

Краткие сообщения

01;05

О критерии плавления—кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag@dinet.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2009 г. В окончательной редакции 24 декабря 2009 г.)

Показано, что предложенный ранее для макроструктур локализационный критерий фазового перехода кристалл—жидкость справедлив и для нанокристаллов. Изучено изменение параметров активационных процессов (образование вакансий и самодиффузия) при уменьшении размера нанокристалла. Показано, что в области низких температур нанокристалл имеет более совершенную решетку, чем макрокристалл, а при высоких температурах нанокристалл заметнее активирован более подвижными вакансиями, чем макрокристалл.

Введение

Основной проблемой теории фазового перехода (ФП) кристалл—жидкость (или кристалл—газ) является вопрос о критерии, определяющем этот переход. И хотя критериев ФП было предложено много [1,2], природа ФП кристалл—жидкость не ясна до сих пор. В работах [1,2] был предложен локализационный критерий фазового перехода кристалл—жидкость (ФП К—Ж), согласно которому ФП К—Ж в макрокристалле (т.е. при числе атомов $N = \infty$) начинается, когда доля делокализованных атомов (N_d) достигнет определенной величины от общего числа атомов в системе:

$$x_d(S-L) = N_d(S-L)N \approx 10^{-2}.$$

Здесь S—L означает, что величина относится к области перехода твердое (S)—жидкое (L). Возникает вопрос: справедлив ли данный локализационный критерий ФП К—Ж для нанокристаллов? В настоящей работе предложен один из вариантов ответа на этот вопрос.

Локализационный критерий фазового перехода кристалл—жидкость

Как было показано в работах [1,2] доля атомов, перешедших из локализованного состояния (когда атом совершает колебания в ячейке, образованной ближайшим окружением) в делокализованное состояние (где атом имеет кинетическую энергию выше некоторого порогового значения E_d), описывается неполной

гамма-функцией следующего вида:

$$x_d(Y_d) = \frac{N(Y_d)}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{Y_d}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ = 2 \left(\frac{Y_d}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-Y_d) + 1 - \operatorname{erf}(Y_d^{1/2}). \quad (1)$$

При выводе данной функциональной зависимости $x_d(Y_d)$ предполагалось, что делокализованные атомы подчиняются распределению Максвелла—Больцмана. Здесь $\operatorname{erf}(X)$ — интеграл вероятностей, $Y_d = E_d/k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, E_d — энергия делокализации атома, которая для модели кристалла Эйнштейна имеет вид

$$E_d(T, c) = \left(\frac{27}{128\pi^2 k_p^{2/3}} \right) m f_w(y) \left(\frac{c k_B \Theta}{\hbar} \right)^2, \quad (2)$$

где Θ — температура Дебая, $c = (6k_p/\pi\rho)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, $\rho = N/V$ — плотность числа атомов, V и N — объем и число атомов в системе, k_p — коэффициент упаковки структуры, \hbar — постоянная Планка, m — масса атома,

$$f_w(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}, \quad y = \frac{2\Theta}{4T}. \quad (3)$$

Используя критерий плавления Линдемманна [3–7], для температуры плавления кристалла Эйнштейна T_m можно получить выражение:

$$k_B T_m = \left(\frac{3}{16} \right) X_L^2 m f_w(y) \left(\frac{c k_B \Theta}{\hbar} \right)^2, \quad (4)$$

где параметр Линдемманна равен [3–7]: $X_L = 0.1–0.15$.

Из формул (2) и (4) легко получить соотношение, справедливое при любом значении $f_w(y)$, т. е. для любой величины отношения T_m/Θ :

$$\frac{E_d(T_m)}{k_B T_m} = \frac{18}{(4X_L \pi k_p^{1/3})^2}. \quad (5)$$

Из (5) легко понять, что если $X_L = \text{const}$, то как отношение $E_d(T_m)/k_B T_m = Y_d(T_m)$, так и величина $x_d(S-L) = x_d(Y_d(T_m))$ будут постоянны для веществ с одинаковой структурой при любом значении отношения T_m/Θ .

Обобщение локализационного критерия на наносистемы

Из соотношения (5) также следует, что если параметр Линдемманна X_L не меняется с размером нанокристалла, то и значения $Y_d(T_m)$ и $x_d(S-L)$ не изменяются при уменьшении размера. Но постоянна ли величина X_L при уменьшении размера нанокристалла?

Исходя из результатов работ [3–7] следует, что критерий Линдемманна хорошо выполняется для нанокристаллов, поскольку это критерий локально микроскопический. Это заключение, примененное к формулам (1) и (5), позволяет утверждать справедливость локализационного критерия ФП К–Ж также для наноструктур, независимо от величины поверхностного давления (которое для нанокристалла может быть довольно значительным [8–10]), поскольку, как было показано в [3], параметр Линдемманна от давления не зависит.

Во многих работах (см. обзор [1]) используется вакансионный критерий ФП К–Ж, согласно которому ФП К–Ж в макрокристалле начинается, когда доля вакансий достигнет определенной величины, которая почти постоянна для различных веществ. Как показано в [1], вакансионный и локализационный критерии ФП К–Ж взаимосвязаны, так как энергия делокализации и энергия образования вакансии E_V в кристалле связаны соотношением [11]:

$$E_d = \left(\frac{3k_n}{2\pi^2 k_p^{2/3}} \right) E_V, \quad (6)$$

где k_n — первое координационное число.

Для ответа на поставленный во Введении вопрос используем модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности [8–10]. В данной модели усредненное (по всем атомам нанокристалла) первое координационное число $k_n(N, f)$ определяется как размером (числом атомов N), так и параметром формы f нанокристалла. Учтя это в соотношении (6), из (5) имеем:

$$\frac{E_V(T_m)}{k_B T_m} = \frac{3}{[4X_L^2 k_n(N, f)]}.$$

Таким образом, вакансионный критерий ФП К–Ж не сохраняется при переходе к нанокристаллам. При плавлении нанокристалла концентрация вакансий в нем тем

ниже, чем меньше значение „размерного аргумента“: $k_n^* = k_n(N, f)/k_n(N = \infty)$. Это легко понять исходя из результатов машинного моделирования ФП К–Ж [7]: кластер из 13 атомов сохраняет свою структуру (т. е. не содержит вакансий) при переходе из твердopodobного (solid-like) в жидкоподобное (liquid-like) состояние. Согласно [7], разница между этими состояниями обусловлена изменением в величине среднеквадратичных отклонений в структуре, что согласно (1), неизбежно ведет и к изменению доли делокализованных атомов в жидкоподобном состоянии.

Из рассмотрения критериев плавления возникает вопрос: а как вообще изменяется энергия активационного процесса с уменьшением размера нанокристалла?

Изменение энергии активационного процесса с размером наносистемы

Вопрос об изменении параметров активационных процессов (образование вакансий и самодиффузия) при уменьшении размера нанокристалла является наименее изученным как экспериментально, так и теоретически. Изучение плоской поверхности макрокристаллов различных веществ показывает, что в поверхностном слое (2–4 атомных слоя) наблюдается заметное уменьшение энергии активационных процессов [12–14]. Исходя из этих результатов легко сделать вывод о поведении нанокристалла: так как с уменьшением размера роль поверхности будет расти пропорционально отношению площади поверхности к объему Σ/V , то при радиусе ниже 2–4 атомных слоя нанокристалл должен быть весь активирован подвижными вакансиями. Но экспериментальное изучение образования и роста нанокристаллов показывает, что плотность вакансий в них не больше, чем в объеме макрокристалла, и нанокристаллы имеют устойчивую кристаллическую структуру [3, 15–17]. Возникает вопрос — почему нанокристалл не активирован вакансиями так, как это наблюдается в поверхностном слое макрокристалла?

Для ответа на этот вопрос необходимо учесть наличие поверхностного давления, которое для нанокристалла может быть как положительным (сжимающим), так и отрицательным (растягивающим) [8–10]. Именно этим поверхностное давление в нанокристалле отличается от поверхностного давления в жидкости (давления Лапласа), которое для нанокристалла радиусом r может быть только сжимающим: $P_{ls} = 2\sigma/r$, где σ — поверхностная энергия или поверхностное натяжение жидкой фазы.

Впервые влияние сжимающего поверхностного давления на энергию образования вакансий в нанокристалле было теоретически изучено в работах [18, 19]. В этих работах было указано, что трудности теоретического изучения вакансий в нанокристаллах связаны с тем, что „избыточное (лапласово) давление „выталкивает“ вакансии из малых частиц, но в то же время избыточная

(поверхностная) энергия уменьшает энергию образования вакансий, что должно приводить к увеличению их концентрации, причем величины обоих эффектов одного порядка [19]. Для сферического нанокристалла радиусом r (где „давление Лапласа“ равно $2\sigma/r$) зависимость концентрации вакансий от размера имеет вид:

$$\phi(r)^* = \frac{\phi(r)}{\phi(\infty)} \approx \exp\left[-\frac{2\sigma(v_V - 0.5v_a)}{rk_bT}\right], \quad (7)$$

где v_a и v_V — объем атома и объем образования вакансий в нанокристалле.

Из выражения (7) видно, что если выполняется неравенство $v_V > 0.5v_a$, то преобладает первый фактор и при уменьшении размера нанокристалла концентрация вакансий в нем становится меньше, чем в макрокристалле: $\phi(r) < \phi(\infty)$. Если выполняется условие $v_V < 0.5v_a$, то диспергирование приводит к росту концентрации вакансий: $\phi(r) > \phi(\infty)$. В работах [18,19] было отмечено, что для ван-дер-ваальсовых кристаллов, где выполняется условие $v_V \approx v_a$, при диспергировании концентрация вакансий должна уменьшаться. Для металлов $v_V \approx 0.5v_a$, поэтому при уменьшении их размера концентрация вакансий в них изменяться не должна.

Однако при получении этих выводов в работах [18,19] не учитывалась зависимость объема образования вакансий от температуры и размера нанокристалла. Использовались значения v_V/v_a , которые были оценены в экспериментах с макрокристаллами при высокой температуре. Между тем величина v_V/v_a очень сильно зависит от температуры [11], изменяясь от $v_V/v_a = 0$ при $T = 0$ до вышеуказанных значений при $T \gg \Theta$. Кроме того, формула (7) неприменима ни при $T = 0$, ни при $P_{ls} < 0$, т.е. при размерном растяжении.

Используем для изучения размерной зависимости энергии активационных процессов модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности [8–10]. Тогда для „не квантовых“ кристаллов (т.е. при малой энергии „нулевых колебаний“ по сравнению с энергией межатомной связи) можно получить:

$$\left[\frac{\Theta(N, f)}{\Theta(\infty)} \frac{c(N, f)}{c(\infty)}\right]^2 = [\Theta^*(N, f)c^*(N, f)]^2 \cong \frac{k_n^*(N, f)}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}}, \quad (8)$$

где

$$\Theta^*(N, f) = \frac{\Theta(N, f)}{\Theta(N = \infty)} \quad \text{и} \quad c^*(N, f) = \frac{c(N, f)}{c(N = \infty)}$$

— относительные средние (по всему нанокристаллу) значения температуры Дебая и расстояния между центрами ближайших атомов, γ — параметр Грюнайзена, который почти не зависит от размеров нанокристаллов.

В рамках данной модели из формул (2), (6) и (8) можно получить следующие выражения:

$$E_V^*(N, f) = \frac{E_V(N, f)}{E_V(\infty)} = \frac{[\Theta^*(N, f)c^*(N, f)]^2 f_w^*(y)}{k_n^*(N, f)} \cong \frac{f_w^*(y)}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}},$$

$$E_d^*(N, f) = \frac{E_d(N, f)}{E_d(\infty)} = [\Theta^*(N, f)c^*(N, f)]^2 f_w^*(y) \cong \frac{k_n^* f_w^*(y)}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}}. \quad (9)$$

Поскольку функция $k_n(N, f)$ уменьшается как при „изоморфном“ (т.е. при $f = \text{const}$) уменьшении размера, так и при „изомерном“ (т.е. при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от кубической, то при уменьшении „размерного аргумента“ k_n^* и при $c^*(k_n^*) = 1$ значение E_d^* уменьшается более существенно, чем E_V^* . Это обусловлено тем, что с ростом доли „поверхностных“ атомов при уменьшении k_n^* средняя скорость движения атомов в нанокристалле возрастает, что и приводит, согласно (9), к уменьшению E_d^* . Вероятность образования вакансии была определена как среднее арифметическое из вероятностей покинуть атомом ячейку (образованную ближайшим окружением) в каком-либо из $(k_n/2)$ радиальных направлений при $N = \text{const}$ [11]. При уменьшении размера (или размерного аргумента $k_n^*(N, F)$) доля поверхностных атомов растет, что должно приводить к облегчению ухода атомов из нанокристалла и к уменьшению значения E_V^* . Но условие постоянства числа атомов (ибо система замкнута) и формы нанокристалла приводит к равенству потоков атомов из нанокристалла и обратно, т.е. условие замкнутости рассматриваемой наносистемы ($N = \text{const}$) приводит к тому, что сколько атомов вылетает из поверхности нанокристалла, столько же должно влететь обратно на их место из паровой фазы, так, чтобы число N не могло самопроизвольно изменяться. Число N может меняться только как аргумент задачи. Поэтому значение E_V^* не изменяется с уменьшением размерного аргумента k_n^* в формуле (9) при условии

$$\frac{f_w^*(y)}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}} = 1,$$

т.е. если нет размерного сжатия либо растяжения нанокристалла. Если функция $c^*(k_n^*)$ изменяется с k_n^* , т.е. если есть размерное изменение межатомного расстояния, то для учета влияния функции $f_w^*(y)$ на размер нанокристалла рассмотрим отдельно случай низких и высоких температур.

Влияние поверхностного давления на энергию активационного процесса

Как указано в работах [8,9], на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы.

1) Результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов. Эта сила (максимальная для атомов на ребрах и особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Эта сила сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше значение „размерного аргумента“ k_n^* .

2) Сила, возникающая из-за колебаний атомов („нулевых“ при $T = 0$ либо „тепловых“ при $T > 0$). Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла, и именно она растягивает нанокристалл. Причем энергия и давление, обусловленные колебаниями атомов, растут с температурами.

При низких температурах для „неквантовых“ кристаллов преобладает первая сила. Но по мере увеличения температуры возрастает вторая сила, причем давление, связанное с колебаниями, повышается тем заметнее, чем меньше значения „размерного аргумента“ k_n^* . Это приводит к тому, что при определенной „температуре инверсии“ T_i размерная зависимость первой и второй силы компенсирует друг друга. А при „температуре нулевого поверхностного давления“ $T_0(k_n^*) \geq T_i$ эти две силы уравновешивают друг друга.

При низких температурах ($0 \leq T < 0.3\Theta$) функция $f_w(y)$ имеет линейную зависимость от температуры: $f_w(y) \approx 8T/3\Theta$, т.е. $f_w^*(y) \approx [\Theta^*(N, f)]^{-1}$. Поэтому здесь имеем зависимости:

$$E_V^*(T < 0.3\Theta) \cong \frac{1}{[k_n^*(N, f)]^{1/2} [c^*(k_n^*)]^{3\gamma-2}},$$

$$E_d^*(T < 0.3\Theta) \cong \frac{[k_n^*(N, f)]^{1/2}}{[c^*(k_n^*)]^{3\gamma-2}}. \quad (10)$$

В области низких температур, где $T < T_i$, нанокристалл сжат поверхностным давлением тем большим, чем меньше значение размерного аргумента k_n^* , т.е. $c^* < 1$. Поэтому здесь функция E_V^* возрастает с уменьшением k_n^* , т.е. как при „изоморфном“ (при $f = \text{const}$) уменьшении размера, так и при „изомерном“ (при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от кубической. Таким образом, в области низких температур $E_V^* > 1$, т.е. здесь нанокристаллы имеют более совершенную решетку, чем макрокристалл. Что касается размерной зависимости функции E_d^* , то здесь уменьшение „размерного аргумента“ k_n^* может компенсироваться уменьшением значения $c^*(k_n^*)$, а может и преобладать: все зависит от конкретного вещества. Но ясно, что при $T < T_i$ функция E_d^* будет иметь размерную зависимость менее заметную, чем функция E_V^* из (10).

При высоких температурах ($T > 1.5\Theta$) выполняется: $f_w(y) \approx 1$, и здесь функции E_V и E_d , согласно (9), имеют следующие размерные зависимости:

$$E_V^*(T > 1.5\Theta) \approx \frac{1}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}},$$

$$E_d^*(T > 1.5\Theta) \approx \frac{k_n^*(N, f)}{[c^*(k_n^*)]^{2(3\gamma-1)}}. \quad (11)$$

В области высоких температур: $T_0(k_n^*) < T \leq T_m(k_n^*)$, т.е. когда температура больше $T_0(k_n^*)$ — „температуры нулевого поверхностного давления“ [8–10], нанокристалл растянут поверхностным давлением тем больше, чем меньше значение „размерного аргумента“ k_n^* , т.е. здесь: $c^* > 1$. Это приводит к уменьшению функций $E_V^*(k_n^*)$ и $E_d^*(k_n^*)$ с уменьшением размерного аргумента. При этом если размерная зависимость функции $E_V^*(k_n^*)$ обусловлена только размерным растяжением, то функция E_d^* имеет размерную зависимость более заметную, чем функция E_V^* , ибо здесь играет роль усиление подвижности за счет роста поверхностных атомов. Таким образом, при высоких температурах нанокристалл заметнее активирован более подвижными вакансиями, чем макрокристалл, что и делает нанокристалл нестабильным. Но (в соответствии с (5) функции: $E_d(T_m)/k_b T_m = Y_d(T_m)$ и $x_d(S-L) = x_d(Y_d(T_m))$), будут постоянным для веществ с одинаковой структурой при любом значении размерного аргумента k_n^* и отношения $T_m(k_n^*)/\Theta(k_n^*)$.

В промежуточной области значений температуры: $T_i < T < T_0(k_n^*)$, где влияние поверхностного давления мало (т.е. $c^* \approx 1$) значение E_V^* и концентрация вакансий почти не зависит от размерного аргумента k_n^* , но энергия делокализации (в соответствии с (9)) имеет размерную зависимость вида: $E_d^* \approx k_n^*(N, f)$, т.е. энергия делокализации атомов уменьшается при уменьшении „размерного аргумента“ k_n^* : либо при изоморфном (т.е. при $f = \text{const}$) уменьшении размера N , либо при изомерном (т.е. при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от кубической (т.е. при отклонении параметра формы f от единицы).

Заключение

1. Показано, что предложенный ранее в [1] для структур локализационный критерий фазового перехода кристалл–жидкость, справедлив и для нанокристалла: ФП К–Ж начинается, когда доля делокализованных атомов достигнет определенной величины: $x_d(S-L) \cong 10^{-2}$.

2. Размерное изменение энергии активационных процессов (образование вакансий и самодиффузия) определяется как размерным аргументом $k_n^*(N, f)$ (т.е. либо изоморфным уменьшением размера, либо изомерным отклонением формы нанокристалла от кубической), так и поверхностным давлением. Как следует из (10) и (11), поверхностное давление может как ослаблять, так и усиливать размерные зависимости энергии активационных процессов.

3. В области низких температур нанокристаллы имеют более идеальную решетку, чем макрокристалл, что обусловлено как размерным сжатием, так и уменьшением энергии „нулевых колебаний“ из-за уменьшения температуры Дебая. При высоких температурах нанокристалл заметнее активирован более подвижными вакансиями, чем макрокристалл, что и делает нанокристалл нестабильным. Уменьшение функции E_d^* при уменьшении раз-

мерного аргумента $k_n^*(N, f)$ обусловлено ростом доли поверхностных атомов.

Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН (проект № 12.1.19) и РФФИ (грант № 09-08-96508-р-юг-а).

Список литературы

- [1] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93–100.
- [2] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 14. С. 67–75.
- [3] Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1988. 326 с.
- [4] Min-Yao Zhou, Ping Sheng. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 4. P. 3460–3468.
- [5] Рехвиашвили С.Ш., Киштыкова Е.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 10. С. 50–55.
- [6] Кузнецов В.М., Хромов В.И. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 10. С. 66–72.
- [7] Берри Р.С., Смирнов Б.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 2. С. 147–177.
- [8] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 1. С. 24–33.
- [9] Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. № 6. С. 870–879.
- [10] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 5. С. 62–70.
- [11] Магомедов М.Н. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 10. С. 1153–1164.
- [12] Праттон М. Введение в физику поверхности. Ижевск: НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, 2000. 256 с. [Prupton M. Introduction to Surface Physics. Oxford: Clarendon Press, 1994.]
- [13] Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Троян В.И. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 6 (12). С. 2038–2044.
- [14] Chen G.-X., Zhang J.-M., Xu K.-W., Ji V. // J. Phys. and Chem. Solids. 2007. Vol. 68. N 3. P. 389–393.
- [15] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [16] Звонарева Т.Н., Ситникова А.А., Фролова Г.С., Иванов-Омский В.И. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 3. С. 331–335.
- [17] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
- [18] Морохов И.Д., Зубов В.И., Федоров В.Б. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 1. С. 312–313.
- [19] Зубов В.И., Федоров В.Б. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 96–103.