Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 536.245: 539.2 + 548.51

ОЖИДАЕМОЕ И РЕАЛЬНОЕ ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.И. Кидяров
Институт физики полупроводников СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13
kidyarov@isp.nsc.ru

Построены множества ожидаемых и реальных относительных предельных переохлаждений расплавов элементов в функции температуры плавления веществ $\left(\Delta T_m / T_m = F\left(T_m\right)\right)$. Показано, что гипотеза «адиабатической нуклеации» частично правильно предсказывает предельные переохлаждения для гомогенной нуклеации расплавов металлов, но не вполне приемлема для описания кристаллизации расплавов полуметаллов и полупроводников с ковалентными химическими связями. Для последних веществ оценки ожидаемого переохлаждения $\left(\Delta T_p / T_m\right)$ значительно завышены, так что температура начала кристаллизации оказывается ниже температуры стеклования. Это возможно обусловлено двух-стадийным механизмом нуклеации расплавов неметаллов, протекающим через кратковременную стадию «образования-взаимопревращения» иных метастабильных фаз.

Постановка задачи

Начальные стадии образования кристаллов из жидкой фазы протекают в области нано - размеров новой фазы, и являются сложным нестационарным процессом «роста-распада» возникающих до-зародышей от исходных кластеров до устойчивого кристаллического зародыша [1]. Механизм процесса зависит как от химической природы жидкой и твердой фазы, так и от структурно-физических свойств образующихся кристалликов [1-2]. Определенные особенности тех или иных таксонов веществ, и задаваемые параметры процесса обязательно отражаются на результатах процесса. Поэтому сопоставление ожидаемых и реальных предельных переохлаждений расплавов элементов является необходимым первым этапом в проверке создаваемых моделей о механизме кристалло-генезиса. Ранее нами была проведена систематизация данных по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления (растворения) - кристаллизации»: температуре $\left(T_m\right)$, теплоте плавления $\left(\Delta H_m\right)$ и предельному относительному переохлаждению расплавов (растворов) элементарных и простых веществ $\left(\Delta T_m / T_m\right)$ с учетом структуры жидкости и образующейся твердой фазы [2-4]. Здесь мы сопоставим выводы этих работ с еще более ранней работой известных авторов по оценке возможного максимально достижимого переохлаждения

на примере расплавов элементарных веществ [5]. В этой работе выдвинута гипотеза, что предельно возможное переохлаждение при гомогенной нуклеации расплавов $\Delta T_m = \left(T_m - T_n\right)$ достигается при температуре T_n, при которой теплота плавления ΔH_m равна теплу, выделяемому при охлаждении твердой фазы от T_m до T_n (гипотеза «адиабатической» нуклеации). Отсюда согласно справочным данным [6-7] были вычислены величины «возможного максимально достижимого относительного переохлаждения» $\Delta T_p / T_m = \Delta H_m / \left(C_p \cdot T_m\right)$ для 22 металлов и полуметаллов, где C_p – теплоемкость твердой фазы в точке плавления.

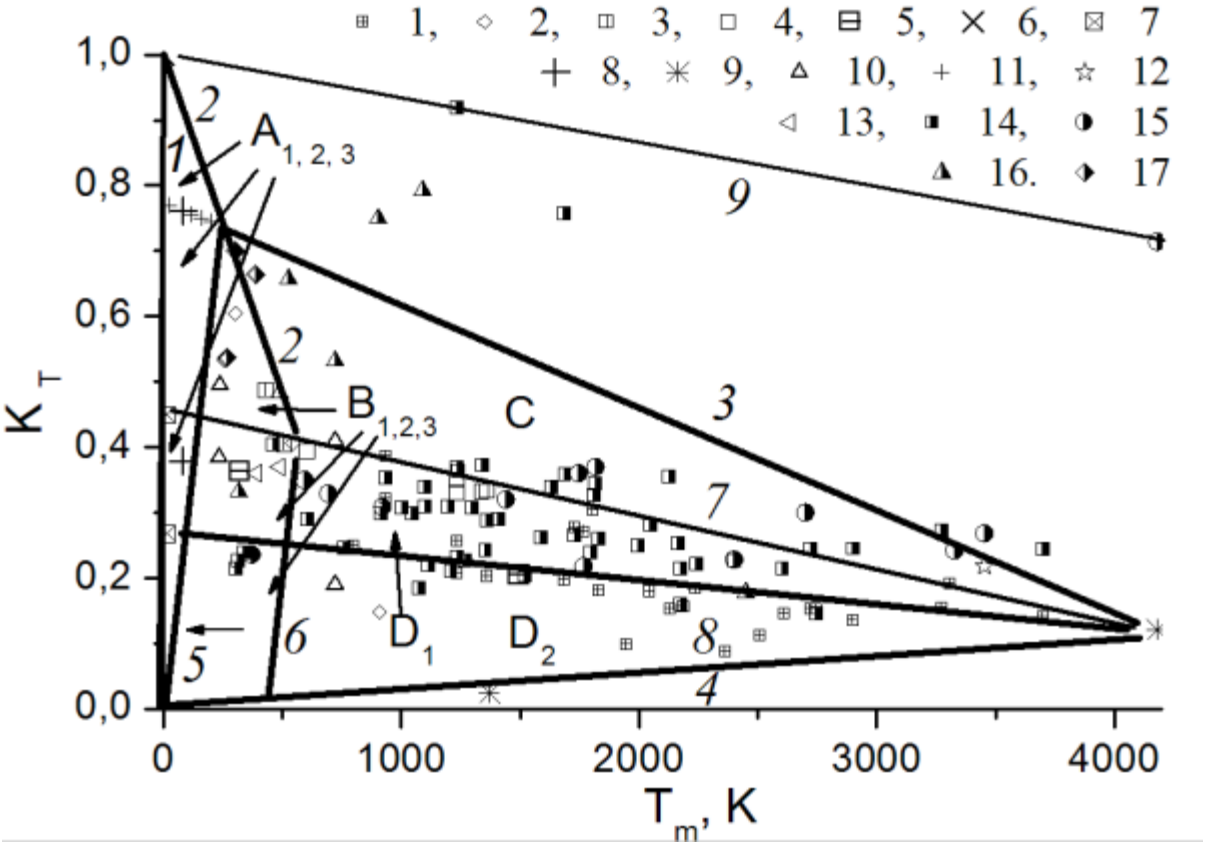

Рис. 1. Относительное переохлаждение расплавов элементов $K_T = \left(\Delta T_m / T_m\right)$ при различных температурах плавления веществ $\left(T_m\right)$. Символы 1-17 относятся к кристаллам, имеющим следующие структуры: 1, 14 - O_h, 2, 16 - R3m, R$\bar{3}$m, P3_121; 3, 17 - Cmc2_1, Cmcm; 4 - I$\bar{4}$/mmm, I$\bar{4}$/amd; 5 - нано-островковые пленки металлов кубической структуры, O_h; 6 - гелий, O_h; 7 - P, Mn, I4$\bar{3}$m; 8- водород, O_h; 9 – Ar, O_h; 10 – другие инертные газы, O_h; 11- углерод; 12 - рений, P/6_3mmc; 13 - сера, P/2_1c, селен, P/2_1a.

Используя график реальных предельных относительных переохлаждений расплавов более 40 элементов (точки 1-13) [4], мы добавили в него вычисленные нами по данным [8-10] оценки ожидаемых относительных переохлаждений «$\Delta T_p/T_m$» для более 70 кубических, гексагональных, тригональных и ромбических кристаллов элементов, точки 14-17 соответственно (рис. 1).

Здесь множество реальных значений $\Delta T_m/T_m$ для расплавов элементов ограничено вогнуто-выпуклым четырехугольником со сторонами 1-2-3-4. Описание таксономии реального множества ~ 40 значений $\{K_T - T_m\}$ приведено в работе [4]. Здесь наиболее существенен факт нечеткой зависимости $\Delta T_m/T_m = F(T_m)$, так что низкокипящие газы, и легкоплавкие вещества имеет большой разброс значений $\Delta T_m/T_m$, однако в среднем с возрастанием T_m реальные относительные величины $\Delta T_m/T_m$ убывают до предельного значения $\Delta T_m/T_m = 0.125$ для графита. Проведена четкая таксономия множества $\{K_T - T_m\}$ на класс легкокипящих жидкостей (область $A_{1,2,3}$), легкоплавких (область $B_{1,2,3}$) и тугоплавких расплавов (область C и $D_{1,2}$).

Видно, что полученные согласно гипотезе [5] оценки «$\Delta T_p/T_m$» как правило лежат выше точек реального множества $\{K_T - T_m\}$. Прежде всего, это относится к элементам, имеющим ковалентные связи и полуметаллам: тригональным кристаллам сурьмы и мышьяка, кубическим кристаллам германия и кремния, гексагональному графиту. На рис.1 точки для перечисленных элементов лежат между линиями 3 и 9, то - есть вне четырехугольника 1-2-3-4, включающего точки реального множества $\{K_T - T_m\}$. Кроме того, чуть выше линии 3 лежат точки для тугоплавких металлов: кубических осмия и вольфрама, и гексагонального рения. Это возможно связано с неточными термодинамическими данными для этих элементов. Однако другие точки (14-17) для вычисленных оценок «$\Delta T_p/T_m$» лежат внутри четырехугольника 1-2-3-4 в основном выше реальных значений $K_T = (\Delta T_m/T_m)$. Это достаточно хорошо видно на рис.1, поскольку точки для «$\Delta T_p/T_m$» на графике обозначены полутемными символами, в то время как реальные значения $\Delta T_m/T_m$ обозначены пустыми символами. Несмотря на превышение величин «$\Delta T_p/T_m$» над реальными значениями эти оценки во многих случаях близки к реальным, и в ряде случаев располагаются в тех же выделенных таксонах, либо на один таксон выше, чем реальные значения $\Delta T_m/T_m$ (рис.1).

Обсуждение результатов и заключение

Известно, что область температур от 0 до T_m разбивается для каждого вещества на три характерные области (в градусах Кельвина, или в долях, T/T_m). 1) Область от 0К до температуры стеклования вещества, T_g. 2) От T_g до максимума температуры гомогенной нуклеации в расплавах этих веществ, T_n (область «no man's land») [11]). 3) От T_n до T_m. При этом часто используемое масштабирование температуры веществ относительно температуры плавления необходимо в дальнейшем при установлении специфики протекания тех или иных физико-химических процессов в указанных интервалах температур [3-4, 12]. При недостатке данных по величинам $\Delta T_m/T_m$ полученные оценки «$\Delta T_p/T_m$» полезны для выяснения причин их превышения над реальными данными.

На наш взгляд это обусловлено известной асимметрией процессов «плавления-кристаллизации»: плавятся кристаллы не тех структурных классов, которые образуются в начальной стадии кристаллогенезиса [1]. Например, плавятся кубические кристаллы германия и кремния, в то время как на первой стадии из расплава образуются металлические германий и кремний с вероятной ромбической или иной структурой. Это явление уже наблюдалось для простых полупроводниковых соединений: антимонида индия и теллура [13-14]. Соответственно, на графике $\{\Delta H_m - T_m\}$ ковалентные элементы образуют отдельную полосу, лежащую выше основной полосы металлических элементов [3].

Основным недостатком «адиабатической» гипотезы является неверное предсказание температур начала кристаллизации (T_p) полуметаллов и элементов с ковалентными химическими связями. Эти температуры (T_p) оказываются ниже температур стеклообразования (T_g) указанных веществ, что в принципе невозможно. Это относится к точкам для Sb, As, Ge, Si, для которых T_g лежит выше оценок T_p [15].

Более детальный анализ достижимого переохлаждения требует учета температурной зависимости работы образования критического зародыша, зависящей от разности свободных энергий жидкой и твердой фазы, $\Delta\varphi(T)$. В зависимости от переохлаждения расплава более точное приближение величины $\Delta\varphi(T)$ имеет вид [16]:

$$\Delta\varphi(T) = (\Delta H_m \cdot \Delta T_m)/T_m + (\Delta T_m)^2 \cdot \left(C_p^T - C_p^{ж}\right)/2T_m - \\ -(\Delta T_m)^3 \cdot \left(\partial C_p^T/\partial T - \partial C_p^{ж}/\partial T\right)/6T_m \qquad (1)$$

Таким образом, в число многих факторов, предопределяющих реальное значение «$\Delta T_m / T_m$» входят различные свойства как жидкой, так и твердой фазы, и точный вид взаимозависимости всех требуемых для расчетов величин не известен [16-18]. Отметим также, что величина теплоемкости переохлажденной жидкой фазы $C_p^{ж}$, также как перегретой аморфной фазы, в области глубоких переохлаждений в принципе в настоящее время не измеримы [6, 11, 16]. Поэтому проведенный феноменологический анализ, оценка и сопоставление кристаллизационных свойств различных таксонов расплавов элементов и других веществ являются полезными в изучении и уточнении механизмов процессов «плавления – кристаллизации».

Библиографический список

1. *Кидяров, Б.И.* Механизм и кинетика постадийного образования зародышей кристаллов из жидкой фазы. / Б.И. Кидяров // «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Межвуз. сб. науч. тр. / Общ. ред. В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Твер. Гос. Ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 58-64.
2. *Kidyarov, B.I.* Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V. 51. – № 7. – P. 1357-1360.
3. *Кидяров, Б.И.* Систематизация элементарных веществ по данным об их «температуре - теплоте» плавления. / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 41-44.
4. *Кидяров, Б.И.* Систематизация и таксономия элементов по данным о «переохлаждении их расплавов - температуре плавления». / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 128-131.
5. *Крестовников, А.Н.* Некоторые физико-химические особенности поверхностных явлений в расплавах при высоких температурах / А.Н. Крестовников, К.М. Розин, В.Н. Вигдорович / «Поверхностные явления в металлургических процессах». Сб. науч. тр. Металлургиздат. – 1963. – С. 53-60.
6. *Hollomon, H.*, Turnbull D. Homogeneous nucleation / H.Hollomon, D.Turnbull. // Progress in Metal Physics. – London, 1953. – P. 109-142.
7. *Брицке, Э.В.* Термические константы неорганических веществ./ Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский и др. Изд-во АН СССР. 1949. – 1011 с.
8. *Верятин, У.Д.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозин, И В. Коробов. под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с
9. *Глазов, В.М.* Фазовые диаграммы для простых веществ / В.М. Глазов, В.Б. Лазарев В.В. Жаров / Отв. ред. чл.- корр. АН СССР Я.И. Герасимов. – М.: Наука, 1980. – 270 с.
10. *Эмсли, Джон*. Элементы. 2-е изд./ Джон Эмсли. – М.: Изд-во Мир, 1993. – 257 с.
11. *Moore, E.B.* Ice crystallization in water's "no-man's land". / E.B. Moore, V. Molinenko // J. Chem. Phys. – 2010. – V.132. – P. 244504-244513.
12. *Скрипов, В.П.* Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.

13. *Васин, О.И.* Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма: автореферат дисс. к.ф.-м.наук: 01.04.07 / Васин О.И. – Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1982. – 18 с.
14. *Кидяров, Б.И.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В.Николаев, А.П. Кожаро // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т.2. – № 2. – С.70-73.
15. *Кидяров, Б.И.* Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С.48-51.
16. *Мирошниченко, И.С.* Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия. 1982. – 168 с.
17. *Таран, Ю.Н.* Структура эвтектических сплавов / Ю.Н.Таран, В.И Мазур. – М.: Металлургия. – 1978. – 312 с.
18. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука. 1984. – 232 с.