

## О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров

© В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов

Тверской государственный университет,  
170100 Тверь, Россия  
e-mail: samsonoff@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 17 ноября 2015 г.)

С использованием изотермической молекулярной динамики и потенциала сильной связи исследовано влияние скоростей нагрева и охлаждения на температуры плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  металлических нанокластеров. В настоящей работе представлены результаты, полученные для нанокластеров никеля, хотя аналогичные результаты были получены также для нанокластеров золота и алюминия. Было установлено, что  $T_m$  увеличивается, а  $T_c$  уменьшается с увеличением скоростей нагрева и охлаждения, причем  $T_m$  и  $T_c$  стремятся к одному значению при скоростях нагрева и охлаждения, стремящихся к нулю. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц должен быть полностью обусловлен неравновесными условиями нагрева и охлаждения. Переход нанокластеров никеля в аморфное состояние начинается при очень высоких скоростях охлаждения, превышающих 10 TK/s.

Изучение структурных, в том числе фазовых, превращений в наночастицах, включая их плавление и кристаллизацию, представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, в частности, в связи с перспективами применения наноразмерных отдельных рабочих элементов, например элементов памяти, наноструктурированных металлов и композиционных материалов с металлическими включениями. Исследование размерной зависимости температуры плавления  $T_m$  имеет давнюю историю, начало которой было положено известной формулой Томсона, предсказывающей линейную зависимость  $T_m$  от обратного радиуса частицы  $R^{-1}$ , а, следовательно, в некотором приближении и от  $N^{-1/3}$ , где  $N$  — число атомов, содержащихся в нанокластере. Гораздо позднее, уже во второй половине 20-го столетия было обнаружено существование гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц, связанное с отличием температуры плавления  $T_m(N)$  от температуры кристаллизации  $T_c(N) < T_m$ .

Очевидно, впервые гистерезис плавления и кристаллизации экспериментально наблюдал Жданов [1] на металлических образцах. Детальный термодинамический анализ проблемы был проделан в 80-х гг. Скриповым и Ковердой [2]. Согласно [2], зависимость  $T_m$  от  $N$  является более выраженной, поскольку это термодинамический эффект, тогда как зависимость  $T_c$  от  $N$  — эффект кинетический и менее заметный. Одно из наиболее интересных предсказаний авторов в монографии [2] — существование точки пересечения кривых плавления  $T_m(R^{-1})$  и кристаллизации  $T_c(R^{-1})$  при малом характерном значении радиуса частицы  $R_i$ , равном 0.8–1.0 nm.

Несмотря на большой интерес, проявлявшийся к проблеме гистерезиса плавления и кристаллизации, экспериментальные исследования в этой области являются единичными. Помимо работ Г.С. Жданова и экспериментов В.П. Скрипова и В.П. Коверды и сотр. можно

отметить более позднюю работу [3], выполненную на наночастицах свинца. Данными авторами также наблюдался гистерезис плавления и кристаллизации, причем их данным отвечает значение  $R_i \approx 2$  nm. Учитывая скудность экспериментальных данных по гистерезису плавления и кристаллизации наночастиц, на протяжении последних пяти лет мы занимались молекулярно-динамическим моделированием данного явления [4–9], причем группа Ю.Я. Гафнера проводила независимые компьютерные эксперименты с использованием другой компьютерной программы, но того же многочастичного потенциала — потенциала сильной связи [10]. И обе серии компьютерных экспериментов полностью подтвердили существование гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц. В соответствии с вновь проведенными молекулярно-динамическими экспериментами, результаты которых представлены на рис. 1, для нанокластеров никеля  $R_i \approx 2.1$  nm, что соответствует  $N = 300$ . Следует

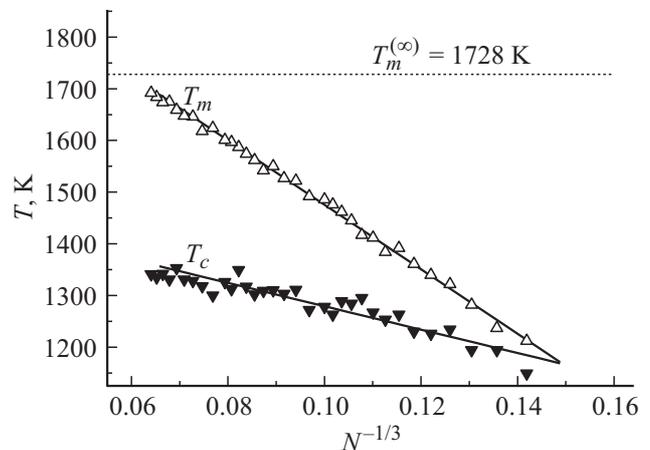
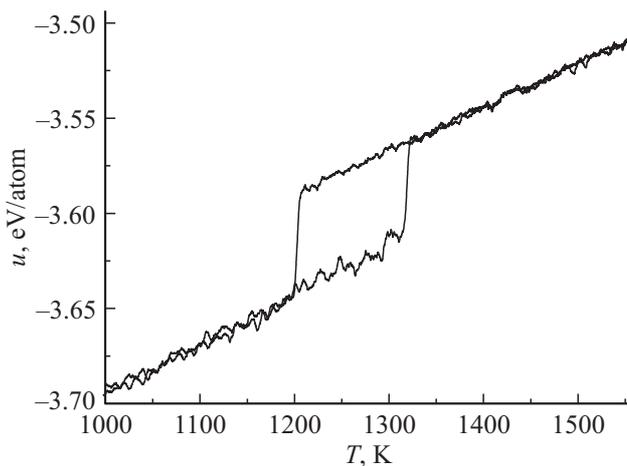


Рис. 1. Зависимость температуры плавления и температуры кристаллизации нанокластера никеля и от  $N^{-1/3}$ .



**Рис. 2.** Петля гистерезиса плавления и кристаллизации для нанокластеров никеля, состоящих из  $N = 500$  атомов ( $|dT/dt| = 0.13$  ТК/с).

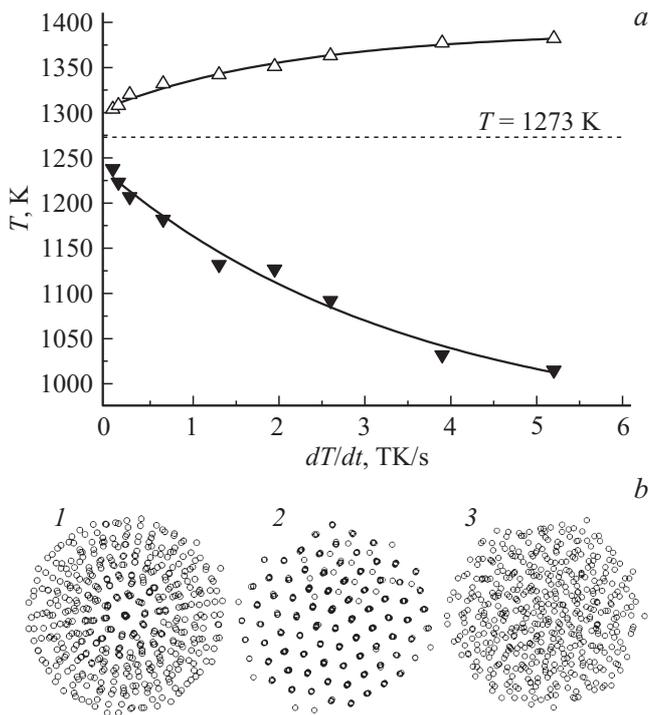
также отметить, что и  $T_m$ , и  $T_c$  линейно зависят от  $R^{-1}$ , причем для зависимости  $T_m(R^{-1})$  отклонения отдельных расчетных точек от прямой являются достаточно малыми, т. е. размерная зависимость  $T_m$  хорошо согласуется с формулой Томсона.

Следует также отметить, что начиная с 70-х гг. опубликовано много работ по компьютерному моделированию плавления наночастиц (ранние работы отмечены в монографии [11]), тогда как работы других авторов, в которых моделируются как плавление, так и кристаллизация наночастиц, также являются единичными. Можно, в частности, отметить работу [12], в которой, на примере мезоскопических нанокластеров никеля, т. е. нанокластеров, содержащих от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов, также подтверждено наличие гистерезиса плавления и кристаллизации. Несмотря на ряд интересных теоретических концепций, а также результатов компьютерных экспериментов, закономерности и механизмы гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц остаются не вполне ясными. Наши новые результаты, представленные в настоящей работе, дают серьезные основания для пересмотра ряда сделанных ранее выводов.

Прежде всего имеется в виду вывод о том, что гистерезис плавления и кристаллизации не устраняется даже в случае квазиравновесного, т. е. медленного, изменения температуры в процессах нагрева и охлаждения нанокластеров. В связи с этим необходимо отметить, что в предыдущих работах по компьютерному моделированию структурных превращений в нанокластерах как мы, так и другие авторы стремились, как правило, выбрать наименьшую скорость изменения температуры  $dT/dt$ , допустимую возможностями компьютерной техники, отвечающую вместе с тем наибольшей скорости, при которой нанокластер успевает релаксировать. Здесь  $T$  — абсолютная температура,  $t$  — время. Тем не менее обыч-

но используемая характерная скорость изменения температуры в компьютерных экспериментах по плавлению и кристаллизации металлических нанокластеров, равная по порядку величины  $10^{12}$  К/с = 1 ТК/с, является огромной по сравнению со скоростями, обычно используемыми в прямых экспериментах. При этом в компьютерных экспериментах могут использоваться различные режимы изменения температуры: постепенный равномерный нагрев и охлаждение, равномерный нагрев, чередующийся с релаксацией при постоянной температуре, скачкообразное изменение температуры с последующей релаксацией в течение времени порядка 1 ns. В частности, такой способ изменения температуры был использован в [12]. Независимо от режимов нагрева и охлаждения, основной способ нахождения  $T_m$  и  $T_c$  связан с обнаружением скачков на температурной зависимости потенциальной части  $U$  внутренней энергии нанокластера. На рис. 2 представлена температурная зависимость удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии нанокластера  $u = U/N$ , демонстрирующая гистерезис плавления и кристаллизации. Ранее как мы, так и другие авторы, включая авторов работы [12], делали заключение, что при скоростях нагрева и охлаждения порядка 1 ТК/с наночастицы металлов успевают релаксировать, поскольку наблюдались воспроизводимые значения  $u(T)$ , сохраняющиеся при  $T = \text{const}$  и не изменяющиеся при дальнейшем уменьшении скорости изменения температуры.

С одной стороны, указанные выше условия нагрева и охлаждения действительно можно считать квазиравновесными, но лишь в том смысле, что даже при скоростях нагрева и охлаждения порядка 1 ТК/с еще можно отчетливо наблюдать фазовые переходы плавления и кристаллизации наночастиц чистых (однокомпонентных) металлов. Этот вывод согласуется с результатами прямых экспериментальных исследований, относящихся к объемным металлическим фазам. Согласно [13], путем охлаждения из расплава достигают скорость охлаждения  $10^6$  К/с, но этим методом не удается получить чистые металлы в аморфном состоянии. При конденсации из пара достигаются скорости охлаждения до 1 ТК/с, и этим методом удается аморфизовать даже чистые металлы со сравнительной небольшой долей ковалентного взаимодействия, в том числе никель [13]. Однако согласно [14], некоторые металлы (свинец, медь, серебро и др.) не удалось перевести в аморфное состояние даже этим методом. С другой стороны, по определению, любой гистерезис свидетельствует о том, что условия протекания соответствующего процесса не являются равновесными. Одной из частных, но важных загадок гистерезиса плавления и кристаллизации является то обстоятельство, что при больших  $R$  (и соответственно при  $R^{-1} \rightarrow 0$ ) рис. 1 не демонстрирует тенденции к слиянию кривых плавления и кристаллизации в одну точку, отвечающую макроскопической температуре плавления  $T_m^{(\infty)}$ , равной температуре равновесия  $T_0$  между кристаллической фазой и жидкостью (расплавом). Еще более удивительно, что такая тенденция не обнаруживается и в прямых экспериментах [1–3].



**Рис. 3.** Влияние скоростей нагрева и охлаждения на температуры фазовых переходов и структуру нанокластеров никеля: *a* — зависимость  $T_m$  и  $T_c$  от  $|dT/dt|$  для нанокластеров никеля, состоящих из 500 атомов ( $R = 1.2$  nm); *b* — некоторые возможные конфигурации, полученные при охлаждении из нанокластер расплава до комнатной температуры: 1 — икосаэдрическая структура ( $|dT/dt| = 4$  TK/s); 2 — ГЦК, ( $|dT/dt| = 13$  TK/s); 3 — аморфная, ( $|dT/dt| = 26$  TK/s). Кружки, изображающие атомы, имеют уменьшенный размер по сравнению с реальным атомным масштабом для облегчения наблюдения структуры нанокластеров.

Учитывая отмеченные выше загадки гистерезиса плавления и кристаллизации металлических наночастиц, а также возможные перспективы получения и применения аморфных наноструктурированных металлов, мы исследовали зависимость температур плавления и кристаллизации от скоростей нагрева и охлаждения  $dT/dt$ . Полученные результаты представлены на рис. 3. Согласно рисунку, температура плавления  $T_m$  увеличивается с ростом скорости нагрева, а температура кристаллизации  $T_c$  уменьшается с ростом (по модулю) скорости охлаждения. При скоростях охлаждения, превышающих 5 TK/s, скачок на кривой кристаллизации  $u(T)$  начинает исчезать: вертикальный прямолинейный отрезок, показанный на рис. 2 и отвечающий скачку энергии, переходит в наклонную линию, и ее наклон возрастает с увеличением  $|dT/dt|$ , что делает затруднительным нахождение температуры кристаллизации  $T_c$ . Таким образом, отчетливо наблюдаются тенденции к исчезновению гистерезиса плавления и кристаллизации. При  $|dT/dt| > 25$  TK/s охлаждение приводит к образованию аморфных нанокластеров (см. конфигурацию 3 на рис. 3, *b*).

Не менее интересен другой предельный случай относительно малых скоростей нагрева и охлаждения  $|dT/dt| \leq 0.1$  TK/s. Как видно из рис. 3, при приближении скоростей нагрева и охлаждения к 0.1 TK/s со стороны более высоких по модулю скоростей различия между  $T_m$  и  $T_c$  существенно уменьшаются, и экстраполяция соответствующих зависимостей к  $|dT/dt| = 0$  приводит к одной точке, отвечающей  $T_m = T_c \approx 1273$  K. Достаточно корректное изучение поведения зависимостей  $T_m$  и  $T_c$  от  $|dT/dt|$  в интервале от 0 до 0.1 TK/s затруднительно как в связи с ограничениями, связанными с вычислительной мощностью компьютеров, так и в связи с тем, что при  $N = 500$  данному огромному по обычным меркам, интервалу изменения  $|dT/dt|$  отвечает достаточно малая разность  $(T_m - T_c) \approx 50$  K, составляющая примерно 5% от величины  $T_m$ .

С учетом полученных нами результатов и отмеченных выше соображений можно сделать вывод, что существование гистерезиса плавления и кристаллизации непосредственно связано с неравновесным характером нагрева и охлаждения нанокластеров. Соответственно с увеличением скоростей нагрева и охлаждения эффект гистерезиса, т.е. расхождения между  $T_m$  и  $T_c$ , должен увеличиваться, а с уменьшением  $|dT/dt|$  — уменьшаться. В пределе при  $dT/dt \rightarrow 0$  гистерезис плавления и кристаллизации должен устраняться. К аналогичным выводам приводит анализ результатов наших компьютерных экспериментов на нанокластерах золота и алюминия, рассмотрение которых выходит за рамки настоящей работы.

Вполне возможно, что для нанокластеров некоторых металлов, например ртути и свинца, которые изучались в экспериментальных работах [1–3], гистерезис должен проявляться даже при очень малых значениях  $|dT/dt|$ . Нельзя исключать и возможность методических ошибок при проведении экспериментов, приводящих к ошибочному заключению о том, что гистерезис плавления и кристаллизации не устраняется даже при  $dT/dt \rightarrow 0$ . Очевидно, это условие затруднительно реализовать не только в компьютерных, но в прямых экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

## Список литературы

- [1] Жданов Г.С. // Известия РАН. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 5. С. 1004–1009.
- [2] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. С. 98–104.
- [3] Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. // Eur. Phys. J.D. 1999. Vol. 9. P. 441–444.
- [4] Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 530–536.

- [5] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 7. С. 425–431.
- [6] Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В. // Известия РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 707–710.
- [7] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. С. 1–7.
- [8] Самсонов В.М., Бембель А.Г., Шакуло О.В., Васильев С.А. // Кристаллография, 2014. Т. 59. № 4. С. 641–647.
- [9] Самсонов В.М., Бембель А.Г. // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 6. С. 578–589.
- [10] Cleri F, Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 40. P. 22–33.
- [11] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [12] Qi Yue, Cagin T, Johnson WL, Goddard WA. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, P. 385–395.
- [13] Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург: УГТУ, 1997. С. 205–206.
- [14] Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. С.А. Гриднев и др. М.: БИНОМ, 2012. С. 41–43.