

УДК:538.975
PACS:68. 65.+q

Структурная релаксация и фазообразование в нанокристаллах

Ю.И. Бойко

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы 4,
E-mail: Yuri. I. Boiko @ univer. Kharkov. ua*

Изучены особенности процесса образования фаз в нанокристаллах, т.е. в кристаллах, размер которых характеризуется величиной от $d \approx 10$ нм до нескольких десятков нм.

Показано, что при размере кристалла d меньше некоторого критического значения $d^* \leq 10$ нм, термодинамически выгодно образование фазы с меньшими величинами упругих констант. При размере кристалла $d > d^*$ реализуется фаза, характерная для массивного кристалла.

Ключевые слова: нанокристалл, структурная релаксация, фазообразование.

Вивчені особливості процесу утворення фаз у нанокристалах, тобто у кристалах розмір яких характеризується величиною від $d \approx 10$ нм до декількох десятків нм.

Показано, що при розмірі кристалу d , меншого деякого критичного значення $d^* \leq 10$ нм, термодинамічно вигідно утворення фази з меншими величинами пружних сталих. При розмірі кристалу $d > d^*$ утворюється фаза, яка є характерна для масивного кристалу.

Ключові слова: нанокристал, структурна релаксація, фазоутворення.

The peculiarities of the process of phase formation in nanometer – sized crystals (typically $\sim 10 - 100$ nm) is considered.

It has been shown that at sized of crystal d less then some critical value $d^* \leq 10$ nm, the formation of a phase with smaller value of elastic constants are thermodynamic ally preferable. At sized of a crystal $d > d^*$, the phase of massive crystal is formed.

Keywords: nanocrystal, structural relaxation, phase formation.-

выполняются другое неравенство:

$$F_2 + \frac{\sigma_2}{d} < F_1 + \frac{\sigma_1}{d} \quad (1)$$

Здесь d – характерный размер нанокристалла, а индекс «2» соответствует фазе, которая не реализуется в массивном кристалле. Таким образом, в нанокристалле возможно образование фазы, не существующей в кристалле макроскопического размера. Конечно, это возможно лишь в том случае, когда добавка, обусловленная избыточной поверхностной энергией для фазы «1», оказывается больше, чем для фазы «2» [3]. Использование термодинамического подхода при описании процесса фазообразования имеет важное значение не только для выяснения возможности образования той или иной фазы в макро- или в нанокристаллах, но и для описания размерных зависимостей таких физических констант, как температура плавления, параметр кристаллической решетки и др. [4].

Приведенный выше подход, учитывающий вклад поверхностной энергии для определения областей стабильности различных фаз в нанокристаллах,

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям особенностей процесса фазообразования в нанокристаллах, т. е. в кристаллах, характерный размер которых измеряется величиной от нескольких нм до нескольких десятков нм [1,2]. Согласно термодинамике фазовое состояние любой конденсированной среды, в том числе и кристаллической, определяется минимумом термодинамического потенциала Φ или минимумом свободной энергии F (при неизменном давлении). При этом имеются отличия при записи условия фазового равновесия для нанокристалла по сравнению с таким же условием применительно к кристаллу макроскопического размера (~ 1 мкм или больше). Например, если для макрокристалла выполняется неравенство: $F_1 < F_2$, т. е. свободная энергия, отвечающая структурной модификации «1», меньше, что означает термодинамическую стабильность именно этой фазы, то для нанокристаллов в связи с существенным вкладом поверхностной энергии σ для этих кристаллов, может

сталкивается с рядом трудностей. Во-первых, поверхностную энергию сравнительно сложно определить экспериментально, а также оценить теоретически. Во-вторых, само понятие поверхностной энергии применительно к нанокристаллам теряет строгий физический смысл, поскольку для его определения необходимо предполагать существование переходной области на границе раздела фаз, протяженность которой того же порядка, что и размер кристалла. В связи с этим, представляется целесообразным рассмотреть возможность иного подхода при описании процесса образования фаз в нанокристаллах с использованием параметра, независимое определение которого проще, чем определение величины поверхностной энергии. Одним из таких параметров является плотность вещества, которая также изменяется при переходе от массивных кристаллов к нанокристаллам в связи с так называемой структурной релаксацией, реализующейся в приповерхностном слое таких кристаллов. Изменение именно этого параметра при записи условий фазового равновесия применительно к нанокристаллам учтено в данной работе.

Фазовое равновесие в нанокристаллах с учетом структурной релаксации

Главной физической предпосылкой, лежащей в основе предлагаемого рассмотрения, является следующее. Атомы в приповерхностной области кристалла малого размера имеют меньшее по сравнению с объемом число ближайших и последующих соседей, которые к тому же расположены по одну сторону поверхности. Толщина приповерхностного слоя, в котором реализуется указанная специфика, имеет порядок нескольких межатомных расстояний. Для частицы с характерным размером ~ 10 нм это весьма существенная, до $\sim 50\%$ по объему, величина. Стремясь к равновесию, атомы в приповерхностных слоях нанокристалла смещаются в новые положения, т. е. в кристаллах такого размера происходит структурная релаксация. Указанное изменение структурного состояния сопровождается изменением плотности вещества: по мере приближения к поверхности кристалла плотность вещества уменьшается или увеличивается. Такое своеобразное разрыхление или уплотнение поверхностных слоев малого кристалла может привести к тому, что его свободная энергия станет меньшей по сравнению с массивным кристаллом, а, значит, может стать возможным формирование иной структурной модификации (фазы) в этом кристалле, отличающейся от фазы в массивном кристалле. Это специфическое свойство кристаллов нано – метрового размера с точки зрения термодинамики можно

описать, если в балансе свободной энергии учесть факт существования градиента плотности вещества и, связанную с этим обстоятельством, упругую энергию.

Рассмотрим кристалл, в котором принципиально возможно образование двух фаз: фазы «1» и фазы «2», при этом фаза «1» является энергетически более выгодной для массивного кристалла, т. е. $F_1 < F_2$, где F_1 и F_2 – свободные энергии соответствующих фаз. Наше рассмотрение сводится к выяснению условий, при которых наличие градиента плотности в кристаллах нано – метрового размера, может обеспечить существование фазы «2». Будем полагать, что кристалл имеет форму сферы, радиус которой равен d . Чтобы выяснить возможность образования нового фазового состояния в связи с наличием градиента плотности, используем функционал свободной энергии в таком виде:

$$F(\rho) = S \int_0^d [f(\rho) + \alpha (\nabla \rho)^2] dr \quad (2)$$

Здесь S – поверхность кристалла, ρ – плотность вещества, $f(\rho)$ – объемная плотность свободной энергии, зависящая от плотности вещества кристалла. Второе слагаемое в формуле (2) учитывает изменение свободной энергии при наличии градиента плотности, причем зависимость от градиента квадратичная, что указывает на то, что равновесное состояние в массивном образце соответствует однородной плотности. Степень зависимости свободной энергии от градиента плотности вещества кристалла описывается коэффициентом α . Координата r направлена от центра кристалла ($r = 0$) перпендикулярно поверхности, где выполняются граничные условия: $\rho = \rho_1$ (при $r = d$).

Для нахождения условий, характеризующих состояние кристалла с минимальным значением свободной энергией, необходимо минимизировать функционал (2) при условии постоянства массы:

$$M = S \int_0^d \rho(r) dr \quad (3)$$

Для минимизации функционала (2) с учетом условия (3) введем новый функционал $G(\rho)$ с множителем Лагранжа λ :

$$G(\rho) = F(\rho) - \lambda S \int_0^d \rho(r) dr = S \int_0^d [f(\rho) + \alpha (\nabla \rho)^2 - \lambda \rho] dr \quad (4)$$

Функционал $G(\rho)$ минимизируется без дополнительных условий, а условие (3) используется

для нахождения множителя Лагранжа. Минимизацию функционала (4) (зануление первой вариации $G(\rho)$ по плотности ρ и по размеру d) приводит к системе уравнений с соответствующими граничными условиями: $\rho(0) = \rho_0$; $\rho(d) = \rho_1$; $d\rho(r)/dr = 0$ (при $r = d$). Кроме этого, полагая, что ρ_0 – равновесное значение плотности в массивном кристалле, представим функцию $f(\rho)$ в таком виде:

$$f(\rho) = f_0 + \frac{1}{2} f_1 (\rho - \rho_0)^2. \quad (5)$$

Здесь $f_1 = \frac{d^2 f(\rho)}{d\rho^2}$ (при $\rho = \rho_0$), а f_0 –

плотность свободной энергии в массивном кристалле. Фактически (5) является разложением функции $f(\rho)$ в ряд Тейлора по степеням ρ при условии, что при $\rho = \rho_0$ реализуется минимум функции $f(\rho)$, то есть $df(\rho)/d\rho = 0$. Решение системы уравнений, полученной в результате минимизации функционала $G(\rho)$, с учетом записанных выше граничных условий и условий (3) и (5) приводит к довольно громоздким соотношениям для F_1 и F_2 . Однако в предельных интересующих нас случаях вид этих соотношений упрощается и их анализ приводит к следующим результатам. Для массивного кристалла, т. е. при $d \rightarrow \infty$, значения свободной энергии для обеих фаз выходят на предельные значения: для фазы «1» – $F_1 \approx f_{0,1} \frac{M}{\rho_0}$, а для фазы «2» – $F_2 \approx f_{0,2} \frac{M}{\rho_0}$. При этом в соответствии с тем, что $F_1 < F_2$, устойчивой является фаза «1» (см. рис. 1). Однако при малых значениях d принципиально может реализоваться ситуация, когда равновесной является не фаза «1», а фаза «2», т. е. фаза, не образующаяся в массивном кристалле. Это становится возможным при выполнении условия:

$$f_{0,2} - f_{0,1} < \frac{1}{2} f_{1,1} (\rho_0 - \rho_{1,1})^2 - \frac{1}{2} f_{1,2} (\rho_0 - \rho_{1,2})^2 \quad (6)$$

Условие (6) имеет простой физический смысл: образование фазы «2» в кристалле малого размера возможно, если проигрыш энергии при превращении фазы «2» в фазу «1», например, за счет изменения температуры, является меньшим, чем выигрыш упругой энергии, связанный с изменением плотности кристалла при превращении фазы (1) в фазу (2). При этом если упругие константы фазы «2» меньше соответствующих констант фазы «1», то условие (6) принимает вид:

$$f_{0,2} < \frac{1}{2} f_{1,1} (\rho_0 - \rho_{1,1})^2. \quad (7)$$

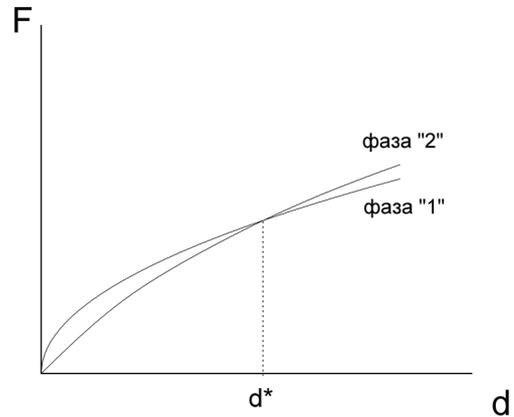


Рис. 1. Зависимость величины свободной энергии нанокристалла (схематично) от его размера (фаза «1» и фаза «2»).

Оценка критического размера кристалла d^* , ограничивающего такую возможность, легко получается из равенства $F_1(d^*) = F_2(d^*)$:

$$d^* \approx \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \left(\frac{\alpha}{f_1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

В этой формуле множитель $\left(\frac{\alpha}{f_1} \right)^{\frac{1}{2}}$ имеет

размерность длины и представляет собой характерное расстояние, на котором затухает упругое возмущение в среде, вызванное в данном случае изменением плотности вещества [5]. При разумных значениях

величины $\left(\frac{\alpha}{f_1} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 10^{-7}$ м (см. [5]) и $\frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \approx 10^{-1}$ из

(8) получаем верхнюю оценку для критического размера: $d^* \approx 10$ нм. Таким образом, в случае нанокристаллов добавка к свободной энергии слагаемого, связанного с упругой энергией, обусловленной наличием градиента плотности вещества, при выполнении определенных условий может обеспечить возможность образования фазы, отличающейся от фазы в массивном образце.

Выводы

В работе изучено фазовое состояние, определяемое минимумом свободной энергии, которое может

реализоваться в кристаллах нано – метрового размера. Показано, что учет энергии, связанной с наличием градиента плотности вещества, приводит к тому, что в нанокристалле может образоваться фаза, не существующая в массивном кристалле. Численная оценка критического размера кристалла, для которого возможен описываемый эффект, характеризуется величиной $d^* \leq 10$ нм. При этом необходимо, чтобы упругие константы в новой фазе были меньше соответствующих констант в массивном кристалле, а относительное изменение плотности в нанокристаллах, обусловленное приповерхностной структурной релаксацией, должно быть не менее $\sim 10\%$.

1. А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Консолидированные наноструктурные материалы, Киев, Наукова думка, (2007), 340 с.
2. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Москва, Энергоатомиздат, (1984), 224 с.
3. А.И. Бублик, Б.Я. Пинес, Доклады Академии Наук СССР, LXXXVII, (1952), 215 с.
4. С.А. Непийко, Физические свойства малых металлических частиц, Киев, Наукова думка, (1985), 246 с.
5. С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер, Теория упругости, Москва, Наука, (1979), 480 с.