

## АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.25.Mv, 64.30.Ef, 64.60.Q-, 64.70.D-, 64.70.Nd, 82.60.Nh

### О нанокристаллической структуре металлического расплава

А. И. Карасевский, В. В. Любашенко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Показано, что при плавлении кристалла в расплаве вблизи температуры плавления может образовываться термодинамически равновесная нанокристаллическая структура, состоящая из наноразмерных твердых включений низкотемпературной фазы. Вследствие того, что на кривой плавления термодинамические потенциалы фаз равны, работа образования нанокристаллов в расплаве вблизи кривой плавления мала и может компенсироваться понижением свободной энергии за счёт реализации нанокристаллами в расплаве вращательных степеней свободы. Равновесные размеры нанокристаллов составляют несколько нанометров, а их концентрация стремительно уменьшается при возрастании температуры.

Показано, що при топленні кристалу у розтопі поблизу температури топлення може утворюватися термодинамічно рівноважна нанокристалічна структура, яка складається з нанорозмірних твердих включень низькотемпературної фази. Внаслідок того, що на кривій топлення термодинамічні потенціали фаз дорівнюють один одному, робота утворення нанокристалів у розтопі поблизу температури топлення мала і може компенсуватися зменшенням вільної енергії за рахунок реалізації нанокристаллами в розтопі обертальних ступенів вільності. Рівноважні розміри нанокристалів складають декілька нанометрів, а їх концентрація стрімко зменшується зі зростанням температури розтопу.

As shown, the melting of crystals is accompanied by formation of thermodynamically stable nanocrystalline structure in a melt in the vicinity of the melting temperature. This structure consists of nanosize solid inclusions of the low-temperature phase. Since thermodynamic potentials of two phases are equal at the melting curve, work of formation of nanocrystals in the melt near the melting curve is small and can be compensated as nanocrystals realize rotational degrees of freedom. Equilibrium sizes of the nanocrystals are equal to several nanometers, and the concentration of nanocrystals falls

sharply, if temperature of the melt increases.

**Ключевые слова:** плавление, расплав, нанокристаллы.

*(Получено 28 декабря 2012 г.; окончат. вариант — 5 марта 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования структуры расплавов (см., например [1–4]) показывают наличие в расплаве, непосредственно за кривой плавления, нанокристаллических включений (кластеров) низкотемпературной кристаллической фазы размером от одного до нескольких нанометров. С ростом температуры расплава концентрация включений быстро падает и расплав в области высоких температур становится полностью однородным. Кроме массивных расплавов, формирование гетерогенной структуры (расплав–кристалл) наблюдается и при плавлении нанокристаллов. Электронно-микроскопические исследования плавления нанокристаллов свинца [5–7] выявили, что при плавлении наночастицы, вначале, образуется жидкий поверхностный слой, который покрывает твердокристаллическое ядро наночастицы, вращающееся вокруг своего центра тяжести. С ростом температуры толщина жидкого слоя возрастает и, соответственно, уменьшается радиус кристаллического ядра, при этом частота вращения ядра увеличивается. Необходимо отметить, что первоначальное возникновение жидкого поверхностного слоя всего лишь создает условия для возможности вращения твердокристаллического ядра, при этом процесс плавления наночастицы, которая имеет гетерогенную структуру, становится более сложным, так как в значительной мере определяется вращением ядра. В случае поверхностного плавления массивных кристаллов (в частности, свинца), жидкий слой на поверхности кристалла образуется за несколько градусов, или даже нескольких десятых градуса, до температуры плавления массивной фазы [8], в то время как температурный интервал существования жидkokристаллического состояния наночастицы значительно шире.

## 2. НАНОКРИСТАЛЛЫ В РАСПЛАВЕ

При описании физической природы гетерогенного состояния расплава будем исходить из того, что любая физическая система стремится реализовать максимально возможное число степеней свободы [9, 10]. В случае кристаллов, кроме колебательных степеней свободы атомов, за счет рождения вакансий частично реализуются поступательные степени свободы его атомов. Еще большие возможно-

сти для такой реализации имеются в жидкости, в которой кроме колебательного движения, атомы достаточно легко перемещаются по объему. Если жидкость состоит из многоатомных молекул, то кроме поступательного и колебательного движения молекул, определенный вклад в свободную энергию системы происходит от вращения молекул относительно их центра тяжести. Поступательное и вращательное движения присущи также твердым нанокристаллическим включениям в жидкости. Так как на кривой плавления термодинамические потенциалы твердой и жидкой фаз равны, то работа образования нанокристалла в расплаве будет связана, главным образом, с образованием межфазной границы твердое тело–жидкость. Если при этом дополнительный выигрыш свободной энергии, обусловленный вращением нанокристалла, компенсирует работу по образованию нанокристалла в расплаве, то нанокристаллическое состояние расплава будет термодинамически выгодным. Таким образом, вблизи температуры плавления у системы кристалл–расплав за счет образования наногетерогенной структуры возникает возможность частичной реализации вращательного состояния, которое невозможно ни в кристалле, ни в обычной однородной жидкости. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Допустим, что в расплаве вблизи температуры плавления возникают наночастицы низкотемпературной кристаллической фазы, сферической формы и радиуса  $l$ . Изменение свободной энергии однородной жидкости при образовании в ней одной кристаллической наночастицы можно записать в виде:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\Delta \varphi v}{k_B T} + \frac{\sigma_{sl} S}{k_B T} - \ln \frac{\sqrt{8\pi} (I k_B T)^{3/2}}{\sigma \hbar^3}, \quad (1)$$

где  $v = \frac{4\pi}{3} l^3$  — объем наночастицы,  $S = 4\pi l^2$  — площадь поверхности наночастицы,  $\Delta \varphi = \varphi_l(T) - \varphi_s(T)$  — избыточная объемная плотность термодинамического потенциала нанокристалла, где  $\varphi_l(T)$  и  $\varphi_s(T)$  — плотность термодинамического потенциала жидкой и кристаллической фаз. Вблизи температуры плавления, но при  $T \geq T_m$

$$\Delta \varphi \approx a |T - T_m|, \quad (2)$$

где  $a > 0$ ,  $\sigma_{sl}$  — удельная поверхностная энергия межфазной границы кристаллическая наночастица–расплав. Последним слагаемым в (1) определяется вклад вращательного движения наночастицы в свободную энергию системы нанокристалл–расплав [9, 10]. В случае сферической наночастицы ее момент инерции  $I = \frac{2}{5} \mu l^2$ , где

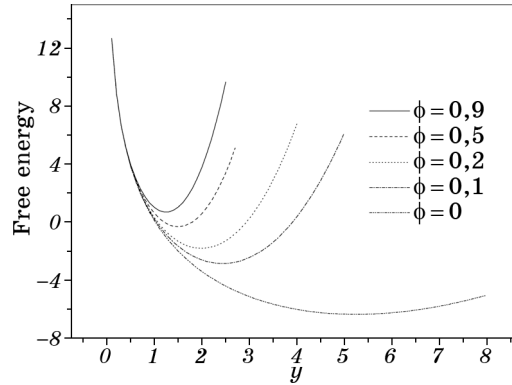
$\mu = \frac{4\pi}{3}\rho l^3$  — масса частицы,  $\rho$  — плотность вещества в ней. При вычислении вклада вращательного движения наночастицы в свободную энергию системы необходимо учитывать лишь пространственно различные ориентации наночастицы, т.е. статистическая сумма должна делиться на число физически подобных ориентаций наночастицы  $\sigma$ . Число физически подобных ориентаций наночастицы приближенно равняется числу узлов решетки, которые выходят на поверхность частицы  $\sigma \approx 4\pi l^2/s_a$ , где  $s_a$  — часть площади кристаллической грани, приходящейся на один поверхностный узел решетки. В случае ГЦК-кристаллов  $s_a = R^2/2$ , где  $R$  — межатомное расстояние. Вводя безразмерную переменную, определяющую размер нанокристалла  $y = l/R$ , (1) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta F}{kT} = \phi y^3 + \tilde{\sigma} y^2 - \frac{11}{2} \ln y - \ln \left[ \frac{8\pi}{15\sqrt{15}} \frac{\rho^{3/2} R^{15/2} (k_B T)^{3/2}}{\hbar^3} \right], \quad (3)$$

где  $\Delta\phi$  и  $\sigma_{sl}$  также приведены в безразмерном виде:

$$\phi = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\Delta\phi R^3}{k_B T} \right), \quad \tilde{\sigma} = 4\pi \left( \frac{\sigma_{sl} R^2}{k_B T} \right). \quad (4)$$

Физический механизм формирования нанокристаллической частицы в расплаве легко отслеживается из (1). Отрицательный вклад в свободную энергию, обусловленный вращением наночастицы, ло-



**Рис. 1.** Зависимость свободной энергии образования нанокристалла в расплаве (3) от приведенного радиуса нанокристалла  $y = l/R$  при различных значениях  $\phi(T)$  и  $\tilde{\sigma} = 0,1$ . Величина свободной энергии отсчитывалась от последнего постоянного слагаемого в (3), которое для свинца при  $T = T_m$  равно 15,22.

гарифмически возрастает при увеличении радиуса наночастицы (за счет увеличения момента инерции наночастицы  $I \sim l^5$ ), что благоприятствует формированию кристаллической частицы из расплава. Так как образование частицы неравновесной фазы связано с положительной работой по созданию межфазной границы  $R_\sigma \sim l^2$  и объема новой фазы  $R_\phi \sim l^3$ , то устойчивые наночастицы в расплаве возникают при условии наличия минимума свободной энергии (3) по размеру частицы (рис. 1). Равновесное значение радиуса частицы определяется из условия:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial y} = 0. \quad (5)$$

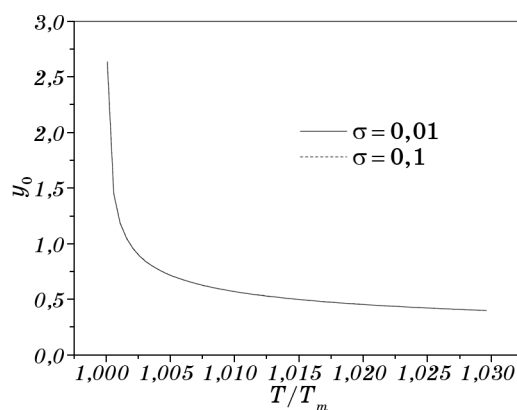
Когда  $\phi(T > T_m) > \tilde{\sigma}$ , из решения уравнения (5) получаем

$$y_0 \approx 1,22 \frac{1}{\phi^{1/3}} \left( 1 - 0,182 \frac{\tilde{\sigma}}{\phi^{2/3}} \right). \quad (6)$$

В расплаве вблизи температуры плавления массивного кристалла  $T_m$  температурная зависимость  $\phi(T)$  с учетом (2) имеет вид:

$$\phi(T) = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{aR^3}{k_B} \right) \left( 1 - \frac{T_m}{T} \right). \quad (7)$$

Как следует из рисунка 2, нанокристаллы относительно большого размера образуются в расплаве в достаточно узкой области температур вблизи температуры плавления кристалла ( $T \approx T_m$ ) и с ростом температуры быстро достигают молекулярных размеров, при



**Рис. 2.** Зависимость равновесного значения приведенного размера нанокристалла  $y_0$  от относительной температуры. Коэффициент в (7) принимался равным  $10^3$ .

которых полученные результаты верны лишь качественно. Действительно, даже исходя из нашей, достаточно приближенной оценки, размер этих нанокристаллов составляет несколько постоянных решетки. В рамках нанокристаллической терминологии это нанокластеры (наночастицы, сформированные несколькими десятками атомов). Однако, как известно из предыдущих исследований (см., например, [11, 12]), переход к нанокластерам существенно изменяет условия формирования наночастиц [13]. Изменяется кристаллическая структура, температура плавления возрастает при уменьшении числа атомов в кластере, а кластеры при определенных числах атомов имеют минимальное значение свободной энергии на атом. Возможно, именно эти эффекты приведут к дополнительной стабилизации нанокластеров в расплавах. Однако корректное исследование равновесных свойств нанокластеров возможно только при использовании методов компьютерного моделирования.

Неоднократно отмечалось (см., например, [2–6]), что частота вращений нанокристаллов в расплаве возрастает при возрастании его температуры. Действительно, если учесть, что на каждую вращательную степень свободы приходится энергия  $kT/2$ , а кинетическая энергия вращения сферической наночастицы —  $3I\omega^2/2$ , то

$$\omega = \sqrt{\frac{kT}{I}}. \quad (8)$$

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На то, что в жидких металлах существует микронеоднородная структура в виде микрообластей с различным ближним порядком, данные дифракционных исследований указывали давно (см. например [14, 15]). Оставался невыясненным лишь вопрос о физической природе неоднородного структурного состояния. Как нам представляется, в переходной области температур между кристаллическим и расплавленным состоянием вещества создаются условия, при которых вращательное движение нанокристаллов способно термодинамически стабилизировать избыток работы по созданию неоднородного структурного образования. Необходимо подчеркнуть, что вследствие малости размеров нанокластеров их реальная структура в расплаве может быть установлена лишь при использовании методов компьютерного моделирования.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования, выполненные в этой работе, были частично поддер-

жаны грантом № 16/12-Н в рамках комплексной программы фундаментальных исследований «Наноразмерные системы, наноматериалы, нанотехнологии» Национальной академии наук Украины.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hezel and S. Steeb, *Z. Naturforsch.*, **25a**: 1085 (1970).
2. А. П'инский, I. Kaban, W. Hoyer et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **347**, Iss. 1–3: 39 (2004).
3. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, Iss. 18–21: 1979 (2007).
4. А. Г. Ильинский, В. Л. Карбовський, А. П. Шпак, Ю. В. Лепеева, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 3: 483 (2010).
5. R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj et al., *Surf. Sci.*, **303**: 231 (1994).
6. T. Ben David, Y. Lereah, G. Deutscher et al., *Philos. Mag. A*, **71**: 1135 (1995).
7. Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Europhys. Lett.*, **12**: 709 (1990).
8. J. G. Dash, *Surf. Melting. Contemporary Physics*, **30**: 89 (1989).
9. А. И. Ансельм, *Основы статистической физики и термодинамики* (Москва: Наука: 1973).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики. Том V. Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976).
11. M. Schmidt and H. Haberland, *C.R. Physique*, **3**: 327 (2002).
12. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77**: 371 (2005).
13. А. И. Карасевский, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 1: 1 (2011).
14. А. В. Романова, *Металлофизика* (Киев: Наукова думка: 1971), вып. 37, с. 3.
15. Я. И. Дутчак, *Рентгенография чистых металлов* (Львов: Вища школа: 1977), с. 162.
16. А. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *physica status solidi (b)*, **194**, Iss. 2: 483 (1996).