов, Х.Б.** Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии / Х.Б. Хоконов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиница, 1994. – С. 190-261.
8. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 641-647.
9. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 365-375.
10. **Головенько, Ж.В.** Термическая стабильность структуры в малых кластерах золота / Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 12. – С. 1121-1127.
11. **Samsonov, V.M.** On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.
12. **Capek, I.** Noble metal nanoparticles. Preparation, composite nanostructures, biodecoration and collective properties / I. Capek // Nanostructure Science and Technology. – Tokyo: Springer Verlag, Japan, 2017. – 554 p.
13. **Veith, G.M.** Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica / G.M. Veith, A.R. Lupini, S. Rashkeev et al. // Journal of Catalysis. – 2009. – V. 262. – I. 1. – P. 92-101.
14. **Srisombat, L.** Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants / L. Srisombat, A.C. Jamison, T.R. Lee // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – V. 390. – I. 1-3. – P. 1-19.