

Легирование нанокристаллов

•

В.М.Кошкин, В.В.Слезов*
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
61002, Харьков, Украина, koshkin@kpi.kharkov.ua

*Харьковский физико-технический институт

Аннотация

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 , то есть, 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. Насколько нам известно,

второй путь не исследован, 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 B , 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, $C_d = C_0$

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 возрасти 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 , получаемому 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, например.

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 [5], которые диспергируются в процессе интеркаляции вплоть до размеров порядка десятков ангстрем [6]. По-видимому, описанные явления существенны и в наноэлектронике, 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. [7]).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубков А.И., Ильинский А.И., Подгорная О.А. и др., Физ.металлов и металловедение, 1990, № 10, 197-198
2. Gleiter H., Weissmuller J., Wollershtein et al, Acta materialia, 2001, 49, 737-745
3. Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, 1982, М., «Химия», 399 стр.
4. Лифшиц И.М., Слезов В.В., ЖЭТФ, 1958, 35, № 2, 479-489
5. Koshkin V.M., Dmitriev Yu.N., Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure, 1994, Academic Publishers, Switzerland, 138 pp.
6. Кошкин В.М., Мильнер А.П., Письма в ЖТФ, 1983, 9, 1431-1435.
7. Кошкин В.М., ФНТ, 2002, 28, №8/9, 963-977