

О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц

В. М. Самсонов¹⁾, С. А. Васильев, И. В. Талызин, Ю. А. Рыжков

Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия

Поступила в редакцию 20 апреля 2015 г.

После переработки 12 октября 2015 г.

На основе результатов молекулярно-динамических экспериментов, выполненных для металлических нанокластеров (золота, никеля и алюминия) с использованием потенциала сильной связи, установлено, что температура плавления заметно возрастает, а температура кристаллизации существенно уменьшается с увеличением по модулю скоростей нагрева и охлаждения соответственно. Сделан вывод о том, что выраженный гистерезис плавления и кристаллизации обусловлен главным образом неравновесными условиями нагрева и охлаждения, но не устраняется полностью уменьшением скорости изменения температуры. Установлено, что на структурном уровне гистерезису плавления–кристаллизации отвечает плавный кроссовер от жидкого состояния к кристаллическому.

DOI: 10.7868/S0370274X16020041

В соответствии с результатами прямых экспериментов [1, 2], наших молекулярно-динамических (МД) экспериментов [3–7] и МД-результатами других авторов [8, 9] для наноразмерных объектов, включая леннард-джонсовские частицы и металлические нанокластеры, характерен гистерезис плавления и кристаллизации. Суть этого явления заключается в том, что температура плавления T_m превышает температуру кристаллизации T_c , причем, в соответствии с отмеченными выше работами, разность температур $\Delta T = T_m - T_c$ может достигать 400 К. Для нанокластеров Ni МД-результаты [10] предсказывают еще большее значение, $\Delta T \simeq 1000$ К, которое по крайней мере в два раза превышает наши результаты [3] и результаты работы [8].

В данном сообщении выдвинута и обоснована гипотеза о том, что высокие значения ΔT обусловлены прежде всего неравновесными условиями плавления и кристаллизации наночастиц, т.е. высокими скоростями нагрева и охлаждения. В частности, отмеченные выше компьютерные эксперименты проводились при скоростях изменения температуры $\dot{T} \propto 1$ ТК/с. Столь высокие скорости изменения температуры считались вполне приемлемыми для обеспечения квазиравновесных условий нагрева и охлаждения. На самом же деле, как будет показано ниже, подобные условия далеки от равновесных, хотя сама возможность кристаллизации металлических нанокластеров при столь высоких скоростях охлаждения согласуется с хорошо известным из прямого эксперимента фактом: объемные фазы чистых одноком-

понентных металлических расплавов не переходят в аморфное состояние, т.е. кристаллизуются, даже при скоростях охлаждения, превышающих 10^{10} К/с [11, 12].

Вместе с тем из имеющихся экспериментальных и теоретических результатов [13, 14, 15], относящихся к объемным фазам, следует, что высокая скорость изменения температуры не должна быть единственной физической причиной гистерезиса плавления и кристаллизации. Действительно, согласно [14], для объемных фаз химически чистых и однородных веществ ход температурной кривой, т.е. зависимости температуры T от времени t , демонстрирует переохлаждение расплава до температур, меньших равновесной температуры плавления и кристаллизации $T_m^{(\infty)}$. При этом кривая $T(t)$ напоминает петлю Ван-дер-Ваальса на зависимости давления от объема. Также хорошо известно, что переохлаждению в большей степени подвержены легкоплавкие металлы. Так, для жидкой ртути переохлаждение может достигать 21 К [15]. В [15] отмечается, что предпосылкой плавления является перегрев твердого металла, хотя в обычных условиях этот перегрев (порядка 1 К) не улавливается экспериментально. Таким образом, гистерезис плавления–кристаллизации характерен и для объемных металлических фаз, хотя столь же высокие значения ΔT , как для металлических наночастиц, очевидно, не наблюдались. Целью данного сообщения являлось выяснение физических причин гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц, включая роль неравновесных условий их нагрева и охлаждения. Сам факт зависимости степени перегрева и переохлаждения от скорости изменения температуры

¹⁾e-mail: samsonoff@inbox.ru

\dot{T} является достаточно очевидным. Однако на количественном уровне эта зависимость ранее не исследовалась.

Наши МД-эксперименты выполнялись на мезоскопических по размеру нанокластерах переходных ГЦК-металлов (Ni и Au), а также Al, т.е. на наночастицах, содержащих от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов. Межатомное взаимодействие в исследуемых системах описывалось с помощью потенциала сильной связи [16]. Следуя нашим работам [3–7] и работам других авторов [8, 9], температуры плавления и кристаллизации мы находили по скачкам на температурных зависимостях потенциальной части удельной (в расчете на атом) внутренней энергии нанокластера u .

На рис.1 представлены зависимости $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$ для нанокластеров указанных выше металлов. Несмотря на ряд специфических особенностей, присущих нанокластерам различных металлов, рис.1 демонстрирует общую закономерность: температура плавления T_m заметно увеличивается, а температура кристаллизации T_c уменьшается с ростом (по модулю) скорости изменения температуры, причем при скоростях нагрева и охлаждения порядка 1 ТК/с различие между T_m и T_c превышает 100 К. Однако по мере уменьшения скоростей нагрева и охлаждения кривые плавления и кристаллизации начинают сближаться, демонстрируя, что при $|\dot{T}| \rightarrow 0$ различие между T_m и T_c должно уменьшиться по крайней мере на порядок (до 10 К) по сравнению с величиной $\Delta T \propto \propto 100$ К, которая ранее считалась типичной для гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц.

Более детально поведение зависимостей $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$ при малых \dot{T} было исследовано для нанокластеров Au. Установлено, что при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения до 0.35 ВК/с различие между T_m и T_c уменьшается до 10 К, а экстраполяция кривых плавления и кристаллизации к значению $|\dot{T}| = 0$ К/с дает $T_0 = 900$ К. Очевидно, что характерную температуру T_0 можно интерпретировать как условную равновесную температуру плавления нанокластеров. Данный термин предложен с учетом того, что, строго говоря, понятие равновесной температуры фазовых переходов плавления и кристаллизации $T_m^{(\infty)}$ относится только к бесконечно протяженной объемной фазе. Для выяснения физического смысла характерной температуры T_0 нами исследовалось поведение удельной внутренней энергии u наночастиц Au ($N = 1000$) в окрестности температуры $T_0 = 900$ К. Полученные результаты представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2b, именно при $T = T_0$ флуктуации величины u относительно сред-

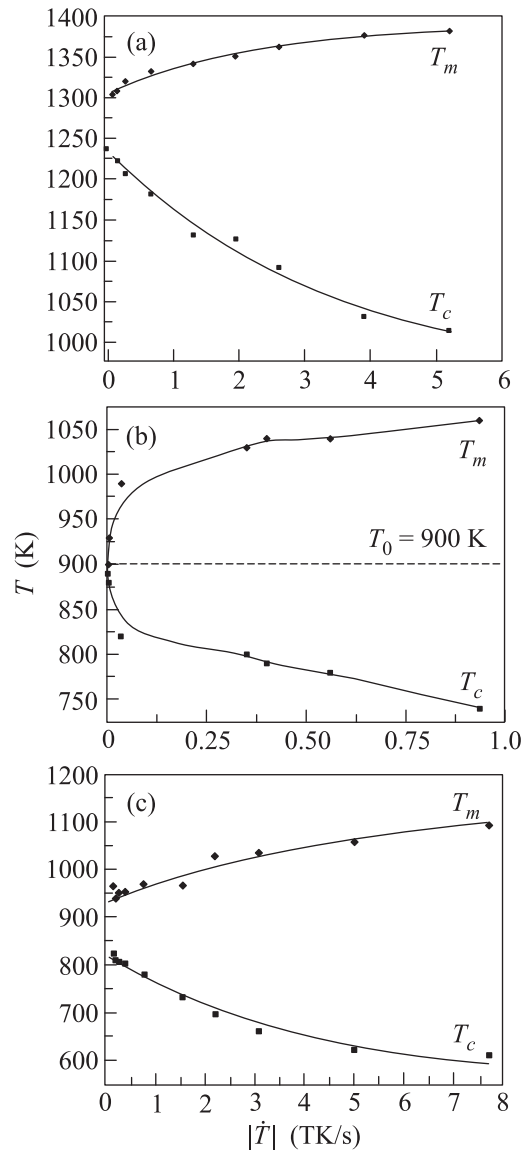


Рис. 1. Зависимости температуры плавления T_m и температуры кристаллизации T_c от скоростей нагрева и охлаждения соответственно для нанокластеров Ni, содержащих 500 атомов (а), нанокластеров Au, содержащих 1000 атомов (б), и нанокластеров Al, содержащих 1500 атомов (с). Штриховая линия на панели б отвечает условной температуре равновесия между кристаллической и жидкой фазами T_0 , т.е. соответствует экстраполяции кривых $T_m(|\dot{T}|)$ и $T_c(|\dot{T}|)$ к значению T_0 , отвечающему равенству $|dT/dt|=0$

него значения $\bar{u} = -3.48$ эВ/атом в сторону больших и меньших значений являются примерно равновероятными. При температуре $T = 875$ К, меньшей T_0 всего на 25 К (рис. 2а), \bar{u} уменьшается до -3.50 эВ/атом, т.е. до величины, свойственной твердой фазе, хотя с заметной вероятностью отдельные

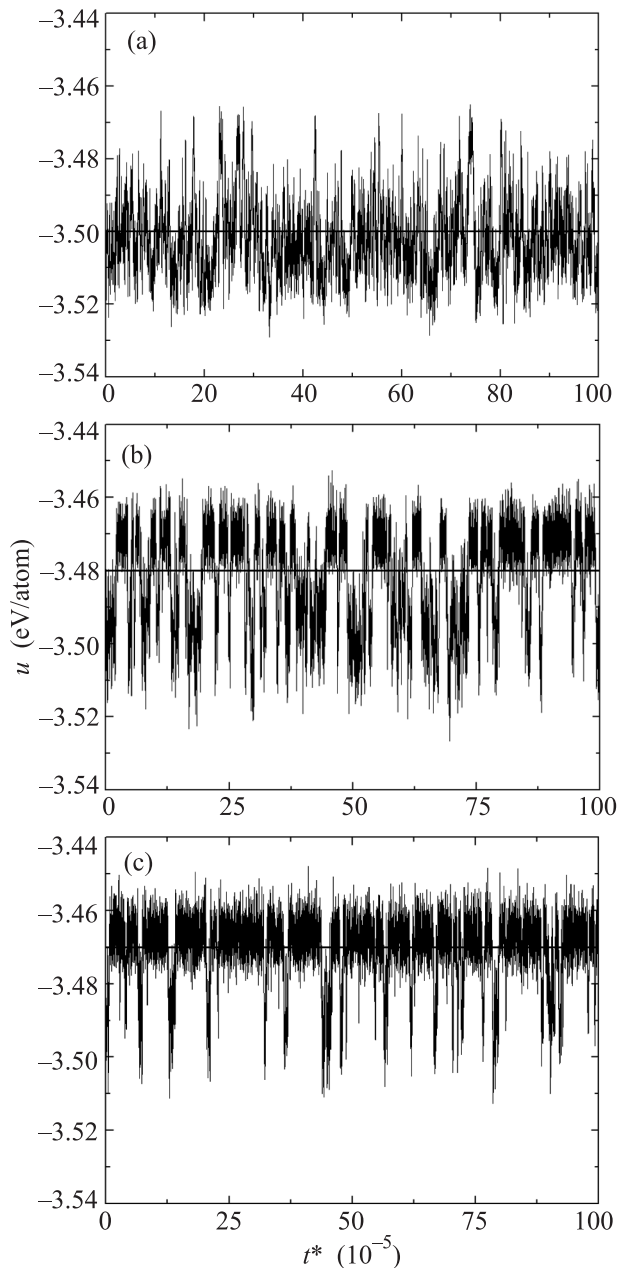


Рис. 2. Флуктуации потенциальной части внутренней энергии u при отжиге нанокластера Au, содержащего $N = 1000$ атомов, при $T = 875$ К (а), $T = T_0 = 900$ К (б) и $T = 925$ К (с). Приведенное время t^* измеряется номером шага моделирования (одному шагу отвечает интервал времени $\Delta t = 10^{-15}$ с)

значения $u(t)$ могут превышать $\bar{u}(T_0)$. Если же температура нанокластера $T = 925$ К (рис. 2с), т.е. на 25 К превышает значение $T_0 = 900$ К, то область флуктуаций энергии смещается в сторону более высоких значений ($-3.46 \geq u \geq -3.48$ эВ/атом), хотя имеются отдельные пики, отвечающие ее уменьшению до -3.52 эВ/атом, т.е. значения, свойственного

кристаллической фазе. Таким образом, для наночастицы в окрестности $T = T_0$ характерна быстрая смена (“мерцание”) структур, отвечающих кристаллическому и жидкому состояниям: при $T = T_0$ вероятности указанных фазовых состояний становятся одинаковыми. Вывод о быстром изменении структуры нанокластеров при $T = T_0$ на протяжении очень малого времени (порядка 10 пс) и вероятностном характере таких колебаний подтверждается визуальным анализом соответствующих конфигураций нанокластеров Au, две из которых представлены на рис. 3.

Примечательно также, что для нанокластеров Au и Ni найденные нами и представленные в табл. 1 максимальные относительные переохлаждения, т.е. ми-

Таблица 1. Сравнение относительных максимальных переохлаждений, наблюдавшихся в наших компьютерных экспериментах и в прямых экспериментах на малых каплях расплавов тех же металлов

Металл	T_N/T_0 (наши результаты)	$T_N/T_m^{(\infty)}$ [17]
Au	0.83 ($N = 1000$)	0.828
Ni	0.81 ($N = 5000$)	0.815

нимальные значения T_c/T_0 , хорошо согласуются с экспериментальными значениями $T_N/T_m^{(\infty)}$ [17] для малых, но макроскопических капель соответствующих расплавов (в таблице, следуя [17], минимальное значение T_c мы обозначили через T_N). Для нанокластеров Al относительное максимальное переохлаждение не рассчитывалось, поскольку для них достоверное нахождение температур T_N и T_0 оказалось затруднительным вследствие худшей воспроизводимости петель гистерезиса плавления–кристаллизации.

Очевидно, что на структурном уровне гистерезис плавления–кристаллизации должен отчетливо проявляться при любых, даже минимальных скоростях нагрева и охлаждения. Это подтверждается изучением динамики изменения структуры нанокластеров Au, содержащих 1000 и 2000 атомов, в процессе их плавления и кристаллизации, включая предплавление и послекристаллизационные явления (последний термин позаимствован из монографии [13]). Прежде всего мы изучали динамику изменения распределений координационных многогранников (многогранников Вороного–Делоне [18–20]), характеризующих локальную структуру, т.е. ближний порядок в расположении атомов. Затем исследовались группы соседних многогранников, которые могут выступать в роли зародышей новой фазы, а также мезоскопическая структура кристаллических нанокластеров. В данном сообщении представлены результаты анализа распределения координационных многогранников

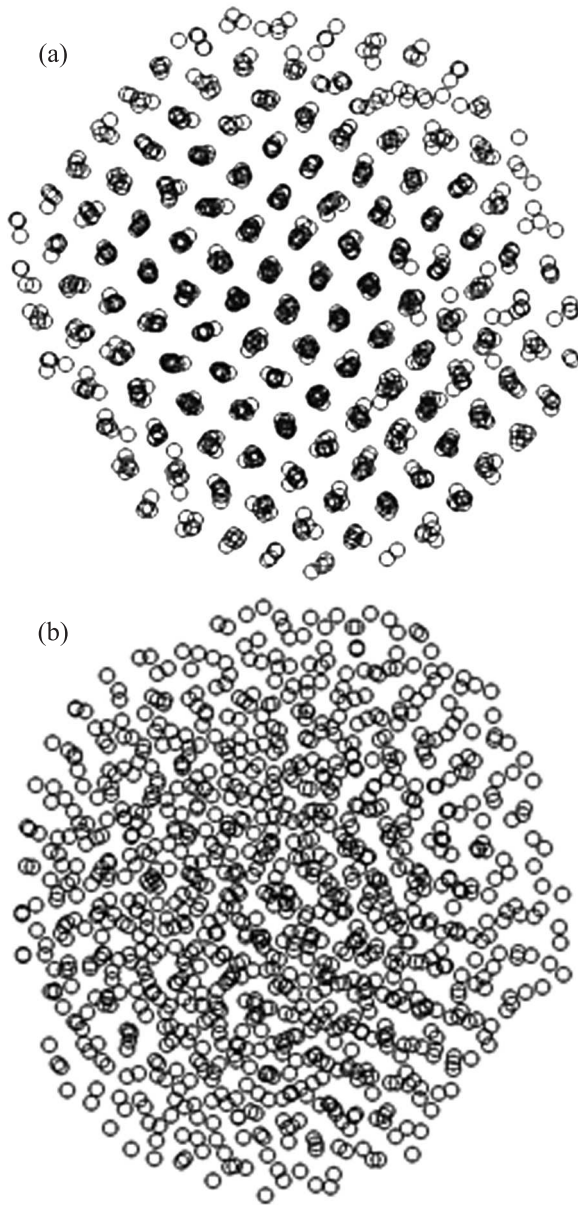


Рис. 3. – Две конфигурации одного и того же нанокластера Au при $T = T_0 = 900$ К: кристаллическое состояние, трансляционный дальний порядок в пределах нанокластера отвечает искаженной ГЦК-структуре, $u \simeq -3.51$ эВ/атом (a); жидкоподобный нанокластер (нанокапля) без признаков позиционного дальнего порядка, $u \simeq -3.46$ эВ/атом (b)

для нанокластеров Au, содержащих 2000 атомов. В качестве начального состояния рассматривались наночастицы с идеальной ГЦК-структурой при достаточно низкой температуре, $T = 400$ К (рис. 4a). На структурном уровне предплавление сводится к тому, что небольшая доля локальной ГЦК-структуры (около 10%) переходит в ГПУ-структуру (рис. 4b).

Согласно [21], поскольку поверхностное натяжение жидкости меньше, чем поверхностное натяжение соответствующего кристалла, плавление частицы должно начинаться с ее поверхности, тогда как зародыши кристаллической фазы могут образовываться в любой части капли. Разумеется, наши результаты демонстрируют меньшую степень упорядоченности в поверхностном слое частицы (см. рис. 3). Вместе с тем локальные ГПУ-структуры (антикубооктаэдры) обнаруживались и в центральной части нанокластера при приближении к температуре плавления.

Очевидно, что локальные ГПУ-структуры и другие координационные многогранники, характеризующие лишь локальный ближний порядок, не следует интерпретировать как зародыши новой фазы. Однако эти многогранники можно рассматривать как прекурсоры зародышей новой фазы. При температуре плавления T_m , равной для нанокластеров золота данного размера 1140 К и определяемой по скачку потенциальной части внутренней энергии, доли ГЦК- и ГПУ-структур становятся близкими по величине, а при превышении T_m на 10 К ГПУ-структура оказывается преобладающей (рис. 4c). При более высокой температуре уже в нанокапле, помимо локальных ГЦК- и ГПУ-структур, появляются икосаэдрические (ИК) и декаэдрические (ДК) структуры, которым отвечают икосаэдры и усеченные декаэдры (изображения координационных многогранников см., например, в [19]). Вместе с тем при $T = 1600$ К (рис. 4d) преобладает доля атомов, для которых построить правильные координационные многогранники не удастся. Следует также отметить, что составной частью как ИК-, так и ДК-структур является пентагональная бипирамидальная структура из семи атомов, обсуждавшаяся ранее в [20]. Она может наблюдаться в нанокластерах как самостоятельно, так и в составе координационных многогранников, отвечающих ИК- и ДК-структурам, не рассматриваемым в классической кристаллографии. Причина формирования локальных ИК- и ДК-структур с пентагональной симметрией заключается в том, что им отвечают несколько меньшие значения радиуса первой координационной сферы и потенциальной части внутренней энергии.

Согласно [13], предкристаллизационные структурные эффекты в объемных фазах должны быть выражены гораздо слабее, чем эффекты предплавления. Однако в соответствии с нашими результатами предкристаллизационная локальная структура нанокластеров (рис. 4e) является более сложной, чем локальная структура, отвечающая предплавлению.

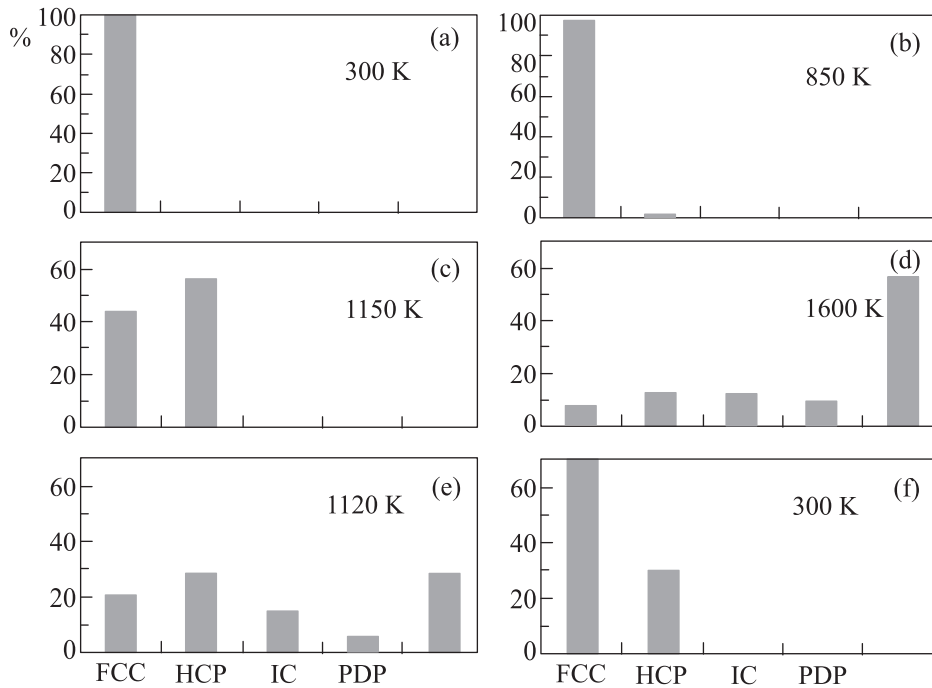


Рис. 4. Изменение распределения координационных многогранников при плавлении и кристаллизации нанокластеров Au, содержащих 2000 атомов

нию (рис. 4b): перед началом кристаллизации в распределении координационных многогранников представлены все отмеченные выше локальные структуры, причем их доли сравнимы по величине. По завершении кристаллизации (рис. 4f) снова преобладает ГЦК-структура, которой отвечают кубооктаэдры. На структурном уровне формирование зародыша кристаллизации сводится к тому, что к более или менее правильному координационному многограннику (прекурсор) начинают присоединяться такие же многогранники. Однако в некоторых случаях к кубооктаэдру, отвечающему локальной ГЦК-структуре, может присоединяться антикубооктаэдр, отвечающий локальной ГПУ-структуре. Согласно [20] особую роль в качестве прекурсора кристаллической ГЦК-фазы играет локальная ОЦК-структура (координационный многогранник в виде куба). Однако мы наблюдали ее только в виде редкого исключения. Как правило, в нанокластере формируется несколько зародышей ГЦК-фазы, имеющих различную ориентацию кристаллографических осей друг относительно друга. Затем растущие зародыши соприкасаются. На их стыке можно обнаружить различные локальные структуры. Таким образом, на уровне мезоскопической (промежуточной по масштабу) структуры кристаллизация нанокластеров может быть связана с формированием наноразмерных дислокаций. На структурном уровне каких-либо резких измене-

ний при температурах T_m и T_c нами не наблюдалось. Иными словами, и при плавлении, и при кристаллизации имеет место достаточно плавный кроссовер, который не обнаруживается при использовании обычно применяемого при компьютерном моделировании метода регистрации фазовых переходов в наночастицах. Очевидно, что этот неустраняемый кроссовер и следует рассматривать в качестве основной причины гистерезиса плавления и кристаллизации.

Как и следовало ожидать, помимо скорости изменения температуры, на гистерезис плавления–кристаллизации влияет размер наночастиц. Как показывают результаты лабораторных [1, 2] и компьютерных [3–9] экспериментов, поведение зависимостей $T_m(N)$ и $T_c(N)$ является достаточно сложным. В частности, имеет место тенденция к слиянию кривых плавления и кристаллизации ($\Delta T \simeq 0$ K) при некотором малом размере частиц, отвечающем характерному числу атомов $N_{ch} = 300–500$ и характерному радиусу R_{ch} порядка 1 нм. В [21] предсказывалось совпадение кривых $T_m(N)$ и $T_c(N)$ при $N < N_{ch}$. Однако в соответствии с экспериментальными данными [1, 2] и с нашими МД-результатами регистрация фазовых переходов плавления и кристаллизации при $N < N_{ch}$ становится весьма проблематичной. При увеличении размера частиц величина ΔT сначала увеличивается, а затем несколько

уменьшается. Однако даже в лабораторных экспериментах [1, 2] тенденции к асимптотическому слиянию зависимостей $T_m(N)$ и $T_c(N)$ при $N \rightarrow \infty$ не наблюдалось. Так, согласно [2] для наночастиц Pb $R_{ch} \simeq 2$ нм, а максимальное значение ΔT , приблизительно равное 150 К, наблюдалось при $R = 20$ нм, тогда как при $R = 40$ нм величина ΔT уменьшалась до 130 К. По-видимому, заметное уменьшение величины ΔT должно наблюдаться при гораздо больших размерах, недоступных для компьютерного моделирования. Вместе с тем остается открытым вопрос о том, почему существенное уменьшение величины ΔT было обнаружено и в лабораторных экспериментах [1, 2, 21].

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект # 3.2448.2014/К).

1. G. S. Zhdanov, Изв. РАН. Сер. физическая **41**, 1004 (1977).
2. R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, and A. Stella, Eur. Phys. J. D **9**, 441 (1999).
3. V. M. Samsonov, S. S. Kharechkin, S. L. Gafner, L. V. Redel, and Yu. Ya. Gafner, Кристаллография **54**, 530 (2009).
4. S. L. Gafner, L. V. Redel, Zh. V. Golovenko, Yu. Ya. Gafner, V. M. Samsonov, and S. S. Kharechkin, Письма в ЖЭТФ **89**, 425 (2009).
5. V. M. Samsonov, S. S. Kharechkin, S. L. Gafner, L. V. Redel, Yu. Ya. Gafner, and Zh. V. Golovenko, Изв. РАН. Сер. физическая **74**, 707 (2010).
6. V. M. Samsonov, A. G. Bembel, O. V. Shaculo, and S. A. Vasilyev, Кристаллография **59**, 641 (2014).
7. V. M. Samsonov, A. G. Bembel, and S. A. Vasilyev, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties* (2013), v. 2, p. 02PCN11
8. Y. Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, J. Chem. Phys. **114**, 385 (2001).
9. T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, and R. P. Andres, Phys. Rev. B **42**, 8548 (1990).
10. H. Chamati and K. Gaminchev, J. Phys. **398**, 012042 (2012).
11. С. И. Попель, М. А. Спиридонов, Л. А. Жукова, *Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах*, УГТУ-УПИ, Екатеринбург (1997), с. 205.
12. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*, под ред. С. А. Гриднева, Бином, М. (2012), с. 41.
13. A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford (1965).
14. В. Д. Кузнецов, *Кристаллы и кристаллизация*, Гостехиздат, М. (1954).
15. В. И. Данилов, *Строение и кристаллизация жидкости*, Изд-во АН УССР, Киев (1956).
16. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **40**, 22 (1993).
17. D. Turnbull, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).
18. Н. Н. Медведев, *Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем*, СО РАН, Новосибирск (2000).
19. W. Polak and A. Patrykiejew, Phys. Rev. B **67**, 115402 (2003).
20. В. А. Полухин, Н. А. Ватолин, *Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз*, СО РАН, Екатеринбург (2011).
21. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, М. (1984), с. 98.