

05

Легирование наночастиц

© В.М. Кошкин, В.В. Слезов

Национальный технический университет
„Харьковский политехнический институт“, Украина
E-mail: koshkin@kpi.kharkov.ua или vkosh@online.kharkov.ua
Харьковский физико-технический институт

Поступило в Редакцию 20 ноября 2003 г.

Показано, что равновесная растворимость примесей в дисперсных частицах с размерами порядка нескольких десятков ангстрем может превышать равновесную растворимость в массивных образцах в сотни раз. Показано, что одновременный учет изменения поверхностной и объемной энергии при растворении примесей приводит к стабилизации дисперсной системы. Обсуждаются эксперименты, подтверждающие рассмотренный эффект и его возможные практические следствия.

Есть экспериментальные свидетельства того, что в двухфазных металлических сплавах с размерами зерен порядка немногих десятков ангстрем взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии на несколько порядков выше, чем в массивных сплавах. Это наблюдается, когда равновесная растворимость в массивных образцах исключительно мала [1,2]. Выяснение природы явления создает, кажется, новые возможности для физики и техники наночастиц.

Рассмотрим такую систему: расплав A очень большого объема с единственной твердой частицей B в нем. Объем частицы V , площадь ее поверхности S .

Особенности растворения малых частиц исследованы еще 100 лет назад Оствальдом, который показал, что концентрация c над уединенной частицей вещества B , находящейся в ограниченной среде A , экспоненциально растет с ростом отношения S/V , т.е. с уменьшением размеров частиц. Эффект становится существенным для частиц с характерным размером L порядка десятков ангстрем, как и аналогичный эффект Лапласа–Томсона (рост давления паров над каплями с уменьшением их размеров). Эти явления связывают иногда с ростом кривизны поверхности, в действительности же кривизна есть только удобный

макроскопический параметр, описывающий отношение S/V , но не имеет никакого отношения к физике эффекта. Последний определяется только стремлением системы к минимуму свободной энергии, в частности к уменьшению площади поверхности соприкосновения фаз, и имеет место для маленьких кубиков и тонких пленок так же, как для маленьких шариков (см. [3]). Система таких частиц в ограниченном объеме принципиально неустойчива в отношении распределения частиц по размерам и эволюционирует в сторону их укрупнения, так что в пределе достигается равновесие: единственный массивный монокристалл в насыщенном растворе или расплаве. Если же объем растворителя очень велик, то равновесие наступает при полном растворении маленьких частиц. Общая теория эволюции дисперсных систем построена в работе [4], она является универсальной для частиц любой природы, если поверхностное натяжение на границах дисперсных частичек не изменяется в процессе их эволюции.

Но термодинамика „располагает“ и другим способом минимизации свободной энергии двухфазной системы.

Уменьшение свободной энергии может осуществляться не только за счет уменьшения поверхности раздела фаз, но еще и за счет образования твердого раствора вещества A в веществе B , если это понижает удельную поверхностную энергию σ . (То же самое имеет место в системе из двух жидкостей или жидкости и газа). Термодинамика, конечно, использует оба пути для понижения общей свободной энергии. В работах [5,6] исследовано изменение растворимости в твердых частицах в зависимости от их размеров. В данной работе предложен несколько более общий подход, и ниже мы сопоставим наши результаты с выводами [5,6]. Но так или иначе второй из названных термодинамических вариантов прихода дисперсных систем к равновесию исследован пока очень мало, но именно этот аспект равновесий в системах с малыми частицами создает новые перспективы для получения материалов, которые невозможно получить другими способами. Исследуем эту термодинамическую возможность.

Свободная энергия Гельмгольца F указанной системы, если объем A очень велик, определяется только свободной энергией F_B твердой частицы и ее поверхностной энергией $\sigma(C)$. Образование твердого раствора при небольших концентрациях C вещества A в B характеризуется добавочной внутренней энергией U , сопутствующей локализации единичного атома A в кристалле B . Изменение F с учетом обеих

составляющих есть

$$\Delta F = (UCN + NkTC \ln C)V + \sigma(C)S, \quad (1)$$

где N — число атомов в единице объема V , k — константа Больцмана.

Согласно [3], поверхностная энтропия слабо зависит от концентрации, поэтому соответствующий член в (1) опущен.

Уместно предположить в первом приближении, что σ изменяется линейно с изменением концентрации A в B :

$$\sigma(C) = \sigma_{AB} + \beta C, \quad (2)$$

где β — численный коэффициент, к определению которого мы обратимся ниже.

Минимизация F дает для равновесной концентрации C_d в частице B

$$C_d = C_0 \exp\left(-\frac{\beta}{NkT} \cdot \frac{S}{V}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\beta V_m}{RT} \cdot \frac{S}{V}\right), \quad (3)$$

где C_0 есть равновесная концентрация A в массивном кристалле B , V_m — объем одного моля B , R — газовая постоянная, T — температура. Для крупной частицы отношение $S/V \ll 1$, так что, конечно, $C_d = C_0$.

Здесь уместно отметить, что разложение выражения (3) в ряд при малых значениях коэффициента, определяющего зависимость поверхностной энергии от концентрации примесей в частице (2) приводит к выражению, совпадающему с формулами, полученными в [5].

Эффект определяется отношением S/V , которое растет с уменьшением размера частицы как $1/L$, и значением коэффициента β . Именно последний реально определяет смысл обсуждаемых явлений и может быть без затруднений оценен. В самом деле, при концентрации $C = 1$ σ есть удельная энергия на границе чистого кристалла A и его расплава, так что $\beta = \sigma_{0B} - \sigma_{AB}$, где σ_{AB} есть поверхностная энергия на границе чистый кристалл B — чистый расплав A .

Из (3) ясно, что если $\beta < 0$, то равновесное содержание A в кристаллике B растет с уменьшением размеров последнего, если же $\beta > 0$, то равновесная концентрация A в B уменьшается. Именно знак β определяет знак эффекта.

Обсудим это подробно, останавливаясь одновременно на тех следствиях, которые могут оказаться существенными для приложений.

Если энергия связи $B-B$ больше, чем энергия связи $A-A$, то наименьшая поверхностная энергия свойственна границе кристалла с собственным расплавом, так что $\beta < 0$, и следовательно, согласно (3), растворимость A в твердой частичке B должна возрастать с уменьшением размеров последней. Заметим, что такое соотношение энергий связи соответствует малой растворимости A в массивном B , т.е. большим значениям U . Обнаруживается, таким образом, парадоксальный, на первый взгляд, результат: чем меньше растворимость в массивной твердой фазе, тем она больше в твердых частицах малого размера, т.е., именно то, что наблюдали экспериментально авторы [1] и [2]. Согласно (3), отношение равновесных растворимостей A в дисперсном и массивном B не зависит от значений U , которые определяются, вообще говоря, не только различием энергий химической связи, но и искажениями решетки вблизи примесного атома, однако, если обсуждаемые различия в энергии химической связи сколько-нибудь значительны, то именно они вносят главный вклад в U , и вывод относительно антикорреляции растворимостей в массиве и в дисперсной фазе является достаточно общим. И никаких парадоксов: термодинамика выбирает тот микроскопический механизм, который обеспечивает минимум полной свободной энергии, и если выгоднее образовать твердый раствор с уменьшенной энергией поверхности даже за счет „невыгодного“ для массива растворения в твердой фазе, то именно это и осуществляется. Уменьшение поверхностной энергии конкурирует с увеличением внутренней энергии в твердой частице. По виду выражения для C_d , получаемого из уравнения (3):

$$C_d = \exp \left[-\frac{U}{kT} - \frac{\beta}{NkT} \cdot \frac{S}{V} - 1 \right], \quad (4)$$

это выглядит как эффективное уменьшение значения U в малой частице при $\beta < 0$. Эффект позволяет легировать дисперсные частицы в тех случаях, когда введение соответствующих примесей в массивные образцы практически невозможно. Этот же эффект определяет более высокое содержание равновесных вакансий в дисперсных твердых телах по сравнению с массивными, что отмечают многие экспериментаторы.

В случае $\beta > 0$ (когда связь $A-B$ сильнее, чем связь $B-B$, образование поверхности раздела выгоднее, чем растворение компонента A

в твердом B , поскольку на поверхности достигается чистый выигрыш за счет энергии связи $A-B$, а в объеме этот выигрыш уменьшается из-за сопутствующих искажений решетки. Это системы с упорядоченными фазами (твердофазными соединениями — по химической терминологии). В таких системах растворимость в дисперсных частицах будет еще меньше, чем в массивных. Это может быть использовано тоже, например, для устранения отклонений от стехиометрии в полупроводниковых соединениях.

Есть много технических применений, когда дисперсность не является ограничением. Очень интересно, например, обдумать возможности коллоидных лазеров и сцинтилляторов с маленькими частицами, распределенными в матрице „подходящего“ вещества. Это могут быть, в частности, интеркалированные слоистые полупроводники [7], которые диспергируются в процессе интеркаляции вплоть до размеров порядка десятков ангстрем [8]. По-видимому, описанные явления существенны и в нанoeлектронике, где гетерофазные участки в рабочих элементах имеют размеры того же порядка.

Важно: в отличие от равновесия Оствальда–Томсона, которое, как мы видели, соответствует полному растворению, если объем растворителя велик, равновесие по описанному здесь механизму сохраняет набор дисперсных частиц в равновесии с чистым растворителем. Это создает новые возможности для стабилизации (или разрушения) дисперсных систем, что может быть существенным в нынешних технологиях.

В этой работе мы стремились только обозначить эффект. Конечно, будут исследованы равновесия с учетом действия обоих механизмов одновременно, кинетика установления равновесия, эволюция распределений частиц по размерам с целью обобщения результатов [4] и т.п. Очень похоже, что радиационная стойкость частиц с размерами порядка размеров зон неустойчивости точечных дефектов окажется существенно большей, чем у массивных кристаллов (см. [9]).

Вот оценка масштабов обсужденного в статье эффекта. При $T = 1000$ К и характерном для металлов значении $\sigma = 1$ Дж/м² (см. [3]) и размерах частиц порядка $2 \cdot 10^{-9}$ м отношение $C_d/C_0 = 200$. Так что эффект значителен.

Работа поддержана частично грантом УНТЦ NN 36.

Список литературы

- [1] *Зубков А.И., Ильинский А.И., Подгорная О.А.* и др. // Физ. металлов и металловедение. 1990. № 10. С. 197–198.
- [2] *Gleiter H., Weissmuller J., Wollershtein et al.* // Acta materialia. 2001. V. 49. P. 737–745.
- [3] *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 399 с.
- [4] *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2. С. 479–489.
- [5] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 10. С. 112–120.
- [6] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083–1116.
- [7] *Koshkin V.M., Dmitriev Yu.N.* Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure. Switzerland: Academic Publishers, 1994. 138 p.
- [8] *Кошкин В.М., Мильнер А.П.* // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. С. 1431–1435.
- [9] *Кошкин В.М.* // ФНТ. 2002. Т. 28. № 8/9. С. 963–977.