

На правах рукописи



Замулин Иван Сергеевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ
НАНОКЛАСТЕРОВ Pt и Pd**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова» и ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Гафнер Светлана Леонидовна

Официальные оппоненты: **Бардаханов Сергей Прокопьевич**
доктор физико-математических наук, профессор; Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, главный научный сотрудник

Рудер Давыд Давыдович
кандидат физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», доцент кафедры прикладной физики, электроники и информационной безопасности

Ведущая организация: **Бурятский государственный университет,**
г. Улан-Удэ

Защита состоится « 3 » сентября 2015 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46., e-mail: veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова и на сайте <http://www.altstu.ru/main/scienceevent/2531/>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в **2-х экз.** на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Последние два десятилетия ознаменовались повышенным интересом исследователей к созданию и изучению различного рода наноструктур. Наноструктуры представляют практическое и научное значение как для понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, каталитических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры [1], так и с точки зрения производства новых технических устройств на их основе [2]. Уже ясно, что присутствующие в наноструктурах квантово-механические эффекты, такие как квантование проводимости, перенормировка запрещенной зоны, кулоновская блокада и т.д., могут существенно повысить функциональные характеристики различных электронных приборов [3,4].

Определение физических и химических свойств отдельных элементов наноматериалов, то есть нанокластеров, представляет особый интерес в связи с возможностью исследования перехода от свободных атомов и молекул к объемным конденсированным системам. Кластеры, будучи основным звеном такой эволюции, являются уникальными объектами исследования и могут дать ключ к пониманию природы самых разнообразных процессов, включая зародышеобразование, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т.д. [1].

Кроме этого, уже в начале 90-х годов прошлого столетия были проведены первые эксперименты по разработке электронных элементов, состоящих из металлических блоков фактически нанометрового размера. В ходе дальнейших опытов выяснилось, что элементная база такой электроники может быть создана на основе металлических нанокластеров, проявляющих квантовые свойства проводимости при комнатных температурах [3].

Актуальность темы диссертации. Изучение металлических наночастиц, в частности нанокластеров платины и палладия, является актуальным из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в катализе, медицине, создании новых типов запоминающих устройств и т.д. Полученные результаты могут быть использованы для разработки основ проектирования наноэлектронных объектов нового поколения. Однако экспериментальное изучение нанокластеров сталкивается с существенными трудностями, связанными с малым размером частиц. Поэтому одним из возможных способов исследования наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей.

Объект и предмет исследования. В качестве объекта исследования выбраны кластеры платины и палладия диаметром от 1,6 до 10 нм. Предметом исследования являются термодинамические и структурные свойства нанокластеров платины и палладия.

Цель диссертационной работы заключается в нахождении термодинамических характеристик нанокластеров платины и палладия, а также определении технических условий для создания кластеров данных металлов с требуемым внутренним строением.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. исследование методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи процессов плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия;
2. определение ряда термодинамических параметров для нанокластеров платины и палладия различного диаметра;
3. изучение теплоемкости нанокластеров палладия и сравнение полученных данных с экспериментальными результатами;
4. анализ термической стабильности нанокластеров платины и палладия;
5. исследование зависимости формирования различных структурных модификаций кластеров Pd и Pt от его размера в процессе кристаллизации;
6. сравнение результатов по кристаллизации полученных для нанокластеров Pd и Pt с результатами аналогичного исследования для Ni, Cu и Au.

Научная новизна работы. В современной промышленности уже довольно часто используются элементы, размеры которых стремятся к нанометровому диапазону. Теоретическое изучение таких наночастиц позволяет достаточно точно спрогнозировать необходимые условия для создания требуемых технических устройств. В представляемой работе впервые в рамках модифицированного потенциала TB-SMA осуществлен компьютерный анализ влияния температуры, скорости охлаждения и некоторых других факторов на стабильность получаемых структур нанокластеров Pt и Pd с диаметром от 1,6 нм до 10 нм. Впервые исследованы зависимости ряда термодинамических величин наноструктур Pt и Pd.

Практическая ценность работы. На базе проведенного в диссертационной работе компьютерного моделирования определены такие термодинамические свойства нанокластеров Pt и Pd, как температуры плавления и кристаллизации, теплота плавления, изменение энтропии и потенциальной энергии при тепловом воздействии. Найдены значения теплоемкости нанокластеров Pd как идеального строения, так и полученных путем компактирования, произведено сравнение результатов с экспериментальными данными. Определены оптимальные условия для создания нанокластеров Pd и Pt с требуемой структурой.

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием современных компьютерных технологий, апробированных методов исследования, тестированной компьютерной программы, сравнением и согласием полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. на основе проведенного моделирования и анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что рост теплоемкости в компактированном наноматериале не определяется повышенной теплоемкостью отдельных составляющих материал кластеров. Причиной значительного превышения теплоемкости в компактированных наноматериалах становится либо их разупо-

рядоченное состояние, либо значительное содержание различного рода примесей, в основном водорода;

2. исследование термической стабильности нанокластеров платины и палладия диаметром до 10 нм показало, что при размере кластера более 1,6 нм они сохраняют свое первоначальное ГЦК строение;

3. при охлаждении наночастиц Pd и Pt из жидкой фазы с различными скоростями наблюдается образование четырех основных фаз: ГЦК, икосаэдра, декаэдра и аморфной. Доказано, что с уменьшением скорости охлаждения вероятность появления аморфной фазы падает, а с ростом размера частиц в кластерах начинает преобладать декаэдрическое строение;

4. по результатам компьютерного анализа процессов кристаллизации нанокластеров платины и палладия и сравнения полученных результатов с данными по моделированию наночастиц никеля, меди и золота показало, что наиболее оптимальным химическим элементом для использования в качестве ячеек памяти, основанной на фазовых переходах, является платина.

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведенные в диссертации, представлялись и докладывались на: XI Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург 2010), XVII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург 2011), Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск: 2011, 2013), XVIII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск 2012), Всероссийском молодежном конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук в МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва 2012), Всероссийской молодежной научной школе «Актуальные проблемы физики» (Ростов-на-Дону 2012), Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радио-электронного приборостроения» (Москва: 2012, 2013), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург 2012), Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «ПМТС-2013» (Томск 2013), Всероссийской школе-семинар с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений» (Томск 2014), XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва 2014), XVII Всероссийском семинаре «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск 2014), XIII Международной школе-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул 2014).

Работа выполнена в рамках приоритетного направления развития наук, технологий и техники РФ «03, Индустрия наносистем и материалов» и критических технологий РФ (07, Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий) при поддержке грантов РФФИ: 11-02-98003-р_сибирь_a; 12-02-98000-р_сибирь_a; 13-02-98006-р_сибирь_a; 15-32-50351 мол_нр.

Личный вклад автора. Все результаты исследований получены и опубликованы при непосредственном участии автора. Автору принадлежит основная роль в выборе теоретических методов исследования, в анализе, интерпретации результатов и формулировке выводов.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 30 научной работе, из них 10 статей в российских и зарубежных реферируемых журналах (8 в журналах по списку ВАК).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения, изложенных на 122 страницах машинописного текста, включая 6 таблиц и 31 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 131 наименование.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлен краткий обзор структуры диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературных источников. Сформулированы основные отличительные особенности компьютерного эксперимента. Выделены методы компьютерного моделирования, используемые для исследования объектов нанометрового размера. Рассмотрена общая характеристика метода молекулярной динамики (МД), где используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния между этими объектами. Проанализированы наиболее эффективные термостаты и потенциалы межатомного взаимодействия, применяемые в МД методе. Обоснован выбор используемого в данной работе модифицированного потенциала сильной связи (*tight-binding*) [5]. Сделан вывод, что данные потенциалы были успешно применены в целом ряде исследований нанокристаллических образцов, и позволяют адекватно рассчитывать взаимодействие атомов в системах содержащих сотни тысяч атомов с учётом радиуса взаимодействия частицы до пятой координационной сферы включительно. Рассмотрены традиционные методы порошковой технологии как способ получения компактных наноматериалов. Изучено влияние дефектов на физические свойства наноструктур.

Во *второй главе* проведен анализ ряда термодинамических свойств нанокластеров платины и палладия с целью определения температурного диапазона возможного использования наноструктур этих металлов. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [5]. Моделирование процессов плавления и кристаллизации осуществлялось в рамках канонического ансамбля, основанного на взаимодействии с термостатом Нозе [6]. В процессе моделирования температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом

по времени $h = 2$ фс.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК кластеры платины и палладия диаметром от 1,6 до 10 нм, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК-решетки. Были рассмотрены «свободные» или изолированные кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами и не взаимодействующие с подложкой. В процессе моделирования температура системы ступенчато изменялась в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 0,5 нс. Для уменьшения побочных эффектов в определении структуры, связанных с тепловым шумом, в области кристаллизации (плавления) температурный шаг уменьшался, и структура выдерживалась при фиксированных температурах порядка 2 нс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры.

С целью разрушения дальнего порядка кластеры разного диаметра были плавно нагреты до температуры 1850 К, затем было проведено постепенное охлаждение до температуры 300 К. В результате проведенного исследования наночастиц была определена их температура плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$). В случае нанокластеров температуры плавления и кристаллизации не равны между собой и процесс фазового перехода из одного состояния в другое происходит в некотором интервале температур, так называемой области сосуществования. Данная область ограничена температурами плавления и кристаллизации, которые для каждого кластера принимают свои значения, и не равны между собой.

Зависимость температур плавления и кристаллизации от диаметра в кластерах Pd и Pt показана на рисунке 1. На указанном рисунке отчетливо заметно различие температур плавления и кристаллизации, моделируемых частиц, кроме того, с увеличением размера кластеров ширина области сосуществования жидкой и твердых фаз плавно растет, по крайней мере, до диаметра 10 нм.

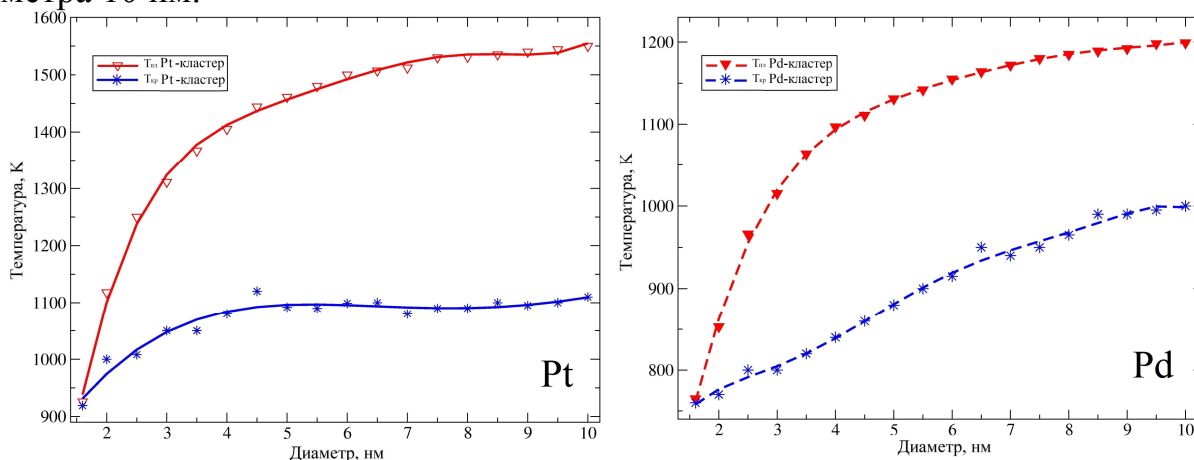


Рис. 1. График зависимости температуры плавления и кристаллизации от диаметра нанокластеров платины и палладия.

С целью большей наглядности происходящих при плавлении процессов приведены мгновенные снимки структурных состояний нанокластеров пла-

тины диаметром 6 нм при разных температурах (рис. 2). На начальный момент моделирования при температуре 300 К кластер имел четко выраженную фасетную структуру (рис. 2 а). В интервале температур 300 - 900 К изменение структуры кластера не наблюдалось. При температуре 900 К (рис. 2 б) начинаются процессы расплавления кластера. Хаотическое распределение атомов в поверхностном слое наночастицы, возникающее при его нагревании, свидетельствует о том, что плавление нанокластера начинается с его поверхности. Изолированный кластер вблизи фазового перехода не является термодинамически равновесной системой. Соответственно, начиная с некоторой температуры, называемой температурой плавления частицы (в данном случае $T = 1500$ К), жидкое состояние становится термодинамически более выгодным и реализуется фазовый переход твердое тело – жидкость. При температуре 1850 К продемонстрирован мгновенный снимок нанокластера платины, находящегося в жидком состоянии (рис. 2 г).

На рисунке 3 представлен обратный процесс кристаллизации кластера Pt диаметром 6 нм. Видно, что по мере уменьшения температуры структура кластера приобретала правильную, энергетически более выгодную форму. При охлаждении наночастицы до комнатной температуры распределение атомов во внутренних слоях мало изменялось, они лишь совершали колебания вблизи узлов кристаллической решетки, в то время как в поверхностном слое атомы перераспределялись, стремясь к равновесному положению и образуя достаточно правильную икосаэдрическую структуру.

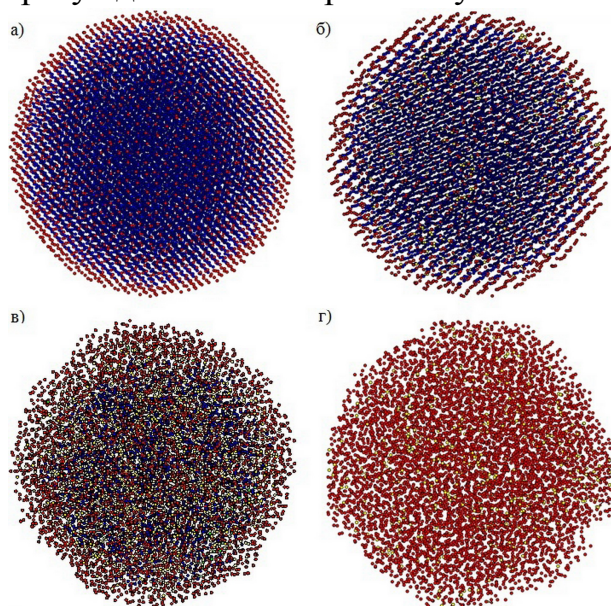


Рис. 2. Динамика процесса нагревания кластера платины ($N = 7635$ атомов) до температур: а) $T = 300$ К; б) $T = 900$ К; в) $T = 1490$ К; г) $T = 1850$ К.

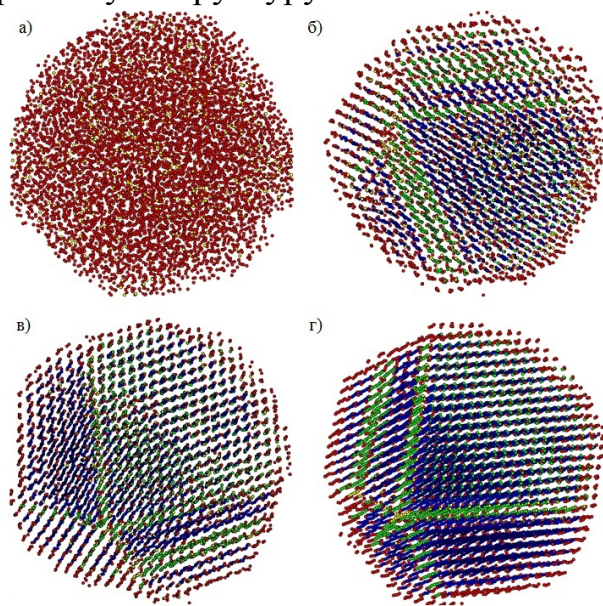


Рис. 3. Динамика процесса охлаждения кластера платины ($N = 7635$ атомов) до температур а) $T = 1850$ К; б) $T = 1098$ К; в) $T = 900$ К; г) $T = 300$ К.

Картину изменения внутреннего строения кластера при увеличении температуры можно наглядно проследить по функции радиального распределения $g(r)$. На рис. 4 функция $g(r)$ показана в трех режимах поведения кластера: твердое ($T = 350$ К), жидкое ($T = 1850$ К) и в интервале твердо-

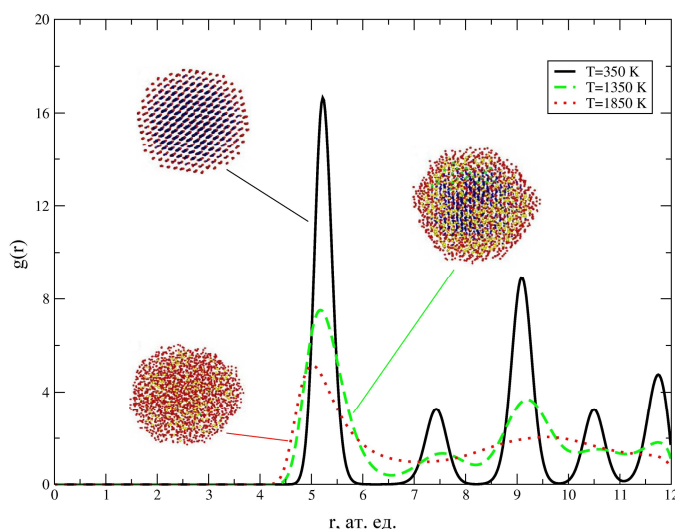


Рис. 4. Функция радиального распределения при нагреве кластера Pt диаметром 6 нм ($N = 7707$ атомов).

жидкого состояния ($T = 1350$ K). Для твердого состояния кластера поведение функции $g(r)$ продемонстрировано с ярко выраженными пиками, соответствующими ближайшим, вторым и так далее соседям. В твердо-жидком состоянии наблюдается смягчение поведения $g(r)$, в то время как для жидкого состояния вероятность появления атома даже в первой координационной сфере резко уменьшается.

Хорошо известно, что большинство термических характеристик вещества напрямую за-

висят от динамики решетки, которая в случае наносостояния претерпевает существенные изменения. Это происходит, в первую очередь, из-за большого отношения поверхности наночастицы к её объему, в результате чего здесь доминируют поверхностные эффекты, значительно влияющие на структурные, термодинамические, химические и некоторые другие свойства кластеров. Именно развитая поверхность изолированных наночастиц дает большой вклад в их физико-химические свойства, что и приводит к размерным эффектам термодинамических величин. Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокластеров по сравнению с объемной фазой является изменение вида фононного спектра, что в первую очередь отражается на их теплоемкости. По сути, теплоемкость представляет собой параметр, который характеризует способность кластера накапливать и сохранять тепловую энергию при изменении температуры. Такая способность явно не может пройти мимо внимания специалистов по нанотехнологиям и, несомненно, будет использована в будущем при конструировании новейших наноустройств.

Вместе с тем, в экспериментальных данных по исследованию теплоемкости компактных металлических наноматериалов имеются явные расхождения. Практически все полученные данные показывают превышение теплоемкости компактированного наноматериала по отношению к соответствующим объемным образцам, но сама 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.

В этой связи большой интерес представляет работа [7], в которой были зафиксированы экспериментальные оценки теплоемкости для нанокристаллических меди ($D = 8$ нм) и палладия ($D = 6$ нм) в интервале температур 150 – 300 K. В [7] было показано, что теплоемкость нанообразцов Pd на 29 – 53% выше, чем теплоемкость обычного поликристаллического Pd, в то время как

у нанокристаллического Cu при всех тех же условиях эксперимента теплоёмкость превысила теплоёмкость обычной поликристаллической меди всего на 9 – 11%. Данные других авторов дают еще большее превышение теплоёмкости компактированного наноматериала по отношению к поликристаллическому, без какого либо объяснения полученного результата. Поэтому с целью определения справедливости проведённых ранее экспериментальных оценок [7] был произведен подробный анализ теплоёмкости нанокластеров палладия.

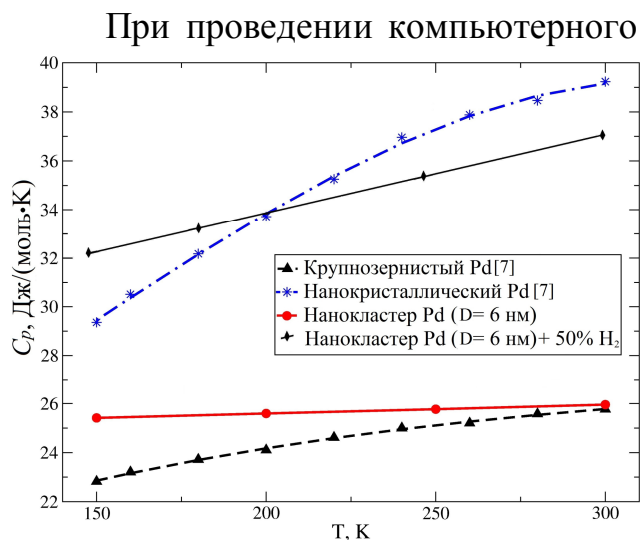


Рис. 5. Сравнение данных МД - моделирования температурной зависимости теплоёмкости нанокластеров Pd ($D = 6$ нм).

включительно. Полученные усреднённые результаты приведены на рисунке 5 в сравнении с экспериментальными данными [7].

Хорошо видно значительное различие оценок, полученных в [7], и результатов проведённого нами моделирования. Так, несмотря на использование различных потенциалов, при $T = 150$ К найденное нами превышение теплоёмкости наночастицы Pd над теплоёмкостью объёмного материала составило всего 12 – 16%, в то время как оценки [7] дают величину в 29%. С ростом температуры до 200 К различие становится еще более существенным. Практически 40% рост теплоёмкости, отмеченный в [7] при данной температуре, никак не согласуется с 6 – 8% ростом, найденном при МД моделировании. При $T = 300$ К наблюдаемая тенденция сохраняется, так в [7] было зафиксировано 53% превышение теплоёмкости нанокристаллического палладия, в то время как наши оценки дают всего 4 – 5%.

Попробуем определить причину таких существенных разногласий. Необходимо, прежде всего, отметить, что подготовленный для опытов образец компактированного нанокристаллического палладия имел намного меньшую плотность по отношению к беспористому поликристаллическому металлу, составляющую только 80% от теоретической. Для того, что бы воспроизвести эффект меньшей плотности компактированного образца далее была изучена теплоёмкость нанокластера палладия, содержащего на 20% менее атомов, чем в первом опыте, при том же размере наночастицы ($D = 6$ нм). Однако нам

не удалось адекватно оценить влияние меньшей плотности образца при расчете его теплоёмкости. Причиной явилась массовая диффузия атомов Pd с целью придания кластеру энергетически более выгодной структуры. Такая перестройка внутреннего расположения атомов наблюдалась даже при $T = 150$ К, а пик её пришелся на 300 К. В результате максимальное превышение теплоёмкости моделируемого образца над теплоёмкостью макроскопического палладия составило всего 10% ($T = 150$ К).

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 теплоёмкости. С другой стороны уменьшенная плотность образца существенно облегчает перестройку внутренней структуры частиц. Эти процессы также являются энергетически высокочувствительными и также могут оказывать значительное влияние на величину теплоёмкости.

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 теплоёмкости фиксируемый в [7]. Таким образом, видно, что уменьшение плотности наноструктурированного палладия может быть причиной значительного повышения его теплоёмкости по отношению к поликристаллическому Pd.

На основе проведенного моделирования и анализа различных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что рост теплоёмкости в компактированном наноматериале не определяется повышенной теплоёмкостью отдельных составляющих материал кластеров. По всей видимости, причиной значительного превышения теплоёмкости в компактных наноматериалах становится либо их разупорядоченное состояние, либо значительное содержание различного рода примесей, в основном водорода.

Для оценки возможной роли водорода в повышенном значении теплоёмкости компактированного палладия, использовались теоретические данные для теплоёмкости молекулярного водорода с учетом ее повышения в рассматриваемом температурном интервале от $1,5 R$ до $2,5 R$ ($R = 8,31$ Дж/моль·К - молярная газовая постоянная). Даже при условии того, что весь растворенный в компактированном палладии водород перешел в молекулярную форму, результаты, примерно согласующиеся с данными [7], удалось получить только при содержании атомов водорода составляющим около 50% от количества атомов палладия (рис. 5). Такое высокое содержание водорода в палладиевом образце полученным методом компактирования в принципе возможно, но образец должен быть выдержан в течение суток в атмосфере чистого водорода при комнатной температуре.

В пользу нашего предположения о влиянии на теплоемкость в компактированном наноматериале примесей в виде водорода говорит следующий экспериментальный факт, который практически не освещен в литературе. Так в [7] было показано, что если образец того же самого компактированного

палладия отжечь до 750 К, а затем вновь измерить теплоёмкость при $T = 200$ К, то вместо 40% превышения теплоёмкости отмеченного на первом этапе эксперимента, рост величины C_p составил всего 5%, что полностью согласуется с нашей оценкой величины возможного превышения ($\approx 6 - 8\%$, в зависимости от используемого потенциала). Причиной такого резкого падения теплоёмкости может быть завершение перестройки внутренней структуры нанокристаллического образца при высоких температурах и выделение из него водорода.

В *третьей главе* была исследована стабильность наноструктур Pt и Pd при процессах нагрева и приведен анализ результатов по охлаждению кластеров этих металлов из жидкой фазы с использованием различных скоростей. При применении нанокластеров в микро- и наноэлектронике одним из важных моментов является их способность сохранять длительное время свое структурное состояние при рабочей температуре. Поэтому с целью определения термического диапазона применения металлических наночастиц платины и палладия далее было исследовано влияние теплового воздействия на внутреннюю структуру кластеров данных металлов разного размера.

Стабильность той или иной структуры нанокластера и, соответственно, наиболее устойчивые состояния, можно определить при помощи спектроскопических методов. Исследования распределения кластера по размеру характеризуются острыми пиками, демонстрирующие его устойчивость при определенном числе атомов или молекул. Числа, соответствующие пикам в размерном распределении кластеров, называют «магическими» числами. Кластеры, состоящие из магического числа атомов (молекул), очевидно, должны обладать как минимум наибольшей прочностью решетки, то есть «оторвать» атом у них относительно труднее, чем у кластеров, состоящих на один атом меньше или больше. Необходимо отметить, что, возможно, это связано с тем, что большинству кластеров имеющих «магическое» число атомов присуща полностью заполненная внешняя кристаллическая оболочка. Также в ходе исследований [10] было выяснено, что для различных кристаллических структур энергетически предпочтительно свое «магическое» число. Так, например, для икосаэдра (Ih) это частицы с числом атомов $N = 13, 55, 147, 309, 561, \dots$, а для ГЦК $N = 19, 79, 135, 201, 675, \dots$

При помощи компьютерного моделирования кластеров Pd и Pt различного размера, в том числе и «магического», было определено, что переход из ГЦК в Ih у нанокластеров с количеством частиц в системе равной 13 происходит еще во время процесса релаксации. У кластеров с большим количеством частиц переход наблюдался только в процессе термической обработки кластеров и сопровождался резким падением потенциальной энергии. Например, кластер Pd_{55} перестроился при температуре $T = 90$ К и имел идеальную Ih структуру вплоть до температуры плавления (рис. 6). В ходе дальнейшего увеличения количества частиц в системе изменение первоначальной ГЦК структуры замечено не было (рис. 7).

В таких нанокластерах в ходе нагрева постепенно растет доля атомов с уменьшенным координационным числом (< 12) по причине поверхно-

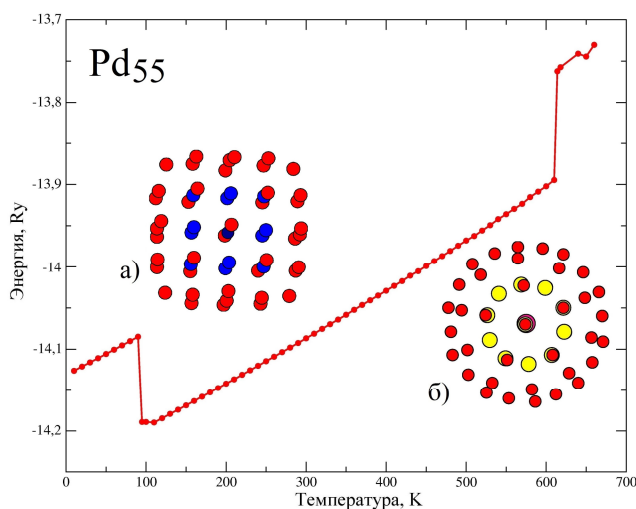


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии нанокластера Pd_{55} от температуры: а) ГЦК структура кластера при $T = 30$ К, б) Ih структура кластера при $T = 100$ К.

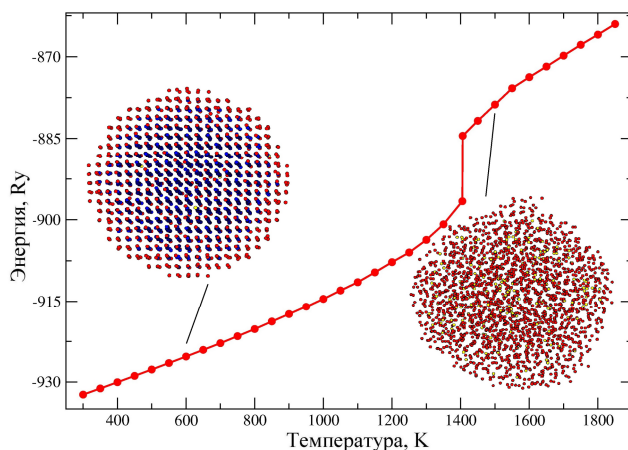


Рис. 7. График зависимости потенциальной энергии от температуры при нагревании нанокластера Pt_{2243} .

1,6 до 10,0 нм находящиеся в расплавленном состоянии ($T = 1850$ К) были плавно охлаждены со скоростями 0,05; 0,025 и 0,005 ps^{-1} , что соответствовало времени охлаждения структур в 0,2; 0,5 и 2,0 нс. Моделируемая в расчетах скорость охлаждения соответствовала или несколько превышала технически уже существующую сейчас скорость отвода тепловой энергии. Процесс охлаждения, с использованием различных скоростей, проходил при взаимодействии образца с виртуальными частицами термостата Андерсена вплоть до комнатной температуры ($T = 300$ К). Данная температура была выбрана как наиболее распространённая для использования и хранения наноустройств. Приведенная ниже процентная вероятность появления той или иной структуры означает, что таким строением в целом обладает некоторое количество отдельных кластеров из рассмотренного в процессе моделирования ансамбля кластеров одинакового диаметра.

На первоначальном этапе моделирования взаимодействия наноструктур с термостатом Андерсена, были рассмотрены нанокластеры платины раз-

стного плавления. Затем при достижении температуры плавления происходит резкое разрушение оставшейся ГЦК структуры с изменением потенциальной энергии в системе. В результате дальнейшего теплового воздействия кластер уже находится в расплавленном состоянии, с полной потерей дальнего порядка. Моделирование показало, что по отношению к исследуемым металлам изменение в структуре у частиц больше 1,6 нм в диаметре в ходе воздействия температуры не наблюдалось. Такое поведение нанокластеров Pt и Pd, свыше указанного размера, дает возможность использование их в качестве материалов для изготовления стабильных устройств для микро- и нанoeлектроники.

Дальнейшее исследование структурообразования нанокластеров платины и палладия при процессах охлаждения было выполнено в рамках микроканонического ансамбля основанного на взаимодействии с термостатом Андерсена [11]. С этой целью нанокластеры изучаемых металлов диаметром от

личного диаметра. В результате охлаждения в кластерах наблюдались четыре фазы – это ГЦК, декаэдр, икосаэдр и аморфная (рис. 8). В ходе исследования было замечено довольно частое появление для кластеров большого размера дефектных структур, а также двойникования, т.е. в одном кластере может находиться две и более одинаковые или разные структуры без четкой границы между ними. В таком случае, возможность определения, к какой из исследуемой структуре относится тот или иной кластер, как методом CNA [12] так и при помощи функции радиального распределения, становится более затруднительным.

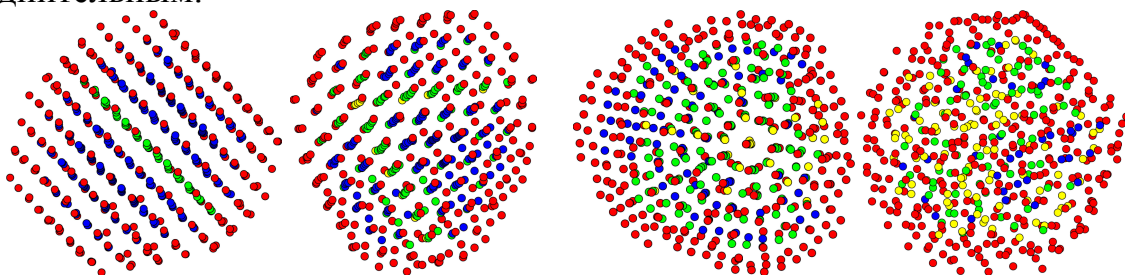


Рис. 8. Кластер Pt ($N = 555$ атомов) охлажденный за $t = 2,0$ нс с образованием, слева направо, ГЦК, Dh, Ih и аморфной фаз.

Как видно из представленных графиков (рис. 9) с увеличением времени охлаждения нанокластеров платины вероятность проявления аморфной фазы постепенно снижается, и при времени охлаждения в 2,0 нс при больших диаметрах ($D > 8,0$ нм) проявление данной фазы замечено не было. В случае самой большой из исследуемых нами скоростей ($t = 0,2$ нс) видно ярко выраженное разграничение между кристаллическими и аморфными фазами на всем интервале исследуемых размеров наноструктур.

Закономерности, отмеченные у нанокластеров Pt, в дальнейшем были проверены у наноструктур палладия того же диаметра ($D = 1,6 - 10,0$ нм) и при том же времени охлаждения (0,2; 0,5 и 2,0 нс). Результаты проводимого нами компьютерного эксперимента по охлаждению наночастиц Pd тремя различными скоростями приведены на рис. 10. Моделирование процессов структурообразования кластеров палладия показало, так же как и в случае с платиной, значительную зависимость их поведения, как от скорости охлаждения, так и от размеров исследуемой системы.

Анализ результатов моделирования доказывает, что с увеличением времени охлаждения вероятность проявления аморфной фазы снижается, вплоть до почти полного исчезновения при $t = 2,0$ нс. Относительно получения стабильной аморфной фазы говорить достаточно сложно, моделирование наноструктур не выявило строго определенную скорость, выше которой наблюдалось бы почти полное отсутствие кристаллической структуры, как в нанокластерах платины.

Проведенное компьютерное МД моделирование нанокластеров платины и палладия, и сравнение полученных результатов с данными для никеля, меди и золота [13], показало достаточно сложное и специфическое, для каждого металла, поведение кластерных структур при охлаждении. Результаты исследования частиц Pt и Pd выявили, что у этих металлов с увеличением времени охлаждения преобладающей фазой является декаэдр, особенно с

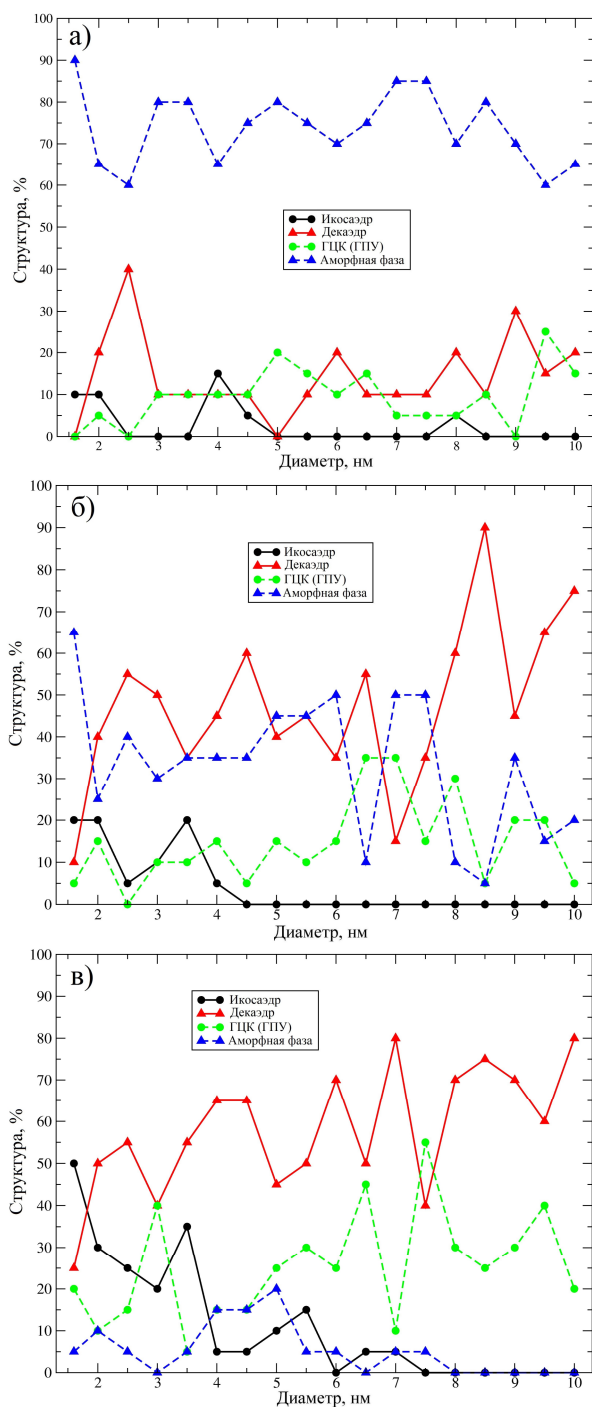


Рис. 9. Графики зависимости структурных конфигураций от диаметра наночастиц Pt, полученных со временем охлаждения а) 0,2 нс; б) 0,5 нс; в) 2,0 нс.

ростом размера кластера. Значение же двух других кристаллических фаз (ГЦК, Ih) в ходе процесса роста количества частиц в системе уменьшается, причем вероятность проявления Ih достаточно быстро становится равной нулю.

Отметим, что возникновение многих нанотехнологий явилось естественным эволюционным ответом на достаточно ограниченную возможность решения многих сложных технических проблем методами и подходами типичными для микроэлектроники. Поэтому именно микроэлектроника (нано-

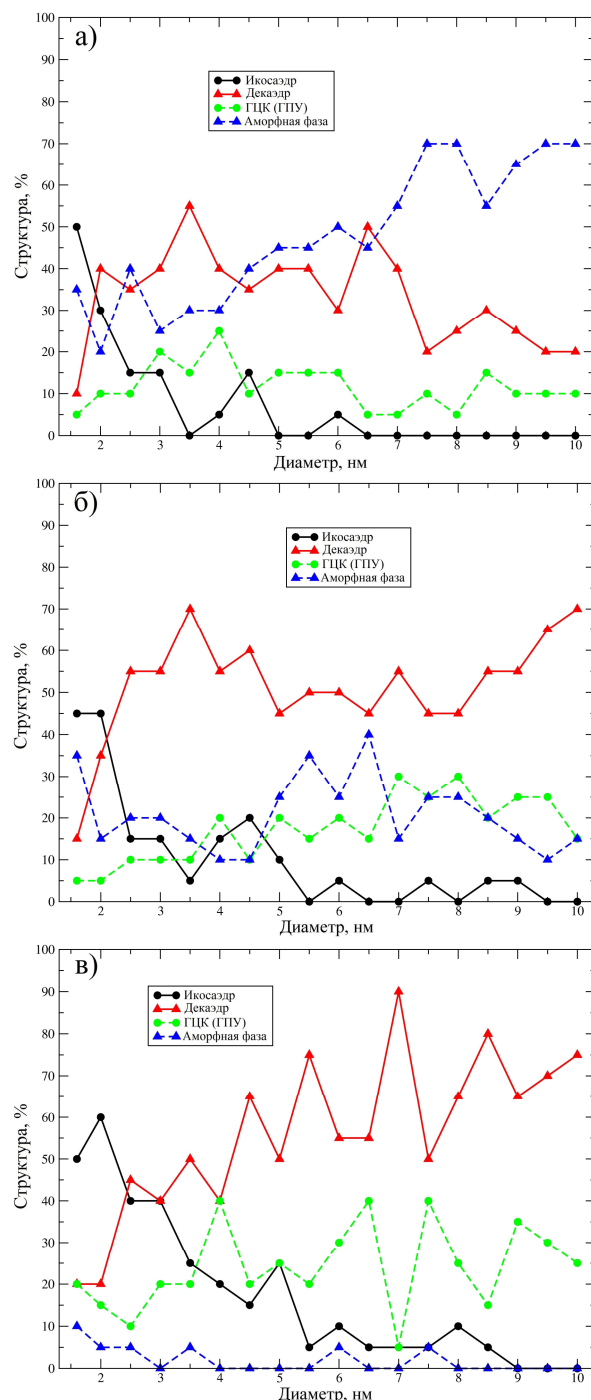


Рис. 10. Графики зависимости структурных конфигураций от диаметра наночастиц Pd, полученных со временем охлаждения а) 0,2 нс; б) 0,5 нс; в) 2,0 нс.

электроника) являлась, и до сих пор является одной из крупнейших сфер потребления большинства созданных к настоящему моменту нанопродуктов. И нет ничего удивительного в том, что почти все полученные в нанофизике результаты, прежде всего, тестируются на предмет перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи и других электронных устройствах различного уровня.

Поэтому проанализируем полученные нами результаты на возможность использования нанокластеров Pt и Pd в роли структурных элементов микро- и нанoeлектроники. В качестве примера оценим возможность их применения в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти построенных на принципе изменения фазового состояния носителя (phase-change memory – PCM) [14].

Принцип записи PCM построен на том, что некий носитель находится в кристаллическом состоянии, при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка начинает резко падать со скоростью отвода тепла в окружающие холодные слои материала более 10^9 K/c. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок кристаллизуется в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким образом, происходит запись одного бита информации. Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дожидаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую [15].

Следовательно, элементы, используемые в роли PCM, должны при достаточно высокой скорости охлаждения формироваться только в аморфную фазу, а при медленной - в кристаллическую. Из анализа полученных нами в ходе МД моделирования данных можно сделать вывод, что эти технические требования в наибольшей мере реализуются только в случае нанокластеров Pt (рис. 9). Можно предположить, что если уменьшить время охлаждения наночастиц платины, например до 0,1 нс, то можно добиться полного исчезновения кристаллической (квазикристаллической) фазы в этом металле. Данное утверждение было проверено для нанокластеров этого металла с диаметром частиц в 2, 4, 6 и 8 нм с помощью МД моделирования. В случае наночастиц больше 4 нм включительно, у всех исследуемых кластеров наблюдается формирование при охлаждении только аморфной фазы, а у наночастицы диаметром 2 нм данная фаза проявлялась в 95% случаях.

Таким образом, проведенное МД моделирование показало, что оптимальным материалом в качестве «сырья» для элементов памяти, основанных на фазовых переходах, состоящих из чистых металлов (без наличия примесей) является платина. Данный материал обладает достаточно хорошим разграничением между аморфным состоянием и кристаллическим при разной скорости охлаждения, что не наблюдается столь явно при моделировании палладия, никеля, меди, золота [13]. Для изготовления ячеек памяти опти-

мальным является размер частиц от 2,0 нм, кластеры данного диаметра обеспечат сохранность записанных с их помощью данных.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получена линейная зависимость температур плавления и кристаллизации нанокластеров Pt и Pd от $N^{-1/3}$, в свою очередь значение теплоты плавления и энтропии при плавлении кластера имеет степенной вид от $N^{-1/3}$ только для наночастиц диаметром свыше 6 нм.

2. По результатам моделирования наблюдается постепенное снижение скорости возрастания $T_{пл}/T_{кр}$ при увеличении диаметра кластера у исследуемых металлов.

3. В ходе проведения компьютерного эксперимента была определена теплоемкость нанокластеров палладия диаметром 6 нм и произведено сравнение с экспериментальными данными. Было показано, что максимальное превышение теплоёмкости моделируемого образца над теплоёмкостью макроскопического палладия составляет 10%.

4. Определено, что причиной расхождения данных полученных экспериментально и с использованием моделирования может быть как разупорядоченное состояние экспериментально полученного наноматериала, так и значительное содержание различного рода примесей, в частности, водорода.

5. Исследование процессов термического воздействия на нанокластеры Pt и Pd показало отсутствие изменения в их структуре при размере частиц больше 1,6 нм.

6. При помощи компьютерного моделирования было определено, что пентагональная симметрия не проявляется у нанокластеров Pd и Pt при количестве частиц в системе, превышающей 55 и 147 атомов, соответственно.

7. В нанокластерах платины и палладия при охлаждении из жидкой фазы с использованием термостата Андерсона наблюдается образование четырех основных фаз: ГЦК (ГПУ), икосаэдра, декаэдра и аморфной. Причем у обоих металлов вероятность появления аморфной структуры с уменьшением скорости охлаждения падает. У исследуемых нанокластеров Pd и Pt с ростом размера частиц начинает преобладать Dh симметрия.

8. Моделирование процессов кристаллизации нанокластеров платины и палладия с разной скоростью охлаждения и сравнения полученных результатов с данными по моделированию наночастиц никеля, меди и золота [13] показало, что самым оптимальным элементом для использования в качестве памяти основанной на фазовых переходах, является платина. Данный металл обладает достаточно хорошей термической стабильностью по отношению к кристаллической структуре. Кроме того, у него наиболее четко происходит разделение кристаллической и аморфной фаз при реализуемых сейчас технически скоростях охлаждения.

9. Определено, что наиболее подходящий размер наночастиц Pt используемых в роли единичных ячеек памяти являются кластеры диаметром от 2,0 нм.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. *Gafner S.L., Gafner J.J., Zamulin I.S., Redel L.V.* Computer analysis of some thermodynamic properties of platinum nanoclusters by melting-crystallization processes. // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2012. – V. 9. – № 7. – P. 993 – 1000.
2. *Замулин И.С., Гафнер С.Л.* Расчет некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd при процессах плавления. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 265 – 273.
3. *Samsonov V.M., Gafner J. J., Gafner S. L., Zamulin I.S.* On the conundrum of the heat capacity of metal nanoclusters. // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – Т. 14. – С. 305 – 311.
4. *Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Самсонов В.М.* Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах. // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55. – № 10. – С. 2026 – 2035.
5. *Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В.* Оценка теплоёмкости нанокластеров палладия методом молекулярной динамики. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 10. – № 3. – С. 290 – 294.
6. *Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Zamulin I.S., Redel L.V.* Diffusion as a cause of heat capacity growth of nanocrystalline palladium. // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2013. – V. 5. – № 12. – P. 1283 – 1287.
7. *Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Байдышев В.С.* Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК металлов на примере Al, Ni, Cu, Pd, Au. // *ФММ*. – 2015. – Т. 116. – № 6. – С. 602 – 609.
8. *Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Redel L.V., Zamulin I.S., Samsonov V.M.* Evaluation of the heat capacity of compactified and nanostructured metals exemplified on palladium nanoclusters. // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2015. – V. 12. – № 6. – P. 901 – 908.

Другие публикации:

9. *Замулин И.С., Гафнер С.Л.* Компьютерное моделирование термодинамических характеристик нанокластеров платины. // *Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды XIII международной конференции*. – Ульяновск: УГГУ. – 2011. – С. 61 – 62.
10. *Замулин И.С.* Анализ термодинамических характеристик металлических нанокластеров платины и палладия. // *Сборник трудов Всероссийского молодежного конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук*. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 130 – 149.
11. *Замулин И.С., Гафнер С.Л.* Молекулярнодинамическое исследование термодинамических характеристик нанокластеров платины и палладия. // *Материалы Всероссийской молодежной научной школы «Актуальные проблемы*

- физики» в рамках фестиваля науки 19-21 сентября 2012 г. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2012. – С. 20 – 22.
- 12.Замулин И.С., Гафнер С.Л. Исследование методом молекулярной динамики некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd при процессах плавления. // Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2012). Доклады конференции. М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН. – 2012. – часть 1. – С. 15 – 18.
- 13.Замулин И.С., Гафнер С.Л. Термодинамические характеристики нанокластеров платины и палладия. // «Наноматериалы и наноструктуры - XXI век». – 2013. – № 1. – С. 3 – 8.
- 14.Замулин И.С., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование теплоемкости нанокристаллического палладия. // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды XVI-той международной конференции. – Ульяновск: Ул-ГУ. – 2013. – С. 166 – 167.
- 15.Замулин И.С., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамический анализ некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd. // Первая Всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием (ПМТС-2013). Материалы конференции. Томск: ТГАСУ. – 2013. – С. 112 – 114.
- 16.Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Влияние водорода на величину теплоёмкости в наноструктурированном палладии. // Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2013). Доклады конференции. Москва: МИРЭА. – 2013. – Ч.1. – С. 88 – 91.
- 17.Замулин И.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Рост значения теплоемкости в наноструктурированном палладии под влиянием водорода. // «Наноматериалы и наноструктуры – XXI век». – 2013. – № 4. – С. 3 – 8.
- 18.Замулин И.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Структурные переходы в малых кластерах некоторых металлов платиновой группы. // «Наноматериалы и наноструктуры - XXI век». – 2014. – Т. 5. – № 1. – С. 3 – 7.
- 19.Замулин И.С., Байдышев В.С. Моделирование изоструктурных переходов в малых кластерах свинца. // XIV Всероссийская школа-семинар с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений». Материалы конференции. Томск. – 2014. – С. 167 – 171.
- 20.Замулин И.С., Гафнер С.Л. Фазово-структурные переходы в малых кластерах палладия и родия. // XIV Всероссийская школа-семинар с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений». Материалы конференции. Томск. – 2014. – С. 175 – 179.
- 21.Замулин И.С. Анализ структурных переходов в малых нанокластерах родия и палладия. // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Материалы конференции. Москва. ИМЕТ РАН. – 2014. – С. 122 – 124.
- 22.Замулин И.С., Гафнер С.Л. Влияние магических чисел на формирование структуры в малых кластерах металлов платиновой группы. // «Моделирова-

ние неравновесных систем» Материалы XVII Всероссийского семинара. Красноярск. – 2014. – С. 76 – 80.

Список цитируемой литературы

1. *Wilcoxon J.P., Abrams B.L.* Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 1162 – 1194.
2. *Cuenya B.R.* Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 512. – P. 3127 – 3150.
3. *Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J., et al.* Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 3669 – 3712.
4. Нанотехнологии в электронике. Под редакцией Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
5. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 22 – 33.
6. *Nose S.A.* Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. // *Molec. Phys.* – 1984 – V. 52. – P. 255 – 278.
7. *Rupp J., Birringer R.* Enhanced specific-heat-capacity (Cp) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials. // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36. – № 15. – 7888 – 7890.
8. *Karolewski M.A.* Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals. // *Radiation Effects and Defects in Solid.* – 2001. – V. 153. – p. 239 – 255.
9. *Mottet C., Goniakowski J., Baletto F., et al.* Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics. // *Phase Transitions.* – 2004. – V. 77. – P. 101 – 113.
10. *Смирнов Б.М.* Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками. // *УФН.* – 1993. – Т. 163. – № 10. – С. 29 – 56.
11. *Andersen H.C.* Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – P. 2384 – 2393
12. *Honeycutt J.D., Andersen H.C.* Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 91. – P. 4950 – 4963.
13. *Gafner, Yu. Ya.; Gafner, S. L.; Redel, L. V.; Goloven'ko Zh V.* The Estimation of Possibility of Using Order–Disorder Transition Phenomena in Ni, Cu and Au Nanoclusters for Advancing the Efficiency of Information Recording Processes. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2014. – V. 14. – № 7. – P. 5138 – 5144.
14. *Wong H.-S.P.; Raoux S.; Kim S.B.; Liang J., et al.* Phase Change Memory. // *Proceedings of the IEEE.* – 2010. – V. 98. – № 1. – P. 2201 – 2227.
15. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.