

01;05;11

Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них

© Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
610077 Харьков, Украина
e-mail: aleksandr.p.kryshstal@univer.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 20 марта 2010 г.)

Излагаются результаты исследования размерной зависимости концентрации вакансий в наночастицах. Из проведенного анализа с учетом связи между температурой плавления, энергией связи и энергией образований вакансий следует, что наиболее приемлемым является увеличение их концентрации с уменьшением размера наночастиц.

Введение

Проведенные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования показывают, что температура плавления наночастиц T_r понижается с уменьшением их размера по сравнению со значением для макроскопических образцов T_s .

Относительно размерной зависимости энергии образования вакансий E_v и соответственно их концентрации в наночастицах в литературе высказываются взаимоисключающие суждения, а именно указывается как на уменьшение, так и на увеличение ее с уменьшением размера. Это, вероятно, связано с отсутствием прямых однозначных измерений размерного изменения концентрации вакансий в наночастицах. Косвенные проявления, например, по исследованию диффузионных процессов и изменения параметра решетки в наночастицах свидетельствуют об уменьшении энергии образования вакансий в них. Экспериментальные наблюдения уменьшения диффузионной активности в наночастицах или материалах на их основе к настоящему времени неизвестны.

Учитывая важность размерной зависимости энергии образования вакансий для объяснения многих процессов, происходящих в наночастицах и в наноматериалах, представляется целесообразным рассмотреть существующих представлений и экспериментальных данных в первую очередь о связи между температурой плавления наночастиц и энергией образования вакансий в них. Именно такое рассмотрение наиболее правомерно, поскольку в силу естественной связи температуры плавления T_s и энергии образования вакансий E_v для твердых тел можно ожидать, что и знак изменения их с размером наночастиц должен быть один и тот же. Это следует из того, что в соответствии с существующими представлениями определяющее влияние на размерную зависимость температуры плавления наночастиц и энергию образования вакансий оказывает их поверхностная энергия [1,2].

Данные о концентрации вакансий в наночастицах и их обсуждение

Еще в работе [3], опубликованной ровно 100 лет назад и являющейся, по существу, первой работой, в которой рассматривается температура плавления наночастиц, было показано, что вследствие возрастания влияния поверхностной энергии, а именно роста ее вклада в свободную энергию, с уменьшением размера частиц происходит понижение температуры плавления, поскольку поверхностная энергия жидкой фазы на границе с собственным паром ниже, чем поверхностная энергия твердой фазы. При этом в качестве температуры плавления наночастиц принимается температура, при которой частицы кристаллической и жидкой фаз одинаковой массы находятся в равновесии с собственным паром.

Автор введения в физику твердого тела пары дефектов вакансия–дислоцированный атом Я.И. Френкель показал [1], что концентрация вакансий в находящемся в тепловом равновесии кристалле определяется таким же уравнением, как и концентрация пара, с тем отличием, что роль теплоты сублимации играет энергия образования вакансий. На это указывается также в работе Ж. Фриделя [2] и одновременно отмечается, что для большинства твердых тел энергия образования вакансий меньше теплоты сублимации, это обусловлено перестройкой решетки вокруг вакансии, в результате которой дефект стабилизируется, т.е. его энергия уменьшается. Поэтому, как отмечается в [1] и [2], концентрация вакансий должна быть выше концентрации пара в равновесии.

Впервые в рамках феноменологической термодинамики увеличение концентрации вакансий с уменьшением их размера было обосновано в работе [4] следующим образом.

Понижению температуры плавления наночастиц на величину ΔT можно сопоставить изменение эффективного давления ΔP без каких-либо указаний на механизм этого изменения. При этом ΔT и δP связаны очевидным

соотношением

$$\Delta P = \frac{dP}{dT} \Delta T, \quad (1)$$

где $\frac{dP}{dT}$ определяется уравнением Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T_s \Delta V}, \quad (2)$$

λ — теплота плавления и ΔV — разность удельных объемов жидкой и кристаллической фаз.

Из (1) и (2) следует, что понижению температуры плавления отвечает изменение эффективного давления

$$\Delta P = \frac{\Delta T}{T_s} \frac{\lambda}{\Delta V} \quad (3)$$

и соответствующее уменьшение энергии образования вакансий

$$\Delta E_r = \Delta P V_V = \frac{\Delta T}{T_s} \frac{\lambda}{\Delta V} V_V, \quad (4)$$

поскольку $\Delta T = T_r - T_s < 0$, а $\lambda > 0$ и $\Delta V > 0$. Следовательно, переход от макроскопических образцов к наночастицам сопровождается увеличением концентрации вакансий, т. е. имеет место вакансионный размерный эффект [4].

Увеличение концентрации вакансий в малых частицах использовано в качестве возможного объяснения увеличения растворимости [5] и изменения параметра решетки [6] в них.

В работе [7] для оценки размерной зависимости концентрации вакансий использована пропорциональность энергии образования вакансий температуре плавления [2]. Естественно, что при уменьшении последней на величину ΔT , например при переходе от макроскопических образцов к наночастицам, соответственно уменьшается и энергия образования вакансий на величину

$$\Delta E_r = \Delta E_V \frac{\Delta T}{T_s}. \quad (5)$$

При этом показано [7], что вычисленные с учетом (4) и (5) размерные зависимости концентрации вакансий совпадают между собой. Для получения выражения для количественной оценки вакансий в наночастицах в работе [7] учтена аналогия процессов испарения [1] и образования вакансий. Поскольку частица радиуса r еще до испарения обладает поверхностной энергией $4\pi r^2 \sigma$ (σ — удельная поверхностная энергия), то энергия образования вакансий для нее, как и энергия испарения, в первом приближении уменьшена на $\frac{3\sigma}{r} \Omega$ (Ω — атомный объем). Действие лапласова давления приводит к увеличению энергии образования вакансий, равному $\frac{2\sigma}{r} V_V$ (V_V — объем вакансии). С учетом обоих факторов для концентрации вакансий в частице получено [7] выражение

$$C_r = C_\infty \exp \left[\frac{\sigma}{r} \left(3 \frac{\Omega}{V_V} - 2 \right) \frac{V_V}{kT} \right] \quad (6)$$

и показано, что для частиц золота при 300 К и $\sigma = 1600 \text{ erg/cm}^2$ вычисленные значения концентрации вакансий близки к полученным с использованием выражений (4) и (5) для уменьшения энергии образования вакансий, если принять $V_V = 0.3\Omega$. В выражении (6) C_∞ — концентрация вакансий в массивном образце и k — постоянная Больцмана.

Практически одновременно с [7] в работе [9] обращается внимание на то, что трудности теоретического исследования вакансионного размерного эффекта обусловлены тем, что избыточное (лапласово) давление „выталкивает“ вакансии из малых частиц, но одновременно избыточная (поверхностная) энергия уменьшает энергию образования вакансий, что должно приводить к увеличению их концентрации. Из полученного в квази-химическом приближении выражения для зависимости концентрации вакансий от размера частиц [9]

$$C_r = C_\infty \exp \left[-\frac{2\sigma}{rkT} \left(V_V - \frac{1}{2} \Omega \right) \right], \quad (7)$$

которое учитывает как выталкивающее действие лапласова давления (первый член в круглых скобках в правой части), так и влияние избыточной поверхностной энергии (второй член), следует, что величины обоих эффектов одного порядка. Так, если $V_V > 0.5\Omega$, то с уменьшением размеров частиц концентрация вакансий понижается, в противном случае она повышается.

Однако в работах [6,10] на основе экспериментальных данных об уменьшении параметра решетки наночастиц и их поверхностной энергии была поставлена под сомнение правомерность концепции лапласова давления.

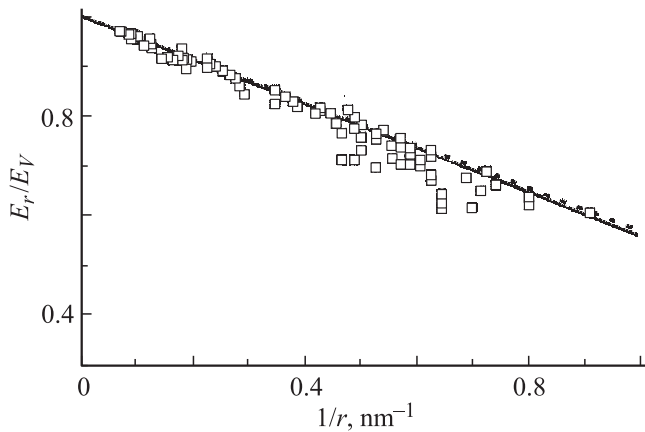
Детально теоретически концепция лапласова давления для твердых тел в вакууме была проанализирована в работах [11–15]. Было показано, что давление Лапласа есть формальная величина, позволяющая выразить химический потенциал образца конечных размеров через химический потенциал неограниченного образца. Но размерный сдвиг химического потенциала обнаруживают и тела с формой, при которой давление Лапласа равно нулю, например, плоские пленки. Таким образом, делается вывод, что, являясь чисто математическим понятием, давление Лапласа не может вызывать сжатие тел.

С учетом этих выводов в работах [16–21] энергия образования вакансий оценена из молекулярно-кинетических представлений [1,2] с учетом аналогии процессов испарения и образования вакансий.

Поскольку, как уже отмечалось, согласно [1], для частицы вследствие наличия поверхностной энергии испарения на атом уменьшена на $\frac{3\sigma}{r} \Omega$, следовательно, для нее и энергия образования вакансий в первом приближении уменьшена на

$$\Delta E_r = \frac{3\sigma}{r} \Omega. \quad (8)$$

На рисунке приведены зависимости величины E_r/E_V от размера частиц золота, вычисленные в [17–21]



Размерная зависимость энергии образования вакансий для малых частиц золота (\square — вычисления по понижению температуры плавления [8] с использованием выражений (4) и (5); сплошная линия соответствует выражению (8); пунктир — выражению (10) [22]).

при помощи выражений (4), (5) и (8), которые хорошо согласуются между собой. При этом использованы данные по размерной зависимости температуры плавления частиц золота [8] и $\sigma = 1500 \text{ erg/cm}^2$, $\Omega = 17.96 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$, $\lambda = 12.372 \text{ kJ/mol}$, $E_V = 1.0 \text{ eV}$, $\delta = 5.1 \cdot 10^{-2}$. Для относительного объема вакансии принято значение $\frac{V_V}{\Omega} = 0.43$. В работе [16] найдены соотношения, при помощи вытекающего из равенства выражений (4) и (5):

$$\frac{V_V}{\Omega} = \frac{E_V}{\lambda} \delta. \quad (9)$$

Данные рисунка свидетельствуют о том, что определяющим в уменьшении энергии образования вакансий является вклад поверхностной энергии.

В появившихся в последнее время работах [22–26] авторы приходят к различным выводам относительно размерной зависимости энергии образования вакансий. При этом в [22–25] используется подход, который в [1] был применен для доказательства равенства энергии связи, в качестве меры которой рассматривается в [1] теплота испарения, и энергии образования вакансий. Согласно использованной в работе [22] схеме для нахождения энергии связи для малых частиц, а следовательно, и энергии образования вакансий в них, предполагается, что частица имеет форму куба и состоит из одинакового по трем измерениям числа кубических ячеек, каждая из которых соответствует одному атому. Для простоты в расчетах учитывается только взаимодействие между ближайшими атомами. Поскольку с изменением структуры простой кубической решетки на объемно-центрированную (ОЦК) или гранецентрированную (ГЦК) объем частицы изменяется слабо, то в [22] вычисления проводятся для простой кубической решетки. При этих условиях для частицы с длиной ребра куба D и при длине ребра атома d (в принятой модели

он считается кубическим) для энергии образования вакансий получено выражение

$$E_r = E_V \left(1 - 3 \frac{d}{D} \right). \quad (10)$$

Для выполненных в [22] вычислений в качестве переменной величины выбран радиус частицы ($D = 2R$), а для диаметра атомов золота использовано значение 0.288 nm [22]. Найденные величины представлены на рисунке (пунктир), из которого видно, что они хорошо согласуются с данными, полученными при помощи выражений (4) и (5) на основании измерений понижения температуры плавления частиц золота [8] и исходя из молекулярно-кинетических представлений при помощи выражения (8).

В работе [26] указанная модель использована для вычисления зависимости энергии образования вакансий от поверхностной энергии при фиксированном размере частиц и показано, что при изменении поверхностной энергии примерно на 20% энергия образования вакансий практически не меняется. Следовательно, это указывает на правомерность использования выражения (8) без учета размерной зависимости σ .

С учетом вклада поверхностной энергии и поверхностного напряжения в энергию образования вакансий в работе [25] получено соотношение для их концентрации в наночастицах

$$C_r = C_\infty \exp \left[- \frac{2(\sigma\Omega + f\Delta V_V)}{rkT} \right], \quad (11)$$

в котором f — скалярная величина, аппроксимирующая тензор поверхностного напряжения, $\Delta V_V = V_V - \Omega$ — изменение объема при образовании вакансии.

В общем, как отмечается в [25], выражение (11) может дать как увеличение, так и уменьшение концентрации вакансий с уменьшением размера частиц в зависимости от величины поверхностной энергии и поверхностного напряжения. Однако при этом отмечается, что поскольку среднее значение объема релаксации вакансий для большинства ГЦК-металлов $\Delta V_V = -0.25\Omega$, то f должно быть больше σ в четыре раза, чтобы компенсировать вклад поверхностной энергии и привести к увеличению концентрации вакансий. А так как для многих металлов рассчитанное отношение f/σ редко бывает больше двух, то делается окончательный однозначный вывод о значительном уменьшении числа вакансий с уменьшением размера наночастиц. Уместно отметить, что в соответствии с имеющимися в литературе последними данными для металлов ГЦК и ОЦК $\Delta V_V = -(0.75-0.50)\Omega$ и, согласно [25], отношение f/σ , как отмечалось выше, редко бывает больше 2, то возможна как независимость концентрации вакансий от размера наночастиц, так и увеличение ее с уменьшением размера.

В обсуждении вывода работ [9,25] об увеличении энергии образования вакансий в наночастицах необходимо обратить внимание на противоречия, которые из этого

вытекают и которые не согласуются с существующими известными представлениями. Так, в [25] указывается, что выражение (11) аналогично результату для размерной зависимости давления насыщенного пара компонента, растворенного в наночастицах, т.е. может как увеличиваться, так и уменьшаться. Однако, насколько известно из литературных данных, к настоящему времени отсутствуют наблюдения, соответствующие случаю уменьшения давления. Также нет сведений об уменьшении давления насыщенного пара над наночастицами чистых веществ по сравнению с макроскопическими телами. В то же время, как отмечалось еще в [1], имеет место увеличение давления насыщенного пара и над пленками.

Подобное замечание относится также к известной связи температуры плавления с энергией связи и с энергией образования вакансий. Из вывода об увеличении энергии образования вакансий в наночастицах с уменьшением размера следует, что должен существовать критический размер, ниже которого меняется знак в указанных закономерностях. Кроме того, можно при этом указать еще на возникающее противоречие между увеличением энергии образования вакансий и ускорением диффузионных процессов с участием нанообъектов [7], а при таком выводе об энергии образования вакансий с уменьшением размера диффузионные процессы должны замедляться.

Заключение

Из приведенного анализа следует, что наиболее приемлемым является вывод об уменьшении энергии образования вакансий и соответственно об увеличении их концентрации с уменьшением размера наночастиц. Этот вывод представляется естественным, поскольку он согласуется с хорошо известными представлениями о связи между температурой плавления, энергией связи и энергией образования вакансий и с имеющимися исследованиями многочисленных релаксационных процессов в наносистемах, которые определяются диффузионными процессами, непосредственно зависящими от энергии образования вакансий, их концентрации, а также каталитической и химической активностью наночастиц и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 0109U001331).

Список литературы

- [1] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
- [2] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 634 с.
- [3] Pawlov P. // Z. Phys. Chem. 1909. Bd. 65. S. 1–35, 545–548; 1910. Bd. 68. S. 316–322.
- [4] Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 603–605.
- [5] Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 1376–1380.
- [6] Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 5. С. 210–214.
- [7] Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 6. С. 180–187.
- [8] Buffat P., Borel J.P. // Phys. Rev. A. Vol. 13. N 6. P. 2287–2298.
- [9] Морохов И.Д., Зубов В.И., Федоров В.Б. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 1. С. 312–317.
- [10] Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 6. С. 159–161.
- [11] Горчаков В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 4. С. 1068–1078.
- [12] Nagaev E.L. // Phys. Status Solidi B. 1991. Vol. 167. N 2. P. 381–437.
- [13] Нагаев Ю.И. // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [14] Петров Ю.И. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 10. С. 2757–2762.
- [15] Петров Ю.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 6. С. 1142–1148.
- [16] Гладких Н.Т., Крышталь А.П. // ФММ. 1998. Т. 85. № 1. С. 1576–158.
- [17] Гладких Н.Т., Крышталь А.П. // ВАНТ. 1998. Т. 3 (69). № 4 (70). С. 45–47.
- [18] Glaskikh N.T., Kryshstal O.P. // Functional materials. 1999. Vol. 6. N 3. P. 823–827.
- [19] Glaskikh N.T., Kryshstal O.P. // Top. Conf. on microstructures and surface morphology evolution in thin films. Trieste, 1999. P. 26.
- [20] Glaskikh N.T., Kryshstal O.P. // 18th Europ. Conf. of Surface Sci. ECOSS-18. Vienna, Austria, 2003.
- [21] Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Филипов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 1. С. 120–123.
- [22] Qi W.H., Wang M.P. // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39. P. 2529–2530.
- [23] Xie D., Wang M.P., Cao L.F. // J. Mat. Sci. 2005. Vol. 40. P. 3565–3566.
- [24] Qi W.H., Wang M.P., Zhou M., Hu M.Y. // J. Phys. D. 2005. Vol. 38. P. 1429–1436.
- [25] Müller M., Albe K. // Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 3237–3244/
- [26] Ruffino F., Grimaldi V.G., Giannazo F., Roccaforte F., Raineri V. // Nanoscale Res. Lett. 2008. Vol. 3. P. 454–460.
- [27] Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Самсоник А.Л., Сухов В.Н. // ФММ. 2010. Т. 109. № 3. С. 585–592.