

О поверхностных свойствах наноалмаза

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag@dinet.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2009 г.

В окончательной редакции 22 октября 2009 г.)

С помощью потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса изучены зависимости удельной поверхностной энергии, поверхностного натяжения и поверхностного давления от размера, формы поверхности и температуры наноалмаза со свободной поверхностью. Нанокристалл имеет вид параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный плоскостями (100). Число атомов N в нем изменялось от 5 до ∞ . Рассчитаны изотермо-изоморфные зависимости удельной поверхностной энергии, ее изохорной производной по температуре, поверхностного натяжения и поверхностного давления от размера наноалмаза при температурах от 20 до 4300 К. Результаты показали, что при данных условиях поверхностная энергия положительна, что указывает на невозможность фрагментации наноалмаза при температурах до 4300 К. Поверхностное давление для наноалмаза $P_{sf}(N) \sim N^{-1/3}$ оказалось намного меньшим, чем давление Лапласа $P_{ls}(N)^{-1/3} \sim N^{-1/3}$ для такого же нанокристалла при данных значениях температуры, плотности и числе атомов N . С ростом температуры от 20 до 4300 К изотерма $P_{sf}(N)$ понижается намного заметнее, чем изотерма $P_{ls}(N)$, а при высоких температурах изотерма $P_{sf}(N)$, изменив форму зависимости от размера, заходит в область растяжения малых нанокристаллов. Показано, что параметр решетки наноалмаза может как сжиматься, так и растягиваться при уменьшении размера нанокристалла. Наиболее существенно параметр решетки наноалмаза изменяется при температуре ниже 1000 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (проект № 12.1.19) и РФФИ (грант № 09-08-96508-р-юг-а).

1. Введение

Алмаз является одним из малоизученных веществ. Недостаточно изучены и его поверхностные свойства. Что касается наноалмаза, то его поверхностные свойства на изучены вообще. Между тем задача эта актуальна по той причине, что именно поверхностные свойства играют основную роль как в процессе возникновения наноалмаза, так и при росте алмаза вообще. В связи с этим в настоящей работе без каких-либо подгоночных параметров произведен аналитический расчет поверхностных свойств наноалмаза и изучена эволюция этих свойств с изменением размера и формы нанокристалла при различных температурах.

2. Описание геометрической модели нанокристалла

Рассмотрим систему из N одинаковых атомов при температуре T и давлении P . Изменение свободной энергии такой системы при вариации температуры, объема V , числа атомов и площади поверхности σ равно [1]

$$dF(T, V, N, \Sigma) = -S dT - P dV + \mu dN + \sigma d\Sigma. \quad (1)$$

Здесь S , μ и σ — энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия: $\sigma(T, V, N) = (\partial F / \partial \Sigma)_{T, V, N}$.

Как и в работах [2–4], положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченного

плоскостями (100). Величина $f = N_{ps} / N_{po}$ — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Число атомов в нанокристалле, равно $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi / (6 k_p)$ — параметр структуры, k_p — коэффициент упаковки структуры нанокристалла.

Зависимости нормированного значения среднего координационного числа k_n^* от числа атомов в нанокристалле N и его параметра формы f определяются выражением [2–4]

$$k_n^*(N, f) = k_n(N, f) / k_n(N = \infty) = 1 - Z_s(f) (\alpha^2 / N)^{1/3}, \quad (2)$$

где $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ — функция формы: $Z_s(f = 1) = 1$, $Z_s(f \neq 1) > 1$.

Как видно из (2), при изоморфном ($f = \text{const}$) уменьшении размера нанокристалла значение $k_n^*(N)$ уменьшается тем сильнее, чем заметнее форма нанокристалла отличается от кубической, т.е. чем больше величина f отклоняется (в любую сторону) от единицы.

Объем, площадь поверхности Σ и диаметр (di — расстояние между наиболее удаленными атомами) для прямоугольного параллелепипеда равны

$$V = N_{po}^3 f [c(N, f)]^3 = N \alpha [c(N, f)]^3,$$

$$\Sigma = 6 [c(N, f)]^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

$$di = N_{po} (2 + f^2)^{1/2} \alpha_d c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f),$$

$$Z_d(f) = f^{-1/3} [(2 + f^2) / 3]^{1/2}, \quad (3)$$

где $c(N, f)$ — среднее (по объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, α_s и

α_d — коэффициенты, учитывающие плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе атомов, из которых можно построить бездефектный куб: $N_{\text{cub}} = \text{INT}[N_{po}^3/\alpha]$, где $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$, функция $\text{INT}[X]$ округляет величину X до целого значения, ибо число атомов — это величина целая. При „некубичном“ значении $N \neq N_{\text{cub}}$ бездефектный параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем $k_n^*(N_{\text{cub}} \pm 1) < k_n^*(N_{\text{cub}})$. Таким образом, изоморфная (т.е. рассчитанная при $f = \text{const}$) зависимость $k_n(N)$ монотонно уменьшается при $N \rightarrow N_{\text{min}} = 2^3/\alpha$, но общая зависимость $k_n(N)$ имеет осциллирующий вид с максимумами в точках $k_n(N_{\text{cub}})$, соответствующих нанокристаллам с кубической формой, и с минимумами при таких значениях $N \neq N_{\text{cub}}$, из которых можно построить только бездефектный стержень.

Как показано в работах [2,3], для модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности удельную поверхностную энергию грани (100) и поверхностное давление можно найти из выражений

$$\sigma = -[1/(6\alpha_s c^2)][\partial(F/N)/\partial k_n^*]_{T,c}, \quad (4)$$

$$P_{sf} = P_{ls}(1 + \Delta_p). \quad (5)$$

В формуле (5) первый множитель — это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда при неизменной форме и удельной поверхностной энергии (f и $\sigma = \text{const}$)

$$P_{ls} = \sigma(\partial\Sigma/\partial V)_{N,\alpha,f} = 4\alpha_s Z_s(f)\sigma/[c(N\alpha)^{1/3}] \\ = 4\alpha_s [1 - k_n^*(N, f)]\sigma/(c\alpha). \quad (6)$$

В формуле (5) стоит множитель, который определяется функцией вида

$$\Delta_p = (1/2)(\partial \ln \sigma / \partial \ln c)_{T,N,\alpha,f}. \quad (7)$$

Для жидкой фазы $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов в поверхностный слой происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ , и величину Δ_p можно считать равной нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину Δ_p равной нулю уже нельзя, как на это и было указано в работах [5,6]. Более того, далее показано, что наличие функции Δ_p в выражении (5) приводит к ряду эффектов, присущих только твердой фазе наносистемы.

Для макрокристалла функция $\Delta_p < 0$ и имеет отличное от нуля значение, определяемое значениями плотности и температуры.

При положительном значении P_{sf} поверхностное давление сжимает нанокристалл, как это обычно и допускается. Но наличие функции Δ_p в выражении (5) приводит к тому, что при определенных условиях поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0$. Формулу (5) можно представить в виде $P_{sf} = \sigma_{\text{ten}}(\partial\Sigma/\partial V)_{N,\alpha,f}$, где σ_{ten} — поверхностное натяжение нанокристалла, которое определяется уравнением Шаттлвуса [5–7]: $\sigma_{\text{ten}} = \sigma(1 + \Delta_p)$. При этом величина σ_{ten} может иметь разные знаки для разных граней и менять знак с ростом температуры [5].

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса

$$\varphi(r) = [D/(b-a)]\{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}, \quad (8)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала: $b > a$.

Тогда температура Дебая n -мерного кристалла равна [8]

$$\Theta = A_w \xi_n \{-1 + [1 + (8D/k_b A_w \xi_n^2)]^{1/2}\}, \quad (9)$$

где $A_w = K_R[(n+2)k_n a b(b+1)/16n^2(b-a)]R^{b+2}$, k_b и \hbar — постоянные Больцмана и Планка, m — масса атома, $K_R = \hbar^2/(k_b r_0^2 m)$, $\xi_n = 4n^2/[(n+1)k_n(\infty)]$, $R = r_0/c$.

Из (9) легко найти выражения для первого и второго параметров Грюнайзена

$$\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T = (b+2)/[2n(1+x_n)], \\ x_n = A_w \xi_n / \Theta, \quad (10)$$

$$q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(V)]_T = \gamma x_n(1+2x_n)/(1+x_n). \quad (11)$$

Используя (как и в [2,3]) для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, свободную энергию нанокристалла в виде n -мерного параллелепипеда можно представить выражением [9]

$$F/[Nk_b k_n(\infty)] = [k_n^*(N, f)/2](D/k_b)U(R) + n[\Theta_e/k_n(\infty)] \\ \times \{0.5 + (T/\Theta_e) \ln[1 - \exp(-\Theta_e/T)]\}, \quad (12)$$

где функция потенциальной энергии $U(R)$ в приближении „взаимодействия только ближайших соседей“ в соответствии с (8) равна $U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a)$.

Так как температура Эйнштейна связана с температурой Дебая соотношением [9] $\Theta_e = [n/(n+1)]\Theta$, то из (4)–(12) при $n = 3$ можно получить

$$\sigma = -[k_n(N = \infty)D/(12\alpha_s r_0^2)]R^2 L_e(N, f), \quad (13)$$

$$(\partial\sigma/\partial T)_{c,N,f} = -\{\gamma k_b/[2\alpha_s(b+2)r_0^2 k_n^*(N, f)]\} \\ \times R^2 C_E(\Theta_e/T), \quad (14)$$

$$\Delta_p = -1 - (1/2)\{U(R)' - 54[\gamma/(b+2)](q - \gamma t_y) \times [k_b \Theta_e / Dk_n(N, f)]E_w(\Theta_e/T)\} / L_e(N, f), \quad (15)$$

$$P_{sf} = [k_n(\infty)D / (6ar_0^3)]R^3[1 - k_n^*(N, f)]\{U(R)' - 54 \times [\gamma/(b+2)](q - \gamma t_y)[k_b \Theta_e / Dk_n(N, f)]E_w(\Theta_e/T)\}. \quad (16)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$L_e(N, f) = (2/D)[\partial(F/N)/\partial k_n]_{T,c} = U(R) + 18[\gamma(N, f)/(b+2)] \times [k_b \Theta_e(N, f) / Dk_n(N, f)]E_w(y),$$

$$t_y = 1 - \{2y \exp(y) / [\exp(2y) - 1]\},$$

$$E_w(y) = 0.5 + [\exp(y) - 1]^{-1}, \quad y = \Theta_e/T,$$

$$C_E(y) = 3y^2 \exp(y) / [\exp(y) - 1]^2,$$

$$U(R)' = R[\partial U(R) / \partial R] = ab(R^b - R^a) / (b - a). \quad (17)$$

Очевидно, что в „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $V/N = \text{const}$) функции P_{Is} из (6) и P_{sf} из (16) исчезают, ибо в этом случае $k_n^*(N, f) \rightarrow 1$.

3. Определение параметров межатомного взаимодействия для алмаза

В работе [10] было показано, что глубина потенциала (8) для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов и ван-дер-ваальсовых кристаллов) существенно зависит от вида деформации (упругой или пластической), которой подвергается кристалл. Это обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи (которая работает при упругой деформации) равна (рис. 1)

$$D = 18B_{00}V_{00}/(k_n ab N_A) = D_s + \Delta D,$$

$$D_s = L_{00}/(k_n/2),$$

где L_{00} и B_{00} — энергия сублимации и изотермический модуль упругости при $T = 0$ К и $P = 0$, $V_{00} = (\pi/6k_p)N_A r_0^3$ — молярный объем кристалла при $T = 0$ К и $P = 0$, N_A — число Авогадро, $D_s/2 = L_{00}/k_n$ — энергия связи электрона с „чужим“ ионом, т.е. одно из двух звеньев слабой связи, $\Delta D/2 = (D - D_s)/2 = D_s/2 + d$ — энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев сильной связи (рис. 4 в [10]). При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна D . Именно из значения D и

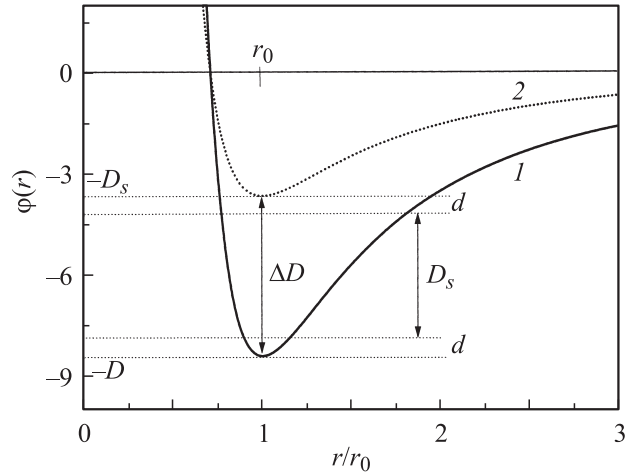


Рис. 1. Потенциал межатомного взаимодействия (8) в алмазе ($a = 2.21$, $b = 3.79$) для общей связи $D = D_s + \Delta D = 8.43$ eV (1) и слабой связи $D_s = L_{00}/(k_n/2) = 3.68$ eV (2). $\Delta D = D - D_s = (D/2) + d = 4.75$ eV — разность найденной из модуля упругости и определенной по энергии сублимации алмаза при $T = 0$ К и $P = 0$ глубины, $d = \Delta D - (D/2) = (D/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2 = 0.535$ eV — энергия притяжения обобщенного в ковалентной связи валентного электрона к „своему“ иону углерода.

необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая Θ , коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации структуры ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации L_{00} , энергия активационных процессов (образования вакансий и самодиффузии), а также удельная поверхностная энергия.

Значения параметров межатомного потенциала (8) для алмаза ($m = 12.01$ а.м.у., $k_n = 4$, $k_p = 0.3401$, $\xi_3 = 2.25$) из [10], которые были использованы для расчета поверхностной энергии и поверхностного давления, и получаемые из них при $R = r_0/c = 1$ значения характеристических температур и параметров Грюнрайзена равны

$$r_0 = 0.1545 \text{ nm}, \quad D_s/k_b = 42702.73 \text{ K} = 3.68 \text{ eV},$$

$$b = 3.79, \quad a = 2.21, \quad A_w(E = 1)\xi_3 = 13.427 \text{ K},$$

$$\Theta_e(R = 1) = 1060.83 \text{ K}, \quad \Theta(R = 1) = 1414.44 \text{ K},$$

$$x_3 \cdot 10^3 = 9.493, \quad \gamma(R = 1) = 0.956,$$

$$q(R = 1) \cdot 10^3 = 9.16.$$

Результаты расчетов удельной поверхностной энергии грани (100), ее изохорной производной по температуре (14), функции Δ_p из (15) и поверхностного натяжения для макрокристалла ($N = \infty$) алмаза ($m = 12.01$ а.е.м., $k_n = 4$, $k_p = 0.3401$, $\xi_3 = 2.25$, $\alpha = 1.54$, $\alpha_s = 1.333$, $\alpha_d = 1.1547$) при $R = 1$ и различных значениях температуры

T, K	T/Θ_e	$\sigma(100), 10^{-3} J/m^2$ (13)	$\sigma_{est}^1, 10^{-3} J/m^2$	$-(\partial\sigma/\partial T)_V, 10^{-6} J/m^2 \cdot K$ (14)	$-\Delta_p$ (15)	$\sigma_{ten}(100), 10^{-3} J/m^2$	$-\Delta\sigma_{ten}/\Delta T^5, 10^{-6} J/m^2 \cdot K$
20	0.01885	6118.2		0	0.986772	80.928	
150	0.14140	6118.1	9300 [11] ²	4.57	0.986910	80.084	6.49
300	0.28280	6114.8	9100 [12] ²	41.51	0.988891	67.927	81.05
600	0.56560	6094.7	6513 [13] ²	83.33	0.993020	42.541	84.62
1000	0.94266	6057.8	5710 [14]	97.90	0.995668	26.240	40.75
2000	1.88532	5955.3	5948 [15] ³	104.95	0.998104	11.292	14.95
3000	2.82798	5849.5		106.32	0.999125	5.117	6.18
4300 ⁴	4.05343	5710.8		106.89	0.999943	0.326	3.69

¹ Здесь σ_{est} — теоретическая оценка других авторов для грани (100) при $T \leq 298 K$.

² Величина $\sigma(100)$ определена из $\sigma(111)$ при использовании соотношения [11,12]: $\sigma(100) = 3^{1/2}\sigma(111) = 2^{1/2}\sigma(110)$, справедливого для структуры алмаза.

³ Данная оценка получена в [15] по упрощенной (при $T/\Theta \gg 1$) формуле при $R = 1$ и температуре плавления $T_m = 4100 K$. Там же по упрощенным формулам при $R = 1$ и $T_m = 4100 K$ были получены оценки $(\partial\sigma/\partial T)_V = -108.6$ и $(\partial\sigma/\partial T)_P = -185.9 [10^{-6} J/m^2 \cdot K]$.

⁴ Сведения о теоретической величине температуры плавления алмаза $T_m = 4300 K$ взяты из [16].

⁵ Данную величину рассчитывали из значений σ_{ten} и разности температур.

4. Расчеты поверхностной энергии для макро- и наноалмаза

В таблице представлены результаты расчета удельной поверхностной энергии из (13), ее изохорной производной по температуре (14), функции Δ_p из (15) и поверхностного натяжения для макроалмаза ($N = \infty$) при различных значениях температуры от 20 до 4300 K и $R = 1$. Температура 4300 K была определена в [16] как теоретическая температура плавления алмаза, хотя необходимо отметить, что уже с 2000 K алмаз начинает графитизироваться. Величина $R = 1$ в расчетах была

взята в связи с тем, что тепловое расширение в алмазе мало, и (как показано далее) оно может компенсироваться сжатием поверхностным давлением. Сравнение рассчитанных значений σ с теоретическими оценками из работ [11–15] показало хорошее согласие с наиболее современными результатами.

На рис. 2 показаны изоморфные ($f = 1$ и 5) размерные зависимости нормированных (на значение для макрокристалла) величин: среднего координационного числа (2), температуры Дебая (9) и второго параметра Грюнайзена (11) (в данном масштабе они практически сливаются), параметра Грюнайзена (10) для наноалмаза ($\alpha = 1.54$). Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (при данном f) значений числа атомов N в нанокристалле: $N = INT[fN_{po}^3/\alpha]$ при $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$. Число атомов в минимальном ($N_{po} = 2$) нанокристалле со структурой алмаза равно $N_{min}(1) = INT[2^3/1.54] = 5$ — для „кубической“ изоморфы ($f = 1$); $N_{min}(5) = INT[5 \cdot 2^3/1.54] = 26$ — для „стержневидной“ изоморфы с $f = 5$. Любое отклонение формы нанокристалла от кубической (стержневидная с $f > 1$ или пластинчатая с $f < 1$) приводит к изменению величины N_{min} и положения разрешенных значений числа атомов N в изоморфных (при данном f) нанокристаллах. Размерные изоморфные зависимости для „некубических“ нанокристаллов лежат для функций k_n^* , Θ^* , q^* ниже, а для γ^* — чуть выше (в масштабе рис. 2 они сливаются) соответствующих „кубических“ изоморф (где $f = 1$). Такое поведение указанных функций легко понять, ибо при условии (которое для алмаза соблюдается) $D/(k_b A_w \xi_n^2) \gg 1/8$ выражение (9) можно упростить к виду $\Theta \cong (8DA_w/k_b)^{1/2}$, откуда легко получить

$$\Theta^*(N, f) = \Theta(N, f)/\Theta(\infty) \cong [k_n^*(N, f)]^{1/2}. \quad (18)$$

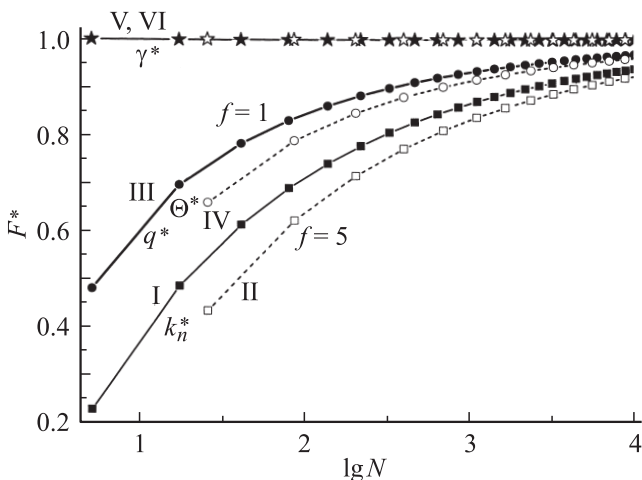


Рис. 2. Изоморфные размерные зависимости нормированных (на значение для макрокристалла) величин наноалмаза среднего координационного числа (2) (I, II), температуры Дебая (9) и второго параметра Грюнайзена (11) (в данном масштабе они практически сливаются) (III, IV), параметра Грюнайзена (10) (V, VI). I, III, V — „кубические“ изоморфы ($f = 1$), II, IV, VI — „стержневидные“ изоморфы с $f = 5$.

Если $x_n(\infty) = A_w(\infty)\xi_n/\Theta(\infty) \ll 1$, то из выражений (10) и (11) легко получить

$$\gamma^*(N, f) \cong [1 + x_n(\infty)](1 - x_n) \cong 1, \quad (19)$$

$$x_n(N, f) \cong x_n(\infty)[k_n^*(N, f)]^{1/2},$$

$$q^*(N, f) \cong [k_n^*(N, f)]^{1/2}. \quad (20)$$

На рис. 3 показаны рассчитанные изотермо-изоморфные ($f = 1$; форма куба) размерные зависимости нормированных (на значение для макрокристалла) величин удельной поверхностной энергии (13) и ее изохорно-изоморфной производной по температуре (14) для наноалмаза при $R = 1$ и температурах 20 и 4300 К. Данное поведение указанных функций легко понять, если учесть, что в пределе низких ($T \approx 0$ К) и высоких ($\Theta_e/T \ll 1$) температур при $R = 1$ функцию L_e из (17) можно упростить к виду

$$L_e(N, f)_{\text{low}} \cong -1 + 3[k_b\Theta_e(N, f)/Dk_n(N, f)] \times \{0.5 + \exp[-\Theta_e(N, f)/T]\},$$

$$L_e(N, f)_{\text{high}} \cong -1 + 3[k_bT/Dk_n(N, f)].$$

Отсюда легко получить предельные выражения для функции из (14)

$$(\partial\sigma_{\text{low}}/\partial T)_{c,N,f} \cong -\{k_b/[4\alpha_s r_0^2 k_n^*(N, f)]\} \times [\Theta_e(N, f)/T]^2 \exp[-\Theta_e(N, f)/T],$$

$$(\partial\sigma_{\text{high}}/\partial T)_{c,N,f} \cong -k_b/[4\alpha_s r_0^2 k_n^*(N, f)],$$

$$(\partial\sigma_{\text{low}}/\partial T)_{c,N,f^*} \cong \exp\{[\Theta_e(\infty) - \Theta_e(N, f)]/T\},$$

$$(\partial\sigma_{\text{high}}/\partial T)_{c,N,f^*} \cong 1/k_n^*(N, f). \quad (21)$$

Из (21) видно, что размерные изотермо-изоморфные зависимости для „некубических“ нанокристаллов лежат для σ^* ниже, а для функции $(\partial\sigma/\partial T)_{c,N,f^*}$ выше, чем соответствующие зависимости для „кубических“ нанокристаллов (где $f = 1$) на рис. 3. Из полученных результатов видно, что при $f = 1$, $R = 1$ и $T = 20$ –4300 К поверхностная энергия наноалмаза везде положительна ($\sigma > 0$), что указывает на невозможность фрагментации наноалмаза. При этих условиях нанокристаллы стремятся принять компактную форму с минимальной площадью поверхности.

Как показано в [2,15], для n -мерного нанокристалла в случае высоких температур ($T \gg \Theta$) условие $\sigma(T, c, N, f) < 0$ выполняется при соблюдении неравенства

$$T > T_{fr}(R, N) = T_{fr}k_n^*(N, f)[(bR^a - aR^b)/(b - a)], \quad (22)$$

где $T_{fr} = T_{fr}(R = 1, N = \infty) = k_n(N = \infty)D_s/(nk_b)$ — „температура фрагментации“ макрокристалла.

При выполнении условия (22) реализуется экзотермический процесс фрагментации размера и дендритизации формы нанокристалла, который для краткости назовем

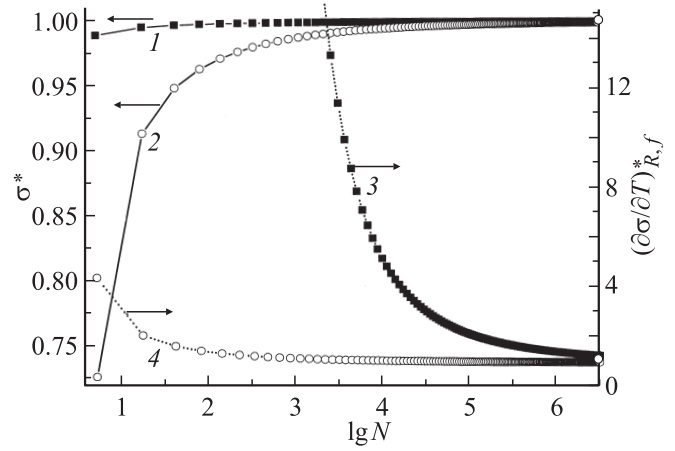


Рис. 3. Изоморфные ($f = 1$, форма куба) размерные зависимости нормированных (на значение для макрокристалла) величин удельной поверхностной энергии (13) (1, 2) и ее изохорно-изоморфной производной по температуре (14) (3, 4) для наноалмаза при $R = 1$ и температурах, равных 20 (1, 3) и 4300 К (2, 4).

F–D-процессом. Условие F–D-процесса (22) можно достигнуть следующими способами [2,15]:

- 1) „барическим“: изменением R (как сжатием, так и растяжением) при $T, N, f = \text{const}$;
- 2) „термическим“: увеличением T при $R, N, f = \text{const}$;
- 3) „размерным“: при уменьшении N для $R, T, f = \text{const}$;
- 4) „деформационным“: отклонением f от единицы при $R, T, N = \text{const}$.

Полагая $b = 2a$, получаем, что условие (22) может выполняться как при сжатии, так и при всестороннем

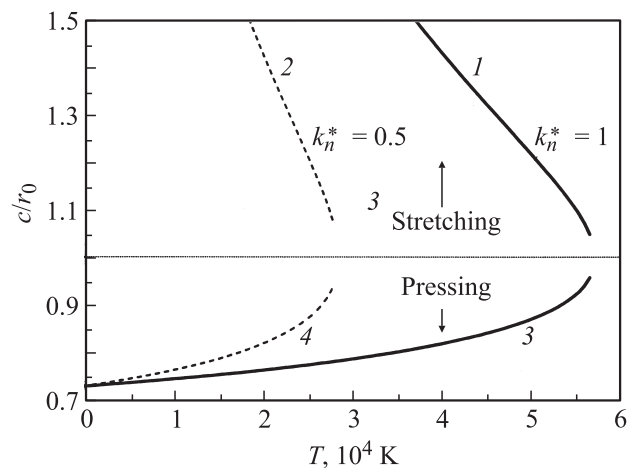


Рис. 4. Рассчитанные по формуле (23) величины всестороннего растяжения (1, 2) и сжатия (3, 4), начиная с которых реализуется F–D-процесс ($\sigma < 0$), в зависимости от температуры алмаза. 1, 3 — макрокристалл ($k_n^*(N = \infty) = 1$), 2, 4 — наноалмаз ($k_n^*(N, f) = 0.5$).

растяжении системы

$$(c/r_0)_{\text{prs}} < \left\{ 1 + \left\{ 1 - [(T/T_{fr})/k_n^*(N, f)] \right\}^{1/2} \right\}^{-1/a},$$

$$(c/r_0)_{\text{str}} > \left\{ 1 - \left\{ 1 - [(T/T_{fr})/k_n^*(N, f)] \right\}^{1/2} \right\}^{-1/a}. \quad (23)$$

Для алмаза ($a = 2.21$, $T_{fr} = (4/3)(D_s/k_b) = 56936.96$ К) предельные величины из (23) в зависимости от температуры и „размерного аргумента“ k_n^* показаны на рис. 4. Из него видно, что осуществить F–D-процесс наноалмаза при экспериментально достижимых ныне значениях температуры и деформации пока нереально. Отметим, что при получении (23) не учитывалось ни образование вакансий, ни делокализация атомов. Учет этих процессов может существенно понизить полученное для всестороннего растяжения значение $(c/r_0)_{\text{str}}$.

5. Расчеты поверхностного давления для наноалмаза

На рис. 5 и 6 представлены рассчитанные изотермо-изоморфные размерные зависимости давления Лапласа (6) и поверхностного давления (16) для наноалмаза при $R = 1$ и температурах от 20 до 4300 К. Из рис. 5 видно, что результирующее поверхностное давление P_{sf} оказывается намного меньшим, чем давление Лапласа, рассчитанное по формуле (6) для такого же изоморфно-изомерного нанокристалла: правая шкала для P_{sf} в 30 раз меньше, чем левая шкала для P_{ls} . Более того, с ростом температуры от 20 до 4300 К изотерма $P_{sf}(f = 1, N)$ понижается намного заметнее, чем изотерма $P_{ls}(f = 1, N)$, и даже, изменив форму зависимости от размера, заходит при высоких температурах в область растяжения (где $P_{sf} < 0$) малых нанокристаллов, как это и показано в большем масштабе на рис. 6.

Размерные изотермо-изоморфные зависимости для „некубических“ нанокристаллов лежат для функции

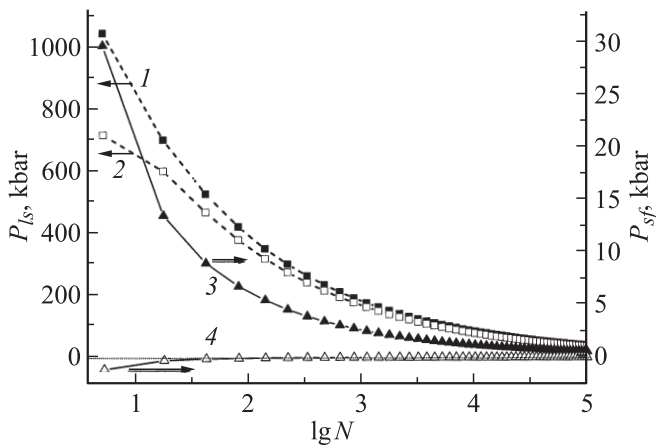


Рис. 5. Изотермо-изоморфные ($f = 1$) размерные зависимости давления Лапласа (6) (1, 2) и поверхностного давления (16) (3, 4) для наноалмаза при $R = 1$ и температурах, равных 20 (1, 3) и 4300 К (2, 4).

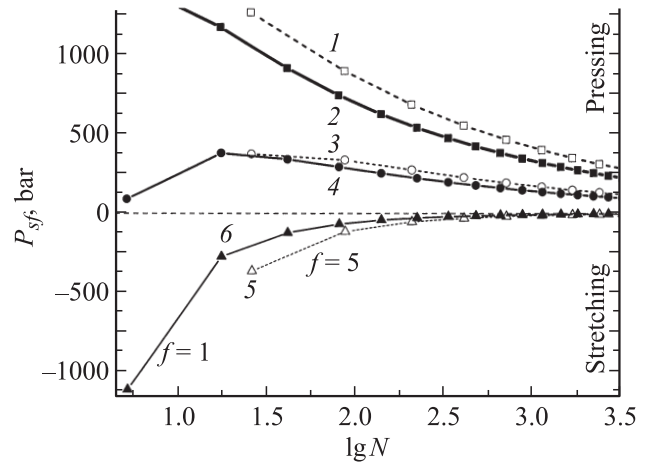


Рис. 6. Изотермо-изоморфные размерные зависимости поверхностного давления (16) для наноалмаза при $R = 1$ и температурах, равных 2000 (1, 2), 3000 (3, 4) и 4300 К (5, 6). 1, 3, 5 — „стержневидные“ изоморфы с параметром формы $f = 5$; 2, 4, 6 — „кубические“ изоморфы ($f = 1$).

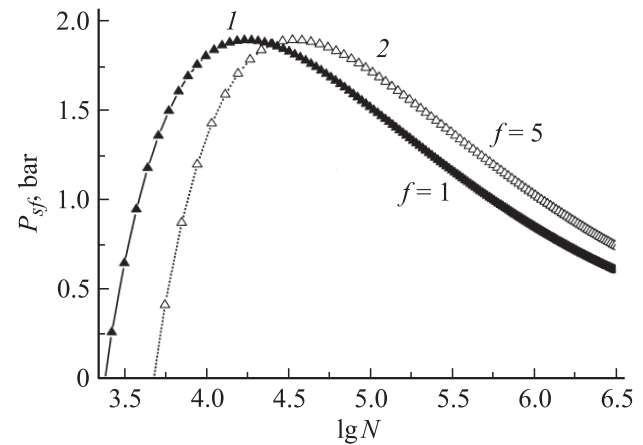


Рис. 7. Изотермо-изоморфные размерные зависимости поверхностного давления (16) для наноалмаза при $R = 1$ и температуре 4300 К. 1 — „кубическая“ изоморфа ($f = 1$), 2 — „стержневидная“ изоморфа с $f = 5$.

$P_{ls}(N)$ при любых T и для функции $P_{sf}(N)$ при $T < 3000$ К выше, чем соответствующие зависимости для „кубических“ нанокристаллов. Что касается эволюции размерной зависимости поверхностного давления $P_{sf}(N)$ с изменением формы нанокристалла при $T > 3000$ К, то она имеет нелинейный характер, как это показано на рис. 6 и 7.

Расчеты для наноалмаза при $R = 1$ показали, что „кубическая“ изотерма $P_{sf}(3000 \text{ К}, f = 1, N)$ при $N_{po} = 3$ (т.е. при $N = 17$, $d_i = 0.927 \text{ nm}$) имеет максимум $P_{sf}(3000 \text{ К}, f = 1, 17)_{\text{max}} = 384.6 \text{ bar}$. Между $N_{po} = 15$ и 16 (т.е. при $N = 2192\text{--}2660$, $d_i = 4.635\text{--}4.944 \text{ nm}$) „кубическая“ изотерма $P_{sf}(4300 \text{ К}, f = 1, N)$ переходит из области сжатия в область растяжения, а при $N_{po} = 30$

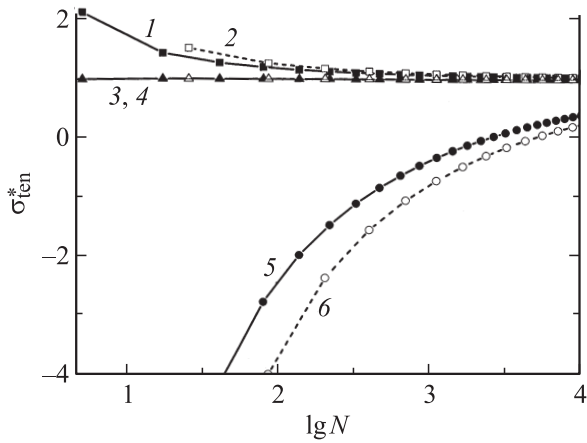


Рис. 8. Изотермо-изоморфные размерные зависимости поверхностного натяжения (нормированного на значение для макроалмаза из таблицы) для наноалмаза при $R = 1$ и $f = 1$ (1, 3, 5) и 5 (2, 4, 6). 1, 2 — изотермы при 20 К, 3, 4 — изотермы при 1000 К (изоморфы $f = 1$ и 5 в данном масштабе сливаются), 5, 6 — изотермы при 4300 К.

(т.е. при $N = 17537$, $d_i = 9.27$ nm) данная изотерма имеет максимум $P_{sf}(4300 \text{ К}, f = 1, 17537)_{\max} = 1.9$ bar. „Стержневидная“ изотерма $P_{sf}(4300 \text{ К}, f = 5, N)$ между $N_{po} = 11$ и 12 (т.е. при $N = 4322-5612$, $d_i = 10.197-11.124$ nm) переходит из области сжатия в область растяжения, а при $N_{po} = 22$ (т.е. при $N = 34581$, $d_i = 20.394$ nm) данная изотерма имеет максимум $P_{sf}(4300 \text{ К}, f = 5, 17537)_{\max} = 1.9$ bar. Изоморфы $P_{sf}(4300 \text{ К})$ с $f = 1$ и 5 пересекаются при $N = 25530-25980$ и $P_{sf}(4300 \text{ К}) = 1.876$ bar.

В работах [5,6,17–24] был подвергнут сомнению сам факт существования поверхностного давления для нанокристаллов. Причем в качестве экспериментального подтверждения „отсутствия давления Лапласа“ приводились экспериментальные результаты, обнаружившие как увеличение параметра решетки нанокристаллов при уменьшении их размера, так и независимость межатомного расстояния от числа атомов N в нанокристалле. Как следует из полученных в настоящей работе результатов, поверхностное давление для ограниченного нанокристалла отлично от нуля, но оно много меньше того поверхностного давления, которое получается по формуле Лапласа (6). Из полученных результатов видно, что данный эффект обусловлен поведением функции Δ_p из (7), которая для жидкой фазы равна нулю: $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$.

На рис. 8 показаны изотермо-изоморфные зависимости поверхностного натяжения для наноалмаза при $R = 1$ и температурах 20, 1000 и 4300 К для кубической ($f = 1$) и стержневидной ($f = 5$) форм поверхности. Легко видеть, что при высоких температурах ($T > 1000$ К) поверхностное натяжение возрастает, а при низких — уменьшается с уменьшением размера нанокристалла.

6. О размерном изменении межатомного расстояния для наноалмаза

Многие авторы отмечали трудность получения и неоднозначность трактовки экспериментальных зависимостей параметра решетки от размера нанокристаллов. Здесь может оказывать влияние множество факторов: появление окисной пленки, адсорбция различных примесей, возможность полиморфных переходов, перестройка структуры в стабильные кластерные изомеры и др. [5,17–24]. Например, для кремния в одних работах обнаружено увеличение [5,24], а в других — уменьшение [25] параметра решетки при уменьшении размера. Сжатие нанокристаллов германия экспериментально наблюдалось в работе [26]. Несмотря на экспериментальные трудности изучения данного вопроса, большинство авторов признает, что „сокращение параметра решетки для частиц размером менее 10 nm достаточно реально“ [24]. В подтверждение этого приводится экспериментальный факт уменьшения межъядерного расстояния в димерах металлов по сравнению с массивными металлами.

Исходя из наших результатов размерное изменение расстояния между центрами ближайших атомов в нанокристалле (или среднего по нанокристаллу параметра решетки) можно понять из следующих очевидных соотношений:

$$\begin{aligned} \Delta V/V &= 3\Delta c/c = -\Delta P/B_T \\ &= -P_{sf}/B_T = -P_{ls}(1 + \Delta_p)/B_T, \end{aligned} \quad (24)$$

где $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль упругости, который вне области фазовых переходов первого рода (плавление или полиморфные переходы) всегда больше нуля.

В работе [27] отмечалось, что для металлов выполняется следующее корреляционное соотношение: $\sigma/B_T \approx 0.05$ nm. Для алмаза при $T = 0$ К получено $B_{T=0\text{ К}} = 4458.8-4430$ kbar [28]. Используя значение из таблицы $\sigma(0 \text{ К}) = 6118.2 \cdot 10^{-3}$ J/m², получим

$$\sigma(0 \text{ К})/B_{T=0\text{ К}} = 0.137-0.138 \text{ \AA} \cong 0.014 \text{ nm}$$

или

$$\sigma(0 \text{ К})/(r_0 B_{T=0\text{ К}}) \cong 0.0906. \quad (25)$$

Это в 3.5 раза меньше, чем для металлов.

Так как в [29] было экспериментально доказано, что величина B_T уменьшается с уменьшением размера, допустим, что полученное для макроалмаза корреляционное соотношение (25) выполняется и для наноалмаза.

Тогда из (6), (24) и (25) получим

$$\begin{aligned} \Delta c/c &= -P_{ls}(1 + \Delta_p)/(3B_T) \approx -(4/3)0.014(\alpha_s/\alpha) \\ &\times [1 - k_n^*(N, f)](1 + \Delta_p)/(c/nm) \\ &\cong -0.0162[1 - k_n^*(N, f)](1 + \Delta_p)/(r_0/nm) \\ &= -0.1046[1 - k_n^*(N, f)](1 + \Delta_p). \end{aligned} \quad (26)$$

Отметим, что к данной величине необходимо еще добавить некое значение, обусловленное изменением межплоскостного расстояния вблизи поверхности по сравнению с идеальным кристаллом (релаксационный эффект) [5,6,18–22]. Но в данном случае ввиду неопределенности релаксационного эффекта для алмаза мы эту поправку не учитываем.

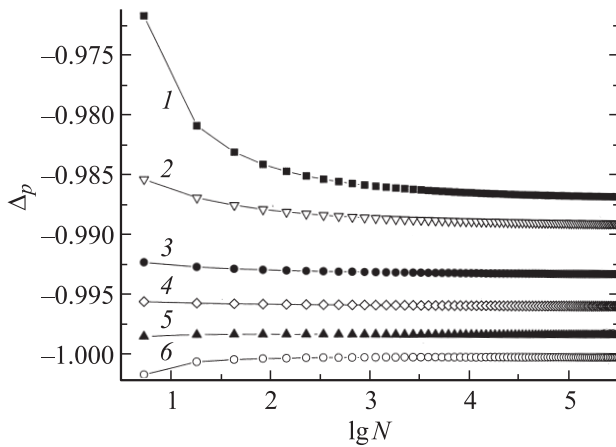


Рис. 9. Изотермо-изоморфные размерные зависимости функции Δ_p из (7) для наноалмаза при $R = 1$ и $f = 1$. „Кубические“ изотермы при различных температурах. T, K : 1 — 20, 2 — 300, 3 — 600, 4 — 1000, 5 — 2000, 6 — 4300.

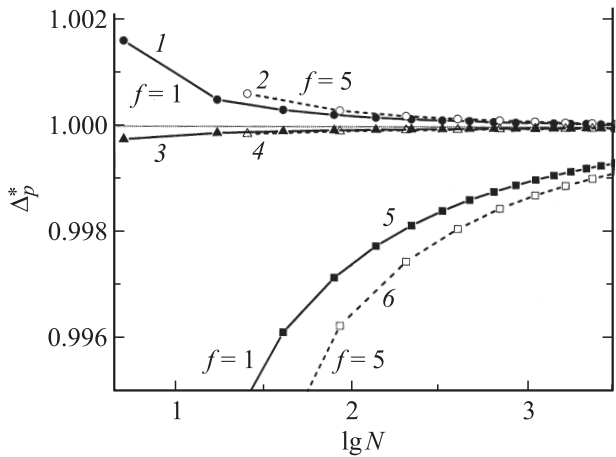


Рис. 10. Изотермо-изоморфные размерные зависимости функции $\Delta_p^* = \Delta_p(N, f)/\Delta_p(N = \infty)$ для наноалмаза при $R = 1$ и $f = 1$ (1, 3, 5) и 5 (2, 4, 6). 1, 2 — изотермы при 4300 К, 3, 4 — изотермы при 1000 К (изоморфы $f = 1$ и 5 в данном масштабе сливаются), 5, 6 — изотермы при 20 К.

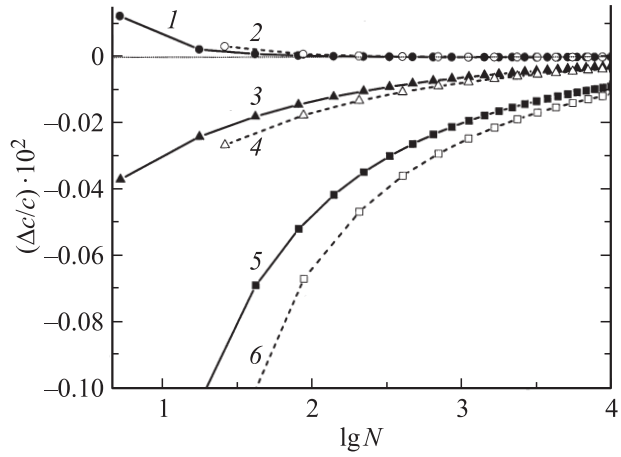


Рис. 11. Изотермо-изоморфные размерные зависимости изменения параметра решетки $\Delta c/c$, оцененные по (26) для наноалмаза при $R = 1$ и $f = 1$ (1, 3, 5) и 5 (2, 4, 6). Изотермы при различных температурах. T, K : 1, 2 — 4300, 3, 4 — 1000, 5, 6 — 20.

Из (26) видно, что для макрокристалла (т.е. при $N \rightarrow \infty$ и $k_n^* \rightarrow 1$) получаем $\Delta c/c \rightarrow 0$. Что касается нанокристалла, то здесь величина отношения $\Delta c/c$ определяется не только „размерным аргументом“ k_n^* , но и величиной $\Delta_p < 0$, а знак разности Δc определяется знаком функции $1 + \Delta_p$. Для наноалмаза изменение функции $\Delta_p(T, N)$ при $R = 1$ и $f = 1$ показано на рис. 9, а размерные зависимости функции $\Delta_p^* = \Delta_p(N, f)/\Delta_p(N = \infty)$ для $f = 1$ и 5 — на рис. 10. Для макрокристалла функция $\Delta_p(R = 1, N = \infty, T)$ представлена в таблице.

На рис. 11 показано изоморфное размерное изменение функции $\Delta c/c$ при $R = 1$ и температурах 20 и 4300 К как при $f = 1$, так и при $f = 5$. Из рис. 11 видно, что размерное изменение параметра решетки наноалмаза с ростом температуры меняет знак. Но величина $\Delta c/c$ наиболее заметна при низких температурах, а при температурах, больших 1000 и вплоть до 4300 К, размерное изменение величины $\Delta c/c$ незначительно. Данный вывод обоснован, если справедливы соотношения (25) и (26). Но если величина в (26) для наноалмаза будет возрастать с уменьшением размера, то и величина $\Delta c/c$ будет меняться значительно.

7. Выводы

- 1) Рассчитаны удельная поверхностная энергия и ее изохорная производная по температуре для макроалмаза при различных значениях температуры от 20 до 4300 К.
- 2) Рассчитаны изоморфные размерные зависимости среднего координационного числа, температуры Дебая, первого и второго параметра Грюнайзена для наноалмаза от $N = 5$ до ∞ . Показано, что размерные зависимости для „некубических“ нанокристаллов (пластинчатых или стержневидных) лежат для функций k_n^* , Θ^* и q^* ниже,

а для функции γ^* — чуть выше, чем соответствующие зависимости для „кубических“ нанокристаллов.

3) Рассчитаны изотермо-изоморфные размерные зависимости удельной поверхностной энергии и ее производной по температуре для наноалмаза от $N = 5$ до ∞ при $R = 1$ и температурах от 20 до 4300 К. Размерные изотермо-изоморфные зависимости для „некубических“ нанокристаллов лежат для функции σ^* ниже, а для функции $(\partial\sigma/\partial T)_{c,N,f}^*$ выше, чем соответствующие зависимости для „кубических“ нанокристаллов.

4) Показано, что поверхностная энергия наноалмаза везде положительна: $\sigma > 0$. Это обстоятельство указывает на невозможность фрагментации наноалмаза при температурах до 4300 К.

5) Рассчитаны изотермо-изоморфные размерные зависимости поверхностного давления для наноалмаза при $R = 1$ и температурах от 20 до 4300 К. Показано, что поверхностное давление $P_{sf}(N) \sim N^{-1/3}$ намного меньше, чем давление Лапласа $P_{ls}(N) \sim N^{-1/3}$ для такого же изоморфно-изомерного наноалмаза при данных значениях температуры и плотности.

6) С ростом температуры от 20 до 4300 К изотерма $P_{sf}(f = 1, N)$ понижается сравнительно заметнее, чем изотерма $P_{ls}(f = 1, N)$, и даже, изменив форму зависимости от размера, при высоких температурах заходит в область растяжения малых нанокристаллов, где $P_{sf} < 0$.

7) Размерные изотермо-изоморфные зависимости для „некубических“ нанокристаллов лежат для функции $P_{ls}(N)$ при любых T и для функции $P_{sf}(N)$ при $T < 3000$ К выше, чем соответствующие зависимости для „кубических“ нанокристаллов. Но при $T > 3000$ К изменение функции $P_{sf}(N)$ при изменении формы нанокристалла имеет нелинейный характер.

8) Показано, что параметр решетки наноалмаза в зависимости от температуры может как сжиматься, так и растягиваться поверхностным давлением при уменьшении размера нанокристалла. Наиболее заметно параметр решетки наноалмаза изменяется при температурах, меньших 1000 К.

Автор выражает благодарность В.И. Зубову, Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [2] М.Н. Магомедов. ФТТ **46**, 5, 924 (2004).
- [3] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **31**, 1, 24 (2005).
- [4] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **33**, 5, 62 (2007).
- [5] В.И. Зубов, И.Д. Морохов, Н.П. Третьяков. В сб.: Проблемы квантовой и статистической физики / Под ред. Ю.И. Запарованного. Изд-во Ун-та дружбы народов, М. (1989). С. 108.
- [6] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [7] R. Shuttleworth. Proc. Phys. Soc. London A **63**, 444 (1950).
- [8] М.Н. Магомедов. ФТТ **45**, 1, 33 (2003).
- [9] L.A. Girifalco. Statistical physics of materials. J. Wiley and Sons Ltd., N. Y. (1973).
- [10] М.Н. Магомедов. ЖНХ **49**, 12, 2057 (2004).
- [11] С.Н. Задумкин. ФТТ **2**, 5, 878 (1960).
- [12] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1968). 487 с.
- [13] В.Н. Oshcherin. Phys. Status Solidi A **34**, 2, К 181 (1976).
- [14] A.A. Stekolnikov, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **72**, 125 326 (2005).
- [15] М.Н. Магомедов. ЖФХ **79**, 5, 829 (2005).
- [16] Л.А. Шульман. Сверхтвердые материалы **4**, 58 (1993).
- [17] Л.К. Григорьева, Н.С. Лидоренко, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ФТТ **29**, 5, 1517 (1987).
- [18] В.И. Горчаков, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ФТТ **30**, 4, 1068 (1988).
- [19] Ю.И. Петров. ЖФХ **63**, 10, 2757 (1989).
- [20] М.Я. Gamarnik. Phys. Status Solidi B **161**, 2, 457 (1990).
- [21] В.И. Зубов, И.Д. Морохов, Н.П. Третьяков. Поверхность. Физика, химия, механика **3**, 20 (1990).
- [22] В.И. Зубов. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева **36**, 2, 133 (1991).
- [23] М.Я. Гамарник. ФТТ **30**, 5, 1399 (1988).
- [24] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 224 с.
- [25] S.M. Durbin, L.E. Berman, B.W. Batterman, J.M. Blakely. Phys. Rev. Lett. **56**, 3, 236 (1986).
- [26] S. Yamada. J. Appl. Phys. **94**, 10, 6818 (2003).
- [27] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [28] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур **47**, 3, 379 (2009).
- [29] W.J. Price, S.A. Leigh, S.M. Hsu, T.E. Patten, G.-Y. Liu. J. Phys. Chem. A **110**, 4, 1382 (2006).