

19,01

## Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах

© Ю.Я. Гафнер<sup>1</sup>, С.Л. Гафнер<sup>1</sup>, И.С. Замулин<sup>1</sup>, Л.В. Редель<sup>1</sup>, В.М. Самсонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан, Россия

<sup>2</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2013 г.)

Проблема аномально высоких экспериментальных значений теплоемкости металлических нанокластеров проанализирована с использованием термодинамики поверхностей, а также на основе данных компьютерного эксперимента. Методом молекулярной динамики с использованием нескольких различных потенциалов сильной связи исследована теплоемкость идеальных ГЦК-кластеров палладия диаметром 6 nm в температурном интервале 150–300 К. Найдено, что при  $T = 150$  К теплоемкость наночастицы Pd превышает теплоемкость объемного материала на 12–16%. На основе проведенного теоретического рассмотрения, результатов моделирования и анализа различных экспериментальных данных сделан вывод о том, что рост теплоемкости в компактированном наноматериале не определяется повышенной теплоемкостью отдельных кластеров. По всей видимости, причиной значительного повышения теплоемкости в компактных наноматериалах становится либо их разупорядоченное состояние, либо значительное содержание различного рода примесей, в основном водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-98000-р\_сибирь\_a).

### 1. Введение

В настоящее время основной технологический прорыв в создании новейших конструкционных и функциональных материалов связывают прежде всего с использованием компактных наноматериалов. Именно возможности практического применения компактированных нанокристаллических металлов и различных соединений обусловили интенсивное исследование их механических, тепловых, электрических, магнитных и других свойств. Для теоретического осмысления экспериментальных данных, полученных на компактных наноматериалах, необходимо прежде всего разделить влияние поверхности и эффектов, связанных с малым объемом составляющих наноматериал частиц. Данная задача очень далека от решения, так как изучение компактных наноматериалов все еще находится на первичной стадии накопления результатов [1].

Для тепловых, так же как и для других физических свойств, характерны размерные зависимости, появляющиеся с уменьшением величины линейной протяженности материала. Изменение свойств прежде всего связано с соизмеримостью геометрических размеров материала с длиной, характерной для одного из физических свойств, например с длиной волны тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. При этом основной вклад в энергию теплового движения вносит решетка кристаллического вещества, роль же электронов весьма мала [2].

Хорошо известно, что такие термические характеристики вещества, как температура и теплота плавления,

теплоемкость, теплопроводность, температура Дебая, напрямую зависят от динамики решетки, которая в случае наносостояния претерпевает существенные изменения. Это происходит в первую очередь из-за большого отношения поверхности наночастицы к ее объему, в результате чего здесь доминируют поверхностные эффекты, значительно влияющие на структурные, термодинамические, химические и некоторые другие свойства кластеров. Именно развитая поверхность изолированных наночастиц вносит большой вклад в их физико-химические свойства, что и приводит к размерным эффектам термодинамических величин. Основной причиной изменения термодинамических характеристик наночастиц по сравнению с объемной фазой является изменение вида фононного спектра, что в первую очередь сказывается на их теплоемкости.

По сути, теплоемкость представляет собой параметр, который характеризует способность кластера накапливать и сохранять тепловую энергию при изменении температуры. Такая способность не может пройти мимо внимания специалистов по нанотехнологиям и, несомненно, будет использована в будущем при конструировании новейших наноустройств. Вместе с тем с поведением теплоемкости наночастиц (нанокластеров) и наноструктурированных материалов в целом связана важная нерешенная проблема оценки ее абсолютной величины. С достаточной долей уверенности это можно сделать лишь в случае очень низких температур. Теоретические оценки показывают, что при  $T \rightarrow 0$  из-за квантовых эффектов теплоемкость кластера убывает быстрее, чем теплоемкость крупнокристаллического материала [2].

Однако при повышении температуры теплоемкость кластера может превысить теплоемкость объемного материала, что подтверждается экспериментально. Так, измерения теплоемкости наночастиц свинца Pb диаметром  $D = 2.2, 3.7$  и  $6.6$  nm и наночастиц индия In показали, что при температурах порядка 20–30 K их теплоемкость на 25–75% больше теплоемкости объемных металлов [3,4]. В [5] была измерена теплоемкость наночастиц палладия Pd диаметром  $D = 3.0$  и  $6.6$  nm, полученных конденсацией паров. Увеличение теплоемкости наночастиц Pd по сравнению с массивным палладием при температурах до 30 K достигало 2 раз в случае наночастиц с  $D = 3.0$  nm. Еще более значительный рост теплоемкости (от 3 до 10 раз) был зафиксирован в работе [6] для наночастиц золота ( $D = 4, 6, 18$  nm) и серебра ( $D = 10$  nm).

Не лучше обстоят дела и с определением теплоемкости при более высоких температурах. Так, согласно [7], теплоемкость кластеров крупнозернистой меди размером порядка 50 nm превышает теплоемкость обычной меди в 1.2–2.0 раза при температурах от 200 до 450 K. Аналогичные результаты были получены для наночастиц никеля диаметром 22 nm в работе [8]: согласно оценке, их теплоемкость была в 2 раза выше, чем теплоемкость объемного никеля при температурах 300–800 K.

Исследование теплоемкости наноструктур, состоящих из кластеров никеля диаметром 10 nm, методом рассеяния быстрых нейтронов [9] также демонстрировало увеличение теплоемкости таких материалов в 1.5–2.0 раза по сравнению с обычными материалами. В то же время авторы [10] привели оценки теплоемкости нанокристаллических палладия ( $D = 6$  nm) и меди ( $D = 8$  nm) в интервале температур 150–300 K. Измерения показали, что теплоемкость образцов Pd и Cu только на 29–53 и 9–11% выше, чем теплоемкость обычных поликристаллических Pd и Cu соответственно.

Таким образом, в экспериментальных данных по исследованию теплоемкости компактных металлических наноматериалов имеются явные расхождения. Практически все полученные данные показывают, что теплоемкость компактированного наноматериала превышает теплоемкость соответствующих объемных образцов, но величина оценки различается в несколько раз. Такое различие в экспериментальных результатах представляется очень странным, так как с теоретической точки зрения различия в теплоемкости кластеров и объемной фазы должны иметь соизмеримую величину.

## 2. Термодинамический подход к проблеме теплоемкости нанокластеров

Теоретические оценки показывают, что при температурах, меньших характерных температур Эйнштейна и Дебая, заметно проявляются квантовые эффекты уменьшения теплоемкости. Однако указанные характерные температуры, обычно составляющие для объемных

фаз металлов 200–300 K, корректнее интерпретировать как температуры, при которых только начинают проявляться квантовые эффекты. Действительно, температурный интервал, в котором колебания решетки необходимо рассматривать на основе квантовых представлений, определяется не температурой Дебая, а температурой вырождения, составляющей порядка 10 K [1]. При превышении температуры вырождения теплоемкость кластера начинает превышать теплоемкость объемного материала как для температур, меньших температуры Дебая, так и для более высоких температур, что подтверждается экспериментально [3–6].

Приведенный далее термодинамический анализ проблемы размерной зависимости теплоемкости также относится к высокотемпературной области, в которой квантовые эффекты не проявляются [1,2]. В этом разделе будем рассматривать изобарическую теплоемкость  $C_p$  наночастицы, поскольку условие постоянства давления более адекватно реальным наночастицам и наносистемам. Вместе с тем следует отметить, что при обычных давлениях ( $\leq 10^5$  Pa) различиями между изохорической и изобарической теплоемкостями можно пренебречь как для наночастиц, так и для соответствующих им объемных конденсированных фаз.

Как известно [11], теплоемкость тела  $C_p$  может быть найдена дифференцированием энтальпии  $H$  по температуре  $T$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

Отличительная особенность рассмотрения теплоемкости нанокластера сводится к тому, что в энтальпию  $H$  необходимо включить не только энтальпию объемной фазы  $H_b$ , но и поверхностную энтальпию  $H_s$ , введенную в свое время Гуггенгеймом [12],

$$H = H_b + H_s. \quad (2)$$

Поскольку давление  $p$  не относится к параметрам неавтономной поверхностной фазы, поверхностная энтальпия совпадает с избыточной поверхностной энергией

$$H_s = w\omega. \quad (3)$$

Здесь  $w$  — удельная полная поверхностная энергия,  $\omega$  — площадь поверхности частицы. В дальнейшем предполагается, что под радиусом частицы  $r$  понимается радиус эквивалентной разделяющей поверхности [13,14], т.е. поверхности, для которой избыточное число атомов равно нулю. С учетом (2) и (3) соотношение (1) переписывается в виде

$$C_p = C_p^{(b)} + C_p^{(s)} = c_p^{(b)}N + \partial(w\omega)/\partial T. \quad (4)$$

Площадь разделяющей поверхности  $\omega$  можно выразить через число атомов  $N$  и плотность атомов  $n$

$$\omega = 4\pi r^2 = (4\pi)^{1/3} \left( \frac{3N}{n} \right)^{2/3}. \quad (5)$$

Соответственно выражения для поверхностной энтальпии и ее температурной производной запишутся следующим образом:

$$H_s = w(4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \left(\frac{N}{n}\right)^{2/3} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} v^{2/3} w, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial H_s}{\partial T}\right)_{p,N} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} \times \left[ v^{2/3} \frac{\partial w}{\partial T} + \frac{2}{3} w v^{2/3} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right], \quad (7)$$

где  $v = n^{-1}$  — удельный объем.

Первое слагаемое в квадратных скобках отрицательно, а второе положительно. Вместе с тем, как отмечается в [15], удельная полная поверхностная энергия весьма слабо уменьшается с ростом температуры, и ее резкий спад имеет место только в окрестности критической точки, тогда как удельная избыточная свободная энергия  $\sigma$ , совпадающая для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением  $\gamma$ , уменьшается с ростом температуры по линейному в первом приближении закону. Соответственно в первом приближении членом  $v^{2/3} \partial w / \partial T$  можно пренебречь. Тогда получим следующее выражение для относительной поверхностной теплоемкости:

$$\frac{C_p^{(s)}}{C_p^{(b)}} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \frac{2}{3} \frac{1}{c_p^{(b)}} \frac{w \alpha_p}{N^{1/3}} v^{2/3}, \quad (8)$$

где  $c_p^{(b)}$  — удельная теплоемкость объемной фазы (в расчете на один атом). Окончательное выражение для относительной поверхностной (избыточной) теплоемкости кластера  $\xi^{(s)} = C_p^{(s)} / C_p^{(b)}$  примет вид

$$\begin{aligned} \xi^{(s)} &= 2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{w}{c_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \frac{1}{N^{1/3} N_A^{2/3}} \\ &= 2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{w}{C_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \left(\frac{N_A}{N}\right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\alpha_p = v^{-1} (\partial v / \partial T)_p$  — изобарический коэффициент теплового расширения,  $C_p^{(b)}$  — молярная теплоемкость объемной фазы,  $M$  — масса моля,  $\rho$  — плотность материала, отвечающего наночастице,  $N_A$  — число Авогадро. В свою очередь относительная теплоемкость кластера  $\xi = C_p / C_p^{(s)}$  может быть найдена по формуле

$$\xi = (C_p^{(b)} + C_p^{(s)}) / C_p^{(b)} = 1 + \xi^{(s)}.$$

Результаты оценок относительной теплоемкости нанокластеров никеля при температуре  $T = 200$  К представлены в таблице. Необходимые для оценок  $\xi$  значения параметров  $\rho$ ,  $C_p^{(b)}$  и  $\alpha_p^{(l)}$  взяты из [17]. Коэффициент объемного расширения  $\alpha_p$  определялся по обычной формуле  $\alpha_p = 3\alpha_p^{(l)}$ . Величина удельной полной

Оценка относительной поверхностной теплоемкости  $\xi^{(s)}$  нанокластеров Ni

N	r, nm	$\xi^{(s)} = C_p^{(s)} / C_p^{(b)}, \%$	
		Теория	Молекулярная динамика [16]
100	0.7	9–12	17
256	1.0	6–9	14
1000	1.6	4–5	13

поверхностной энергии  $w$  рассчитывалась по значению удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения)  $\sigma$  и ее температурной производной  $d\sigma/dT$  с использованием термодинамического соотношения Гиббса–Гельмгольца  $\sigma = w + T d\sigma/dT$ . Экспериментальные значения  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  для металлов в твердом состоянии, в том числе для никеля при температуре 1070 К, представлены в обзоре [18] и монографии [19].

Необходимо только отметить, что экспериментальные данные по поверхностному натяжению твердых тел, включая металлы в твердом состоянии, являются достаточно скудными. Для  $\sigma_{Ni}$  в указанных двух источниках дается одно и то же значение:  $1820 \text{ mJ/m}^2$ , тогда как для температурной производной  $d\sigma/dT$  в [18] и [19] приводятся разные значения:  $-0.5$  и  $-1.1 \text{ mJ/m}^2 \cdot \text{K}$  соответственно. По этой причине в таблице представлен интервал значений  $\xi^{(s)}$ , границы которого отвечают двум указанным выше значениям температурной производной поверхностного натяжения. Для сравнения в таблице представлены также значения  $\xi^{(s)}$ , рассчитанные по результатам наших молекулярно-динамических экспериментов [16].

Как видно из таблицы, термодинамические оценки удовлетворительно согласуются с молекулярно-динамическими результатами. При  $N < 100$  применение формулы (9) становится некорректным, поскольку для очень малых  $r$  необходимо учитывать размерную зависимость поверхностной энергии. Таким образом, можно сделать вывод, что с точки зрения термодинамики поверхности теплоемкость кластера действительно должна превышать теплоемкость соответствующей объемной фазы. Однако приведенное значение  $(C_p - C_p^{(b)}) / C_p^{(b)}$  не может достигать и 20% даже для очень малых кластеров, содержащих порядка 100 атомов.

### 3. Компьютерный эксперимент

Анализ имеющейся литературы позволил констатировать, что экспериментальные исследования теплоемкости компактных наноматериалов ограничены всего несколькими работами, носящими характер кратких сообщений, не раскрывающих природу наблюдаемого явления. Более всего нас заинтересовала работа [10], в которой были зафиксированы экспериментальные

оценки теплоемкости для нанокристаллических меди ( $D = 8$  nm) и палладия ( $D = 6$  nm) в интервале температур 150–300 К. В [10] было показано, что теплоемкость нанообразцов Pd на 29–53% выше, чем теплоемкость обычного поликристаллического Pd, в то время как у нанокристаллической меди при тех же условиях эксперимента теплоемкость превысила теплоемкость обычной поликристаллической меди всего на 9–11%. Однако из самых общих теоретических представлений можно ожидать, что превышение теплоемкости отдельно взятых свободных наночастиц различных металлов должно иметь соизмеримую величину, а не различаться почти в 5 раз.

Данные других авторов свидетельствуют о еще большем превышении теплоемкостью компактированного наноматериала теплоемкости поликристаллического без какого-либо объяснения полученного результата. Поэтому с целью определения справедливости полученных ранее экспериментальных оценок [10] был проведен подробный анализ теплоемкости нанокластеров палладия. Выбор палладия основан еще и на том, что полученные нами при компьютерном моделировании данные для наночастиц меди с  $D = 8$  nm при  $T = 200$ –300 К совпали с экспериментальными значениями [10] в пределах погрешности 2–3%.

Основной задачей было определение величины максимально возможного превышения кластерной теплоемкости над теплоемкостью объемного образца, а также выявление роли некоторых особенностей проведенного реального эксперимента с компактированным нанокристаллическим палладием. Кроме того, интерес представляло выявление возможной причины значительного различия теплоемкостей нанокластеров меди и палладия, найденных в одной и той же экспериментальной работе.

При компьютерном моделировании методом молекулярной динамики была использована программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer (Universität Duisburg, Germany). При проведении компьютерного расчета теплоемкости в качестве начального объекта исследования был использован сферический идеальный ГЦК-кластер палладия диаметром  $D = 6$  nm. Для того чтобы избежать возможной ошибки, вызванной неадекватной формой представления потенциальной энергии взаимодействия атомов, при моделировании нами были использованы три различных потенциала, приведенные в работах [20–22], из группы потенциалов сильной связи ТВ–SMA с разным радиусом взаимодействия от второй до пятой координационной сферы включительно. Полученные усредненные результаты приведены на рис. 1 в сравнении с экспериментальными данными [10].

Хорошо видно значительное различие оценок, полученных в [10], и результатов проведенного моделирования. Так, несмотря на использование различных потенциалов, при  $T = 150$  К найденное нами превышение теплоемкости наночастицы Pd над теплоемкостью объемного материала составило всего 12–16%, в то время как оценки [10] дают величину в 29%.

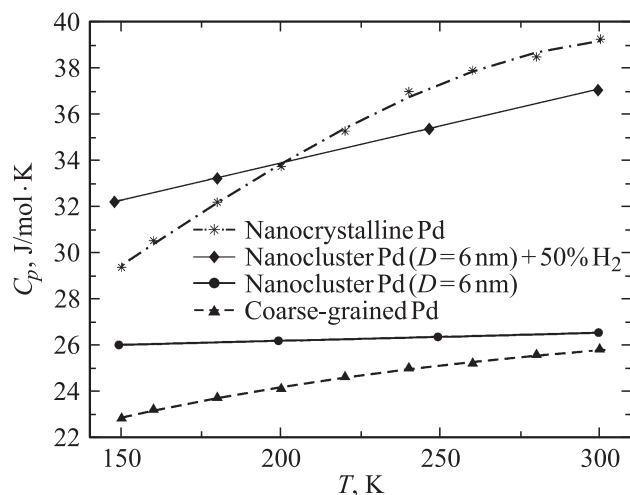


Рис. 1. Сравнение усредненных данных МД-моделирования температурной зависимости теплоемкости нанокластеров Pd ( $D = 6$  nm) с экспериментальными данными для крупнозернистого и нанокристаллического Pd [10].

С ростом температуры до 200 К различие становится еще более существенным. Приблизительно 40% рост теплоемкости, отмеченный в [10] при данной температуре, никак не согласуется с 6–8% ростом, найденным при молекулярно-динамическом моделировании. При  $T = 300$  К наблюдаемая тенденция сохраняется. Так, в [10] было зафиксировано 53% повышение теплоемкости нанокристаллического палладия, в то время как наши оценки дают всего 4–5%. Ситуация выглядит достаточно странной, так как аналогичный анализ теплоемкости нанокластеров меди с диаметром 8 nm, проведенный нами в [16], дал результаты, практически совпадающие с [10].

Попробуем определить причину таких существенных разногласий. Прежде всего отметим, что подготовленный для опытов образец компактированного нанокристаллического палладия имел намного меньшую плотность, чем беспористый поликристаллический металл, составляющую только 80% от теоретической, в то время как плотность нанокристаллической меди была существенно выше (порядка 90–95%).

Хорошо известно, что плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков, составляет от 70–80 до 95–97% от теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит две компоненты, различающиеся по структуре: кристаллические нанозерна и межкристаллические границы, составляющие по ширине от 0.4 до 1.0 nm [1]. Рентгено- и нейтронографические исследования компактированного палладия показали, что плотность вещества границ раздела на 20–40% меньше плотности обычного Pd и основной причиной этого является наличие в них вакансий и вакансионных агломератов.

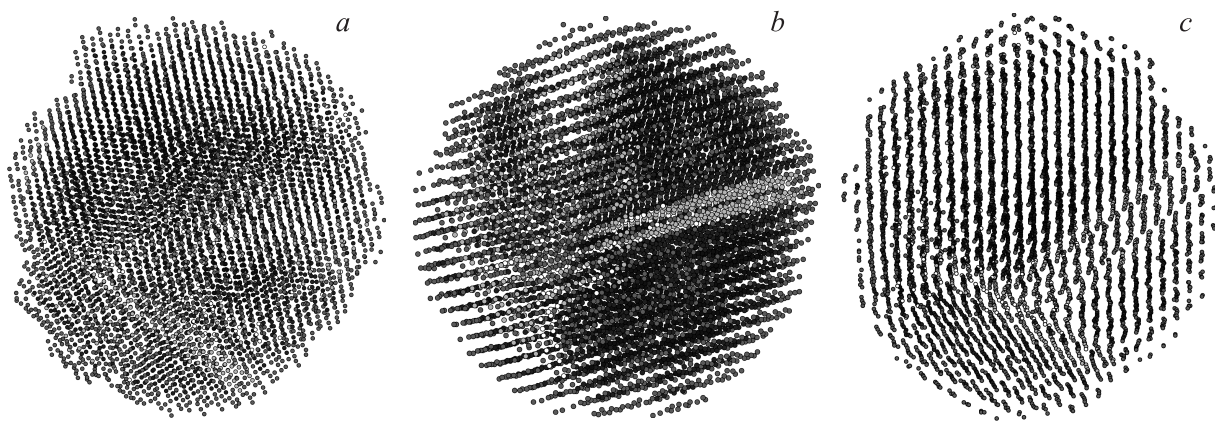


Рис. 2. Pd-кластер ( $D = 6$  nm) при  $T = 170$  (a), 250 (b) и 300 K (c).

Кроме того, большое значение имеет время, прошедшее после компактирования образца. В [23] было показано, что в образцах Pd, исследованных не позже чем через десять дней после компактирования, 8–14% всех атомов находилось не в узлах кристаллической решетки и степень ближнего порядка в их расположении была очень мала, т.е. сразу после получения компактного образца границы зерен в нанокристаллическом палладии находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком. Данное состояние является нестабильным, и в течение нескольких месяцев образец переходит в более упорядоченное состояние, что должно повлиять и на величину теплоемкости.

Для того чтобы попробовать воспроизвести влияние меньшей плотности компактированного образца, далее была изучена теплоемкость нанокластера палладия, содержащего на 20% меньше атомов, чем в первом опыте, при том же размере наночастицы ( $D = 6$  nm), т.е. примерно каждый пятый атом палладия был случайным образом заменен вакансией. Полученная система была прогрета в температурном интервале 150–300 K. Однако нам не удалось адекватно оценить влияние меньшей плотности образца при расчете его теплоемкости. Причиной является массовая диффузия атомов Pd для придания кластеру энергетически более выгодной структуры. Такая перестройка внутреннего расположения атомов наблюдалась даже при  $T = 150$  K, а пик ее пришелся на 300 K (рис. 2). В результате максимальное превышение теплоемкости моделируемого образца над теплоемкостью макроскопического палладия составило всего 10% ( $T = 150$  K).

Несомненно, вакансионные дефекты в нанокластерах являются термодинамически неустойчивыми и при нагреве начинают активно перемещаться к поверхности. Такая вакансионная миграция требует значительных энергетических затрат, что и сказывается на значении теплоемкости. С другой стороны, уменьшенная плотность образца существенно облегчает перестройку внутренней структуры частиц в направлении уменьшения их энергии, что в некоторых случаях может привести даже

к формированию структуры с пентагональной симметрией, не наблюдаемой в макроскопических телах. Эти процессы также являются энергетически высокочастотными и также могут оказывать значительное влияние на величину теплоемкости.

На наш взгляд, одна из основных причин разных оценок теплоемкости, наблюдаемой в [10] и полученной при нашем моделировании, может состоять в различной методике ее определения. При компьютерном анализе теплоемкость находилась как производная по температуре от внутренней энергии кластера [24], что дает информацию именно о тепловых особенностях наночастицы, в то время как при экспериментальном определении рассчитывались соотношения между подводимым к компактированному образцу теплом и изменением его температуры. В [10] используемая аппаратура тестировалась на поликристаллических образцах меди и палладия и дала хорошее согласие с данными других исследователей. При изучении нанокристаллической меди оба подхода к определению теплоемкости дали практически тождественные результаты из-за большой плотности компактированного образца, делающей практически невозможной перестройку внутренней структуры наночастиц в исследуемом температурном интервале.

Однако в случае палладия все оказалось намного сложнее. Здесь исследуемый образец был существенно более рыхлым, и подводимое к нему тепло не столько шло на изменение его внутренней энергии, сколько расходовалось на процессы перестройки внутренней структуры частицы в полном соответствии с первым началом термодинамики. Поскольку из-за этого подводимое к образцу тепло вызывало лишь небольшое увеличение температуры, это и трактовалось в [10] как существенный рост теплоемкости. Если принять это предположение, то становится ясным, почему в [10] при изучении нанокристаллической меди повышение теплоемкости практически не зависело от температуры, а в случае палладия фиксировался существенный ее рост от 29 до 53% при изменении температуры в пределах от 150 до 300 K.

Как показали результаты нашего моделирования, перестройка внутренней структуры нанокластера палладия происходила во всем указанном температурном интервале, но наиболее интенсивно она наблюдалась именно при  $T = 300$  К, что и объясняет такой значительный рост теплоемкости, фиксируемый в [10]. Таким образом, видно, что уменьшение плотности наноструктурированного палладия может быть причиной значительного повышения его теплоемкости по сравнению с теплоемкостью поликристаллического Pd. По всей видимости, обнаруженное во многих экспериментальных работах многократное превышение теплоемкости над теплоемкостью объемных образцов, совершенно непонятное с точки зрения теории, во многих случаях является прямым следствием интенсивно протекающих процессов движения атомов внутри исследуемых образцов.

На основе проведенного моделирования и анализа различных экспериментальных данных можно сделать окончательный вывод о том, что рост теплоемкости в компактированном наноматериале не определяется повышенной теплоемкостью отдельных составляющих материал кластеров. Теплоемкость отдельных металлических нанокластеров может превышать теплоемкость объемной фазы, но величина этого превышения не может быть более 16–20% даже в случае очень малых кластеров. По всей видимости, причиной значительного повышения теплоемкости в компактных наноматериалах становится либо их разупорядоченное состояние, либо значительное содержание различного рода примесей, в основном водорода. Действительно, повышенная растворимость водорода в границах зерен наноструктурированного палладия была отмечена в работах [25,26]. Согласно [27], водород преимущественно растворяется не в границах раздела, а непосредственно в зернах Pd. Несмотря на некоторое различие результатов, авторы [25–27] сходятся в том, что в компактированном нанопалладии может содержаться значительное количество атомов водорода.

В пользу нашего предположения свидетельствует следующий экспериментальный факт, который практически не освещен в литературе. В [10] было показано, что если образец того же самого компактированного палладия отжечь до 750 К, а затем вновь измерить теплоемкость при  $T = 200$  К, то вместо 40% повышения теплоемкости, отмеченного на первом этапе эксперимента, рост величины  $C_p$  составил всего 5%, что полностью согласуется с нашей оценкой ( $\sim 6$ –8%, в зависимости от используемого потенциала). Причиной такого резкого падения теплоемкости может быть завершение перестройки внутренней структуры нанокристаллического образца при высоких температурах и выделение из него водорода.

Попробуем оценить возможную роль водорода в повышенном значении теплоемкости компактированного палладия, найденном в [10]. Для оценки использовались теоретические данные для теплоемкости молекулярного водорода с учетом ее повышения в рассматриваемом температурном интервале от  $1.5R$  до  $2.5R$

( $R = 8.31$  J/mol · К — молярная газовая постоянная). Даже при условии, что весь растворенный в компактированном палладии водород перешел в молекулярную форму, результаты, удовлетворительно согласующиеся с данными [10], удалось получить только при содержании атомов водорода, составляющем около 50% от количества атомов палладия. Такое высокое содержание водорода в палладиевом образце, полученном методом компактирования, в принципе возможно. Так, в работе [27] была зафиксирована концентрация атомов водорода в нанобразце палладия порядка 52.4%. Плотность данного образца также составляла примерно 80% от теоретической плотности объемного металла. Однако для того чтобы получить такую высокую концентрацию, образец был предварительно особым образом подготовлен, а именно был выдержан в течение суток в атмосфере чистого водорода при комнатной температуре и давлении газа 6–10 кПа.

Исходя из данных [10] представляется маловероятным, чтобы используемый при определении теплоемкости образец нанокристаллического палладия был подвергнут подобной процедуре. Из-за особенностей процесса синтеза и взаимодействия с окружающей средой какое-то количество водорода в нем несомненно может присутствовать, но это количество газовой примеси не способно поднять значение теплоемкости нанокристаллического палладия до значения 39 J/mol · К.

На наш взгляд, основную роль в объяснении аномально высоких значений теплоемкости компактированных наноматериалов, наблюдаемых экспериментально, все же может играть упорядочение материала, происходящее при отжиге. Так, в [10] помимо наноструктурированной меди и палладия исследовался сплав  $Pd_{72}Si_{18}Fe_{10}$ , находящийся в стеклообразном состоянии. Его теплоемкость в температурном интервале 150–300 К превышала теплоемкость объемного палладия примерно на 8%. В результате отжига при  $T = 750$  К в течение 30 min сплав был переведен в кристаллическое состояние, и вновь было произведено измерение его теплоемкости. В этом случае различие составило всего 4%, т. е. половина превышения определялась именно разупорядоченным состоянием сплава, а вторая половина — особенностью химического состава.

Далее в качестве подтверждения нашего предположения приведем экспериментальные данные по селену. Измерения температурной зависимости теплоемкости аморфного, нанокристаллического и поликристаллического селена в интервале температур 220–500 К [28] обнаружили очень небольшое увеличение теплоемкости нанокристаллического Se по сравнению с объемной фазой: их теплоемкости практически совпадали в пределах ошибки измерения [1]. Здесь необходимо отметить, что компактный нанокристаллический селен был получен кристаллизацией из аморфного состояния, что исключало влияние искажений структуры, газовых и других примесей на теплоемкость.

Таким образом, большое отличие теплоемкости от наблюдаемой для поликристаллического состояния име-



ет место только для образцов, полученных компактированием нанопорошков. Если образцы были получены кристаллизацией из аморфной фазы, то различие очень мало. Можно полагать, что основная часть избыточной теплоемкости компактированных наноматериалов обусловлена большой площадью границ раздела, структурными искажениями, различного рода примесями и некоторыми другими причинами, но никак не повышенной теплоемкостью отдельных металлических наночастиц.

#### 4. Заключение

Современное развитие науки и техники привело к необходимости использования новых устройств, сравнимых по размерам с атомным масштабом. При этом вскоре стало ясно, что свойства наноматериалов, из которых они строятся, в значительной мере зависят от особенностей составляющих их частиц. В связи с этим были начаты интенсивные работы по исследованию малых частиц (кластеров) размером от десятков до нескольких тысяч атомов. Однако экспериментальное изучение нанокластеров наталкивается на определенные трудности, связанные в первую очередь с малым размером частиц. Поэтому одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Наиболее перспективным для изучения физико-химических свойств металлических кластеров, на наш взгляд, является метод молекулярной динамики, позволяющий на атомном уровне понять влияние тех или иных факторов на свойства таких частиц.

В настоящее время основной проблемой при внедрении нанотехнологий в промышленность является не столько само получение новых материалов, сколько исследование воздействия термических эффектов и силовых полей (радиационных, деформационных и др.) в процессе эксплуатации наноматериалов. Все эти факторы должны сказываться на физико-химических, физико-механических и некоторых других свойствах, влияя тем самым на эксплуатационные ресурсы наноматериалов. Исходя из этого в ходе проведения компьютерного моделирования была определена теплоемкость нанокластера палладия диаметром 6 nm и проведено сравнение с экспериментальными данными.

В соответствии с результатами настоящей работы, а также наших предыдущих публикаций [16,29] можно сделать вывод о том, что теплоемкость наноразмерных объектов действительно должна превышать теплоемкость соответствующей объемной фазы, но не в несколько раз, как было найдено при некоторых реальных экспериментах. Причиной этого расхождения может быть либо разупорядоченное состояние экспериментально полученного наноматериала, либо значительное содержание различного рода примесей, в частности водорода. С этой точки зрения результаты экспериментальных работ [8–10], предсказывающие многократное увеличение

теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, являются, очевидно, ошибочными.

#### Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. ФИЗМАТЛИТ, М. (2007). 416 с.
- [2] И.В. Суздальев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [3] V. Novotny, P.P.M. Meincke, J.H.P. Watson. Phys. Rev. Lett. **28**, 14, 901 (1972).
- [4] V. Novotny, P.P.M. Meincke. Phys. Rev. B **8**, 9, 4186 (1973).
- [5] G.H. Comsa, D. Heitkamp, H.S. Rade. Solid State Commun. **24**, 547 (1977).
- [6] G. Goll, H. Lohneyen. Nanostruct. Mater. **6**, 559 (1995).
- [7] Y.Y. Chen, Y.D. Yao, B.T. Lin, C.T. Suo, S.G. Shyu, H.M. Lin. Nanostruct. Mater. **6**, 597 (1995).
- [8] Y.D. Yao, Y.Y. Chen, C.M. Hsu, H.M. Lin, C.Y. Tung, M.F. Tai, D.H. Wang, K.T. Wu, T.C. Suo. Nanostruct. Mater. **6**, 933 (1995).
- [9] J. Trampenau, K. Bauszus, W. Petry, U. Herr. Nanostruct. Mater. **6**, 511 (1995).
- [10] J. Rupp, R. Birringer. Phys. Rev. B **36**, 7888 (1987).
- [11] И.П. Базаров. Термодинамика. Высш. шк., М. (1983). 95 с.
- [12] Э. Гуггенгейм. Современная термодинамика. ГНТИХЛ, М. (1941). 188 с.
- [13] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.
- [14] Л.М. Щербаков, В.М. Самсонов. Термодинамика поверхностных явлений. Изд-во Калинин. ун-та, Калинин (1985). 85 с.
- [15] А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Мир, М. (1979). 568 с.
- [16] S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, V.M. Samsonov. J. Nanopart. Res. **13**, 6419 (2011).
- [17] Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [18] Х.Б. Хоконов. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Штиинца, Кишинев (1974). 190 с.
- [19] В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Металлургия, М. (1978). С. 34.
- [20] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [21] M.A. Karolewski. Rad. Eff. Def. Solids **153**, 239 (2001).
- [22] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, G. Treglia. Phase Trans. **77**, 1–2, 101 (2004).
- [23] J. Loffler, J. Weissmuller, H. Gleiter. Nanostruct. Mater. **6**, 567 (1995).
- [24] Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III. J. Chem. Phys. **115**, 385, (2001).
- [25] T. Mutschele, R. Kirchheim. Scripta Met. **21**, 2, 135 (1987).
- [26] U. Stuhr, H. Wipf, T.J. Udovic, J. Weißmuller, H. Gleiter. Nanostruct. Mater. **6**, 555 (1995).
- [27] J.A. Eastmen, L.J. Thompson, B.J. Kestel. Phys. Rev. B **48**, 1, 84 (1993).
- [28] N.X. Sun, K. Lu. Phys. Rev. B **54**, 9, 6058 (1996).
- [29] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. ЖЭТФ **141**, 3, 488 (2012).

**МАТЕРИАЛЫ 3-го СИМПОЗИУМА**

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ЛАЗЕРЫ:  
ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ**

(С. 2035–2073)

Санкт-Петербург  
13–16 ноября 2012 года



## **Симпозиум организован**

Федеральным государственным бюджетным учреждением науки

Физико-техническим институтом им. А. Ф. Иоффе РАН

Санкт-Петербургским академическим университетом — научно-образовательным центром нанотехнологий РАН

## **при содействии**

ЗАО НТА «Интеллект»

## **и проводится при финансовой поддержке**

Российского фонда фундаментальных исследований

НПК «Инжест»

ЗАО «ФТИ-Оптроник»

ООО «Сигм плюс»

ООО «Эльфолум»

Группы компаний МИЛОН

## **Председатель симпозиума**

Ж. И. Алфёров

## **Организационный комитет**

И. С. Тарасов — председатель (ФТИ РАН, СПб)

А. Е. Жуков — сопредседатель (молодежная сессия) (АУ, СПб)

З. Н. Соколова — секретарь (ФТИ РАН, СПб)

И. Н. Арсентьев (ФТИ РАН, СПб)

Л. Е. Воробьев (СПбГПУ, СПб)

А. Г. Забродский (ФТИ РАН, СПб)

И. Н. Завестовская (ФИАН, Москва)

В. В. Кабанов (ИФ НАН, Минск)

П. С. Копьев (ФТИ РАН, СПб)

О. Н. Крохин (ФИАН, Москва)

А. А. Мармалюк (НИИ «Полюс», Москва)

Г. Т. Микаелян (ОАО «НПП Инжест», Саратов)

Ю. М. Попов (ФИАН, Москва)

Е. Л. Портной (ФТИ РАН, СПб)

М. Г. Растегаева (ФТИ РАН, СПб)

В. А. Симаков (НИИ «Полюс», Москва)

Р. А. Сурис (ФТИ РАН, СПб)

В. М. Устинов (ФТИ РАН, СПб)

Г. П. Яблонский (ИФ НАН, Минск)

Ю. П. Яковлев (ФТИ РАН, СПб)