

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

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

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

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 общей 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 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 539.23+541.182+548.4

О ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

М.Н. Магомедов

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»
367030, Республика Дагестан, Махачкала, пр-т Шамиля, д. 39-а
mahmag4@mail.ru

Аннотация. На основе обобщенной RP-модели нанокристалла получено выражение для свободной энергии Гельмгольца и рассчитано уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы. Изучено изменение вероятности образования вакансий и вероятности делокализации атома в зависимости от размера и формы нанокристалла при различных температурах и давлениях. Расчеты проведены для ОЦК железа.

Ключевые слова: вакансии, самодиффузия, нанокристалл, давление, железо.

Ввиду отсутствия статистической теории для нанокристалла простого однокомпонентного вещества, до сих пор не вполне ясно – как изменяются при изобарическом уменьшении размера нанокристалла такие активационные параметры, как вероятность образования вакансии и доля делокализованных (диффундирующих) атомов? В известных на сегодня подходах к решению этой задачи (см. [1-4]) используется корреляция между энергией связи нанокристалла E_c , температурой Дебая Θ , и температурой плавления T_m с энергией активационного процесса (энергией образования вакансии E_v или энергией самодиффузии E_d):

$$\frac{E_c(dia)}{E_c(\infty)} = \left[\frac{\Theta(dia)}{\Theta(\infty)} \right]^2 = \frac{T_m(dia)}{T_m(\infty)} = \frac{E_v(dia)}{E_v(\infty)} = \frac{E_d(dia)}{E_d(\infty)} = 1 - \frac{\alpha_{shape}}{dia}, \quad (1)$$

где dia – диаметр нанокристалла, α_{shape} – параметр, который зависит от формы нанокристалла, и который обычно определяют из размерной зависимости температуры плавления, ибо размерная зависимость $T_m(dia)$ наиболее легко (потому и наиболее точно) измеряется в экспериментах.

Зависимость (1) вызывает много вопросов, например – почему образующиеся в экспериментах нанокристаллы металлов имеют малодефектную устойчивую кристаллическую структуру [5]? А ведь согласно критерию (1) нанокристаллы должны быть заметнее (чем макрокристалл) активированы вакансиями [1-3], что должно вести к неустойчивости их структуры.

В данной работе вопрос о зависимости активационных параметров от размера и формы нанокристалла при различных температурах T и давлениях P изучен на основе трехфазной статистической модели простого вещества, предложенной нами ранее в работах [6-8].

Кроме того, формализм трехфазной модели в данной работе был

обобщен на случай нанокристалла из $N + N_v = N/(1 - \phi_v)$ одинаковых ячеек, из которых N_v вакантных ячеек однородно распределено по объему нанокристалла. Здесь $\phi_v = N_v/(N + N_v)$ – вероятность образования вакансии в решетке, N – число атомов в наносистеме. Как и в работах [6, 9] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса (RP-модель). Ячейки образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки k_p .

В рамках RP-модели изменение среднего значения первого координационного числа k_n при вариации числа атомов N и формы параллелепипеда описывается выражением [6, 9]:

$$k_n(N, \phi_v) = k_n^o(\infty) \cdot (1 - \phi_v) \cdot \left[1 - Z_s(f) \cdot \left((\alpha^2/N)(1 - \phi_v) \right)^{1/3} \right]. \quad (2)$$

Здесь $\alpha = \pi/(6k_p)$ – параметр структуры, k_n^o – число ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных), $k_n(\infty)$ – первое координационное число (т.е. число ближайших к данному атому занятых атомами ячеек) для макрокристалла. Величина $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^o/N_{po}^o$ – это параметр формы, который определяется отношением числа N_{ps}^o атомов (или $N_{ps} = N_{ps}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на боковом ребре к числу N_{po}^o атомов (или $N_{po} = N_{po}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержня $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластины $f < 1$. Функция формы: $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$, достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для формы куба. Использование функции (2) в формализме трехфазной статистической модели при $k_p = const$ позволило получить зависимость свободной энергии Гельмгольца, как от размера (числа атомов N), так и от формы нанокристалла (от параметра формы f) при данных значениях температуры T и удельного объема $v = V/N$ для нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса.

Для расчетов возьмем кристалл железа ($m(\text{Fe}) = 55.847$ а.е.м.) с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n^o(\infty) = 8$, $k_p = 0,6802$. Как и в работах [6-9] взаимодействие атомов будем описывать посредством парного потенциала Ми-Леннард-Джонса следующего вида:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_o}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_o}{r} \right)^a \right], \quad (3)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса

(3) для ОЦК-Fe, определенные в [10], равны (k_B – постоянная Больцмана):

$$r_o = 2,4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, D/k_B = 12576,7 \text{ К}, a = 2,95, b = 8,26. \quad (4)$$

Исходя из (4), удельный объем и температура Дебая при $v/v_o = 1$ будут равны: $v_o = [\pi/(6k_p)]r_o^3 = 7,0494 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Theta(1) = 408,073 \text{ К}$.

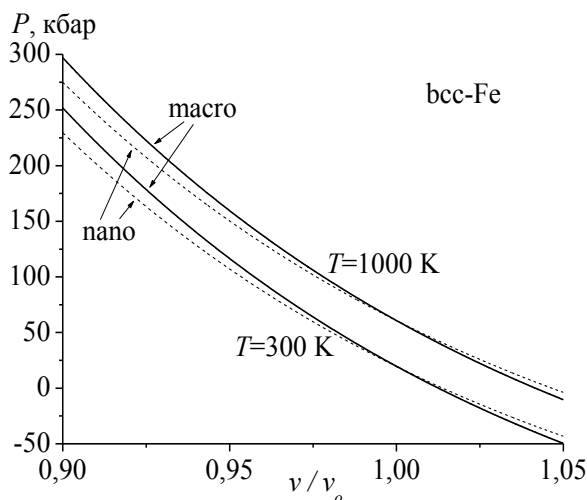


Рис. 1. Изоморфно-изомерные зависимости давления от нормированного объема в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

Расчеты были выполнены для двух изотерм: для низкой ($T/\Theta < 1$): $T = 300 \text{ К}$, и для высокой ($T/\Theta > 1$) температуры: $T = 1000 \text{ К}$. На рис. 1 показаны изоморфно-изомерные (при постоянных f и N) зависимости давления от нормированного объема (v/v_o) в кубическом ($f = 1$) нанокристалле ОЦК железа. Сравнение рассчитанной таким путем зависимости $P(v/v_o)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-Fe было проведено в [10], поэтому здесь мы этого не делали.

На рис. 1 сплошные линии получены для макрокристалла (при $N = 1,3 \times 10^{18}$), а пунктирные линии – для нанокристалла при $N = 665$. Две нижние линии – изотермы $T = 300 \text{ К}$, две верхние линия – изотермы $T = 1000 \text{ К}$. Уменьшение роста давления при сжатии нанокристалла указывает на уменьшение модуля упругости для нанокристалла, как это и было показано другими методами в работах [9, 11].

На рис. 2 показаны изоморфно-изомерные зависимости от давления для логарифма вероятности образования вакансии (слева) и для термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса) образования вакансии: $g_v = -k_B T \cdot \ln(\phi_v)$, – справа. Сплошные линии получены для макрокристалла, а точечные линии – для нанокристалла кубической формы (при $N = 655$ и $f = 1$). Из рис. 2 видно, что при низких давлениях барические зависимости $\lg(\phi_v)$ и g_v для макрокристалла и для

нанокристалла пересекаются. Изотермы $T = 300$ К (нижние линии) пересекаются в точке: $P_v = -20,07$ кбар, $g_v = 1,605$ эВ, т.е. при всесторонне растянутом состоянии кристалла. Изотермы $T = 1000$ К (верхние линии) пересекаются в точке: $P_v = 53,43$ кбар, $g_v = 1,928$ эВ, т.е. в состоянии гидростатически сжатого кристалла. При $P < P_v$ имеем: $\phi_v(N) > \phi_v(N = \infty)$, а при $P > P_v$ выполняется: $\phi_v(N) < \phi_v(N = \infty)$. Это означает, что при изотермическом росте давления вероятность образования вакансий в нанокристалле уменьшается заметнее, чем в макрокристалле, и при $P > P_v$ вероятность образования вакансии в нанокристалле становится меньше, чем в макрокристалле. С ростом температуры величина P_v возрастает и переходит из области растяжения (где $P_v < 0$) в область сжатия (где $P_v > 0$).

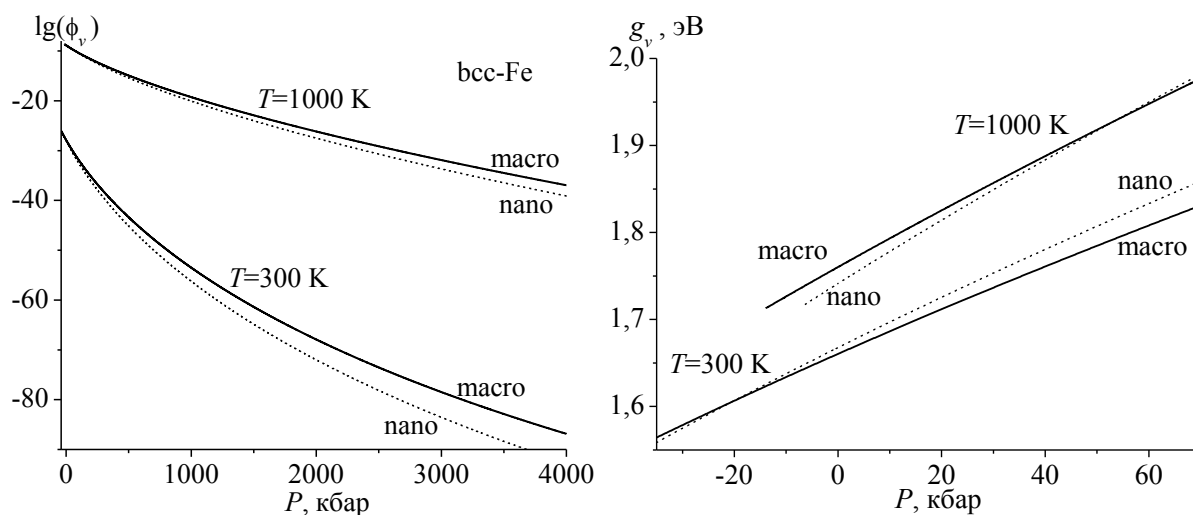


Рис. 2. Изоморфно-изомерные зависимости от давления для вероятности образования вакансии (слева) и для термодинамического потенциала образования вакансии (справа).

На рис. 3 показаны изоморфно-изотермические зависимости логарифма вероятности образования вакансии от числа атомов (N) в кубическом нанокристалле ОЦК железа. Слева показаны зависимости, полученные при атмосферном давлении ($P = 1$ бар), а справа – при $P = 100$ кбар. Линия с кубиками – изотерма $T = 300$ К, линия с кружками – изотерма $T = 1000$ К. Символы на изоморфе (как здесь, так и на других зависимостях от $\lg(N)$) указывают положение разрешенных (при $f = 1$) значений N в нанокристалле кубической формы (при равномерном (равновесном) распределении вакансий и мигрирующих атомов по объему нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса). Из рис. 3 следует, что при изотермо-изобарическом росте N при атмосферном давлении и $T = 300$ К функция $\phi_v(N)$ растет, а при $T = 1000$ К функция $\phi_v(N)$ уменьшается с ростом N . Т.е. малый нанокристалл при $T = 300$ К содержит

меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при $T = 1000$ К диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансии. При изотермо-изобарическом росте нанокристалла при давлении 100 кбар функция $\phi_v(N)$ растет с ростом N как при 300 К, так и при 1000 К. Малый нанокристалл при давлении 100 кбар содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл и при 300 К, и при 1000 К.

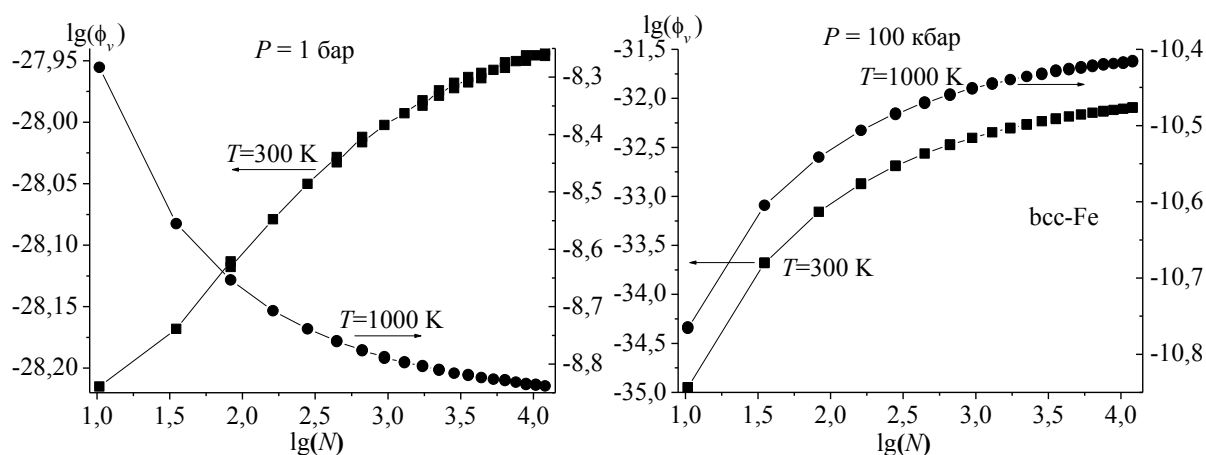


Рис. 3. Изоморфно-изотермические зависимости логарифма вероятности образования вакансии от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

Расчеты показали, что изоморфно-изотермические зависимости вероятности делокализации атома x_d и коэффициента самодиффузии D_f монотонно убывают с ростом давления. Причем (как видно из рис. 4 слева) зависимости $\lg(x_d)$ (как и $\lg(D_f [\text{см}^2/\text{с}]) \sim \lg(x_d)$) для макрокристалла (сплошные линии) и для нанокристалла кубической формы (при $N = 665$ и $f = 1$ – точечные линии) не пересекаются на изученном интервале давлений. На левом графике рис. 4 две нижние линии – изотермы 300 К, две верхние линии – изотермы 1000 К. На правом графике рис. 4 показаны барические зависимости термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса) делокализации атома: $g_d = -k_B T \cdot \ln(x_d)$. На правом графике сплошная и точечная линии – изотермы 300 К для макро- и для нанокристалла, штриховая и штрихпунктирная линии – изотермы 1000 К для макро- и для нанокристалла, соответственно. Как видно из рис. 4, при уменьшении размера нанокристалла доля атомов в делокализованном состоянии (как и величина коэффициента самодиффузии) возрастает при любом давлении и температуре, что согласуется с результатами [1, 4, 12].

Как видно из рис. 4 (справа) барические зависимости термодинамического потенциала делокализации атома для изотерм 300 К и 1000 К пересекаются. Для макрокристалла изотермы $g_d(P)$ пересекаются в точке: $P_t = 124,02$ кбар, $g_d = 2,888$ эВ; для нанокристалла – в точке:

$P_t = 173,77$ кбар, $g_d = 2,818$ эВ. Т.е. при низких давлениях ($P < P_t$) функция $g_d(T)$ уменьшается при изобарическом нагреве, а при высоких давлениях ($P > P_t$) функция $g_d(T)$ возрастает с температурой. Это означает, что при $P < P_t$ энтропия делокализации атома $s_d(T) = -(\partial g_d / \partial T)_P$ положительна, а при $P > P_t$ энтропия делокализации атома отрицательна. Причем $P_t(N)$ возрастает при изоморфном уменьшении N .

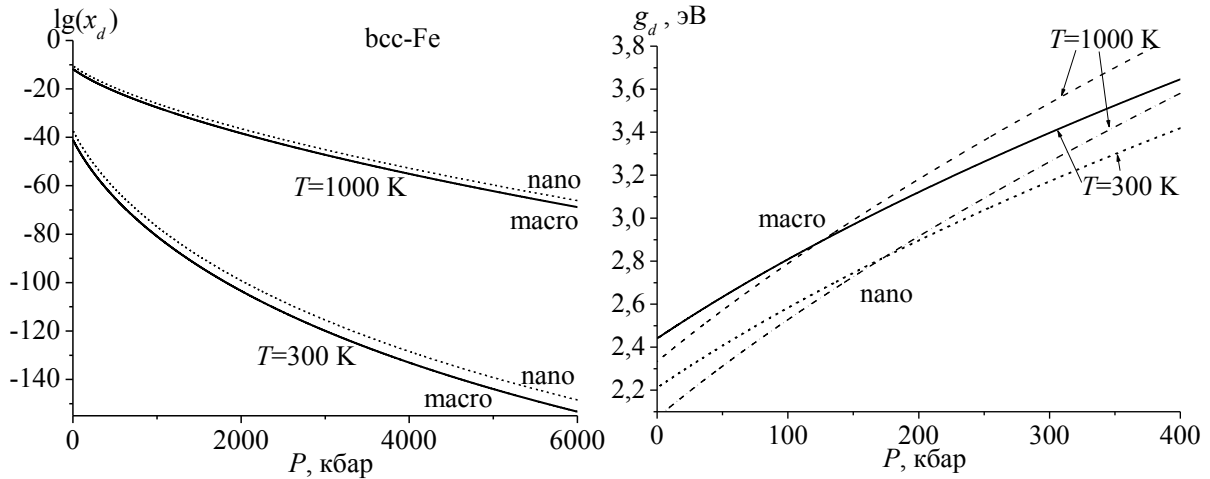


Рис. 4. Изоморфно-изомерные зависимости от давления функций $\lg(x_d)$ – слева и термодинамического потенциала делокализации атома g_d – справа.

На рис. 5 показаны изоморфно-изотермические зависимости логарифма вероятности делокализации атома от числа атомов (N) в нанокристалле ОЦК-Fe. Слева показаны зависимости, полученные при атмосферном давлении ($P=1$ бар), а справа – при $P=100$ кбар. Линия с кубиками – изотерма $T=300$ К, линия с кружками – изотерма $T=1000$ К. Из рис. 5 видно, что при уменьшении N вероятность делокализации атома (как и коэффициент самодиффузии) возрастает при любых $P-T$ -условиях.

Расчеты барических зависимостей функции $\lg(\phi_v/x_d)$ и термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса) миграции атома: $g_m = g_d - g_v = -k_B T \cdot \ln(\phi_v/x_d)$, показали, что функция $\lg(\phi_v/x_d)$ растет с ростом P тем заметнее, чем ниже температура, и функция $\lg(\phi_v/x_d)$ уменьшается при уменьшении N тем заметнее, чем ниже температура. Барические зависимости $g_m(P)$ для изотерм $T=300$ К и $T=1000$ К пересекаются: для макрокристалла – в точке: $P_m = 874,2$ кбар, $g_m = 1,554$ эВ, а для нанокристалла – в точке: $P_m = 1228,2$ кбар, $g_m = 1,329$ эВ. Это означает, что величина g_m уменьшается с ростом температуры при $P < P_m$, но g_m растет с ростом температуры при $P > P_m$, причем величина P_m

растет при изоморфном уменьшении размера нанокристалла.

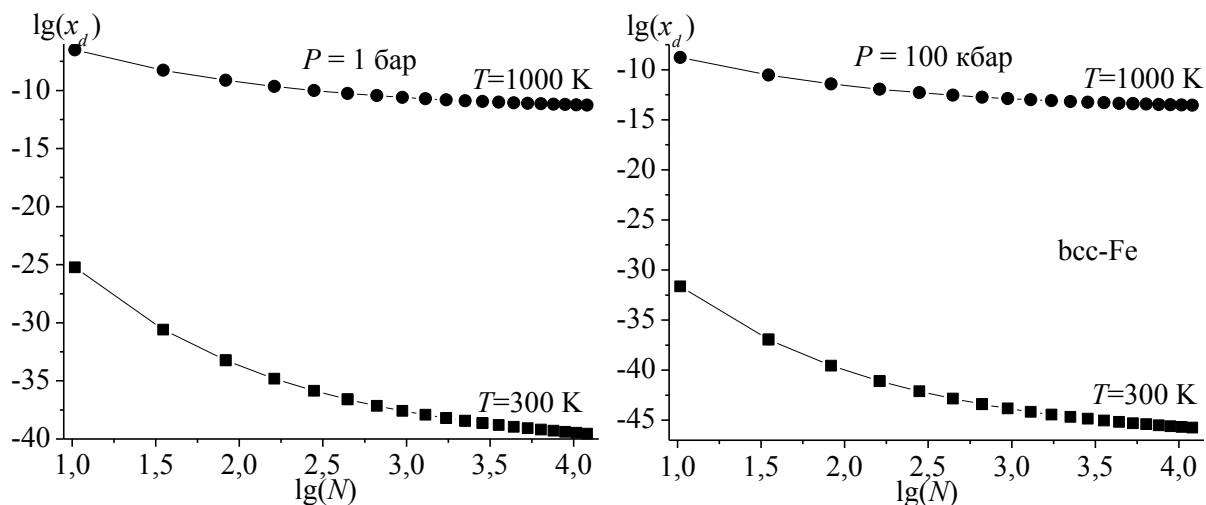


Рис. 5. Изоморфно-изотермические зависимости логарифма вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

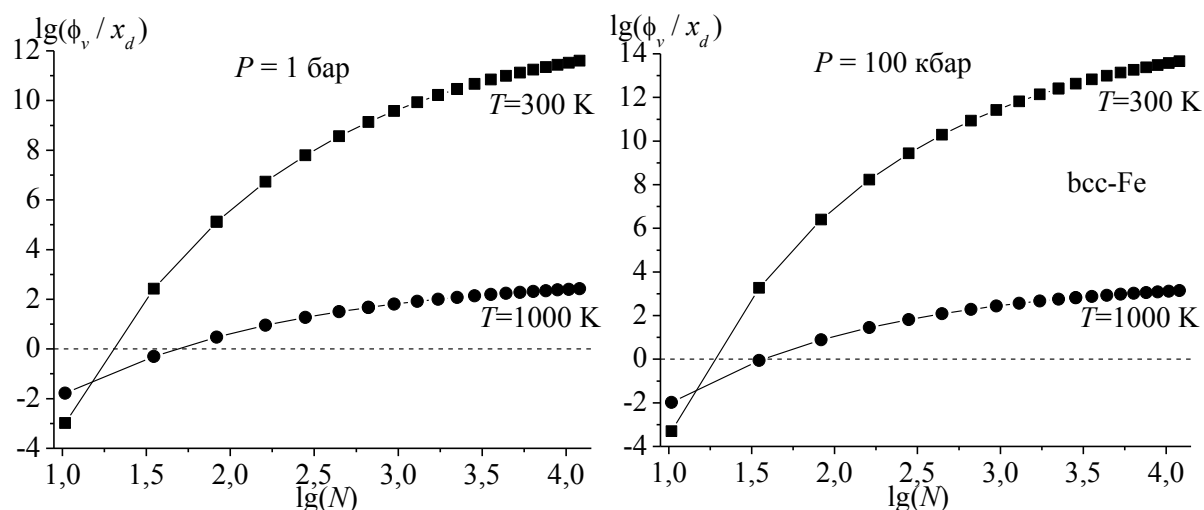


Рис. 6. Изоморфно-изотермические зависимости логарифма отношения вероятности образования вакансии к вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

На рис. 6 показаны изоморфно-изотермические зависимости функции $\lg(\phi_v/x_d)$ от числа атомов N в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe. Слева показаны зависимости, полученные при $P=1$ бар, а справа – при $P=100$ кбар. Линия с кубиками – изотерма $T=300$ К, линия с кружками – изотерма $T=1000$ К. Из рис. 6 видно, что при некотором размере N_{sd} , возрастающем с ростом температуры ($N_{sd}=19-21$ при $T=300$ К, и $N_{sd}=37-49$ при $T=1000$ К), наблюдается вневакансионная самодиффузия [6], при которой число диффундирующих атомов больше числа вакантных узлов в решетке нанокристалла: $x_d > \phi_v$ и $g_m < 0$. Легко понять, что вневакансионная самодиффузия есть следствие усиления роли

поверхностных эффектов над объемными.

Как показано в [6, 9], при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба), размерные зависимости решеточных свойств нанокристалла усиливаются. Поэтому полученные здесь размерные зависимости для нанокристалла с кубической формой ($f = 1$) являются минимальными: при отклонении (в любую сторону) параметра формы от единицы (т.е. при $f \neq 1$) размерные зависимости представленных здесь свойств будут усиливаться.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00041-а) и Программы Президиума РАН (программа № 1.11П(1)).

Библиографический список:

1. **Jiang, Q.** Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials / Q. Jiang, S.H. Zhang, J.C. Li // Solid State Communications. – 2004. – V. 130. – I. 9. – P. 581-584.
2. **Shandiz, M.A.** Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals / M.A. Shandiz // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – I. 32. – P. 325237-1-325237-9.
3. **Guisbiers, G.** Schottky defects in nanoparticles / G. Guisbiers // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – № 6. – P. 2616-2621.
4. **Yu, X.** The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties / X. Yu, Z. Zhan // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V. 9. – I. 1. – P. 1-6.
5. **Звонарева, Т.К.** Нанокластеры платины инкапсулированные в аморфный углерод / Т.К. Звонарева, А.А. Ситникова, Г.С. Фролова, В.И. Иванов-Омский // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – № 3. – С. 331-335.
6. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
7. **Магомедов, М.Н.** Об уравнении состояния простого вещества, описывающем трехфазное равновесие / М.Н. Магомедов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 2. – С. 26-42.
8. **Магомедов, М.Н.** О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла / М.Н. Магомедов // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 3. – С. 227-236.
9. **Магомедов, М.Н.** О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа / М.Н. Магомедов // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 1-2. – С. 76-83.
10. **Магомедов, М.Н.** Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии / М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 48-54.
11. **Sharma, G.** Effect of size with freedom of pressure and temperature for nanomaterials / G. Sharma, M. Kumar // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2016. – V. 54. – I. 4. – P. 251-258.
12. **Xiong, G.** Atomic diffusion within individual gold nanocrystal / G. Xiong, J.N. Clark, C. Nicklin et al. // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Article number 6765.