

Краткие сообщения

01;05;06;11

О роли поверхностной энергии в наноразмерных кристаллических объектах

© С.В. Карпенко, А.И. Темроков

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации
Кабардино-Балкарского научного центра РАН,
360000 Нальчик, Россия
e-mail: sv_karpenko@mail333.com

(Поступило в Редакцию 10 сентября 2003 г.)

В рамках электронно-статистической теории ионной кристаллической решетки проведена оценка величины поверхностного вклада в термодинамический потенциал для массивных и наноразмерных частиц ионных кристаллов. Рассмотрены некоторые размерные эффекты, обусловленные избыточной поверхностной энергией ультрадисперсных частиц. В частности, предсказана возможность потери стабильности кристаллической решетки при переходе поверхностной энергии в область отрицательных значений при высоком давлении.

Интенсивное развитие нанотехнологий [1,2] привело к необходимости создания адекватных аналитических моделей, позволяющих описать теплофизические свойства объектов наноразмерного масштаба. Причем физика наноразмерных систем находит все больше практических приложений: использование ультрадисперсных катализаторов химических реакций [3], описание нанокластерных структур в теории контактного плавления [4], создание полупроводниковых гетероструктур с квантовыми проволоками и квантовыми точками [5,6] и т. д. Данное направление связано с исследованием нового класса материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли малых частиц, размеры которых лежат в области от 1 до 100 nm. Основные физические свойства подобных систем существенно отличаются от свойств материалов в обычном массивном состоянии, а в ряде случаев являются уникальными. Большинство характеристик нанобъектов определяются свойствами отдельных малых частиц ансамбля. Несмотря на значительные успехи в области нанотехнологий, в большинстве существующих теоретических моделей принимается, что основные динамические, термодинамические и механические характеристики нанобъектов совпадают со своими значениями, полученными из макроскопических экспериментов. Однако для структур, содержащих всего несколько слоев атомов, не может не сказываться противоречие между очевидной дискретностью объекта и континуальностью метода его описания.

Когда размер частиц становится соизмеримым с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления, то в этих системах реализуются разнообразные размерные эффекты. В наноразмерных объектах наиболее ярко проявляются и все особенности поверхностных состояний, так как в таких системах

доля поверхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов; кроме того, развитая поверхность оказывает влияние на решеточные и электронные подсистемы частиц, сильно изменяя спектры различных элементарных возбуждений, чувствительных к изменению симметрии и граничных условий. Очевидно, что для наносистем закономерно ожидать резкого возрастания доли именно поверхностной энергии в полном термодинамическом потенциале системы.

Цель настоящей работы — оценка доли поверхностного вклада в термодинамический потенциал системы для массивных и ультрадисперсных частиц ионных кристаллов во структурой типа хлорида натрия (NaCl), а также анализ специфических размерных эффектов, обусловленных, по нашему мнению, относительно избыточной поверхностной энергией наночастиц по сравнению с массивными объектами. Все расчеты проводятся в рамках электронно-статистической теории ионной кристаллической решетки [7–9].

Как известно, в равновесных условиях поверхностная энергия представляет собой строго положительную величину [10]. С ростом внешнего давления поверхностная энергия уменьшается [10,11], и вполне вероятно, что при некотором давлении $p = p_{kr}$ поверхностная энергия обращается в нуль, а при дальнейшем увеличении давления переходит в область отрицательных значений. Такое состояние вещества явно неустойчиво и может привести к разрушению образца с образованием частиц различной степени дисперсности.

Формализм метода функционала электронной плотности [7,8,12] позволяет провести расчет значения давления, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Расчет проводился для ионных кристаллов со структурой решетки типа NaCl.

Запишем термодинамический потенциал кристалла под давлением в виде

$$G = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right] - \frac{\alpha_\mu}{R} + 4\pi r^2 k \sigma, \quad (1)$$

где α_μ — постоянная Маделунга; R — расстояния между ближайшими соседями; $V = 2R^3$ — объем элементарной ячейки в $B1$ -фазе; $U(R)$ — потенциал парного взаимодействия; $a_k = R_k/R_0$ — отношение радиуса k -й координационной сферы к радиусу первой координационной сферы; N_k — координационное число; σ — поверхностная энергия; k — численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от сферической.

В соответствии с определением Гиббса плотность избыточной поверхностной энергии $\sigma(hkl)$ при температуре абсолютного нуля имеем [7]

$$\sigma(hkl) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} (W_j^{(i)} - W_\infty^{(i)}) n_j(hkl), \quad (2)$$

где $\sigma(hkl)$ — плотность поверхностной энергии грани (hkl) ; $W_j^{(i)}$ — энергия одной частицы в j -м слое, обусловленная i -м типом сил межслойного взаимодействия; $W_\infty^{(i)}$ — то же, но в объеме кристалла; $n_j(hkl)$ — число частиц в j -й плоскости на единицу площади.

Остановимся немного подробнее на используемом приближении. Одним из достоинств гиббсовского подхода является строгий выбор разделяющей плоскости, что очень важно, так как значение плотности поверхностной энергии $\sigma(hkl)$ зависит от того, где выбирается граница раздела кристалла, так как на разных плоскостях плотность частиц оказывается различной. Этот факт был отмечен в работе [13]. Далее при расчете поверхностной энергии мы опираемся на метод, развитый в [14]. Суть заключается в том, что кристалл разбивается на плоские сетки и суммирование в выражении для плотности поверхностной энергии производится по совокупности таких сеток.

В используемом в предполагаемой работе нулевом приближении выражение (2) принимает вид

$$\sigma(hkl) = n_0(hkl) \sum_i (W_0^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (3)$$

Рассмотрим плоскую сетку внутри бесконечного твердого тела. Очевидно, что для неискаженного кристалла

$$W_\infty^{(i)} = W_S^{(i)} + 2W_{v/2}^{(i)}, \quad (4)$$

где $W_S^{(i)}$ — энергия одной частицы на сетке, обусловленная i -м типом сил взаимодействия данной частицы со всеми остальными частицами данной плоскости; $W_{v/2}^{(i)}$ —

энергия этой же частицы, определяемая взаимодействием со всеми частицами на всех плоскостях, лежащих выше или ниже данной.

Таким образом, энергия одной частицы на поверхностной плоскости неискаженного кристалла

$$W_0^{(i)} = W_S^{(i)} + W_{v/2}^{(i)}. \quad (5)$$

Исключая из (4) и (5) $W_{v/2}^{(i)}$, получим

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (W_S^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (6)$$

Введем обозначение

$$\beta^{(i)} = \frac{W_S^{(i)}}{W_\infty^{(i)}} = \frac{A_S^{(i)}}{A_v^{(i)}}$$

— отношение сумм по бесконечной плоской сетке и бесконечной решетке для i -го типа сил взаимодействия ионов. Тогда выражение (6) запишется в виде

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)}. \quad (7)$$

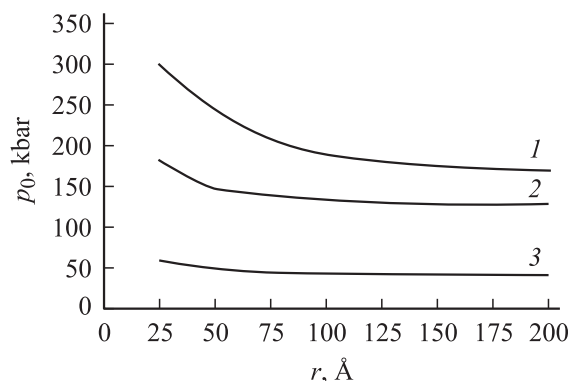
В частности, для кулоновских сил β есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объемной решетки. Для остальных сил величина β представляет собой отношение быстро сходящихся рядов, суммирование которых не представляет труда.

Проведенный расчет удельного вклада поверхностной энергии в термодинамический потенциал кристалла (1) дал следующие результаты: для массивного образца поверхностная энергия составляет порядка 6% от полной энергии, для малой сферической кристаллической частицы радиусом 100 \AA — 24%, для частицы радиусом 50 \AA — 68% (данные приведены для кристалла хлорида натрия). Таким образом, наблюдается резкое возрастание удельной доли поверхностного вклада в термодинамический потенциал кристалла при уменьшении размера частицы.

После построения термодинамического потенциала (1) можно получить необходимое нам уравнение состояния $p = -(dG/dV)$, позволяющее определять межчастичное расстояние, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Расчет для всех

Значения критических давлений для ряда щелочно-галогидных соединений

Кристалл	r_0/r_{kr}	p_{kr}, rbar
LiF	1.21	230
NaF	1.19	190
NaCl	1.18	130
NaBr	1.17	40
KCl	1.16	32
KBr	1.16	32



Зависимость давления $B1-B2$ фазового перехода галоидных солей натрия от размера кристалла. 1 — NaF, 2 — NaCl, 3 — NaBr.

щелочно-галоидных кристаллов дает для r_0/r_{kr} величину 1.17–1.21. Используя экспериментальные данные [15] по зависимости постоянной решетки от давления, легко получить значение давления, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Результаты расчета для ряда щелочно-галоидных кристаллов представлены в таблице.

Анализ данных таблицы показывает, что поверхностная энергия щелочно-галоидных кристаллов становится отрицательной при давлениях от 30 до 230 kbar. К подобному типу размерных эффектов следует отнести также предсказанный нами размерный эффект полиморфного $B1-B2$ превращения и металлизации диэлектриков для кристаллов малых размеров [7,8]. Подробное описание этого эффекта приведено в работах [7], а суть его заключается в возрастании давления фазового превращения при уменьшении размеров кристалла. На рисунке приведены зависимости давления полиморфного превращения от размера частицы для галоидных солей натрия, демонстрирующие существенное возрастание давления фазового перехода для наноразмерных кристаллов.

Подводя итог, следует заметить, что роль поверхностной энергии для наноразмерных систем оказывается гораздо более существенной, чем для массивных объектов, свойства которых определяются в основном объемными вкладами в термодинамический потенциал. Для наночастиц величина поверхностного вклада сравнима по величине с объемным вкладом в энергию системы, что обуславливает уникальные свойства подобных объектов, в частности описанные в работе размерные эффекты. Особенно интересной, на наш взгляд, является возможность существования состояния системы с отрицательной поверхностной энергией. Очевидно, что такое состояние вещества является заведомо нестабильным. При этом можно ожидать резкого изменения адгезионных, структурных и поверхностных свойств вещества. Однако открытым остается вопрос о том, произойдет ли разрушение образца в состоянии с отрицательной поверхностной энергией и каков механизм данного возможного разрушения. Ответ на данный вопрос могут дать только экспериментальные исследования.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность В.Е. Фортву за внимание к работе и весьма ценные замечания.

Список литературы

- [1] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 3.
- [2] Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 12. С. 2158.
- [3] Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // УФН. 1981. Т. 133. Вып. 4. С. 653.
- [4] Kim J.J., Marzouk H.A., Eloi C.C., Robertson J.D. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 1. P. 245.
- [5] Винокуров Д.А., Капитонов В.А., Коваленков О.В. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 7. С. 858.
- [6] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 4. С. 385.
- [7] Карпенко С.В., Кяров А.Х., Темроков А.И. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 326.
- [8] Винокурский Д.Л., Карпенко С.В., Кяров А.Х. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 6. С. 756.
- [9] Бушман А.В., Фортв В.Е. // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
- [10] Темроков А.И. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 4. С. 573.
- [11] Гиббс Д.В. Термодинамические работы. М.: ИЛ, 1953. 360 с.
- [12] Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В. и др. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 160 с.
- [13] Benson G.G., Yun K.S. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. N 9. P. 3085.
- [14] Задумкин С.Н., Темроков А.И. // Известия вузов. Физика. 1968. № 9. С. 40.
- [15] Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 430 с.