

01;05

## **Дифференциальное уравнение для температуры плавления частиц малых размеров**

© А.А. Барыбин, В.И. Шаповалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“  
E-mail: visharovalov@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2010 г.  
В окончательной редакции 21 июля 2010 г.

В рамках термодинамического подхода выведено дифференциальное уравнение для нахождения температуры плавления частиц малого размера. Уравнение имеет достаточно общий вид, допускающий зависимость от радиуса частицы таких физических величин, как теплота плавления, поверхностные натяжения и мольные объемы в твердом и жидком состояниях. Результат интегрирования полученного уравнения в частных случаях приводит к известным из литературы формулам.

Многочисленные экспериментальные исследования плавления малых частиц и тонких пленок позволили установить, что в нанометровом диапазоне для этого фазового перехода наблюдается размерный эффект: уменьшение размера частицы приводит к снижению ее температуры плавления (см., например, монографии и статьи [1–9] с указанными в них ссылками). Обнаружено также снижение теплоты плавления с уменьшением размера частицы [7].

Следует отметить, что впервые задача о влиянии размера частицы на температуру плавления была поставлена и решена Томсоном еще в конце 19 века [10]. В современной литературе наиболее часто встречаются две основные физические модели, описывающие подобный размерный эффект, детальный анализ которых выполнен в работе [11].

В одних работах анализ строится на модели, впервые сформулированной Павловым [9], где твердые и жидкие частицы находятся в равновесии со своей паровой фазой. Приведенное в [11] рассмотрение привело к линейной связи между температурой плавления и обратным радиусом частицы.

В других работах твердая частица (ядро) рассматривается находящейся в равновесии с окружающей ее жидкой оболочкой. Эта скин-модель дала аналогичную зависимость, но трудность ее применения, как отмечено в [2], связана с наличием подгоночных параметров. Такие недостатки присущи и другим моделям, которые предложены, например, в работах [12–14].

В настоящей работе предлагается термодинамическое обоснование и развитие модели Павлова [9] в применении к однокомпонентной сферической частице конечного радиуса  $r$ , находящейся в собственной паровой фазе. Следуя этой модели, температуру плавления  $T(r)$  определяем как температуру, при которой сосуществуют частицы в твердом и жидком (расплавленном) состояниях, имеющие одинаковую массу.

При плавлении происходит изменение мольного объема частицы, а значит и ее радиуса. Условие сохранения числа молей при плавлении дает связь между отношениями мольных объемов ( $v_l/v_s$ ) и радиусов ( $r_l/r_s$ ) сферической частицы в жидком и твердом состоянии:

$$\left(\frac{v_l}{v_s}\right)^{1/3} = \frac{r_l}{r_s}. \quad (1)$$

Условие фазового равновесия записываем в виде равенства химических потенциалов:

$$\mu_s(p_s(r_s), T(r_s)) = \mu_l(p_l(r_l), T(r_s)). \quad (2)$$

Химические потенциалы твердой частицы ( $\mu_s$ ) и жидкой частицы ( $\mu_l$ ) зависят, во-первых, от искомой температуры плавления  $T(r_s)$  как функции радиуса  $r_s$  твердой частицы и, во-вторых, от давления внутри частицы ( $p_s(r_s)$  и  $p_l(r_l)$ ), которое, в свою очередь, связано с давлением собственного пара над поверхностью частицы ( $p_v(r_s)$  и  $p_v(r_l)$ ) соотношением Лапласа для частицы сферической формы [15]:

$$p_s(r_s) = p_v(r_s) + \frac{2\sigma_s(r_s)}{r_s} \quad \text{и} \quad p_l(r_l) = p_v(r_l) + \frac{2\sigma_l(r_l)}{r_l}, \quad (3)$$

где  $\sigma_s(r_s)$  и  $\sigma_l(r_l)$  — поверхностные натяжения для жидкой и твердой частицы соответственно.

При выводе дифференциального уравнения из условия (2) общеизвестные для объемных фаз определения мольного объема ( $v_{s(l)}$ )

и энтропии ( $S_{s(l)}$ ) обобщены для частиц как

$$v_{s(l)} = \frac{\partial \mu_{s(l)}}{\partial p_{s(l)}} \quad \text{и} \quad S_{s(l)} = -\frac{\partial \mu_{s(l)}}{\partial T}. \quad (4)$$

Дифференцируем левую и правую части уравнения (2) по радиусу  $r_s$  твердой частицы с учетом (1), (3), (4) и искомой зависимости  $T(r_s)$ . В результате ряда преобразований получаем искомые дифференциальное уравнение для нахождения температуры плавления частицы:

$$\frac{\partial \ln T}{\partial r_s} = \frac{v_s}{\Delta H_m} \frac{2\sigma_{eff}}{r_s^2}. \quad (5)$$

Экспериментально измеряемая теплота плавления  $\Delta H_m$  связана с мольными энтропиями  $S_s$  и  $S_l$  известным равенством:  $\Delta H_m = T(S_l - S_s)$ . Кроме того, при дифференцировании  $p_v(r_s)$  и  $p_v(r_l)$  по радиусу твердой и жидкой частицы использовано известное уравнение Гиббса–Томсона [15], связывающее эти давления с  $p_\infty$  (давлением насыщенного пара над плоской поверхностью). В уравнении (5) введено эффективное поверхностное натяжение:

$$\sigma_{eff} = \bar{\sigma}_s - \bar{\sigma}_l \left( \frac{v_l}{v_s} \right)^{2/3}, \quad (6)$$

которое содержит величины, полученные путем дифференцирования равенств (3):

$$\bar{\sigma}_s = \sigma_s \left( 1 - \frac{\partial \ln \sigma_s}{\partial \ln r_s} \right) \quad \text{и} \quad \bar{\sigma}_l = \sigma_l \left( 1 - \frac{\partial \ln \sigma_l}{\partial \ln r_l} \right).$$

Кроме того, в ходе вывода уравнения (5) были опущены слагаемые, имеющие множителями малые величины  $v_s/v_v \ll 1$  и  $v_l/v_v \ll 1$  (отношения мольных объемов конденсированных фаз к мольному объему пара  $v_v = RT/p_v$ ), что для твердой фазы справедливо всегда, а для жидкой фазы — вдали от ее критического состояния.

Следует обратить внимание на то, что правая часть (5) содержит величины  $v_s$ ,  $\Delta H_m$  и  $\sigma_{eff}$ , в общем случае имеющие экспериментально устанавливаемую зависимость от радиуса частицы, правда, сферической формы в силу использованной формулы (3). В частном случае, если

считать, что все эти величины не зависят от  $r_s$ , то интегрирование уравнения (5) путем разделения переменных при условии  $\lim_{r_s \rightarrow \infty} T(r_s) = T_\infty$  приводит к следующему результату:

$$T(r_s) = T_\infty \exp\left(-\frac{v_s}{\Delta H_m} \frac{2\sigma_{eff}}{r_s}\right) \equiv T_\infty \exp\left(-\frac{r_0}{r_s}\right), \quad (7)$$

где введен параметр длины, имеющий вид (при этом  $\bar{\sigma}_{s(l)} = \sigma_{s(l)}$  в формуле (6)):

$$r_0 = \sigma_{eff} \frac{2v_s}{\Delta H_m}. \quad (8)$$

Используя разложение экспоненты (7) в ряд Тейлора в окрестности точки  $1/r_s = 0$ , в линейном приближении получаем выражение:

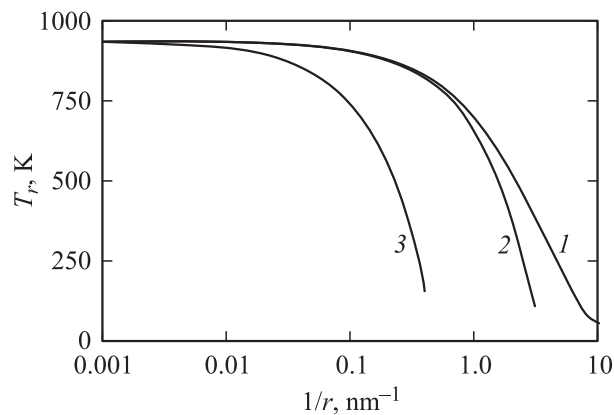
$$\begin{aligned} T(r_s) &= T_\infty \left(1 - \frac{v_s}{\Delta H_m} \frac{2\sigma_{eff}}{r_s}\right) \\ &= T_\infty \left(1 - \frac{v_s}{\Delta H_m} \frac{2\sigma_s}{r_s} \left[1 - \frac{\sigma_l}{\sigma_s} \left(\frac{v_l}{v_s}\right)^{2/3}\right]\right), \end{aligned} \quad (9)$$

которое полностью совпадает с формулой, полученной в работе [11] для модели твердых и жидких частиц, находящихся в равновесии со своей паровой фазой. В пренебрежении жидкой фазой (то есть при  $\sigma_{eff} = \sigma_s$ ) из выражения (9) получаем известную формулу Томсона [10]:

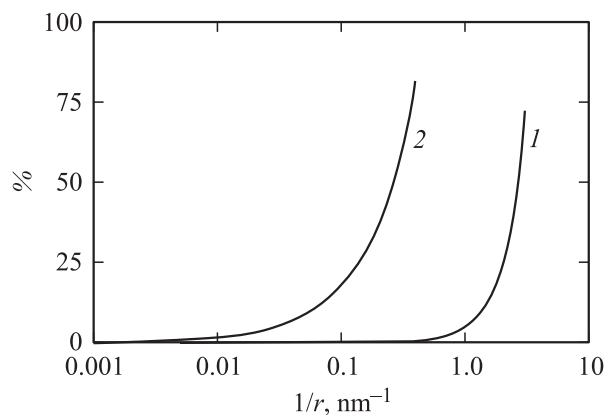
$$T_{r_s} = T_\infty \left(1 - \frac{v_s}{\Delta H_m} \frac{2\sigma_s}{r_s}\right). \quad (10)$$

На рис. 1 показаны результаты применения выражения (7), а также формул (9) и (10) для частиц алюминия Al. Значения физических параметров материала взяты из работы [1]:  $\Delta H_m = 10.7 \text{ kJ/mol}$ ;  $\sigma_s = 1.032 \text{ J/m}^2$ ;  $\sigma_l = 0.865 \text{ J/m}^2$ ;  $v_s = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ;  $v_l = 1.19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ;  $T_\infty = 934 \text{ K}$ . Формулы (6) и (8) в этом случае дают следующие значения:  $\sigma_{eff} = 0.146 \text{ J/m}^2$  и  $r_0 = 0.295 \text{ nm}$ .

Из рис. 2, где приведены относительные погрешности вычисления температуры плавления по формулам (9) и (10) по сравнению с выражением (7), следует, что формула (10) дает результат с погрешностью не более 2% при размере наночастицы больше 100 nm. Формула (9)



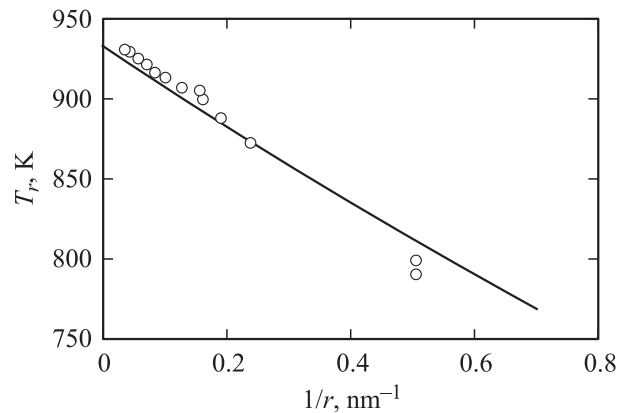
**Рис. 1.** Температура плавления наночастицы Al, вычисленная по формулам (7), (9) и (10) — кривые 1, 2 и 3 соответственно.



**Рис. 2.** Погрешность вычисления температуры плавления наночастицы Al по формулам (9) и (10) — кривые 1, 2 соответственно.

имеет более высокую точность и позволяет вычислять с погрешностью не более 2% при размере наночастицы больше 5 nm.

Рис. 3 демонстрирует результаты расчета по формуле (7) в сравнении с экспериментальными данными, взятыми из работы [1]. Наблюдае-



**Рис. 3.** Температура плавления наночастицы Al: точки — эксперимент [8]; сплошная линия построена по формуле (7).

мое на рисунке отклонение теоретической зависимости от экспериментальных данных (особенно в области малых значений  $r$ ) может быть обусловлено принятой в расчете независимостью физических параметров материала от размера частицы. Другая причина этого отклонения связана с погрешностью измерения физических параметров материала, взятых нами из работы [1]. Наши численные оценки, учитывающие погрешность измерения температуры плавления для опубликованных экспериментов с частицами разных металлов, показали, что при погрешности измерения температуры плавления 1 и 2% уравнение (7) с достоверностью 0.999 дает адекватное описание при  $r \geq 8 \text{ nm}$  и  $r \geq 5 \text{ nm}$  соответственно.

Для дальнейшего развития модели следует ввести в рассмотрение размерные зависимости физических параметров частицы. Это вполне осуществимо на основе общего дифференциального уравнения (5).

Таким образом, в рамках традиционного термодинамического подхода из условия равновесия твердого и жидкого состояния сферической частицы выведено дифференциальное уравнение для нахождения температуры плавления как функции радиуса частицы. Особенностью уравнения (5) является его справедливость при любой размерной зависимости теплоты плавления, поверхностных натяжений и мольных объемов в твердом и жидком состоянии частицы, которые должны

быть получены на основе независимых экспериментальных измерений; решением полученного уравнения при постоянстве вышеуказанных параметров установлена связь температуры плавления с геометрическим размером частицы, имеющая экспоненциальный характер (7); полученное математическое выражение в линейном приближении приводит к широко известным формулам [1,2,11] с обратной пропорциональностью от размера частицы вида (9) и (10).

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00777-а).

## Список литературы

- [1] Гусев А.Н. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 411 с.
- [2] Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. проф. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
- [3] Макаров Г.Н. // УФН. 2010. Т. 180. № 2. С. 185–207.
- [4] Coombes C.J. // J. Phys. F: Metal Phys. 1972. V. 2. P. 411–449.
- [5] Wronski C.R.M. // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1713–1737.
- [6] Коротков П.К., Мусуков Р.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 3. С. 99–100.
- [7] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 1. С. 21–26.
- [8] Lai S.L., A. Carlsson J.R., Allen L.H. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 9. P. 1098–1100.
- [9] Pawlov P. // Zs. Phys. Chem. 1909. Bd. 65. S. 1–35.
- [10] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [11] Hanszen K.J. // Z. Physik. 1960. Bd. 157. S. 523–557.
- [12] Таова Т.М., Хоконов М.Х., Тегзаев Р.И., Хоконов Х.Б. // Тр. Международного междисциплинарного симпозиума „Плавление, кристаллизация металлов и сплавов“. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ АСПН, 2009. С. 162–168.
- [13] Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 2. С. 28–32.
- [14] Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 50–55.
- [15] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963. 292 с.