

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

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, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

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.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

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, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и 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 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной
университет, 2013

УДК 541.61:542.62:546.23

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВАКАНСИЙ
НА МЕЖФАЗНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ И
ЭНТАЛЬПИЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
ЗАРОДЫША КРИСТАЛЛА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

О.В. Александрова

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
Украина, Донецкая область, 86123, Макеевка, ул. Державина, 2
alexand_olga_la@mail.ru*

Аннотация: В работе установлены зависимости термодинамических параметров кристаллизации (энтропии, энтальпии и межфазной поверхностной энергии) от концентрации вакансий. Проведен анализ энергии Гиббса при формировании реальных зародышей критических размеров.

Ключевые слова: энергия Гиббса, энтропия, энтальпия, межфазная поверхностная энергия, зародыш кристалла, вакансии, критический размер.

При образовании зародыша кристалла из жидкой фазы движущей силой этого процесса является разность свободных энергий Гиббса $\Delta G = G_L - G_S$ между жидкой (G_L) и твердой (G_S) фазами [1]. Энергия Гиббса состоит из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_F составляющих

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F. \quad (1)$$

Считается, что величина ΔG есть функция переохлаждения ΔT^- относительно температуры плавления T_L . С учетом изложенного выводятся выражения для расчета критического размера l_k зародыша кристалла, устойчивого к дальнейшему росту и работы A_k его образования. Учет различного рода дефектов кристаллической решетки вносит существенные осложнения в эти расчеты.

В данной работе проводится анализ влияния вакансий на межфазную поверхностную энергию и энтальпию кристаллизации, с помощью которых рассчитываются величины l_k и A_k . Реальный кристалл можно уподобить бинарной системе твердых растворов замещения [2], у которых в роли «второй компоненты» выступают вакансии, что позволяет использовать известные [3] перестановочные приемы при анализе как конфигурационной ΔS_C , так и вибрационной ΔS_V составляющих энтропии плавления.

Проанализируем изменение энтропии за счет конфигурационных и частотных характеристик молекул вещества A с учетом вакансий. Назовем реальный кристалл с вакансиями α -кристаллом в отличие от идеального кристалла A .

Вакансии влияют на энтропию ΔS_S^α α -кристалла

$$\Delta S_S^\alpha = \Delta S_C^\alpha + \Delta S_V^\alpha, \quad (2)$$

где ΔS_C^α и ΔS_V^α – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии при образовании того же кристалла.

Суммируя обе составляющие по методике [2], получаем выражение энтальпии смешения α -кристалла с вакансиями с учетом конфигурационной и вибрационной составляющих:

для твердой фазы

$$\Delta S_S^\alpha = Z_S k_B N^{A0} U(X^B), \quad (3)$$

для жидкой фазы

$$\Delta S_L^\alpha = Z_L k_B N^{A0} U(X^B), \quad (4)$$

где Z_S, Z_L – координационные числа в твердом и жидком состояниях [4] ($Z_S = 0,5\gamma$), γ – поправочный коэффициент, имеющий смысл параметра Грюнайзена [5], $X^B = N^B / N^{A0}$ – относительная концентрация вакансий в кристалле,

$$U(X) = (1 - X) \ln(1 - X) + X \ln X. \quad (5)$$

Переходя к расчету изменения энтропии ΔS_{LS} при плавлении α -кристалла, имеем $\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta S_S^\alpha - \Delta S_L^\alpha$, а с учетом (3) и (4) получаем

$$\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta Z_{LS} k_B N^{A0} U(X^B), \quad (6)$$

где $\Delta Z_{LS} = |Z_S - Z_L|$ – разность координационных чисел для твердого и жидкого состояния.

Из (3) и (4) видна прямая связь между изменениями координационных чисел ΔZ_{LS} и параметрами Грюнайзена ($\Delta\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L$): $\Delta\gamma_{LS} \approx 2\Delta Z_{LS}$.

Параметр Грюнайзена γ есть мера объемной зависимости широкого спектра физических характеристик тела: плотности ρ , теплоемкости c_v , термического коэффициента расширения α , модуля всестороннего сжатия H [6] $\gamma = \alpha H / \rho c_v$. При плавлении твердого тела перечисленные параметры испытывают резкие изменения. Следовательно, скачком должен измениться и параметр Грюнайзена $\Delta\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L$. В литературе [7-8] достаточно сведений об изменении координационного числа $\Delta Z = |Z_S - Z_L|$ сразу после плавления. Например, для *Vi* это изменение равно 0,7; для *Sb* – 0,4; для *Cu* – 0,5; для *Ni* – 0,6. Это позволяет вычислить изменения параметра Грюнайзена для перечисленных веществ: соответственно $\Delta\gamma_{LS} = 1,4; 0,8; 1,0; 1,2$.

Изменение энтропии (6) приводит к соответствующему изменению энтальпии плавления [5,9]

$$\Delta H_{LS}^{\alpha} = \Delta H_{LS}^A + (\Delta Z_{LS} k_B T_L^A / m_0^A) U(X^B), \quad (7)$$

где ΔH_{LS}^A – энтальпия плавления вещества A , T_L^A – температура плавления. Очевидно, что при $X \rightarrow 0$, $\Delta H_{LS}^{\alpha} \rightarrow \Delta H_{LS}^A$, т.е. при уменьшении концентрации вакансий энтальпия плавления дефектного кристалла стремится к энтальпии бездефектного кристалла.

Поверхностная составляющая энергии Гиббса ΔG_F в (1) зависит от межфазного поверхностного натяжения σ_{LS} . «Свободная» поверхностная энергия σ_L^{α} кристалла A зависит от числа поверхностных вакансий N_F^B на единицу площади F поверхности. Эта зависимость может быть описана уравнением Шишковского [10]

$$\sigma_S^{\alpha} = \sigma_S^A + (k_B T_L^A N_F^A / F) \ln(1 - N_F^B / N_F^A), \quad (8)$$

где N_F^A – число молекул A на поверхности кристалла A , σ_S^{α} – поверхностная энергия бездефектного кристалла A .

Введя понятие доли поверхностных вакансий ($N_F^B / N_F^A = X_F$) и адаптируя уравнение (8) для случая межфазной энергии σ_{LS}^{α} за счет изменения доли вакансий для α -дефектного кристалла, находящегося в контакте с жидкой фазой, можно записать

$$\sigma_{LS}^{\alpha} = \sigma_{LS}^A + k_B T_L^A p^A U(X_F^B), \quad (9)$$

где $p^A = N_F^A / F$ – ретикулярная плотность кристалла A .

Очевидно, что относительная доля X_F^B эквивалентна относительной объемной доле, т.е. $X_F^B = X_V^B$, поэтому для реального кристалла на границе с расплавом можно записать

$$\sigma_{LS}^{\alpha} = \sigma_{LS}^A + k_B T_L^A p^A U(X_V^B), \quad (10)$$

где σ_{LS}^A – межфазная поверхностная энергия на границе жидкость-идеальный кристалл.

При образовании зародыша общее изменение энергии Гиббса ΔG , как отмечалось ранее (1), зависит не только от объемной ΔG_V , но и от поверхностной ΔG_F составляющих. Для зародыша кубической формы с длиной ребра l при наличии вакансий

$$\Delta G^{\alpha} = -\Delta G_V^{\alpha} + \Delta G_F^{\alpha} = -l^3 \Delta \mu_V^{\alpha} + 6l^2 \sigma_{LS}^{\alpha}, \quad (11)$$

где $\Delta \mu_V^{\alpha} = \Delta H_{LS}^{\alpha} \Delta T^{-} \rho^{\alpha} / T_L^A$ – изменение химического потенциала на единицу объема, ρ^{α} – плотность кристалла с вакансиями, ΔH_{LS}^{α} – энтальпия плавления, $[\Delta H_{LS}^{\alpha}] = \text{Дж/кг}$.

$$\Delta G^{\alpha} = -l^3 \Delta H_{LS}^{\alpha} \Delta T^{-} \rho^{\alpha} / T_L^A + 6l^2 \sigma_{LS}^{\alpha}. \quad (12)$$

Поскольку ΔG^{α} есть функция двух переменных l и X , то условием границы устойчивости зародыша критических размеров является

$\partial^2(\Delta G^\alpha)/\partial l \partial X = 0$. С учетом зависимостей ΔH_{LS}^α (7) и σ_{LS}^α (10) от X из (12) следует

$$l_k^\alpha = 4T_L^A p^\alpha m_0^A / \Delta T^- \rho^\alpha \Delta Z_{LS}. \quad (13)$$

Из выражения (13) следует, что при «очищении» кристалла A от вакансий критический размер l_k^α дефектного зародыша будет стремиться к критическому размеру l_k^A зародыша идеального кристалла, т.е. при $X^B \rightarrow 0$, $l_k^\alpha \rightarrow l_k^A$, где

$$l_k^A = 4T_L^A p^A m_0^A / \Delta T^- \rho^A \Delta Z_{LS}. \quad (14)$$

В отличие от известных [1,11] выражений для l_k в формулах (13-14) фигурируют конкретные кристаллохимические параметры зародышей кристаллов (как чистых компонентов, так и бинарных сплавов).

Подставляя (13) в (12), можно определить работу образования зародыша с вакансиями $A_k^\alpha = \Delta G_k^\alpha$ в расчете на одну элементарную ячейку. Так, для висмута $l_k^\alpha \approx 2-3$ нм, $A_k^\alpha \approx 0,4-0,6$ эВ, а для сурьмы $l_k^\alpha \approx 1,6-2,5$ нм, $A_k^\alpha \approx 0,72-0,89$ эВ.

Библиографический список:

1. **Фольмер, М.** Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
2. **Коттрелл А.Х.** Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
3. **Штремель, М.А.** Прочность сплавов. Дефекты решетки / М.А. Штремель. – М.: Металлургия, 1982. – 278 с.
4. **Соколовский, Е.М.** Металлохимия / Е.М. Соколовский, Л.С. Гузей. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
5. **Регель, А.Р.** Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 308 с.
6. **Новиков, И.И.** Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И.И. Новиков, К.М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
7. **Татарина, Л.И.** Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татарина. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
8. **Скрышевский, А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
9. **Зиновьев, В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
10. **Козлова, О.Г.** Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: МГУ, 1980. – 368 с.
11. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.