

01;05

## Особенности нуклеации в нанобъемах

© В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко, Н.В. Сибирёв

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный  
центр РАН  
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2009 г.

Построена точно решаемая модель трехмерной нуклеации нанобъектов в сферической геометрии среды и зародыша при постоянном полном объеме системы. Рассчитан активационный барьер нуклеации для различных пространственных положений зародыша в зависимости от пересыщения материала и значений поверхностных энергий разных фаз. Показана возможность образования метастабильной кристаллической фазы за счет выигрыша в эффективной поверхностной энергии.

PACS: 64.60.an, 64.60.Q-, 81.10.Aj

Классическая теория нуклеации [1–5] предполагает отсутствие границы среды (трехмерной или двумерной). Отсюда следуют: существование только одной поверхности раздела фаз, независимость характеристик процесса нуклеации от положения зародыша, полицентрический характер роста, неизменность состояния метастабильной среды при образовании зародыша и т.д. Все указанные свойства нарушаются при уменьшении размера метастабильной среды, что может кардинально изменять как характер нуклеации, так и физические свойства зародышей при фазовых переходах первого рода. Приведем несколько примеров из различных областей. Эпитаксиальный рост нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых соединений III–V по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [6] происходит в режиме моноцентрической нуклеации [7]. При этом зародыш может быть расположен на тройной линии сосуществования твердой, жидкой и газовой фаз [8], а поверхностная энергия некоторых боковых граней гексагональных ННК меньше, чем кубических [8–11]. В результате экспериментально наблюдается удивительный эффект: образование ННК с вюрцитной кристаллической структурой [12–14], что невозможно при обычных условиях в объемных

материалах, двумерных слоях и даже наноостровках (для получения вюрцитного объемного GaAs необходимы колоссальные давления более 100 GPa [15]). Экспериментальные исследования нуклеации полиэтилена в цилиндрических порах диаметра 15–110 nm [16] показали, что скорость и температура нуклеации являются функциями размера поры. Структура нанокристаллов HgI<sub>2</sub>, образующихся в различных пористых средах, соответствует метастабильным желтым и оранжевым модификациям (которые не наблюдаются в объемном состоянии) [17]. Проведенные в работе [18] расчеты методом Монте-Карло показывают, что максимальная скорость образования кристаллов льда в двумерной системе достигается на линии соприкосновения фаз воздух–вода–лед.

Цель настоящей работы — вывод и исследование аналитического выражения для активационного барьера нуклеации трехмерного зародыша из метастабильной фазы, помещенной в конечный объем. Метастабильная фаза, в свою очередь, окружена некоторой стабильной внешней средой. Примерами могут служить кристаллизация в капле пересыщенной жидкости (или раствора жидкостей), находящейся в газе, или кристаллизация из жидкости, помещенной в пористое твердое тело. Геометрию капли и зародыша считаем сферической. Предполагаем также постоянство объема капли до и после образования зародыша. В двумерном случае данная задача была решена в [19].

Рассмотрим сферическую каплю метастабильной  $\alpha$ -фазы фиксированного радиуса  $R$  и процесс нуклеации сферического зародыша  $\beta$ -фазы, который может образовываться только в пределах капли. Тогда зародыш ограничен двумя сферическими сегментами — внешним и внутренним (рис. 1). Обозначим радиус зародыша как  $X$ , высоту внешнего сегмента  $Y$ , а внутреннего  $H$ . Очевидно, что при  $Y > 0$  часть поверхности капли с внешней средой заменяется поверхностью зародыша (положение с краю), а при  $Y = 0$  зародыш полностью окружен  $\alpha$ -фазой (положение в центре). Изменение свободной энергии  $\Delta G$  при образовании зародыша в общем случае имеет вид

$$\Delta G = -\Delta\mu \left[ \frac{\pi Y^2(3R - Y)}{3} + \frac{\pi H^2(3X - H)}{3} \right] + 2\pi(\gamma_\beta - \gamma_\alpha)RY + 2\pi\gamma_{\alpha\beta}XH. \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части (1) связано с изменением объемной энергии ( $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов в  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазе на

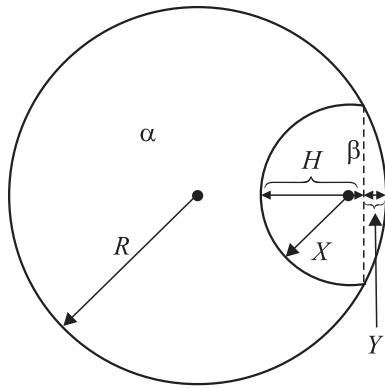


Рис. 1. Геометрия задачи.

единицу объема). Второе слагаемое дает изменение поверхностной энергии на границе с внешней средой, третье — поверхностную энергию вновь образованной границы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз ( $\gamma_\alpha$ ,  $\gamma_\beta$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$  — соответствующие поверхностные энергии на единицу площади). Выражение (1) удобно записать в безразмерных переменных  $f = \Delta G / (\Delta\mu\pi R^3)$ ,  $\sigma_e = 2(\gamma_\beta - \gamma_\alpha) / \Delta\mu R$ ,  $\sigma_i = 2\gamma_{\alpha\beta} / \Delta\mu R$ ,  $x = X/R$ ,  $y = Y/R$ ,  $h = H/R$ . Переменные  $x$ ,  $y$  и  $h$  связаны друг с другом геометрическим соотношением  $(h - x)^2 + y^2 = x^2$ . Поэтому формулу (1) можно записать в виде

$$f = -\frac{y^2(3-y)}{3} - \frac{(\sqrt{x^2 + y^2 - 2y} + x)^2(2x - \sqrt{x^2 + y^2 - 2y})}{3} + \sigma_e y + \sigma_i x(\sqrt{x^2 + y^2 - 2y} + x). \quad (2)$$

При этом из геометрии задачи следует условие  $y^2 - 2y + x^2 \geq 0$ . Свободная энергия (2) является функцией двух независимых переменных  $x$  и  $y$ , и в этом смысле рассматриваемая задача аналогична теории многомерной нуклеации [20].

Величина активационного барьера нуклеации в двумерной теории определяется минимальным значением максимума свободной энергии  $f(x, y)$  по всем возможным траекториям роста зародыша в плоскости  $(x, y)$ . Данный минимум равен либо максимальному значению  $f$  на границе, либо значению  $f$  в седловой точке (минимаксный критерий).

Найдем седловую точку для свободной энергии (2). Продифференцировав (2) по  $x$ , получим:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -(x - \sigma_i) \frac{(\sqrt{x^2 + y^2 - 2y} + x)^2}{\sqrt{x^2 + y^2 - 2y}}. \quad (3)$$

Легко видеть, что положение максимума  $f$  по  $x$  при  $x = \sigma_i$  не зависит от  $y$  и совпадает с критическим размером зародыша в случае образования зародыша в центре капли. Таким образом, чтобы найти седловую точку, достаточно найти минимум  $f$  по  $y$  при  $x = \sigma_i$ . Подставив значение  $x = \sigma_i$  в (2), получим:

$$f = \frac{y^3 - 3y^2 + 3\sigma_e y + \sigma_i^3 + (y^2 - 2y + \sigma_i^2)^{3/2}}{3}. \quad (4)$$

Уравнение  $\partial f / \partial y = 0$  приводится к квадратному относительно  $y$ . Из двух формальных решений (4) физический смысл имеет решение

$$y_* = 1 - (1 - \sigma_e) / \sqrt{1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e}. \quad (5)$$

Если  $y_*$  удовлетворяет условиям  $y_*^2 - 2y_* + \sigma_i^2 \geq 0$  и  $y_*^2 - 2y_* + \sigma_e \geq 0$ , то искомая седловая точка —  $(\sigma_i, y_*)$ . Если какое-то из условий нарушается, то  $\partial f / \partial y \neq 0$  при всех допустимых значениях  $y$ , следовательно, седловой точки не существует. При этом минимуму свободной энергии соответствует либо максимальное смещение зародыша на границу  $y = 1 - \sqrt{1 - \sigma_i^2}$  (если  $\sigma_i > \sigma_e$ ), либо его расположение в центре капли  $y = 0$  (если  $\sigma_i < \sigma_e$ ).

Подставив (5) в (4), получим значение свободной энергии в седловой точке:

$$f_* = \frac{(\sigma_e - 1)(1 + \sigma_e - 5\sigma_e^2 + 3\sigma_e\sigma_i^2) + (1 + \sigma_e - 2\sigma_i^2 - 3\sigma_e^2 + 3\sigma_e\sigma_i^2)\sqrt{1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e} + |\sigma_i^2 - \sigma_e|^3}{3(1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e)^{3/2}} + \frac{\sigma_i^3}{3}. \quad (6)$$

Если зародыш находится на границе ( $y = 1 - \sqrt{1 - x^2}$ ), то свободная энергия описывается формулой:

$$f_b = \frac{-2x^3 + x^2\sqrt{1-x^2} + 3\sigma_i x^2 - 3\sigma_e\sqrt{1-x^2} + 2\sqrt{1-x^2} + 3\sigma_e - 2}{3}. \quad (7)$$

Продифференцировав (7) по  $x$  и упрощая уравнение  $df_b/dx = 0$ , получим

$$\sigma_e - x^2 = 2(x - \sigma_i)\sqrt{1 - x^2}. \quad (8)$$

Выражение (9) является уравнением четвертого порядка с дополнительным условием  $(\sigma_e - x^2)(x - \sigma_i) \geq 0$ . Его решение  $x_M$  (которое мы не выписываем) находится аналитически стандартным методом Феррари [21]. Подставив полученное значение  $x_M$  в (7), можно найти высоту барьера для случая, когда зародыш образуется на границе.

Для определения активационного барьера опишем траекторию роста зародыша  $\beta$ -фазы. Будем считать, что траектория роста проходит вдоль границы области допустимых значений  $y$ , пока  $\partial f/\partial y < 0$  для любого значения  $y$ . Как только появился локальный минимум по  $y$ , траектория переходит (при постоянном  $x$ ) в локальный минимум, после чего проходит по кривой, соответствующей локальному минимуму по  $y$  до седловой точки (см. рис. 2, а). Описанная траектория удовлетворяет минимаксному критерию, так как все точки траектории, не находящиеся на границе, оказываются ниже седловой, а для точек траектории, находящихся на границе, значение энергии минимально для данного размера зародыша  $x$ . Найдем точку поворота траектории от поверхности капли. Для этого рассмотрим уравнение  $\partial f/\partial y = 0$  при произвольном  $x$ :

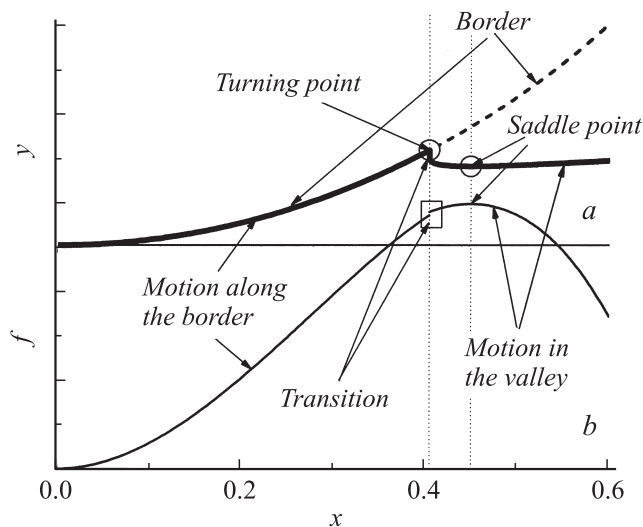
$$y^2 - 2y + \sigma_e + \frac{y^2 - 2y + \sigma_i x}{\sqrt{y^2 - 2y + x^2}}(y - 1) = 0. \quad (9)$$

Используя замену  $t = (y - 1)^2$ , уравнение (9) сводится к квадратному, дискриминант  $D$  которого равен

$$D = (\sigma_i x - \sigma_e)^2((\sigma_i^2 - 4\sigma_e + 4)x^2 - (4\sigma_i - 2\sigma_i\sigma_e)x + \sigma_e^2). \quad (10)$$

Дискриминант больше нуля при выполнении неравенства  $x > x_S$ , где

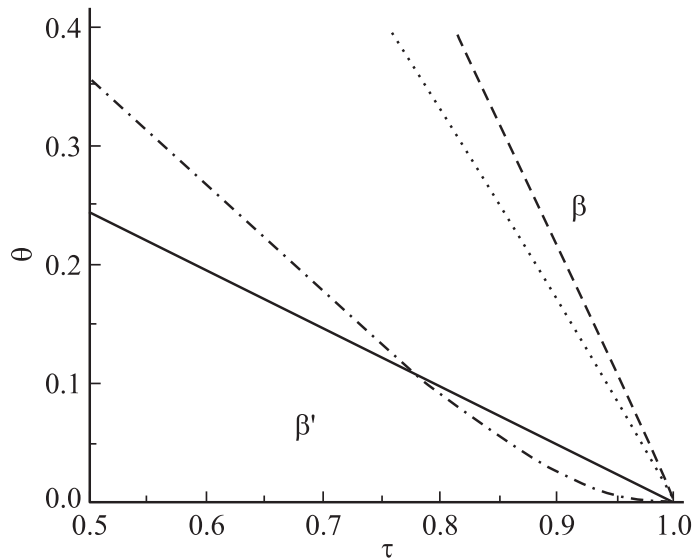
$$x_S = \frac{\sigma_i(2 - \sigma_e + \sqrt{(1 - \sigma_e)(\sigma_i^2 - \sigma_e^2)})}{4 + \sigma_i^2 - 4\sigma_e}. \quad (11)$$



**Рис. 2.** *a* — фазовая траектория роста зародыша в случае существования седловой точки; скачок соответствует переходу зародыша от границы к линии минимума.  $\sigma_i = 0.45$ ,  $\sigma_e = 0.4$ . *b* — безразмерная свободная энергия зародыша  $f$  в зависимости от его безразмерного размера  $x$ . Значения параметров те же.

Полученные результаты показывают, что возможны три ситуации с различными типами оптимальных траекторий роста зародыша. Если седловой точки не существует, то высота барьера определяется максимумом на границе. Если седловая точка существует и  $x_S < x_M$ , то значение активационного барьера определяется седловой точкой (рис. 2, *b*). Если  $x_S > x_M$  и седловая точка существует, траектория проходит через оба максимума и высота барьера определяется наибольшим.

Рассмотрим важный для практики случай, когда материал из нестабильной  $\alpha$ -фазы (обычно, жидкая капля) может перейти в стабильную кристаллическую  $\beta$ -фазу или метастабильную кристаллическую  $\beta'$ -фазу высокого давления (например,  $\beta$  — кубическая, а  $\beta'$  — гексагональная фаза). Разность химических потенциалов до и после перехода  $\Delta\mu'$  для  $\beta'$ -фазы меньше, чем для стабильной  $\beta$ -фазы ( $\Delta\mu$ ). Пусть при этом поверхностная энергия на границе  $\beta'$ -фазы с окружающей средой  $\gamma'_\beta$  меньше, чем  $\gamma_\beta$ . Если окажется,



**Рис. 3.** Фазовые диаграммы при различных значениях поверхностных энергий. Сплошная линия —  $\gamma_\beta = 0.155 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.25 \text{ J/m}^2$ , штрихпунктирная —  $\gamma_\beta = 0.4 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.25 \text{ J/m}^2$ ; пунктирная —  $\gamma_\beta = 0.4 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.05 \text{ J/m}^2$ ; штрихованная —  $\gamma_\beta = 0.155 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.05 \text{ J/m}^2$ .

что величина активационного барьера нуклеации для перехода в  $\beta'$ -фазу ниже, чем для  $\beta$ -фазы, то зародыши будут преимущественно образовываться в метастабильной  $\beta'$ -фазе. В случае, если  $\alpha$ -фаза — жидкость, поверхностные энергии раздела жидкость–кристалл  $\gamma_{\alpha\beta}$  и  $\gamma'_{\alpha\beta}$  для обеих фаз одинаковы [8,11]. На рис. 3 приведены типичные фазовые диаграммы в переменных  $\theta = (\Delta\mu - \Delta\mu')/\Delta\mu$  (безразмерная разность химических потенциалов стабильной и метастабильной фаз) и  $\tau = \gamma_{\beta'}/\gamma_\beta$  (отношение поверхностных энергий) при фиксированных значениях  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $\Delta\mu = 10^8 \text{ J/m}^3$  и  $\gamma_\alpha = 0.15 \text{ J/m}^2$ , рассчитанные на основе выражений (6), (7), (11). Из диаграммы видно, что при достаточно большом выигрыше в поверхностной энергии  $\beta'$ -фазы формируется метастабильная кристаллическая структура. Доминирующим процессом при этом является нуклеация на границе (которая и приводит к понижению эффективной поверхностной энергии [11]). Вторым выводом

является то, что зависимость положения границы между  $\beta'$ - и  $\beta$ -фазами в плоскости  $(\tau, \theta)$  определяется в основном значением поверхностной энергии  $\gamma_{\alpha\beta}$  границы жидкость–кристалл и в гораздо меньшей степени значением поверхностной энергии  $\gamma_{\beta}$  с внешней средой.

Таким образом, построенная модель дает аналитическое описание активационного барьера нуклеации в нанобъемах. Полученные результаты позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые эффекты образования метастабильных фаз в трехмерных нанокристаллах [16], а также могут быть использованы для контроля кристаллической структуры нанокристаллов в процессе их роста.

Авторы выражают благодарность А.Д. Буравлеву за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами президиума РАН, президиума СПбНЦ РАН и РФФИ. Н.В. Сибирев благодарен Совету по грантам при президенте РФ за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [2] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
- [3] Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [4] Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009.
- [5] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.
- [6] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [7] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [8] Glas F., Harmand J.C., Patriarche J. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [9] Akiyama T., Sano K., Nakamura K., Ito T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. P. L275.
- [10] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 035414.
- [11] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235301.
- [12] Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 677.



- [13] Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Самсоненко Ю.Б., Дубровский В.Г., Устинов В.М., Горбенко О.М., Litvinov D., Gerthsen D. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2121.
- [14] Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044313.
- [15] McMahon M.I., Nemes R.J. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 215505.
- [16] Акопян И.Х., Лабзовская М.Э., Новиков Б.В., Смирнов В.М. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1310.
- [17] Woo E., Huh J., Jeong Y.G., Shin K. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 136103.
- [18] Sear R.P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 466106.
- [19] Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 8. С. 73.
- [20] Куни Ф.М., Мелихов А.А. // ТМФ. 1990. Т. 83. С. 274.
- [21] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1974.