## МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 538.8 + 539.89 + 544.774 + 550.36

№ госрегистрации 01201360102

Инв. № \_\_\_\_\_

## **УТВЕРЖДАЮ**

Врио Директора Института

Д.К. Джаватов

«\_\_\_\_»\_\_\_\_2019 г.

# ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ОТЧЕТ ЗА 2018 ГОД О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

в рамках государственного задания:

«Фундаментальные научные исследования в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы»;

направление 18: «Физико-технические и экологические проблемы энергетики; тепломассообмен; теплофизические и электрофизические свойства веществ; низкотемпературная плазма и технологии на ее основе» по теме № 10:

# <u>Разработка теоретических методов для прогнозирования</u> <u>теплофизических свойств веществ в макро- и нано-размерном</u> <u>состояниях при давлениях и температурах, присущих</u> <u>внешнему ядру Земли</u>

Руководитель темы

\_\_\_\_\_ М.Н. Магомедов подпись, дата

Махачкала 2019

# список исполнителей

## Руководитель темы:

М.Н. Магомедов главный научный сотрудник, доктор физ.-мат. наук

#### ΡΕΦΕΡΑΤ

Отчет состоит из: **4 глав**, **53 стр.**, **13 рисунков**, **2 таблиц**, **72 источников использованной литературы**, списка научных публикаций по теме за отчетный период, включающий в себя **18 опубликованных работ**.

<u>Тема:</u> Разработка теоретических методов для прогнозирования теплофизических свойств веществ в макро- и нано-размерном состояниях при давлениях и температурах, присущих внешнему ядру Земли

<u>Объектами исследования</u> являются кристаллы простых однокомпонентных веществ в макро- и нано-размерном состоянии, а также кристаллы бинарных сплавов замещения.

**Цели работы:** 1) разработка уравнения состояния нанокристалла простого однокомпонентного вещества с вакансиями и диффундирующими атомами;

2) изучение температуры Дебая, параметров Грюнайзена, температур солидуса и ликвидуса для бинарных сплавов металлов и полупроводников при различных давлениях;

3) изучение исчезновения фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении размера нанокристалла;

4) изучение решеточных свойств изотопно-чистых алмазов изС-12 и из С-13.

В процессе работы на данном этапе нами были получены следующие результаты:

1. Получено уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы. Расчеты проведены для ОЦК железа при сжатии нанокристалла вдоль изотерм 300 и 1000 К. Показано, что при атмосферном давлении и T = 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при T = 1000 К диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансий. При уменьшении размера нанокристалла коэффициент самодиффузии возрастает при любом давлении и температуре.

2. Предложена методика расчёта температуры Дебая и параметров Грюнайзена для бинарного сплава замещения. На основании данной методики рассчитаны температур солидуса и ликвидуса для неупорядоченного сплава замещения SiGe и показала хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшатся тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

3. На основании модели нанокристалла с вакансиями и делокализованными атомами сделаны расчеты уравнения состояния аргона. Показало, что при уменьшении числа атомов в системе S-петля на изотерме уравнения состояния для фазового перехода (ФП) кристалл-жидкость (К-Ж) уменьшается, и при определенном числе атомов ( $N_0$ ) S-петля ФПК-Ж исчезает. Показано, что величина  $N_0$  увеличивается при отклонении формы наносистемы от наиболее энергетически оптимальной формы. С ростом температуры на изотерме величина  $N_0$  увеличивается. В кластере из  $N < N_0$  атомов ФПК-Ж уже нет.

4. Определены параметры потенциала межатомного взаимодействия для алмаза из 12С и из 13С. На основе полученных параметров рассчитаны как уравнение состояния, так и барические зависимости решеточных свойств изотопно-чистых алмазов при температуре 300 К. Указано – какие решеточные свойства алмаза имеют заметную изотопную зависимость, и как эти зависимости меняются с ростом давления.

<u>Ключевые слова</u>: давление, нанокристалл, поверхностная энергия, бинарный сплав SiGe, железо, изотопы углерода

# содержание

	Введение	5
1	Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями и диффундирующими атомами	6
2	Метод расчёта температуры Дебая, параметров Грюнайзена и фазовой диаграммы для бинарного сплава замещения	25
3	Изучение исчезновения фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении числа атомов в системе	40
4	Уравнение состояния и свойства изотопно-чистых алмазов из $^{12}{\rm C}$ и $^{13}{\rm C}$	46
	Список научных публикаций по теме за отчетный период 1918 года	51
	Заключение	54

#### <u>Введение</u>

Известно, что возникновение геотермального тепла нельзя в полной мере объяснить только лишь распадом радиоактивных изотопов калия, урана, тория и др. Поэтому вопрос о возникновении тепла Земли остается открытым. Также не ясна природа и жидкоподобного поведения вещества в условиях внешнего ядра Земли. Наблюдающиеся на границе мантии и внешнего ядра Земли (раздел Гуттенберга: на глубине 2900 ÷ 3000 km, где  $P = 1350 \div 1470$  kbar =  $135 \div 147$  GPa,  $T = 3700 \div 4300$  K) эффекты (резкое увеличение плотности, рост электропроводности с одновременным падением скорости сейсмических волн и вязкости вещества) до сих пор не нашли своего объяснения. Здесь P – давление, T – температура. Исходя из наших результатов по изучению поверхностных и размерных свойств, было сделано предположение, что одним из источников геотермального тепла, а также эффектов на разделе Гуттенберга является процесс экзотермического нанодиспергирования кристаллов под давлением. Именно обоснованию этой гипотезы и посвящена наша работа.

Для выяснения природы экзотермического процесса барической нанофрагментации должны быть с одной стороны изучены зависимости свойств макрокристалла от *P*-*T*условий, вплоть до P = 5 Mbar и T = 5000 K, а с другой стороны разработаны методы для расчета зависимости теплофизических свойств, как от размера, так и от формы поверхности нанокристалла при различных плотностях и температурах. Поэтому наша работа включает в себя как разработку методов для расчета уравнения состояния и барических свойств макрокристалла, так и разработку методов для изучения зависимости свойств от размера и формы поверхности нанокристалла.

На 2018 г. был запланирован э*тап № 5. Активационные процессы*, включающий выполнение следующих теоретических исследований:

1. Разработка уравнения состояния нанокристалла однокомпонентного вещества с вакансиями и диффундирующими атомами.

2. Изучение температуры Дебая, параметров Грюнайзена, температур солидуса и ликвидуса для бинарных сплавов металлов и полупроводников при различных давлениях.

Основные задания, намеченные на 2018 год, выполнены полностью: Разработано уравнение состояния нанокристалла однокомпонентного вещества с вакансиями и диффундирующими атомами. Изучено изменение концентрации вакансий и коэффициента самодиффузии при изменении размера и формы нанокристалла в различных *P*-*T*-условиях. Изучено изменение фазовой диаграммы для бинарного сплава Si-Ge при нанофрагментации сплава.. Также продолжена работа и в других направлениях исследований, генетически связанных с основной темой.

5

## **<u>1. Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями и диффундирующими атомами</u> ВВЕДЕНИЕ**

Нанокристаллы экспериментально изучают давно, однако о термодинамике нанокристалла до сих пор ведутся споры [1-3]. Основной вопрос, поднятый еще в работах Дж.В. Гиббса (J.W. Gibbs) и Е.А. Гуггенгейма (E.A. Guggenheim), состоит в следующем: нужно ли считать вещество в поверхностном слое как иную фазу (отличную от "объемной")? Отсюда возникают многие вопросы, как о толщине поверхностного слоя, так и о его плотности и т. д. Вопросы эти до сих пор не получили ясного ответа даже для бесконечной плоской поверхности простого однокомпонентного вещества.

Вместе с тем, даже если считать поверхность нанокристалла геометрической поверхностью, не имеющей объема (т.е. поверхностью Гиббса [4, 5]), то зависимость термодинамических свойств нанокристалла от его размера при различных температурах также не вполне ясна. Для пояснения рассмотрим конденсированную наносистему из N одинаковых атомов, ограниченную поверхностью. Изменение свободной энергии Гельмгольца  $F_H$  такой системы при вариации температуры T, объема V, числа атомов и площади поверхности  $\Sigma$  обычно представляют в виде [4, 5]:

$$dF_{H} = \left(\frac{\partial F_{H}}{\partial T}\right)_{N,V,\Sigma} dT + \left(\frac{\partial F_{H}}{\partial V}\right)_{N,T,\Sigma} dV + \left(\frac{\partial F_{H}}{\partial N}\right)_{T,V,\Sigma} dN + \left(\frac{\partial F_{H}}{\partial \Sigma}\right)_{N,V,T} d\Sigma =$$

$$= -S \cdot dT - P \cdot dV + \mu_{e} \cdot dN + \sigma \cdot d\Sigma$$
(1)

откуда и определяют значения *S*, *P*, μ<sub>g</sub> и σ – энтропии, давления, химического потенциала и удельной (на единицу площади) поверхностной свободной энергии.

Из формулы (1) легко видеть, что удельная поверхностная энергия равна:

$$\sigma(T,V,N) = \left(\frac{\partial F_H}{\partial \Sigma}\right)_{T,V,N},\tag{2}$$

причем, изменение поверхности *д*Σ здесь должно происходить обратимым путем, т.е. без необратимых разрывов системы.

Но при N = const нельзя изоморфно (т.е. при данной форме поверхности) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо  $\Sigma \sim V^{2/3}$ . Поэтому определить функцию  $\sigma$  из выражения (2) можно только путем изохорно-изотермической обратимой упругой деформации формы наносистемы, т.е. из выражения [6, 7]:

$$\sigma(T, \nu, N, f) = \left(\frac{\partial(F_H / N)}{\partial(\Sigma / N)}\right)_{T, N, \nu} = \left(\frac{\partial(F_H / N)}{\partial f}\right)_{T, N, \nu} / \left(\frac{\partial(\Sigma / N)}{\partial f}\right)_{T, N, \nu},$$
(3)

где v = V/N – удельное (на атом) значения объема, f – некоторый параметр, который

управляет формой поверхности наносистемы.

Из (1) видно, что давление в наносистеме должно вычисляться по формуле:

$$P(T, v, N) = -\left(\frac{\partial (F/N)}{\partial v}\right)_{T, N, \Sigma}.$$
(4)

Но при постоянных T, N и  $\Sigma$  невозможно изменить удельный объем ограниченной поверхностью системы. Поэтому, для того чтобы обойти данную неопределенность, представим свободную энергию Гельмгольца в виде [4]:

$$F(T, v, N, f) = F_{in}(T, v) + \sigma(T, v, N, f) \cdot \Sigma(v, N, f) , \qquad (5)$$

где свободная энергия Гельмгольца для объема наносистемы равна:

$$F_{in}(T,v) = N \lim_{N \to \infty} \left[ \frac{F(T,v,N,f)}{N} \right]_{v=\text{const}},$$

а поверхность  $\Sigma(v, N, f)$  является геометрической поверхностью, не имеющей объема, т.е. поверхностью Гиббса [4, 5].

Таким образом, используя (5), определим давление в наносистеме выражением:

$$P(T, v, N, f) = -\left[\frac{\partial (F/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{in}(T, v) - P_{sf}(T, v, N, f).$$
(6)

Здесь *P<sub>in</sub>* – это "объемное" давление, т.е. давление, определяемое без учета поверхностного члена в (1) и в (5):

$$P_{in}(T,v) = -\lim_{N \to \infty} \left[ \frac{\partial (F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T,N}.$$
(7)

Функция  $P_{sf}$  – это поверхностное давление, которое равно [7, 8]:

$$P_{sf}(T, v, N, f) = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p).$$
(8)

Первый сомножитель в (8) это давление Лапласа, которое определяется изменением площади поверхности с изменением объема для наносистемы в вакууме:

$$P_{ls}(T, v, N, f) = \sigma \left[ \frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[ \frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N}.$$
(9)

Выражение для функции  $\Delta_p$  из формулы (8) имеет вид:

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N}.$$
(10)

Для жидкой фазы выполняется:  $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T, N} = 0$ . Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади "гиббсовской" поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов к

поверхности происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина  $\sigma$  для жидкой фазы не будет меняться с ростом  $\Sigma$ , и значение  $\Delta_p$  будет равным нулю. Как было показано в [9], условие:  $\Delta_p = 0$ , можно использовать в качестве "поверхностного" критерия плавления для кристалла с геометрической поверхностью Гиббса.

Для твердой фазы считать  $\Delta_p = 0$  нельзя. Причем, наличие функции  $\Delta_p$  в (8) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [7, 8]:

1) так как  $\Delta_p > 0$ , то для нанокристалла всегда выполняется:  $P_{sf} < P_{ls}$ ,

2) при  $\Delta_p > 1$  поверхностное давление становится растягивающим:  $P_{sf} < 0$ .

Таким образом, для получения уравнения состояния нанокристалла с геометрической поверхностью Гиббса необходимо корректно определить удельную поверхностную энергию с помощью выражения (3). Для этого необходимо принять некую геометрическую модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности. В работах [7-10] эта задача была решена для идеального нанокристалла, в решетке которого нет вакансий, и атомы которого не могут диффундировать по объему. В данной работе будут получены выражения для "безопорного" (free standing) нанокристалла простого вещества, в котором учтены как вакансии в структуре, так и наличие делокализованных атомов.

# МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА С УЧЕТОМ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ И ВАКАНСИЙ В РЕШЕТКЕ

Будем полагать, что рассматриваемая система образует решеточную структуру из N +  $N_v$  сферических ячеек одинакового объема, из которых  $N_v$  ячеек вакантны, а N ячеек заняты тождественными сферически симметричными атомами, масса каждого из которых равна m. Из N атомов только часть атомов ( $N - N_d$ ) локализована в ячейках, а другая часть ( $N_d$ ) – делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему. Причем со временем локализованный атом, возбудившись, может стать делокализованным, и наоборот. Пусть атомы взаимодействуют посредством потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_{o}}{r} \right)^{b} - b \left( \frac{r_{o}}{r} \right)^{a} \right] \quad , \tag{11}$$

где D и  $r_{\rm o}$  – глубина и координата минимума потенциала,  $b > a \ge 1$  – параметры.

Если в решетке содержится N<sub>v</sub> вакансий, однородно распределенных по объему, то первое координационное число (т.е. число ближайших соседних атомов) равно:

$$k_{n} = \frac{k_{n}^{o}N}{N+N_{v}} = k_{n}^{o}(1-\phi_{v}), \qquad (12)$$

где  $k_n^{o}$  – число ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных), т.е. это первое координационное число при  $N_v = 0$ ,  $\phi_v$  – вероятность образования вакансии в решетке простого вещества [7, 11]:

$$\phi_{\nu} = \frac{N_{\nu}}{N + N_{\nu}} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{[E_{\nu}/(k_B T)]^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) \, \mathrm{d} t \quad , \tag{13}$$

где *k*<sub>*B*</sub> – постоянная Больцмана, *E*<sub>*v*</sub> – энергия создания вакантного узла в решетке.

Объем системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку (*v<sub>a</sub>*), форму которой считаем сферической:

$$V = \frac{\pi}{6k_p} (N + N_v) c^3 = \frac{v_a}{k_p} \frac{N}{(1 - \phi_v)}, \qquad v_a = \frac{\pi}{6} c^3 = \frac{V}{N} k_p (1 - \phi_v), \qquad (14)$$

$$c_{\rm o} = \left(\frac{6k_p V}{\pi N}\right)^{1/3} = \left[\frac{6v_a(\phi_v = 0)}{\pi}\right]^{1/3},\tag{15}$$

где  $c = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших ячеек,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры из  $N + N_v$  сферических ячеек,  $c_0$  – расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при  $N_v = 0$ ) системе (на это указывает индекс "o").

Учтя, что центр делокализованного атома может перемещаться по всему объему системы, а центр локализованного атома только в пределах ячейки, в которой он локализован, для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца макроскопической системы (где  $N \to \infty$  и  $V \to \infty$  при N/V = const) было получено выражение [7, 12, 13]:

$$f_H = f_i + f_s + f_w + f_d \,. \tag{16}$$

Здесь  $f_i$  — это удельная свободная энергия трансляционного движения делокализованных атомов:

$$f_i = -x_d k_B T \left[ \left( \frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \qquad (17)$$

где введены обозначения:

$$A_{d} = \left(\frac{2\pi \hbar^{2}}{m k_{B}}\right) \left(\frac{N}{e V_{0}}\right)^{2/3}, \qquad V_{0} = N \left(\frac{\pi}{6k_{p}}\right) r_{0}^{3}.$$
(18)

Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка, е = 2.718,  $x_d$  – доля делокализованных атомов, т.е. это вероятность атома иметь кинетическую энергию выше, чем  $E_d$  – энергии делокализации атома [7, 14]:

$$x_{d} = \frac{N_{d}}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_{d}/(k_{B}T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt$$
 (19)

Второе слагаемое в (16) – это удельная свободная энергия статического взаимодействия всех атомов между собой, которая при использовании приближения "взаимодействия только ближайших соседей" имеет вид:

$$f_s = \left(\frac{k_n^{\rm o}}{2}\right) (1 - \phi_v) DU_{\rm o}(R) , \qquad (20)$$

где  $R = r_0/c$  – относительная линейная плотность кристалла,

$$U_{o}(R) = \frac{1}{(b-a)} \left( aR^{b} - bR^{a} \right), \qquad R = \frac{r_{o}}{c} = \left[ \frac{V_{0}}{V(1-\phi_{v})} \right]^{1/3}$$

Третье слагаемое в (16) – это удельная свободная энергия колебательного движения локализованных атомов по модели кристалла Эйнштейна ( $\Theta_E$  – температура Эйнштейна):

$$f_w = 3(1 - x_d)k_B T \left\{ 0.5 \frac{\Theta_E}{T} + \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \right] \right\} \quad .$$
<sup>(21)</sup>

Член  $f_d$  – свободная энергия динамического взаимодействия делокализованных атомов из-за их смещения от центров ячеек при миграции по объему. В приближении "взаимодействия только ближайших соседей" для этой функции в работах [7, 12, 15] было получено выражение:

$$f_d = \frac{x_d k_n^{\rm o}(1-\phi_v)abD}{2(b-a)} \left\{ R^b \left[ \frac{l_3(b,\xi_p)}{b} \right] - R^a \left[ \frac{l_3(a,\xi_p)}{a} \right] \right\},\tag{22}$$

где введены обозначения:

$$l_{3}(k,t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^{2})^{k-2}} - 1, \qquad \qquad \xi_{p} = \frac{0.5}{3^{1/2}k_{p}^{1/3}} < 0.5.$$
(23)

Входящие в (12)-(22) функции  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  были определены для макросистемы простого вещества в работах [7, 11-14]. Энергия создания вакансии имеет вид [7, 11]:

$$E_{v} = \frac{E_{L}}{1 + x_{d} [(C_{D}E_{L} / k_{B}T) - 1]} , \qquad (24)$$

где введены обозначения:

$$E_{L} = \frac{m}{k_{n}^{o}} \left(\frac{c_{o}k_{B}\Theta_{Eo}}{2\hbar}\right)^{2} f_{y}(y_{wo}), \quad C_{D} = \frac{4k_{n}^{o}}{3k_{p}^{2/3}}, \quad f_{y}(y_{w}) = \frac{2}{y_{w}} \frac{[1 - \exp(-y_{w})]}{[1 + \exp(-y_{w})]}, \quad y_{wo} = \frac{\Theta_{Eo}}{T}.$$
 (25)

Индекс "о" у функций  $c_0$  и  $\Theta_{E_0}$  означает, что функции рассчитаны для исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной

виртуальной решетки (т.е. при  $\phi_v = 0$ ).

Для энергии делокализации атома было получено выражение [7, 14]:

$$E_{d} = \left(\frac{3}{8\pi^{2}}\right) m \left(\frac{c_{o}k_{B}\Theta_{Eo}}{\hbar k_{p}^{1/3}}\right)^{2} f_{y}(y_{wo}) = E_{d1}f_{y}(y_{wo}) = C_{ld}E_{L},$$
(26)

где введены обозначения:

$$C_{ld} = \frac{3k_n^{\circ}}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2}\right) C_D , \quad E_{d1} = E_d (f_y(y_{wo}) = 1) = \frac{3m}{8k_p^{2/3}} \left(\frac{3c_o k_B \Theta_o}{4\pi\hbar}\right)^2.$$
(27)

Здесь  $\Theta$  – температуры Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна соотношением:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$  [5, 15, 16]. Для функции  $\Theta$  было получено выражение [7, 17]:

$$\Theta = A_{w} \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_{B} A_{w} \xi^{2}} \right)^{1/2} \right], \qquad (28)$$

где введены следующие обозначения:

$$\xi = \frac{9}{k_n^{o}}, \qquad A_w = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2}, \qquad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}.$$
 (29)

Было показано, что такие определения функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  позволяют получить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты. Кроме этого, использование входящих в (16) функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  в виде (24)-(29) приводит к выполнимости как третьего начала термодинамики в "сильной" формулировке Планка, так и к согласованности термического и калорического уравнений состояния для макросистемы.

#### МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛА С ВАКАНСИЯМИ

Обобщим формализм из (12)-(29) на случай нанокристалла из  $N + N_v = N/(1 - \phi_v)$ одинаковых ячеек, из которых  $N_v$  вакантных ячеек однородно распределено по объему и поверхности нанокристалла. Как и в работах [6-10] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Ячейки образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки  $k_p$ . Величина  $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^{\circ}/N_{po}^{\circ}$  – представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа  $N_{ps}^{\circ}$  атомов (или  $N_{ps} = N_{ps}^{\circ}/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на боковом ребре к числу  $N_{po}^{\circ}$  атомов (или  $N_{po} = N_{po}^{\circ}/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержневидной формы f > 1, для куба f = 1, для пластинчатой формы f < 1. Число ячеек и атомов в нанокристалле определенной формы равно:

$$N + N_{v} = f \frac{N_{po}^{3}}{\alpha} = f \frac{(N_{po}^{0})^{3}}{\alpha(1 - \phi_{v})}, \qquad \qquad N = f \frac{(N_{po}^{0})^{3}}{\alpha}, \qquad (30)$$

где  $\alpha = \pi/(6 k_p)$  – параметр структуры.

Очевидно, что параметр формы f может изменяться в пределах:

$$\frac{2}{\left[(N+N_{v})\alpha/2\right]^{1/2}} \le f \le \frac{(N+N_{v})\alpha}{8},$$
(31)

где левая величина относится к пластине, а правая – к стержню толщиной в две ячейки.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому, если использовано приближение "взаимодействия только ближайших соседей", то вместо первого координационного числа  $(k_n)$  необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы. При этом структуру системы будем полагать неизменной:  $k_p$  = const. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы *f*, назовем RP-моделью с вакансиями, т.е. RP(vac)-моделью.

В рамках RP(vac)-модели нормированное среднее значение первого координационного числа как функция аргументов  $\alpha$ ,  $N + N_v$  и *f* имеет вид [6, 7]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N+N_v, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N+N_v}\right)^{1/3} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N}(1-\phi_v)\right)^{1/3},$$
(32)

где  $k_n(\infty)$  — первое координационное число (т.е. число ближайших к данному атому занятых атомами ячеек) для макрокристалла:

$$k_{n}(\infty) = \frac{k_{n}^{o}(\infty)N}{N+N_{v}} = k_{n}^{o}(\infty)(1-\phi_{v}).$$
(33)

Таким образом, зависимость координационного числа от  $\alpha$ , *N*,  $\phi_{\nu}$  и *f* имеет вид:

$$k_n(N,\phi_v) = k_n^{0}(\infty)(1-\phi_v) \left[ 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} (1-\phi_v) \right)^{1/3} \right].$$
 (34)

Функция формы:  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$ , достигает минимума равного единице при f = 1, т.е. для формы куба. Для пластинчатых (f < 1) или стержневидных (f > 1) форм значение функции формы больше единицы:  $Z_s(f \neq 1) > 1$ . Поэтому функция  $k_n(f)^*$  при любом значении  $N + N_v$  имеет максимум при f = 1, т.е. для наиболее энергетически устойчивой (кубической) формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP(vac)-модели равны:

$$V = (N_{po}^{o})^{3} f c^{3} / (1 - \phi_{v}) = (N + N_{v}) \alpha c^{3} = (N_{po}^{o})^{3} f c_{o}^{3},$$
  

$$\Sigma = 6 c^{2} \alpha_{s} [(N + N_{v})\alpha]^{2/3} Z_{s}(f) = 6 c_{o}^{2} \alpha_{s} (N\alpha)^{2/3} Z_{s}(f), \qquad (35)$$

где  $\alpha_s$  – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. на геометрической поверхности Гиббса) нанокристалла:  $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ . Легко видеть, что объем нанокристалла зависит от формы системы только через зависимость величины  $c_0$  или  $c = c_0 \cdot (1 - \phi_v)^{1/3}$  от размера и формы нанокристалла.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе ячеек, из которых можно построить куб:  $(N + N_{\nu})_{cub} = (N_{po}{}^{o})^{3}/[\alpha(1 - \phi_{\nu})]$ , где  $N_{po}{}^{o} = 2, 3, 4,...$  При "некубичном" значении числа ячеек:  $N + N_{\nu} \neq (N + N_{\nu})_{cub}$  параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем выполняется:

$$k_n((N+N_v)_{cub} \pm 1)^* < k_n(N+N_v)_{cub}^*$$

Таким образом, изоморфная (т.е. рассчитанная при f = const) зависимость  $k_n(N+N_v)$ монотонно уменьшается при  $N + N_v \rightarrow N_{\min} = 8 / [\alpha(1 - \phi_v)]$ , но общая зависимость  $k_n(N+N_v)$ имеет осциллирующий вид с максимумами в точках  $k_n(N+N_v)_{\text{cub}}$ , соответствующих нанокристаллам с кубической формой, и с минимумами при таких значениях  $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$ , из которых можно построить только стержень. А так как многие свойства нанокристалла определяются именно значением  $k_n(N)$ , то зависимость этих свойств от Nтакже будет иметь осциллирующий вид. Поэтому изоморфная производная  $(\partial k_n/\partial N)_f$  не будет иметь никаких особенностей, чего нельзя сказать о неизоморфной производной  $(\partial k_n/\partial N)_{x \neq f}$ .

В рамках RP(vac)-модели удельная поверхностная энергия грани (100) и давление Лапласа определяются выражениями, которые следуют из (3) и (9):

$$\sigma = \left(\frac{\partial (F/N)}{\partial k_n *}\right)_{T,N,\nu} \left(\frac{\partial k_n *}{\partial Z_s(f)}\right)_{N,k_p} \left/ \left(\frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial Z_s(f)}\right)_{N,c,k_p} = \frac{-(1-\phi_{\nu})}{6c^2\alpha_s} \left(\frac{\partial (F/N)}{\partial k_n *}\right)_{T,N,\nu}, \quad (36)$$

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{[\alpha(N+N_v)]^{1/3} c(N,f)} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1-k_n^*)}{\alpha c(N,f)} \sigma .$$
(37)

Очевидно, что в "термодинамическом пределе" (т.е. когда  $N \to \infty$  и  $V \to \infty$  при v = V/N = const) функция  $\sigma(N)$  стремится к значению  $\sigma(N = \infty)$ , а функции  $P_{ls}$  из (37) и  $P_{sf}$  из (8) исчезают, ибо в этом случае, согласно (32), имеем:  $k_n(N \to \infty)^* \to 1$ .

Таким образом, использование функции (34) в формализме (12)-(29) при  $k_p$  = const позволяет получить зависимость свободной энергии Гельмгольца, как от размера (числа атомов *N*), так и от формы нанокристалла при данных значениях температуры и удельного объема: v = V/N, для нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ЖЕЛЕЗА

Для расчетов возьмем кристалл железа (m(Fe) = 55.847 а. е. м.) с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой:  $k_n^{o}(\infty) = 8$ ,  $k_p = 0.6802$ . Параметры межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса (11) для ОЦК железа были определены и апробированы при расчете свойств макрокристалла в работе [18]. Они равны:

$$r_{\rm o} = 2.4775 \times 10^{-10} \,\mathrm{m}, \qquad D/k_B = 12576.7 \,\mathrm{K}, \qquad a = 2.95, \qquad b = 8.26.$$
 (38)

Отметим, что в работе [19] размерные свойства нанокристалла ОЦК железа были изучены в рамках RP-модели идеального нанокристалла, в решетке которого нет вакансий, и атомы которого не могут диффундировать по объему. В данной работе размерные свойства нанокристалла ОЦК железа будут рассчитаны для обобщенной RP-модели, в которой учтены и вакансии в структуре, и наличие делокализованных атомов.

Сравнение рассчитанных данным методом термодинамических параметров с экспериментальными оценками, как для образования вакансий, так и для самодиффузии в макрокристалле ОЦК железа было проведено нами в работах [7, 13].

Исходя из (38), параметры модели при  $v/v_0 = (c_0/r_0)^3 = 1$  будут равны:

$$v_{o} = [\pi/(6k_{p})]r_{o}^{3} = 7.0494 \text{ см}^{3}/\text{моль}, K_{R} = 0.1415 \text{ K}, A_{w}(1) = 1.6703 \text{ K}, X_{w}(1) = 4.605 \times 10^{-3},$$
  
 $\Theta_{E}(1) = 306.055 \text{ K}, \Theta(1) = 408.073 \text{ K}, \gamma(1) = 1.702, q(1) = 7.874 \times 10^{-3},$ 

где, в соответствии с (28), первый ( $\gamma$ ) и второй (q) параметры Грюнайзена, а также функция  $X_w$ , характеризующая роль квантовых эффектов, имеют вид:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \qquad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \qquad X_w = \frac{A_w\xi}{\Theta}.$$
 (39)

Расчеты функции свободной энергии Гельмгольца  $f_H$  из (16) были выполнены для двух изотерм: для низкой ( $T/\Theta < 1$ ): T = 300 К, и для высокой ( $T/\Theta > 1$ ) температуры: T = 1000 К. Расчет термического уравнения состояния:  $P(T, v) = -(\partial f_H/\partial v)_T$ , проводился численным дифференцированием результата расчета изотермической зависимости функции  $f_H$  по аргументу v.

На рис. 1 показаны изоморфно-изомерные (при постоянных значениях f и N) зависимости давления от нормированного объема ( $v/v_0$ ) в кубическом (f = 1) нанокристалле ОЦК-Fe. Сравнение рассчитанной таким путем зависимости  $P(v/v_0, T)$  с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-Fe было проведено в [18], поэтому здесь мы этого делать не будем. На рис. 1 сплошные линии получены для макрокристалла (при  $N_{po} = 10^6$ , т.е. при  $N = 1.3 \times 10^{18}$ ), а пунктирные линии – для нанокристалла при N = 665 (т.е. при  $N_{po} = 8$ ). Две нижние линии – изотермы T = 300 K, две верхние линии – изотермы T = 1000 K. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьшение модуля упругости:  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , с уменьшением размера, как это и было показано другими методами в работах [19, 20].



**Рис. 1.** Изоморфно-изомерные зависимости давления от нормированного объема в ОЦК-Fе. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для кубического нанокристалла при *N* = 665. Две нижние линии – изотермы *T* = 300 K, две верхние линия – изотермы *T* = 1000 K.

Из рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$ зависимости  $P(v/v_0)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, при  $(v/v_0)_0$  поверхностное давление  $(P_{sf}(v) = P(v)_{macro} - P(v)_{nano})$  становится равным нулю:  $P_{sf}(v/v_0)_0 = 0$ , следовательно:  $\Delta_p = 1$ . При  $v/v_0 < (v/v_0)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл  $(P_{sf} > 0)$ , а при  $v/v_0 > (v/v_0)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{sf} < 0$ . Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается как при изоморфно-изомерном росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении N, или при изомерноизотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба). Из рис. 1 также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значение  $v/v_0$  большем, чем для макрокристалла.

На рис. 2 показаны рассчитанные по формуле (36) барические изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии (в  $10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) для грани (100) в ОЦК-Fe. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для нанокристалла кубической (f = 1) формы при N = 665. Две верхние линии – изотермы T = 300 K, две нижние линии – изотермы T = 1000 K. Видно, что с уменьшением температуры возникает область давления, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла:  $\sigma(N) > \sigma(\infty)$ . Достигнув максимума изомерно-

изотермическая зависимость  $\sigma(P)$  уменьшается с ростом *P*, и при определенном давлении (*P*<sub>fr</sub>) переходит в отрицательную область. Расчеты показали, что давление фрагментации (при котором  $\sigma(P_{fr}) = 0$ ) равно: для макрокристалла (т.е. при  $N = 1.3 \times 10^{18}$ ): *P*<sub>fr</sub> = 5160 кбар для *T* = 300 K и *P*<sub>fr</sub> = 5136 кбар для *T* = 1000 K; для нанокристалла (при N = 665) давление фрагментации меньше: *P*<sub>fr</sub> = 4663 кбар для *T* = 300 K и *P*<sub>fr</sub> = 4637 кбар для *T* = 1000 K.



**Рис. 2.** Барические изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии для грани (100) в ОЦК-Fe. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для нанокристалла кубической формы при *N* = 665. Две верхние линии – изотермы *T* = 300 K, две нижние линия – изотермы *T* = 1000 K.

Зная уравнение состояния можно изучить размерные зависимости различных свойств нанокристалла при постоянных *P*-*T*-условиях. На рис. 3-8 показаны изоморфные изотермо-изобарические (т.е. при постоянных значениях *f*, *T* и *P*) зависимости различных свойств от числа атомов (*N*) для кубического (*f* = 1) нанокристалла ОЦК-Fe. На рис. 3*a*-8*a* представлены изобары, полученные при атмосферном давлении (*P* = 1 бар), а на рис. 3*b*-8*b* – при *P* = 100 кбар. Линия с кубиками – изотерма *T* = 300 K, линия с кружками – изотерма *T* = 1000 K. Символы на изоморфе указывают положение разрешенных значений *N* =  $f(N_{po}^{\circ})^{3}/\alpha$  в нанокристалле кубической формы (т.е. при *f* = 1 и  $N_{po}^{\circ}$  = 2, 3, 4, ...) при равномерном (равновесном) распределении вакансий и мигрирующих атомов по объему и поверхности нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса.

На рис. З показана размерная зависимость для  $\sigma(100) [10^{-3} \text{ Дж/м}^2]$  – удельной поверхностной энергия грани (100), рассчитанной по формуле (36). Из рис. З видно, что при определенных *P*-*T*-условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. Причем, как видно из рис. 2, если на изотермах  $T \ge 1000$  K нет таких *P*-точек, то при  $T \le 300$  K на изотермах имеются две *P*-точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ .



**Рис. 3.** Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов (*N*) в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для удельной поверхностной энергии грани (100). Слева представлены изобары полученные при атмосферном давлении (*P* = 1 бар), а справа – при *P* = 100 кбар.



**Рис. 4.** Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для поверхностного давления.



**Рис. 5.** Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для  $c(N, \phi_v)/r_o$  – нормированного на  $r_o$  расстояния между центрами ближайших атомов.

На рис. 4 показана размерная зависимость для  $P_{sf}$  [кбар] – поверхностного давления, которая рассчитана по формуле (8) путем численного дифференцирования вдоль изотермы функции ( $\sigma\Sigma/N$ ) по аргументу v. Из рис. 4 видно, что поверхностное давление для нанокристалла много меньше, чем давление, рассчитываемое по формуле Лапласа из (9) или (36). Это означает, что здесь значение  $\Delta_p$  положительное.

На рис. 5 показана размерная зависимость для  $c(N, \phi_v)/r_o$  – нормированного на  $r_o$  расстояния между центрами ближайших атомов, рассчитанное из значений  $v/v_o$  и  $\phi_v$ , которые соответствуют данным величинам *N* и *P* по формуле:  $c/r_o = [(v/v_o)(1 - \phi_v)/\alpha]^{1/3}$ .

Из рис. 1, 4 и 5 видно, что при низком общем давлении поверхностное давление растягивает нанокристалл:  $P_{sf} = P(v) - P(v)_{nano} < 0$  и  $\Delta_p > 1$ , а при  $P \ge 100$  кбар поверхностное давление нанокристалл сжимает:  $P_{sf} > 0$  и  $0 < \Delta_p < 1$ . Физические причины такой зависимости состоят в том, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы [7, 8, 10]:

1. Результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов. Эта сила (максимальная для атомов на ребрах, и, особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Она сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше величина "размерного аргумента"  $k_n$ \*.

2. Сила, возникающая из-за колебаний ("нулевых" при T = 0 К, либо "тепловых" при T > 0 К) атомов. Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла, и именно она растягивает нанокристалл. Причем энергия и давление, обусловленные колебаниями атомов, растут с температурой.

При низких температурах для "не квантовых" кристаллов преобладает первая сила. Но при изоморфно-изомерно-изохорическом увеличении температуры растет вторая сила, и при  $T_0$  – "температуре нулевого поверхностного давления" величины этих сил уравновешивают друг друга. Причем, функция  $T_0$  определяется тремя аргументами [7, 10]:

1) "размерным аргументом"  $k_n$ \*, который зависит от размера и от формы нанокристалла;

2) относительной линейной плотностью нанокристалла  $R = r_0/c$ ;

3) "параметром квантованности" макрокристалла:  $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$ , который представляет собой отношение энергии "нулевых колебаний" атома в решетке к энергии парного межатомного взаимодействия при нулевом давлении, т.е. при R = 1.

Из рис. 5 видно, что при низком давлении увеличение  $c/r_0$  при изоморфном уменьшении размера происходит тем заметнее, чем выше температура, а при высоком давлении размерное сжатие происходит заметнее вдоль изотермы низкой температуры.

18



**Рис. 6.** Изоморфные изотермо-изобарические зависимости вероятности образования вакансии от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

На рис. 6 показаны изоморфно-изотермические зависимости для  $\phi_v$  (вероятности образования вакансии от числа атомов (*N*) в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe). Из рис. 6 следует, что при изотермо-изобарическом росте *N* при атмосферном давлении и температуре *T* = 300 K функция  $\phi_v(N)$  растет, а при *T* = 1000 K функция  $\phi_v(N)$  уменьшается с ростом *N*. То есть при температуре *T* = 300 K малый нанокристал содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл. Но диспергирование макрокристалла при температуре *T* = 1000 K ведет к росту вероятности образования вакансии. При изотермо-изобарическом росте нанокристалла при давлении 100 кбар функция  $\phi_v(N)$  растет с ростом *N*, как при 300 K, так и при 1000 K. Таким образом, малый нанокристал при *P* = 100 кбар содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристаллы будут образовываться либо при низких давлениях и низких температурах, либо при высоких давлениях и любых температурах.

Ввиду отсутствия статистической теории для нанокристалла простого однокомпонентного вещества, до сих пор не было ясно – как изменяются при изобарическом уменьшении размера нанокристалла такие активационные параметры, как вероятность образования вакансии и доля делокализованных (диффундирующих) атомов. В известных на сегодня подходах к решению этой задачи (см., например, [21-24]) используется корреляция между удельной энергией связи нанокристалла  $(E_c)$ , температурой Дебая ( $\Theta$ ), температурой плавления ( $T_m$ ) с энергией активационного процесса: с энергией образования вакансии  $(E_v)$ , либо с энергией самодиффузии  $(E_d)$ . Предполагая, что при уменьшении диаметра (dia) нанокристалла не изменяются ни кристаллическая структура, ни форма поверхности, ни межатомное расстояние, используется следующая корреляционная зависимость [21-24]:

$$\frac{E_{\nu}(dia)}{E_{\nu}(\infty)} = \frac{E_d(dia)}{E_d(\infty)} = \frac{E_c(dia)}{E_c(\infty)} = \left[\frac{\Theta(dia)}{\Theta(\infty)}\right]^2 = \frac{T_m(dia)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{\alpha_{shape}}{dia},$$
(40)

где  $\alpha_{shape}$  – параметр, который зависит от формы нанокристалла, и который обычно определяют из размерной зависимости температуры плавления, ибо функция  $T_m(dia)$  наиболее легко (а потому и наиболее точно) измеряется в экспериментах.

Зависимость (40) вызывает много вопросов, но главный вопрос – почему образующиеся в экспериментах нанокристаллы имеют малодефектную устойчивую кристаллическую структуру [25]? Ведь согласно критерию (40) нанокристаллы должны быть заметнее (чем макрокристалл) активированы вакансиями [21-23], что должно вести к неустойчивости их структуры.

Представленные на рис. 6 результаты дают ясный ответ на поставленный вопрос: малый нанокристал при низких давлениях и низких температурах содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при изобарическом росте температуры зависимость меняется, и при низких давлениях и высоких температурах нанокристалл активирован вакансиями больше, чем макрокристалл. Причем, как видно из левого графика рис. 6, при P = 1 бар должна существовать определенная температура: 300 K <  $T_{nv}$ < 1000 K, при которой функция  $\phi_v(N)$  будет независимой от *N*. Из рис. 6 следует, что с ростом давления величина  $T_{nv}$  растет, и при 100 кбар имеем:  $T_{nv} > 1000$  K.



**Рис.** 7. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe.

Расчеты показали, что изоморфно-изотермические зависимости вероятности делокализации атома  $(x_d)$  и коэффициента самодиффузии  $(D_f \sim x_d)$  монотонно убывают с ростом давления. На рис. 7 показаны изоморфно-изотермические зависимости для  $x_d$  – вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe. Как видно из рис. 7, при уменьшении размера нанокристалла доля атомов в делокализованном состоянии возрастает при любом давлении и температуре. Это



**Рис. 8.** Изоморфные изотермо-изобарические зависимости отношения вероятности образования вакансии к вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле Fe.

На рис. 8 показаны изоморфно-изотермические зависимости для функции  $\phi_v/x_d$  – отношения вероятности образования вакансии к вероятности делокализации атома от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe. Как было показано в работах [7, 13, 14, 28] для макрокристалла простого вещества со структурой, где  $k_p > 0.6$ , всегда соблюдается неравенство:  $\phi_v/x_d > 1$ , т.е. число вакантных узлов всегда больше числа делокализованных атомов в решетке. Из рис. 8 видно, что для нанокристалла это неравенство может нарушаться. При некотором размере ( $N_{sd}$ ), возрастающем с ростом температуры ( $N_{sd} = 19-21$  при T = 300 K, и  $N_{sd} = 37-49$  при T = 1000 K), наблюдается вневакансионная самодиффузия [7, 28], при которой число диффундирующих атомов становится больше числа вакантных узлов в решетке нанокристалла:  $x_d > \phi_v$ . Легко понять, что вневакансионная самодиффузия есть следствие усиления роли поверхностных эффектов над объемными.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе обобщенной RP(vac)-модели нанокристалла получено выражение для свободной энергии Гельмгольца и рассчитано уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы. Расчеты зависимости  $P(v/v_0, T)$  для нанокристалла ОЦК железа показали, что давление при изотермо-изомерном сжатии нанокристалла растет меньше, чем для макрокристалла. Это указывает на уменьшение модуля упругости при изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла.

При определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  зависимости  $P(v/v_0)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Это указывает на то, что при  $(v/v_0)_0$ 

21

поверхностное давление  $(P_{sf}(v) = P(v)_{macro} - P(v)_{nano})$  становится равным нулю  $(P_{sf}(v/v_o)_0 = 0)$ . При  $v/v_o < (v/v_o)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл  $(P_{sf} > 0)$ , а при  $v/v_o > (v/v_o)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает  $(P_{sf} < 0)$ . Причем, при низком давлении увеличение  $c/r_o$  при изоморфно-изотермическом уменьшении размера происходит тем заметнее, чем выше температура, а при высоком давлении размерное сжатие происходит заметнее, чем ниже температура на изотермы.

Отметим, что существование поверхностного давления для нанокристалла доказано также и методом молекулярной динамики в работе [29], где также было указано на возможность перехода поверхностного давления нанокристалла в отрицательную область.

Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры, а также при изоморфно-изотермическом уменьшении N, или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP(vac)-модели – от формы куба).

На примере ОЦК железа показано, что при определенных *P*-*T*-условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При  $T \leq 300$  К на изотермах зависимости  $\sigma(P)$  имеются две *P*-точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ . С ростом температуры эти *P*-точки сближаются, и при  $T \geq 1000$  К таких *P*-точек на изотермах уже нет.

При P = 1 бар функция  $\phi_v(N)$  растет с ростом числа атомов (N) при температуре 300 К, и функция  $\phi_v(N)$  уменьшается с ростом N вдоль изотермы 1000 К. То есть при P = 1 бар и T = 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл. Но при P = 1 бар и T = 1000 К уменьшение N ведет к росту вероятности образования вакансии. При изотермо-изобарическом росте нанокристалла при давлении 100 кбар функция  $\phi_v(N)$ растет с ростом N как при 300 К, так и при 1000 К. Т.е. нанокристалл при 100 кбар содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл и при 300 К, и при 1000 К. Поэтому при P = 1 бар должна существовать определенная температура (300 К  $< T_{nv} <$ 1000 К), при которой функция  $\phi_v(N)$  будет независимой от N. С ростом давления величина  $T_{nv}$  растет, и при P = 100 кбар получено, что  $T_{nv} > 1000$  К.

При уменьшении размера нанокристалла вероятность делокализации атома *x*<sub>d</sub> (как и коэффициент самодиффузии) возрастает при любом давлении и температуре.

При изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла отношение  $\phi_v/x_d$ уменьшается тем заметнее, чем ниже температура. При некотором размере ( $N_{sd}$ ) наблюдается вневакансионная самодиффузия, при которой число делокализованных атомов больше числа вакантных узлов в решетке нанокристалла ( $x_d > \phi_v$ ). Величина  $N_{sd}$ возрастает с ростом температуры:  $N_{sd} = 19 - 21$  при 300 K, и  $N_{sd} = 37 - 49$  при 1000 K.

22

Как показано в работах [6, 7, 19], при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы, размерные зависимости решеточных свойств нанокристалла усиливаются. Поэтому полученные здесь размерные зависимости для нанокристалла с кубической формой (f = 1) являются минимальными: при отклонении (в любую сторону) параметра формы от единицы ( $f \neq 1$ ) размерные зависимости представленных здесь свойств будут усиливаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Li Z.H., Truhlar D.G. Nanothermodynamics of Metal Nanoparticles // Chemical Science.
   2014. V. 5. № 7. P. 2605 2624.
- Chamberlin R.V. The Big World of Nanothermodynamics // Entropy. 2015. V. 17. № 1. P. 52 73.
- Marks L.D., Peng L. Nanoparticle Shape, Thermodynamics and Kinetics // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. V. 28. № 5. Article number 053001.
- 4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- 5. *Мелвин-Хьюз* Э.А. Физическая химия. В 2-х томах. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1962. 1148 с.
- 6. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 937.
- 7. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- 8. *Магомедов М.Н.* О поверхностном давлении для ограненного нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2005. Т. 31. № 1. С. 24 33.
- 9. *Магомедов М.Н.* О новом «поверхностном» критерии плавления // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 6. С. 155 158.
- 10. *Магомедов М.Н.* О поверхностном давлении для нанокристалла // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 5-6. С. 63 72.
- 11. *Магомедов М.Н.* О параметрах образования вакансий в кристаллах подгруппы углерода // Физика и Техника Полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1153 1164.
- 12. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния простого вещества, описывающем трехфазное равновесие // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2013. № 2. С. 28 42.
- 13. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // Физика Металлов и Металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227 236.

- 14. *Магомедов М.Н.* О параметрах самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода // Физика и Техника Полупроводников. 2010. Т. 44. № 3. С. 289 301.
- 15. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1961. 931 с.
- 16. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с.
- 17. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 36.
- 18. *Магомедов М.Н.* Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 54.
- 19. *Магомедов М.Н.* О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские Нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 76 83.
- 20. Sharma G., Kumar M. Effect of Size with Freedom of Pressure and Temperature for Nanomaterials // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2016. V. 54. № 4. P. 251 258.
- 21. *Yang C.C., Li S.* Investigation of Cohesive Energy Effects on Size-Dependent Physical and Chemical Properties of Nanocrystals // Phys. Review B. 2007. V. 75. N 16. P. 165413 (1-5).
- Shandiz M.A. Effective Coordination Number Model for the Size Dependency of Physical Properties of Nanocrystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 32. P. 325237 (1-9).
- 23. Guisbiers G. Schottky Defects in Nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C.
  2011. V. 115. № 6. P. 2616 2621.
- Yu X., Zhan Z. The Effects of the Size of Nanocrystalline Materials on their Thermodynamic and Mechanical Properties // Nanoscale Research Letters. 2014. V. 9. № 1. P. 1 – 6.
- 25. Звонарева Т.Н., Ситникова А.А., Фролова Г.С., Иванов-Омский В.И. Нанокластеры платины инкапсулированные в аморфный углерод // Физика и Техника Полупроводников. 2008. Т. 42. № 3. С. 331 – 335.
- 26. Jiang Q., Zhang S.H., Li J.C. Grain Size-Dependent Diffusion Activation Energy in Nanomaterials // Solid State Communications. 2004. V. 130. № . P. 581–584.
- 27. Xiong G., Clark J.N., Nicklin C., Rawle J., Robinson I.K. Atomic Diffusion within Individual Gold Nanocrystal. // Scientific Reports. 2014. V. 4. Article number 6765.
- 28. *Магомедов М.Н.* О роли вакансий в процессе самодиффузии при низких температурах // Письма в Журнал Технической Физики. 2002. Т. 28. № 10. С. 64 – 71.

Данные результаты опубликованы нами в работах [1, 2, 4] из списка научных публикаций по теме за отчетный период 1918 года.

# 2. Метод расчёта температуры Дебая, параметров Грюнайзена и фазовой диаграммы для бинарного сплава замещения

#### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нет единого мнения о том, как рассчитать температуру Дебая ( $\Theta$ ) для сплава бинарного состава  $A_{1-C}B_C$  по параметрам чистых компонентов. Поэтому используют различные процедуры усреднения. Чаще всего используется выражение среднего арифметического по концентрации [1], т.е.

$$\Theta(A_{1-C}B_C) = (1-C)\Theta_A + C\Theta_B = \Theta_A + C(\Theta_B - \Theta_A), \qquad (1)$$

где  $\Theta_A$  – температура Дебая кристалла растворителя,  $\Theta_B$  – температура Дебая кристалла растворенного элемента, *C* – атомная концентрация растворенного элемента.

Вместе с тем, как было экспериментально показано [2], зависимость  $\Theta(C)$  в общем случае имеет нелинейный характер. Известно, что температура Дебая зависит от плотности, а плотность в подавляющем большинстве твердых сплавов меняется с концентрацией нелинейно. Возникает вопрос – как будет зависеть температура Дебая от концентрации бинарного сплава, если его параметр решетки меняется с концентрацией нелинейно? Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим сплав двух изоструктурных веществ А и В и используем приближение «взаимодействия только ближайших соседей», которое также называют «квазихимическим» приближением [3]. При изучении бинарной смеси  $A_{1-C}B_{C}$ сначала необходимо определить закон парного межатомного взаимодействия как однородных атомов (А-А и В-В), так разных атомов: А-В.

#### МЕЖАТОМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ БИНАРНОГО СПЛАВА

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего вид [4]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_{\rm o}}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_{\rm o}}{r} \right)^a \right],\tag{2}$$

где D и  $r_{\rm o}$  – глубина и координата минимума потенциала, b > a > 1 – параметры.

Вопрос о том, как из параметров потенциала (2) для чистых компонентов получить параметры межатомного потенциала для пары разнородных атомов до сих пор не решен. Поэтому во многих работах используются правила комбинирования Лоренца-Бертло (Lorentz-Berthelot combining rules), в которых для получения  $r_0$  и *D* для разных атомов используется среднее арифметическое и среднее геометрическое от соответствующих параметров чистых веществ [4, стр. 149, 185, 447]:

$$r_{\text{oAB}} = (r_{\text{oA}} + r_{\text{oB}})/2$$
, (3)

$$D_{\rm AB} = (D_{\rm A} \, D_{\rm B})^{1/2} \,. \tag{4}$$

Что касается степенных параметров потенциала (2), то для них до сих пор нет единого мнения по процедуре усреднения как для *a*, так и для *b*. Поэтому для простоты берут среднее арифметическое от соответствующих значений для чистых веществ.

Выражения (3) и (4) первоначально были предложены для изучения смеси химически не взаимодействующих газов: (3) было предложено Н.А. Lorentz в 1881 году, а (4) ввел Daniel Berthelot в 1898 году. Выражение (3) противоречит правилу аддитивности молярных объемов, и не учитывает того факта, что в большинстве твердых сплавов параметр решетки меняется с концентрацией нелинейно, т.е. наблюдается отклонение от правила Вегарда (Vegard's law). [5, 6]. Формула (4) также ничем не обоснована. Но, несмотря на это, выражения (3) и (4) до сих пор используются для расчета свойств бинарных смесей газов, жидкостей и твердых сплавов различной природы.

Для усреднения параметров потенциала (2) мы используем процедуру, которая учитывает отклонение параметра решетки сплава от правила Вегарда. Пусть  $P_A$  и  $P_B$  это вероятности нахождения в узле смешанной решетки атома сорта A и B, соответственно. Тогда для вероятности одновременного нахождения в соседних узлах решетки атомов одного сорта и атомов разных сортов можно принять:  $P_{AA} = P_A^2$ ,  $P_{BB} = P_B^2$  и  $P_{AB} = 2P_A P_B$ . Число парных связей для пар атомов одного сорта и для пар разных атомов равно [3]:

$$N_{\rm AA} = (k_n/2)N P_{\rm A}^2$$
,  $N_{\rm BB} = (k_n/2)N P_{\rm B}^2$ ,  $N_{\rm AB} = k_n N P_{\rm A} P_{\rm B}$ ,

где  $N = N_A + N_B$  – общее число атомов в сплаве,  $k_n$  – первое координационное число, т.е. число ближайших к данному атому узлов решетки.

Тогда, учитывая, что общее число парных связей в сплаве равно:  $NN = (k_n/2)N$ , для среднего значения какого-либо *H*-параметра межатомного потенциала (2) сплава можно получить выражение:

$$H(A_{1-C}B_C) = P_A^2 H_A + P_B^2 H_B + 2P_A P_B H_{AB},$$
(5)

где *H*<sub>AB</sub> – параметр межатомного потенциала (2) для решетки с равным числом однородно распределенных по решетке атомов обеих сортов, с учетом релаксации такой решетки к минимуму энергии.

Входящие в (5) функции  $P_A$  и  $P_B = 1 - P_A$  определим как геометрические вероятности того, что точка, случайно поставленная на линию длинной  $(1 - C)r_{oA} + Cr_{oB}$ , попадет на отрезки  $r_{oA}$  или  $r_{oB}$ , соответственно:

$$P_{\rm A}(C) = \frac{(1-C)r_{\rm oA}}{(1-C)r_{\rm oA} + Cr_{\rm oB}}, \qquad P_{\rm B}(C) = \frac{Cr_{\rm oB}}{(1-C)r_{\rm oA} + Cr_{\rm oB}}.$$
 (6)

При внесении атомов одного сорта в решетку из атомов другого сорта объем общей

решетки  $V_{AB}$  релаксирует так, чтобы достигался минимум свободной энергии. Поэтому разложим удельную (на атом своей подрешетки) свободную энергию для каждой из подрешеток в ряд по степеням отклонения удельного объема:  $\Delta V_i = V_{AB} - V_{i0}$ , при постоянной температуре (*T*):

$$F(\mathbf{A}) = F(\mathbf{A})_{0} + \left(\frac{\partial F(\mathbf{A})}{\partial V}\right)_{T,V_{\mathbf{A}}} \Delta V_{\mathbf{A}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} F(\mathbf{A})}{\partial V^{2}}\right)_{T,V_{\mathbf{A}}} (\Delta V_{\mathbf{A}})^{2}$$
$$F(\mathbf{B}) = F(\mathbf{B})_{0} + \left(\frac{\partial F(\mathbf{B})}{\partial V}\right)_{T,V_{\mathbf{B}}} \Delta V_{\mathbf{B}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} F(\mathbf{B})}{\partial V^{2}}\right)_{T,V_{\mathbf{B}}} (\Delta V_{\mathbf{B}})^{2}$$

Таким образом, добавочная удельная свободная энергия решетки с равным числом атомов разного сорта будет равна:

$$\Delta F_{AB} = -P(\Delta V_{A} + \Delta V_{B}) + \frac{1}{2} \left[ \frac{B_{A}}{V_{A}} (\Delta V_{A})^{2} + \frac{B_{B}}{V_{B}} (\Delta V_{B})^{2} \right],$$
(7)

где  $P = -(\partial F(A)/\partial V)_T = -(\partial F(B)/\partial V)_T - давление, которое одинаково для обеих решеток, <math>B_i$ =  $V_i(\partial^2 F(i)/\partial V^2)_T = -V_i(\partial P/\partial V_i)_T - изотермический модуль упругости для решетки$ *i*-го компонента.

Из условия минимума функции (7):  $(\partial \Delta F_{AB}/\partial V_{AB})_{T,P} = 0$ , можно получить выражение для удельного объема смешанной решетки, состоящей из равного числа атомов разных сортов (т.е. для решетки эквиатомного состава), которая находится под давлением:

$$V_{\rm AB} = \frac{V_{\rm A} + C_N V_{\rm B}}{1 + C_N} + 2 \frac{P V_{\rm A}}{B_{\rm A} (1 + C_N)},\tag{8}$$

где введена функция, учитывающая разницу в сжимаемостях чистых компонент:

$$C_N = \frac{B_{\rm B}}{B_{\rm A}} \frac{V_{\rm A}}{V_{\rm B}}$$
 (9)

Так как исходные и смешанная решетки имеют одинаковую структуру, то для параметра  $r_{\text{oAB}}$  смешанной решетки эквиатомного состава, находящейся при нулевых значениях давления и температуры (P = 0, T = 0 K) можно принять:

$$r_{\rm oAB} = \left(\frac{r_{\rm oA}^{3} + C_{N} r_{\rm oB}^{3}}{1 + C_{N}}\right)^{1/3},\tag{10}$$

где параметр, учитывающий разницу в сжимаемостях чистых компонент для смешанной решетки эквиатомного состава, будет иметь вид:

$$C_N = \frac{B_{\rm B}}{B_{\rm A}} \left(\frac{r_{\rm oA}}{r_{\rm oB}}\right)^3 \,. \tag{11}$$

Для простоты расчет параметра  $D_{AB}$  будем проводить с помощью выражения (4), а для расчета величин  $b_{AB}$  и  $a_{AB}$  используем среднее арифметическое от соответствующих

значений для чистых компонент:

$$D_{\rm AB} = (D_{\rm A}D_{\rm B})^{1/2}, \ b_{\rm AB} = (b_{\rm A} + b_{\rm B})/2, \ a_{\rm AB} = (a_{\rm A} + a_{\rm B})/2.$$
 (12)

Значение средней массы атома для сплава m(C) будем рассчитывать, как среднее гармоническое от масс составляющих сплав атомов:

$$m(C) = \left(\frac{P_{\rm A}}{m_{\rm A}} + \frac{P_{\rm B}}{m_{\rm B}}\right)^{-1}.$$
(13)

Таким образом, мы моделируем твердый раствор  $A_{1-C}B_C$  из  $N_A$  и  $N_B$  атомов с разной атомной массой изоструктурным виртуальным кристаллом из  $N = N_A + N_B$  одинаковых атомов, масса каждого из которых меняется с концентрацией ( $C = N_B/N$ ) по формуле (13), а параметры парного межатомного взаимодействия меняются с C согласно соотношениям (5), (6) и (10)-(12).

# МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ, ПАРАМЕТРОВ ГРЮНАЙЗЕНА И ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ РАСТВОРА

Получив зависимость параметров потенциала (2) и средней масса атома от концентрации компонентов, можно рассчитать температуру Дебая для сплава по методике, предложенной в [7, 8] для однокомпонентного кристалла:

$$\Theta(m) = A_w(m) \,\xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(m) \,\xi^2} \right)^{1/2} \right], \tag{14}$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, функция  $A_w(m)$  возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов в кристалле:

$$A_{w}(m) = K_{R}(m) \frac{5k_{n}ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_{o}}{c}\right)^{b+2}, \qquad K_{R}(m) = \frac{\hbar^{2}}{k_{B}r_{o}^{2}m}, \qquad \xi = \frac{9}{k_{n}}, \quad (15)$$

где *ћ* – постоянная Планка, *с* – расстояние между центрами ближайших атомов.

Исходя из (14) и (15) можно рассчитать первый ( $\gamma$ ), второй (q) и третий (z) параметры Грюнайзена по формулам:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)},\tag{16}$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w (1 + 2X_w)}{(1 + X_w)} , \qquad (17)$$

$$z = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma(1 + 4X_w) - 2q = \gamma\left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w}\right) = \frac{(b+2)}{6}\frac{(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2} , \qquad (18)$$

где  $X_w = A_w(m)\xi/\Theta$  – величина, определяющая роль «нулевых колебаний» атомов при расчете температуры Дебая и параметров Грюнайзена.

С помощью (14) – (18) можно рассчитать, как температуру Дебая и параметры

Грюнайзена сплава:  $\Theta(m)$ ,  $\gamma(m)$ , q(m), z(m), так и парциальные значения данных параметров для составляющий сплав компонентов:  $\Theta(m_i)$ ,  $\gamma(m_i)$ ,  $q(m_i)$ ,  $z(m_i)$ , т.е. для подрешетки атомов массой  $m_i$ , в которой все параметры межатомного потенциала меняются с концентрацией по предложенным здесь формулам (5), (6) и (10)-(12).

Исходя из модели плавления Линдеманна, для температуры плавления однокомпонентного вещества было получено выражение [9]:

$$k_B T_m = \left(\frac{3}{16}\right) X_L^2 m \left(\frac{c k_B \Theta}{\hbar}\right)^2 \quad , \tag{19}$$

где  $X_L = (\langle r^2 \rangle / c^2)^{1/2}$  — параметр Линдеманна, представляющий собой отношение амплитуды колебания атомов к *c* — расстоянию между центрами ближайших атомов при температуре плавления.

Известно, что при нагреве твердого раствора сначала плавится подрешетка более легкоплавкого компонента B, а при охлаждении жидкого сплава сперва кристаллизуется подрешетка более тугоплавкого компонента A. Исходя из этого и формулы (19) для  $T_s$  – температуры солидуса (для плавления подрешетки более легкоплавкого компонента B) и  $T_l$  – температуры ликвидуса (для кристаллизации более тугоплавкого компонента A) можно принять выражения следующего вида:

$$T_{s}(C) = T_{m}(\mathbf{B})P_{\mathbf{B}}(C)\frac{m(C)}{m_{\mathbf{B}}}\left[\frac{c(C)\Theta(m)}{c_{\mathbf{B}}\Theta(m_{\mathbf{B}})}\right]^{2}\left[\frac{X_{L\mathbf{B}}}{X_{L}(C)}\right]^{2} + T_{m}(\mathbf{A})P_{\mathbf{A}}(C), \qquad (20)$$

$$T_{l}(C) = T_{m}(A)P_{A}(C)\frac{m(C)}{m_{A}}\left[\frac{c(C)\Theta(m)}{c_{A}\Theta(m_{A})}\right]^{2}\left[\frac{X_{LA}}{X_{L}(C)}\right]^{2} + T_{m}(B)P_{B}(C).$$
(21)

Здесь  $T_m(i)$  – температура плавления чистой решетки для *i*-го компонента,  $c(C)/c_i$  – отношение расстояний между центрами ближайших атомов в решетке раствора и в чистой решетке *i*-го компонента,  $\Theta(m)/\Theta(m_i)$  – отношение температуры Дебая в решетке раствора и парциальной температуры Дебая для подрешетки *i*-го компонента,  $X_L(C)/X_{Li}$  – отношение параметров Линдеманна в решетке раствора и в чистой решетке *i*-го компонента.

Отметим, что на сегодняшний день в литературе нет выражений типа (20) и (21), позволяющих рассчитать функции  $T_s(C)$  и  $T_l(C)$  по параметрам парного межатомного потенциала чистых компонент.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА SIGE

Для расчетов был выбран сплав замещения SiGe, который на всем интервале концентрации имеет структуру алмаза:  $k_n = 4$ . Параметры парного межатомного потенциала (2) для чистых кристаллов Si и Ge были определены в [8, 10] и представлены в

таблице 1. Там же показаны экспериментальные значения модуля упругости из [11] и температуры плавления из [12], а также рассчитанные в [13] значения параметра Линдеманна для кремния и германия.

**Таблица 1.** Параметры межатомного потенциала (2) определенные в [8, 10], экспериментальные значения модуля упругости из [11] и температуры плавления из [12], и рассчитанные в [13] значения параметра Линдеманна. В колонке для  $D/k_B$  в первой строке показано значение  $D_b/k_B$ , а во второй строке  $D_s/k_B$ 

Вещество	<i>m</i> amu	$r_0$ 10 <sup>-10</sup> m	D/k <sub>B</sub> K	b	a	B [10, 11] GPa	<i>T<sub>m</sub></i> [12] K	<i>X</i> <sub>L</sub> [13]
Si	28.09	2.351	64286.16 26921.28	4.0	2.48	97.7	1687.15	$0.136 \pm 0.015$
Ge	72.59	2.450	46764.12 22511.76	4.3	2.75	74.9	1211.45	$0.1245 \pm 0.015$

Как было показано в [8, 10, 14], значение глубины потенциальной ямы для ковалентных кристаллов можно определить двумя путями: из модуля упругости ( $B_0$ ) и из удельной энергии атомизации ( $L_0$ ) кристалла при T = 0 К и P = 0:

$$D_b = \frac{18B_0 V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D$$
,  $D_s = \frac{L_0}{k_n / 2}$ .

Для металлов эти две формулы дают одинаковый результат, а для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости  $(D_b)$ приблизительно в два раза больше той величины, что следует из энергии атомизации кристалла ( $D_s$ ). Причем, разница:  $\Delta D = D_b - D_s$ , для кристаллов из элементов подгруппы углерода (алмаз, Si, Ge, α-Sn, Pb) уменьшается с ростом массы атома *m*, и для свинца становится равной нулю:  $\Delta D(Pb) = 0$ . Энергия всей межатомной связи ( $D_b$ ) проявляется при упругой (обратимой) деформации, а энергия «слабой» связи (D<sub>s</sub>) проявляется при пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла. Из значения D<sub>b</sub> необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла – рвутся только «слабые» звенья связи, и глубина потенциала (2) определяется величиной  $D_s$ . Поэтому из величины  $D_s$  определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации, энергия активационных процессов (образования вакансий и самодиффузии), и удельная поверхностная энергия. Оба эти значения глубины потенциала (2) представлены в табл. 1: в первой строке  $D_b$  – для упругой (обратимой) деформации, а во второй  $D_s$  – для пластической (необратимой) деформации ковалентных кристаллов кремния и германия.



**Рис. 1.** Сверху показана зависимость величины c(C) от концентрации сплава SiGe. На нижнем графике показана разность  $c(C) - r_0 \operatorname{Vegard}(C)$ . Точки и сплошная кривая – это экспериментальные данные, точечная линия – это результат наших расчетов.

Используя указанные в табл. 1 параметры потенциала «упругого» типа (т.е. с глубиной  $D_b$ ), из выражений (10)-(12) получим значения, определяющие изменение параметров межатомного потенциала (2) с концентрацией Ge для сплава Si<sub>1-C</sub>Ge<sub>C</sub>:

$$C_N = 0.677024$$
,  $r_{\text{oSiGe}} = 2.39196 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $D_{\text{SiGe}}/k_B = (D_{\text{Si}}D_{\text{Ge}})^{1/2}/k_B = 54829.61 \text{ K}$ ,  
 $b_{\text{SiGe}} = (b_{\text{Si}} + b_{\text{Ge}})/2 = 4.15$ ,  $a_{\text{SiGe}} = (a_{\text{Si}} + a_{\text{Ge}})/2 = 2.615$ .

На рис. 1 вверху показана экспериментальная зависимость для c(C) – расстояния между центрами ближайших атомов и для рассчитанного нами значение  $r_0(C)$  – параметра координаты минимума парного потенциала (2) для сплава Si<sub>1-C</sub>Ge<sub>C</sub>. Верхняя пунктирная прямая – расчет по правилу Вегарда:

$$r_{\rm o \, Vegard} / [10^{-10} \, {\rm m}] = 2.351(1 - C) + 2.45 \cdot C.$$
 (22)

Сплошная кривая – это экспериментальная зависимость из [5]:

$$c_{\text{exper}} / [10^{-10} \text{ m}] = 2.35205 + 0.08661 \cdot C + 0.0112 \cdot C^2$$
. (23)

Эта зависимость определена из экспериментальных данных для параметра решетки (l), который для структуры алмаза связан с кратчайшим межатомным расстоянием соотношением:  $c = (3^{1/2}/4) l = 0.4330127 l$ .

Нижняя точечная кривая, которая практически сливается с зависимостью (23), это результат наших расчетов для  $r_0(C)$ .

На рис. 1 внизу показана зависимость разности  $c(C) - r_{oVegard}(C)$  от концентрации Ge: точки и сплошная кривая – это экспериментальные данные из [5] и разность между зависимостями (22) и (23); точечная линия – это результат наших расчетов. Из рис. 1 видно, что наша зависимость достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые получены в [5] при T = 300 K с точностью  $\pm 0.0005$  [10<sup>-10</sup> m]. Это позволяет утверждать, что отклонение от правила Вегарда обусловлено не только различной сжимаемостью решеток чистых компонент сплава (как это утверждалось в [5, 6]), но и разным размером атомов, который определяет геометрические вероятности обнаружить атом в сплаве (6).

Отметим, что расчеты методом функционала плотности, проведенные в работе [6], показали плохое согласие с экспериментальными данными из [5]. Значение  $|\Delta c(C)|$  в точке |максимума, т.е. при C(Ge) = 0.5 в [6] получилось очень большим:  $\Delta c(C=0.5) = -$ 0.039, в то время как в [5] было получено:  $\Delta c(C=0.5) = -$  0.00299 ± 0.0005, а в наших расчетах:  $\Delta r_0(C=0.5) = -$  0.00324 [10<sup>-10</sup> m].

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости для (сверху вниз): температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена сплава SiGe. Расчет выполнен по формулам (14)-(18) при использовании потенциала «упругого» типа (т.е. с  $D_b$ ) и при  $c = r_o$ , т.е. при P = 0 и T = 0 К.

На всех четырех графиках рис. 2 сплошной центральной кривой показана рассчитанная нами зависимость для общего параметра. Точечные линии – это результат расчета парциальных значений параметра для виртуальной подрешетки с массой атома одного из компонент, но межатомное взаимодействие между атомами в которой описывается межатомным парным потенциалом (2) с параметрами зависящими от концентрации компонентов. На рис. 2 символом элемента указано, что данная зависимость относится к подрешетке данного компонента. На верхнем графике пунктирной прямой, лежащей рядом с зависимостью  $\Theta(m)$ , показана зависимость, рассчитанная как среднее арифметическое по концентрации от температур Дебая вычисленных для чистых кристаллов:

$$\Theta/[K] = 850.185(1 - C) + 482.222 \cdot C.$$
(24)



Рис. 2. Концентрационные зависимости для (сверху вниз): температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена сплава SiGe. Сплошной центральной кривой показана рассчитанная нами зависимость для общего параметра, точечными линиями показаны зависимости для парциальных параметров.

Из рис. 2 видно, что зависимости общей температуры Дебая  $\Theta(m)$ параметров И Грюнайзена от концентрации германия нелинейные. Это обусловлено нелинейной как зависимостью параметра  $r_0(C)$ (см. рис. 1), так и нелинейной зависимостью других трех параметров парного потенциала (2) от концентрации Ge.

Отметим, что при использовании потенциала «пластичного» типа (т.е. с глубиной  $D_s$ , которая приведена в нижних строках табл. 1), форма графиков будет аналогична тем, что показаны на рис. 2, но численные значения параметров В 2 изменятся. таблице представлены рассчитанные по (14)-(18)формулам значения температуры Дебая и параметров Грюнайзена при разной величине глубины межатомного потенциала для чистых В первой кристаллов. строке показаны значения полученные

при  $D_b$ , т.е. для потенциала «упругого» типа, а во второй строке – при  $D_s$ , т.е. для потенциала «пластичного» типа. Общие значения параметров рассчитаны для чистого кристалла. Эти значения соответствуют точкам на графиках рис. 2, где соединяются сплошная и пунктирная линии на вертикальной оси. Парциальные значения параметров (вида  $H(m_i)$ ) рассчитаны для чистого кристалла *j*-го компонента со значением массы атома *i*-го компонента. Эти парциальные значения соответствуют точкам на графиках рис. 2, где пунктирная линии для чистого кристалла *j*-го компонента со значением массы атома *i*-го компонента. Эти парциальные значения соответствуют точкам на графиках рис. 2, где пунктирная линия для *i*-го компонента достигает вертикальной оси, т.е. при 100 % концентрации *j*-го компонента. В правых столбцах таблицы 2 показаны области разброса экспериментальных значений для температуры Дебая из обзора [8, стр. 92] и для первого параметра Грюнайзена из [15] при P = 0 и T = 300 К. Легко видеть, что экспериментальные значения для чистых кристаллов укладываются в интервал между значениями  $\Theta$  и  $\gamma$ , рассчитанными при  $D_b$  и при  $D_s$ .

**Таблица 2.** Рассчитанные значения температуры Дебая и параметров Грюнайзена при разной величине глубины межатомного потенциала для чистых кристаллов. В первой строке показаны значения, полученные при  $D_b$ , т.е. для потенциала «упругого» типа, а во второй строке – при  $D_s$ , т.е. для потенциала «пластичного» типа. В двух правых столбцах показаны области разброса экспериментальных значений для температуры Дебая из [8] и параметра Грюнайзена из [15]

Крис-	Θ	$\Theta(m_i)$	γ	$\gamma(m_i)$	$q \cdot 10^{3}$	$q(m_i) \cdot 10^3$	z	$z(m_i)$	Θ <sub>exper</sub> [8]	γ <sub>exper</sub> [15]
талл	K	K							K	
Si	850.185	773.823	0.9963	1.0451	3.747	4.932	1.0037	1.0549	638 –	$1.00\pm0.03$
	549.058	535.789	0.9942	1.0429	5.802	7.124	1.0057	1.0570	648.8	
Ge	482.222	529.619	1.0470	0.9977	3.063	2.328	1.0530	1.0023	373.3 –	$1.05 \pm 0.02$
	334.147	342.297	1.0456	0.9964	4.420	3.602	1.0544	1.0036	374	$1.03 \pm 0.03$

К сожалению, в литературе нет экспериментальных концентрационных зависимостей для температуры Дебая и параметров Грюнайзена для твердого раствора SiGe. Поэтому представленные на рис. 2 рассчитанные результаты сравнивать не с чем. Но фазовая диаграмма, (т.е. концентрационные зависимости для температуры солидуса и ликвидуса) сплава SiGe, экспериментально изучена очень хорошо многими авторами и в общепринятом виде представлена в обзоре [12].

На рис. З показаны концентрационные зависимости для температуры солидуса и ликвидуса сплава SiGe, рассчитанные при использовании потенциала «упругого» типа. Заметим, что при переходе к потенциалу «пластичного» типа фазовая диаграмма практически не изменится. Это связано с тем, что входящее в формулы (20) и (21) отношение температуры Дебая в решетке раствора к парциальной температуре Дебая для подрешетки *i*-го компонента:  $\Theta(m)/\Theta(m_i)$ , для сплава SiGe не изменяются, ввиду малости энергии «нулевых колебаний» по сравнению с глубиной межатомной связи для Si и Ge:

34

$$\frac{k_B A_w(m)\xi^2}{8D} \ll 1, \qquad \Theta(m) \cong \left[\frac{8A_w(m)D}{k_B}\right]^{1/2}.$$
(25)

Сплошными кривыми на рис. 3 показаны экспериментальные зависимости из [12], имеющие следующий вид:

 $T_{s}/[K] = 1685.36071 - 728.64808 C + 256.08582 C^{2}, R_{cor} = 0.9997,$  $T_{t}/[K] = 1692.57829 - 342.4064 C + 343.75438 C^{2} - 474.08838 C^{3}, R_{cor} = 0.99814.$ 

Данные зависимости получены путем аппроксимации экспериментальных данных из [12] указанными полиномами с коэффициентом достоверности *R*<sub>cor</sub>.



Рис. 3. Фазовая диаграмма сплава SiGe. Верхние выпуклые кривые – концентрационные зависимости для температуры ликвидуса, нижние вогнутые линии – концентрационные зависимости для температуры солидуса. Сплошные кривые – экспериментальные зависимости из [12], точечные линии – расчётные зависимости. Пунктирная прямая – расчет по формуле (26).

Пунктирные кривые получены из формул (20) и (21) для подрешеток германия – нижняя вогнутая кривая:  $T_s$ (Ge), и кремния – верхняя выпуклая кривая:  $T_l$ (Si), при использовании данных из табл. 1. При этом для концентрационной зависимости параметра Линдеманна, в соответствии результатами [13], использовалась формула вида:  $X_L(C) = 0.136 P_{Si} + 0.1245 P_{Ge}$ , откуда следует:

$$X_L(C)/X_{L\,\text{Si}} = P_{\text{Si}} + 0.91544 P_{\text{Ge}}, \qquad X_L(C)/X_{L\,\text{Ge}} = P_{\text{Ge}} + 1.09237 P_{\text{Si}}.$$

Пунктирной прямой на рис. 3 показана зависимость, рассчитанная как среднее арифметическое по концентрации от температур плавления чистых решеток Si и Ge:

$$T_m(C)/[K] = 1211.45 C + 1687.15(1 - C)$$
. (26)

Как видно из рис. 3 согласие рассчитанной фазовой диаграммы с экспериментальной вполне хорошее, что говорит о корректности как метода усреднения параметров парного

межатомного потенциала, так и метода расчета общей и парциальной температуры Дебая и формул (20), (21).

В заключение отметим, что полученные результаты можно использовать во многих прикладных задачах. Например, используя зависимость для параметров парного межатомного взаимодействия от концентрации (соотношениям (5), (6) и (10)-(12)) и зависимость для m(C) в виде (13), можно с помощью методики из [14] рассчитывать изменение решеточных свойств твердого раствора с ростом давления.

# ОБ ИЗМЕНЕНИИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА

Методику также можно использовать для изучения эволюции фазовой диаграммы сплава замещения при уменьшении размера системы. Известно [8, 16], что при уменьшении размера кристалла (или числа атомов N) уменьшается среднее (по нанокристаллу) координационное число  $k_n(N)$ , причем уменьшение будет тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Это уменьшение  $k_n(N)$ , согласно (14) или (25), ведет к уменьшению температуры Дебая:  $\Theta(N) \sim k_n(N)^{1/2}$ , и, согласно (19), приводит к уменьшению температуры плавления:  $T_m(N) \sim \Theta(N)^2 \sim k_n(N)$ . Применительно к нанокристаллу твердого раствора замещения это приведет к тому, что в формулах (20) и (21) с уменьшением размера будут уменьшаться только значения  $T_{mA}$  и  $T_{mB}$ . Из этого следует, что разность между температурой ликвидуса и солидуса нанокристалла раствора будет уменьшаться при уменьшении его размера (т.е. числа атомов в нем) согласно зависимости:

$$\Delta T_{ls}(C, N) = T_l(C, N) - T_s(C, N) = k_n(N) \Delta T_{ls}(C, N = \infty).$$
(27)

Этот вывод о понижении значений  $T_{mA}$ ,  $T_{mB}$  и  $\Delta T_{ls}$  при уменьшении размера нанокристалла согласуется с результатами, полученными более сложным методами для сплавов замещения SiGe в [17] и NiCu в [18, 19].

Отметим, что как было показано в [8, 16] на примере RP-модели, при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели это форма куба) функция  $k_n(N)$  уменьшается с уменьшением N сильнее. Поэтому при переходе к менее энергетически стабильным формам нанокристалла (стержневидные или пластинчатые) значения  $T_{mA}$ ,  $T_{mB}$  и  $\Delta T_{ls}$  будут уменьшаться с уменьшением числа атомов N более заметнее.

С другой стороны, как было показано в работах [20, 21] на примере чистых металлов и кремния, при некотором значении числа атомов (*N*<sub>0</sub>) теплота фазового перехода

кристалл-жидкость (ФПК-Ж) исчезает:  $h(N_0) = 0$ . В кластере такого ( $N_0$ ) размера ФПК-Ж уже невозможен. Из этого понятно, что для кластера из  $N_0$  атомов (при любой концентрации компонент) классифицировать в каком фазовом состоянии (твердом или жидком) находится данный кластер невозможно, и для такого кластера выполняется:  $\Delta T_{ls}(C, N_0) = 0$ . При этом в рамках RP-модели величина  $N_0$  увеличивается при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы. Это также указывает на уменьшение величины  $\Delta T_{ls}(C, N)$  с уменьшением числа атомов N тем заметнее, чем более форма нанокристалла отклонена от наиболее оптимальной формы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения концентрационной зависимости параметров парного межатомного потенциала для бинарного неупорядоченного твердого раствора замещения. Методика использует геометрическую вероятность обнаружения атома в растворе (которая учитывает разницу в размерах атомов компонент раствора), и учитывает отклонение межатомного расстояния раствора от правила Вегарда. На примере сплава Si<sub>1-C</sub>Ge<sub>C</sub> показано, что отклонение зависимости  $r_0(C)$  от правила Вегарда связано с различной сжимаемостью решеток чистых компонентов.

Разработана методика расчета концентрационной зависимости температуры Дебая и трех параметров Грюнайзена для бинарного сплава замещения, которая позволяет изучать как общие, так и парциальные значения данных свойств. На примере сплава SiGe показано, что изменение температуры Дебая и параметров Грюнайзена при изменении концентрации сплава происходит нелинейно.

Исходя из модели Линдеманна, получены формулы для расчета температуры солидуса и ликвидуса бинарного сплава замещения. На основе полученных зависимостей рассчитана фазовая диаграмма твердого раствора замещения SiGe, и получено достаточно хорошее согласие с экспериментальными зависимостями, как для температуры солидуса, так и для температуры ликвидуса.

Показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшатся тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

37

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. База данных: http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/basic.html
- 2. Swamy T. Kumara, Subhadra K.G., Sirdeshmukh D.B. X-ray diffraction studies of RbBr-RbI mixed crystals // Pramana Journal of Physics, 1994. V. 43, issue 1, pp. 33-39.
- 3. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986. 264 с.
- 4. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1961. 931 с.
- 5. *Dismukes J.P., Ekstrom L., Paff R.J.* Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys // Journal of Physical Chemistry. 1964. V. 68. N 10. P. 3021–3027.
- Pulikkotil J.J., Chroneos A., Schwingenschlögl U. Structure of Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> random alloys as obtained from the coherent potential approximation // Journal of Applied Physics. 2011. V. 110. N 3. P. 036105(1-5).
- 7. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 36.
- 8. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- Магомедов М.Н. О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов // Журнал Технической Физики. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 141 – 145.
- 10. *Магомедов М.Н.* О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057 2067.
- Стишов С.М. Энергия, сжимаемость и ковалентность в подгруппе углерода // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71, № 1. – С. 25 – 27.
- 12. *Olesinski R.W., Abbaschian G.J.* The Ge-Si (germanium-silicon) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1984, Volume 5, Issue 2, pp 180 183.
- Soma T. Pressure derivatives of the melting point for Si and Ge // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. N 9. P. 1873 – 1882.
- Магомедов М.Н. Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия // Физика Твердого Тела. 2017. Т. 59. № 6. С. 1065 – 1072.
- 15. Гончаров А.Ф. Устойчивость алмаза при высоких давлениях // Успехи Физических Наук. 1987. Т. 152, № 2. С. 317 322.
- Магомедов М.Н. Зависимость упругих свойств от размера и формы нанокристаллов алмаза, кремния и германия // Журнал Технической Физики. – 2014. – Т. 84, № 11. – С. 80 – 90.

- Bajaj S., Haverty M.G., Arroyave R., Goddard W.A., Shankare S. Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams // Nanoscale. – 2015. – V. 7.
   – I. 21. – P. 9868-9877.
- Shirinyan A.S. Two-phase equilibrium states in individual Cu–Ni nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1811–1820.
- Cui M.J., Lu H., Jiang H., Cao Z., Meng X. Phase Diagram of Continuous Binary Nanoalloys: Size, Shape, and Segregation Effects // Scientific Reports. 2017. V. 7. Article number: 41990. P. 1-9.
- Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – I. 8. – P. 1175-1262.
- 21. *Магомедов М.Н.* О размерной зависимости параметров плавления кремния // Журнал Технической Физики. 2016. Т. 86, № 5. С. 92 95.

Данные результаты опубликованы нами в работах [3, 12] из списка научных публикаций по теме за отчетный период 1918 года.

# **3.** Изучение исчезновения фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении числа атомов в системе

Ранее нами в [1] была разработана статистическая трехфазная модель простого однокомпонентного вещества, в которой часть атомов  $(N - N_d)$  локализована в ячейках виртуальной решетки, а другая часть атомов  $(N_d)$  делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему системы V. Виртуальная решетка состоит из  $N_v$  вакантных и N занятых ячеек.

Используя формализм RP(vac)-модели из [2], обобщим данную трехфазную модель простого вещества на случай нано-системы. Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Ячейки (как занятые, так и вакантные) образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки  $k_p$ . Величина  $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^{o}/N_{po}^{o}$  – представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа  $N_{ps}^{o}$  атомов (или  $N_{ps} = N_{ps}^{o}/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на боковом ребре к числу  $N_{po}^{o}$  атомов (или  $N_{po} = N_{po}^{o}/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержня f > 1, для куба f = 1, для пластинчатой формы f < 1. Здесь  $\phi_v$  – вероятность образования вакансии в решетке однокомпонентного вещества [3, 4]:

$$\phi_{\nu} = \frac{N_{\nu}}{N + N_{\nu}} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{[E_{\nu}/(k_{B}T)]^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^{2}) \cdot dt \quad ,$$
(1)

где *k*<sub>*B*</sub> – постоянная Больцмана, *E*<sub>*v*</sub> – энергия создания вакантного узла в решетке.

Число ячеек и атомов в нанокристалле при данном значении *f* равно (где  $\alpha = \pi/(6k_p)$ ):

$$N + N_{v} = f \frac{N_{po}^{3}}{\alpha} = f \frac{(N_{po}^{0})^{3}}{\alpha(1 - \phi_{v})}, \qquad \qquad N = f \frac{(N_{po}^{0})^{3}}{\alpha}$$

В рамках RP(vac)-модели зависимость среднего по наносистеме значения первого координационного числа от  $\alpha$ , *N*,  $\phi_v$  и *f* имеет вид [2]:

$$k_n(N,\phi_v) = k_n^{o}(\infty) \cdot (1-\phi_v) \left[ 1 - Z_s(f) \cdot \left( \frac{\alpha^2}{N} (1-\phi_v) \right)^{1/3} \right],$$
<sup>(2)</sup>

где  $k_n^{o}(\infty)$  – первое координационное число (т.е. число ближайших к данному атому занятых или вакантных ячеек) для макрокристалла,  $Z_s(f) = (1+2f)/(3f^{2/3}) - функция формы,$  которая достигает минимума равного единице при f = 1, т.е. для формы куба.

Объем системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку, форму которой считаем сферической:  $V = [\pi/(6k_p)](N + N_v)c^3$ , где c =

 $c_0 \cdot (1 - \phi_v)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших ячеек,  $c_0$  – расстояние между центрами ближайших ячеек в безвакансионной решетке, т.е. при  $N_v = 0$ :  $c_0 = [6 k_p V/(\pi N)]^{1/3}$ .

Доля делокализованных атомов, т.е. вероятность атома иметь кинетическую энергию выше, чем *E*<sub>d</sub> – энергии делокализации атома, равна [3, 5]:

$$x_{d} = \frac{N_{d}}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_{d}/(k_{B}T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) \cdot dt$$
 (3)

Для «объемного» способа делокализации атома в кристалле функция  $E_d$  была определена нами ранее в [3, 5]. Но для атомов на поверхности Гиббса следует признать, что некоторая часть атомов ( $N_{ds}$ ) будет делокализовываться по отличному от «объемного» способа.

В RP(vac)-модели локализованный атом колеблется в ячейке, образованной ближайшими соседями. При этом для описания колебаний локализованных атомов используется модель Эйнштейна, т.е. колебательное движение локализованного атома рассматривается как колебания трех независимых гармонических осциллятора с одинаковой частотой. Но для атома колеблющегося на поверхности Гиббса некоторые направления являются свободными для ухода атома из ячейки. Поэтому движение атома в этих направлениях следует моделировать не как движения гармонического осциллятора, а как движение делокализованного атома.

На поверхности боковой грани и грани основания из колебаний локализованного атома нужно исключить один гармонический осциллятор из трех, т.к. в этом, перпендикулярном грани, направлении делокализация будет происходить уже по иному, отличному от «объемного», способу. Для атома на боковом ребре и на ребре основания по аналогичным причинам нужно исключить два гармонических осциллятора, ибо гармонические колебания в ячейке совершает только тот осциллятор, который колеблется вдоль ребра. По этим же причинам следует считать, что атом в вершине делокализованных на поверхности Гиббса атомов некоторую часть ( $N_{ds}$ ) следует считать делокализованными по отличному от «объемного» способа. В рамках RP(vac)-модели для  $N_{ds}$  получено:  $N_{ds} = (2/3)(2f+1)(N_{po}^{0})^2(1-\phi_v)^{1/3}(1-x_{dv})$ .

Пусть *x*<sub>ds</sub> – это вероятность делокализации атома на поверхности Гиббса способом, отличным от того, каким атом делокализуется в объеме. Тогда для доли общего числа делокализованных атомов в наносистеме получим:

$$x_{d} = \frac{(N - N_{ds})x_{dv} + N_{ds}x_{ds}}{N} = (1 - \eta_{ds})x_{dv} + \eta_{ds}x_{ds},$$
(4)

где доля атомов, делокализованных на поверхности Гиббса по отличному от «объемного», более легкому способу, равна:

$$\eta_{ds} = \frac{N_{ds}}{N} = \frac{2(2f+2)}{3N} (N_{po}^{o})^2 (1-\phi_v)^{1/3} (1-x_{dv}) = 2 \frac{Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3}} (1-\phi_v)^{1/3} (1-x_{dv}) \quad .$$
(5)

Пусть делокализация атома со свободной поверхности Гиббса связана с переходом атома в газовую фазу и возвратом атома обратно (ибо N = const). Тогда для величины энергии делокализации атома в формуле (3) можно принять:  $E_{ds} = m \langle v \rangle^2/2$ , где  $\langle v \rangle -$  некоторая, характерная для газовой среды, скорость атома. Если брать  $\langle v \rangle$  как наиболее вероятную скорость, или как среднеквадратичную скорость атомов в газе, то можно получить:  $E_{ds}/(k_BT) = 1$  (если  $\langle v \rangle$  это наиболее вероятная скорость атомов) или 1.5 (если  $\langle v \rangle$  это среднеквадратичная скорость атомов). Поэтому в соответствии с (3), величина  $x_{ds}$  будет равна постоянной величине:  $x_{ds} = 0.392$  (если  $\langle v \rangle$  это среднеквадратичная скорость атомов). Поэтому в соответствии с атомов). Поэтому для простоты можно принять:  $x_{ds} = 0.5$ .

Представляя парный потенциал межатомного взаимодействия функцией Ми-Леннард-Джонса:  $\varphi(r) = D[a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]/(b-a)$ , и подставляя (3)-(6) в формализм RP(vac)-модели из [3], было получено выражение для удельной свободной энергии Гельмгольца  $f_H(T, v; N, f)$ , в котором учтено, как наличие вакансий в структуре, так и делокализация атомов, как в объеме, так и на поверхности Гиббса. Здесь D и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала, b > a.

Для расчетов был выбран аргон, имеющий в твердой фазе ГЦК структуру:  $k_n^o = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ . Параметры ме5жатомного потенциала были определены из данных для кристалла при P = 0 и T = 0 К в [3]:

 $r_{\rm o} = 0.37555$  nm,  $D/k_B = 173.6$  K, a = 6, b = 17,  $v_{\rm o} = (\pi/6k_p)r_{\rm o}^3 = 37.4522 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>.

Расчеты для макросистемы (при  $N_{po}^{\circ} = 10^8$ , т.е.  $N = 1.4 \times 10^{24}$ ) показали, что в области средних температур нормированное уравнение состояния:

$$Pv_0/D = - \left[ \partial (f_H/D) / \partial (v/v_0) \right]_T$$

имеет две S-петли на изотерме, соответствующие фазовым переходам (ФП) кристаллжидкость (К-Ж) и жидкость-газ (Ж-Г). При высоких температурах S-петля ФП Ж-Г стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли ФП К-Ж и Ж-Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл-газ. Таким образом, как видно из рис. 1, наша модель с единых позиций описывает все три агрегатных состояния простого вещества.



Рис. 1. Изотермы уравнения состояния в области трех фаз (слева) и в области критической точки (справа) для аргона. Символами на левом графике показаны экспериментальные значения скачка объема на бинодалях плавления. Звездочной показано экспериментальное, а кружком – расчетное положение критической точки ФП Ж-Г аргона.

Заметим, что количественное согласие наших расчетов с экспериментальными данными для плавления аргона очень плохое. Это ясно видно из рис. 1. Вместе с тем стоит напомнить, что и уравнение Ван-дер-Ваальса тоже плохо описывает линию ФП Ж-Г даже для инертных газов. Экспериментальная кривая ФП Ж-Г в приведенных координатах лежит между результатами приведенных уравнений Ван-дер-Ваальса и Бертло. Однако этот факт не мешает использовать уравнение Ван-дер-Ваальса для изучения качественных вопросов ФП Ж-Г. Поэтому представленный здесь формализм трехфазной модели мы используем для изучения качественного изменения S-петли ФП К-Ж при уменьшении



**Рис. 2.** Изменение изотермы 150 К уравнения состояния при уменьшении числа атомов в области ФП К-Ж.

числа атомов в наносистеме N.

Расчет изотермо-изоморфных (т.е. при постоянных значениях T и f) зависимостей уравнения состояния для ГЦК-Аг показал, что при уменьшении числа атомов S-петли ФП К-Ж и Ж-Г на изотерме уменьшаются. На рис. 2 изотермо-изоморфные (Т = показаны 150 K. 1) зависимости f нормированного давления от нормированного объема при следующих значениях числа атомов в системе: N<sub>po</sub><sup>o</sup>  $= 10^8$ , t.e.  $N = 1.4 \times 10^{24} = Macro -$ 

сплошная линия;  $N_{po}^{\circ} = 20$ , т.е. N = 11315 – пунктирная линия;  $N_{po}^{\circ} = 8$ , т.е. N = 724 – линия с коротким пунктиром;  $N_{po}^{\circ} = 6$ , т.е. N = 305 – точечная линия;  $N_{po}^{\circ} = 2$ , т.е. N = 11 – штрих-пунктирная линия.

Расчеты показали, что S-петля ФП К-Ж на изотерме T = 150 К для кубического (f = 1) нанокристалла исчезает при  $N_{po}^{o} = 7$ , т.е.  $N_0 = 485$ , а на изотерме T = 60 К – при  $N_{po}^{o} = 3$ , т.е.  $N_0 = 38$ . Величина  $N_0$  увеличивается как с ростом температуры на изотерме, так и при отклонении формы нано-системы от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели это куб). В кластере из  $N < N_0$  атомов ФП К-Ж уже нет. Такой кластер при изотермо-изоморфном увеличении удельного объема v = V/N плавно переходит в жидкую фазу.

Ранее в [6] нами, на основании более примитивной трехфазной модели было показано, что при уменьшении числа атомов в наносистеме сферической формы ФП К-Ж должен исчезать. В дальнейшем как в экспериментах [7], так и при компьютерном моделировании [8] было замечено, что с уменьшением размера нанокристалла наблюдается как сближение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, так и уменьшение удельных значений теплоты и скачка объема при плавлении. Исходя из этих фактов, в [9] на основе экстраполяции этих размерных зависимостей, было указано, что при некотором  $N_0$  возможно исчезновение ФП К-Ж в нано-системе. В данной работе на основе RP(vac)-модели с учетом делокализации атомов на поверхности Гиббса показано, что исчезновение ФП К-Ж обусловлено ростом доли делокализованных атомов при уменьшении размера нано-системы.

Отметим, что если в (4) принять:  $\eta_{ds} = 0$ , т.е.  $x_d = x_{ds}$ , то исчезновения ФП К-Ж не будет даже при  $N_{po}^{0} = 2$ , т.е. при N = 11. Этот результат есть следствие игнорирования того, что на поверхности Гиббса часть атомов делокализуется по более легкому, чем в объеме способу.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния простого вещества, описывающем трехфазное равновесие // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия: Естеств. науки. 2013. № 2. С. 28–42.
- 2. *Магомедов М.Н.* Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 103 – 116.
- 3. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- 4. *Магомедов М.Н.* О параметрах образования вакансий в кристаллах подгруппы углерода // Физика и Техника Полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1153 – 1164.

- 5. *Магомедов М.Н.* О параметрах самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода // Физика и Техника Полупроводников. 2010. Т. 44. № 3. С. 289–301.
- 6. *Магомедов М.Н.* О размерной зависимости спинодалей фазового перехода кристаллжидкость // Теплофизика Высоких Температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 470–476.
- Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements // Physical Review Letters. 1996. V. 77. № 1. P. 99–102.
- Delogu F. Structural and Energetic Properties of Unsupported Cu Nanoparticles from Room Temperature to the Melting Point: Molecular Dynamics Simulations // Physical Review B. 2005. V. 72. № 1. P. 205418 (1-9).
- 9. *Магомедов М.Н.* О вычислении размерных зависимостей параметров фазового перехода кристалл-жидкость // Журнал Технической Физики. 2014. Т. 84. № 5. С. 46–51.

Данные результаты опубликованы нами в работах [7, 11, 14, 15] из списка научных публикаций по теме за отчетный период 1918 года.

## 4. Уравнение состояния и свойства изотопно-чистых алмазов из <sup>12</sup>С и <sup>13</sup>С

В последнее время были разработаны методы получения моноизотопных алмазов [1, 2]. Однако изменение свойств изотопно-чистых алмазов при сжатии исследовано крайне мало. В данной работе получены уравнение состояния, и барические зависимости термодинамических свойств для моноизотопных алмазов с массой атома m = 12 а.m.u. и m = 13 а.m.u. При расчетах использовался метод, предложенный в работе [3], где межатомное взаимодействие в алмазе описывается парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left(\frac{r_{\rm o}}{r}\right)^b - b \left(\frac{r_{\rm o}}{r}\right)^a \right]. \tag{1}$$

Здесь *D* и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала, b > a > 1 – численные параметры. Для алмаза с природным изотопным составом <sup>nat</sup>C = <sup>12.01</sup>C, (который близок к алмазу из <sup>12</sup>C) было получено [3] (здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана):

$$r_0 = 0.1545 \text{ nm}, \quad D/k_B = 97821.72 \text{ K}, \quad a = 2.05, \quad b = 3.79.$$
 (2)

Уравнение состояния и барические зависимости термодинамических свойств для алмаза из <sup>nat</sup>C были рассчитаны в [3], где было получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Известно, что при переходе от алмаза из <sup>12</sup>С к алмазу из <sup>13</sup>С расстояние между центрами ближайших атомов ( $c = [6k_pV/(\pi N_A)]^{1/3}$ ) уменьшается [1, 4-6], а модуль упругости ( $B = - [\partial P/\partial \ln(V)]_T$ ) возрастает [2, 4, 6, 7]:

$$c^* = \frac{c({}^{13}\mathrm{C})}{c({}^{12}\mathrm{C})} = 1 - \Delta_C, \qquad B^* = \frac{B({}^{13}\mathrm{C})}{B({}^{12}\mathrm{C})} = 1 + \Delta_B, \qquad (3)$$

где V – молярный объем,  $N_A$  – число Авогадро,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры кристалла,  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  – относительные изотопные смещения для параметра решетки и для модуля упругости.

Параметры потенциала (1) при переходе от  ${}^{12}$ C к  ${}^{13}$ C также изменяются в соответствии с (3). Так как у алмаза энергия химической связи много больше энергии «нулевых колебаний» атомов, то степени потенциала (1) с хорошей точностью определяются из соотношений [4]:

$$b = 6\gamma_0 - 2,$$
  $a = 3[B'(P)_0 - 2] - b,$  (4)

где  $\gamma = - [\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$  – первый параметр Грюнайзена,  $B'(P) = (\partial B/\partial P)_T$  – производная изотермического модуля упругости по давлению. Индекс "0" в (4) означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления: T = 0 К и P = 0. Как показали экспериментальные исследования в [2] и наши расчеты, значения  $\gamma_0$  и  $B'(P)_0$ 

практически не меняются при переходе от алмаза из  ${}^{12}$ С к алмазу из  ${}^{13}$ С. Поэтому степени потенциала (1) *а* и *b* можно считать независимыми от массы изотопа.

Глубина парного потенциала (1) для упругих (обратимых) деформаций алмаза определяется из модуля упругости и молярного объема при T = 0 K и P = 0 [4, 8-10]:

$$D_b = \frac{18B_0 V_0}{k_n a b N_A} = D_s + \Delta D , \qquad (5)$$

где  $k_n$  – первое координационное число (для алмаза  $k_n = 4$  и  $k_p = 0.3401$ ),  $D_s$  – глубина парного межатомного для пластической (необратимой) деформации алмаза, которая определяется из энергии сублимаци:  $D_b/D_s = 8.43$  eV/3.68 eV = 2.29.

По результатом экспериментов, проведенных при температурах ниже температуры Дебая ( $\Theta$ ), были получены следующая оценка:  $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$  [1, 5] и  $\Delta_B = 1.5 \cdot 10^{-3}$  [6]. Поэтому, исходя из (3) и (5), в [4, 8-10] для относительного изменения параметров потенциала (1) было принято:

$$r_{\rm o}^{*} = \frac{r_{\rm o}^{(13}\,\rm C)}{r_{\rm o}^{(12}\,\rm C)} = 1 - \Delta_{C} = 0.99985 \quad , \qquad D^{*} = \frac{D(^{13}\,\rm C)}{D(^{12}\,\rm C)} = (1 + \Delta_{B})(1 - \Delta_{C})^{3} = 1.00105 \quad . \tag{6}$$

Однако, как было указано в [2], точность измерения модуля упругости алмаза не превышает 3 %, что не позволяет надежно определить не только величину  $\Delta_B$ , но даже ее знак. В связи с этим в данной работе для оценки  $\Delta_B$  были использованы результаты измерений отношения рамановских частот в изотопно-чистых алмазах, которые были проведены в [2].

Как было показано в [4] температура Дебая ( $\Theta$ ) при T = 0 К и P = 0 (т.е. при  $c \approx r_0$ ) имеет следующую изотопную зависимость (здесь учтено, что у алмаза энергия парной межатомной связи много больше энергии «нулевых колебаний» атомов):

$$\Theta_0^* = \Theta_0({}^{13}\text{C})/\Theta_0({}^{12}\text{C}) \approx \{D^*/[(r_0^*)^2 m^*]\}^{1/2} = [(1 + \Delta_B)(1 - \Delta_C)/(1 + \Delta_m)]^{1/2},$$
(8)  
где  $m^* = 1 + \Delta_m$ , т.е. для алмаза  $\Delta_m = (13/12) - 1 = 0.0833.$ 

Как было указано в [4] величина  $\Delta_B$  должна лежать в интервале:  $3\Delta_C \leq \Delta_B < \Delta_m + \Delta_C$ . Тогда для алмаза, при использовании  $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ , получим:  $4.5 \cdot 10^{-4} \leq \Delta_B < 0.08345$ . Из этого условия видно, что величина  $\Delta_B$  не может быть отрицательной, ибо энергия образования вакансии или самодиффузии не может уменьшаться при увеличении *m* в области  $T >> \Theta_0$  и P = 0 [4].

В работе [2] для отношения рамановских частот в изотопно чистых алмазах при P = 0 получено:  $v_0(^{12}C)/v_0(^{13}C) = 1.039$ , что заметно отличается от классического значения:  $v_0(^{12}C)/v_0(^{13}C) = (m^*)^{1/2} = (13/12)^{1/2} = 1.040833$ . Полагая, что соблюдается равенство:

 $\Theta_0(^{12}\text{C})/\Theta_0(^{13}\text{C}) = v_0(^{12}\text{C})/v_0(^{13}\text{C})$ , из формулы (8) при  $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$  получим:  $\Delta_B = 3.68 \cdot 10^{-3}$ . Тогда используя  $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$  и  $\Delta_B = 3.68 \cdot 10^{-3}$  вместо  $D^*$  из (6) получим:

$$D^* = \frac{D({}^{13}\mathrm{C})}{D({}^{12}\mathrm{C})} = (1 + \Delta_B)(1 - \Delta_C)^3 = 1.00323 \quad .$$
(10)

Используя  $r_0^*$  из (6) и  $D^*$  из (10) для параметров потенциала (1) для алмаза из <sup>13</sup>С получим:  $r_0 = 0.15448$  nm,  $D/k_B = 98137.68$  K, a = 2.05, b = 3.79. (11)

Используя метод, представленный в работе [3], нами были рассчитаны следующие свойства алмаза из <sup>12</sup>С и из <sup>13</sup>С: P(V, T) – уравнение состояния,  $\Theta$  – температура Дебая и  $\Theta'(P) = (\partial \Theta/\partial P)_T$  – производная  $\Theta$  по давлению вдоль изотермы, первый ( $\gamma = [\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$ ), второй ( $q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(V)]_T$ ) и третий ( $z = - [\partial \ln(q)/\partial \ln(V)]_T$ ) параметры Грюнайзена,  $B = - [\partial P/\partial \ln(V)]_T$  – изотермический модуль упругости и  $B'(P) = (\partial B/\partial P)_T$ ,  $\alpha_p =$  $[\partial \ln(V)/\partial T]_P$  – коэффициент теплового объемного расширения и  $\alpha_p'(P) = (\partial \alpha_p/\partial P)_T$ ,  $C_v =$  $\alpha_p \cdot B \cdot V/\gamma$  и  $C_p = C_v(1 + \gamma \cdot \alpha_p \cdot T)$  – изохорная и изобарная теплоемкость, их производные по давлению:  $C_v'(P) = (\partial C_v/\partial P)_T$  и  $C_p'(P) = (\partial C_p/\partial P)_T$ , произведение:  $\alpha_p \cdot B = (\partial P/\partial T)_V$ ,  $\sigma$  – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), ее производные, как по температуре:  $\sigma'(T) = (\partial \sigma/\partial T)_V$ , так и по давлению:  $\sigma'(P) = (\partial \sigma/\partial P)_T$ .

Расчеты, выполненные при температуре T = 300 К для давлений от нуля до P = 10000 kbar = 10 Mbar = 1000 GPa = 1 TPa, показали следующее:

1. Зависимость P(V) для алмаза из <sup>13</sup>С лежит чуть ниже, чем для алмаза из <sup>12</sup>С. Сравнение данной зависимости с экспериментальными оценками для алмаза из <sup>12.01</sup>С было проведено нами в работе [4], поэтому здесь мы этого не делали. Расчеты показали, что при малых сжатиях ( $V = 3.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) смещение изотермы равно:  $\Delta P = P(^{12}\text{C}) - P(^{13}\text{C}) = 3.6$ kbar. Это хорошо согласуется со значением, экспериментально полученным в [11] при малых сжатиях и T = 300 K:  $\Delta P = 2.7(8) = 1.9 - 3.5 \text{ kbar}$ . Однако при уменьшении объема величина  $\Delta P$  уменьшается. При  $V = 2.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  было получено:  $\Delta P = 0.3 \text{ kbar}$ . Таким образом, в линейном приближении для зависимости  $\Delta P(P)$  можно принять:  $\Delta P/[\text{kbar}] = P(^{12}\text{C}) - P(^{13}\text{C}) = 3.6 - 13.285 \cdot 10^{-4} P/[\text{kbar}].$ 

2. Зависимости:  $\Theta(P)$ , q(P), z(P) возрастают с давлением, причем для алмаза из <sup>13</sup>С данные зависимости лежат ниже, чем для алмаза из <sup>12</sup>С. В работе *K.C. Hass* с соав. для алмаза из <sup>13</sup>С при P = 0 также было получено возрастание температуры Дебая до 2114 К (при  $\Theta(^{12}C) = 1860$  K) [6, 12]. Экспериментальных оценок q и z в литературе нет даже для алмаза из <sup>nat</sup>С при P = 0. Поэтому в расчетах часто полагают q = 0 [2].

3. Зависимости:  $\gamma(P)$ , B'(P),  $\alpha_p(P)$ ,  $C_v(P)$ ,  $C_p(P)$  и  $\alpha_p(P) \cdot B(P)$  убывают с давлением, причем для алмаза из <sup>13</sup>С данные зависимости лежат выше, чем для алмаза из <sup>12</sup>С.

Отметим, что изотопные зависимости для  $\gamma(P)$  и B'(P) очень слабые, что обосновывает сделанное здесь допущение о независимости параметров потенциала (1) *a* и *b* от массы изотопа. Например, при P = 0 получено: B'(P) = 3.94783 (для <sup>13</sup>C) и 3.94754 (для <sup>12</sup>C), т.е.  $\Delta B' = 3 \cdot 10^{-4}$ ; при P = 10000 kbar получено: B'(P) = 2.8557 (для <sup>13</sup>C) и 2.8548 (для <sup>12</sup>C), т.е.  $\Delta B' = 9 \cdot 10^{-4}$ .

4. Зависимость B(P) возрастает с давлением, как это было показано в [3]. Для алмаза из <sup>13</sup>С данная зависимость лежит выше (при данном *P*), чем для алмаза из <sup>12</sup>С, причем эта разница возрастает с ростом давления. При P = 0 получено:  $\Delta B = B(^{13}C) - B(^{12}C) = 17$  kbar, а при P = 10000 kbar получено:  $\Delta B = 30$  kbar. Поэтому в линейном приближении для зависимости  $\Delta B(P)$  можно принять:  $\Delta B/[kbar] = 17 + 1.3 \cdot 10^{-3}P/[kbar]$ .

5. Зависимость  $\Theta'(P)$  убывает с давлением, причем для алмаза из <sup>13</sup>С данная зависимость лежит ниже, чем для алмаза из <sup>12</sup>С.

6. Функции:  $\alpha_p'(P)$ ,  $C_{\nu}'(P)$  и  $C_p'(P)$  лежат в отрицательной области, и их абсолютные значения убывают с давлением, как это и было показано в [3]. Изотопной зависимости для данных функций не обнаружено.

7. Как было показано в [4, 10, 13], барическая зависимость удельной поверхностной энергии  $\sigma(P)$  с ростом давления возрастает до максимума при  $P_{\text{max}}$ , после чего уменьшается, переходя в отрицательную область. Удельная поверхностная энергия для алмаза из <sup>13</sup>С больше, чем для алмаза из <sup>12</sup>С, ибо при P = 0 выполняется [4, 10]:  $\sigma_0({}^{13}\text{C})/\sigma_0({}^{12}\text{C}) \approx D^*/(r_0^*)^2$ . Поэтому поверхность алмаза (как свободная, так и межкристаллитная) должна быть обогащена изотопом <sup>12</sup>С [10].

8. Зависимость  $\sigma'(T)$  лежит в отрицательной области, ее абсолютное значение убывает с давлением, и при  $P \to \infty$  имеем  $\sigma'(T) \to -0$ . Величина  $|\sigma'(T)|$  для алмаза из <sup>13</sup>C больше, чем для алмаза из <sup>12</sup>C. Функция  $\sigma'(T)$  определяет удельную (на атом) энтропию, обусловленную наличием поверхности площадью  $\Sigma$  в системе из N атомов, в виде [14]:  $s_{sf}$ =  $-(\Sigma/N)(\partial\sigma/\partial T)_{c, N}$ . Поэтому при наличии поверхности (как свободной, так и межкристаллитной) получим:  $s_{sf}(^{13}C) > s_{sf}(^{12}C)$ , а при  $P \to \infty$  имеем:  $s_{sf}(^{13}C)$  и  $s_{sf}(^{12}C) \to 0$ при любом значении  $\Sigma/N$ .

9. Функция  $\sigma'(P)$  убывает с давлением, переходя при  $P_{\text{max}}$  в отрицательную область, причем изотопной зависимости для данной функции на интервале P = 0 - 10 Mbar не обнаружено.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каминский А.А., Ральченко В.Г., Ёнеда Х., Большаков А.П., Инюшкин А.В. Моноизотопные <sup>12</sup>С и <sup>13</sup>С-алмазы – новейшие ВКР-активные кристаллы, как новый

этап развития алмазной фотоники // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 5. С. 356 – 361.

- Энкович П.В., Бражкин В.В., Ляпин С.Г., Новиков А.П., Канда Х., Стишов С.М. Рамановская спектроскопия изотопически чистых <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и изотопически смешанных <sup>12.5</sup>C монокристаллов алмаза при сверхвысоких давлениях // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 3(9). С. 516 – 525.
- 3. *Магомедов М.Н.* Изменение теплофизических свойств алмаза при изотермическом сжатии // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 5. С. 643 650.
- 4. *Магомедов М.Н.* Об изменении свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 9. С. 50 – 57.
- Yamanaka T., Morimoto S., Kanda H. Influence of the isotope ratio on the lattice constant of diamond // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 4. P. 9341 – 9343.
- *Плеханов В.Г.* Изотопические эффекты в динамике решетки // УФН. 2003. Т. 173. № 7. С. 711–738.
- Vogelgesang R., Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsdich M., Anthony T.R. Brillouin and Raman scattering in natural and isotopically controlled diamond // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 6. P. 3989 – 3999.
- 8. *Магомедов М.Н.* Об изменении коэффициента самодиффузии при вариации изотопного состава кристалла // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 10. С. 40 49.
- 9. *Магомедов М.Н.* Об изменении термоупругих свойств при вариации изотопного состава алмаза // Теплофизика Высоких Температур. 2009. Т. 47. № 3. С. 379 387.
- 10. *Магомедов М.Н.* Изменение размерных зависимостей поверхностных свойств наноалмаза при вариации изотопного состава // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2014. № 2. С. 108 112.
- Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I., Reynard B., Hanfland M. Equations of state of <sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C diamond // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 21. P. 14660 14664.
- 12. *Hass K.C., Tamor M.A., Anthony T.R., Banholzer W.F.* Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 13. 7171 7182.
- 13. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии алмаза, кремния и германия // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 12. С. 87–96.
- 14. *Магомедов М.Н.* О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 99–104.

Данные результаты опубликованы нами в работах [5, 9] из списка научных публикаций по теме за отчетный период 1918 года.

#### Статьи в рецензируемых научных журналах 6

(знаком W отмечены работы, индексируемые в базе данных WEB of Science, знаком S отмечены работы, индексируемые в базе данных Scopus,

## знаком R отмечены работы, индексируемые в базе данных РИНЦ): W S R

1. Магомедов M.H.Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями И диффундирующими атомами // Известия Кабардино-Балкарского государственного 2017. 7. № 3. C. 47 **университета.** \_ T. 53. \_ http://izvestia.kbsu.ru/arhiv/izv t7n3 2017.pdf R

2. *Магомедов М.Н.* Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями // Поверхность. **Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.** – 2018, № 2. – С. 103 – 116. [*M.N. Magomedov.* State Equation of a Nanocrystal with Vacancies // Journal of Surface Investigation. X-ray, **Synchrotron and Neutron Techniques**, 2018, Vol. 12, No. 1, p. 185 – 196.] **DOI:** 10.1134/S1027451018010299 **W S R** 

3. *Магомедов М.Н.* О вычислении температуры Дебая и температуры фазового перехода кристалл-жидкость для бинарного сплава замещения // Физика Твердого Тела. – 2018. – Т. 60, № 5. – С. 970 – 977. [*M.N. Magomedov.* On the Calculation of the Debye Temperature and Crystal–Liquid Phase Transition Temperature of a Binary Substitution Alloy // Physics of the Solid State, 2018, Vol. 60, No. 5, p. 981–988.] DOI: 10.1134/S1063783418050190 W S R 4. *Магомедов М.Н.* Об изменении барических свойств при уменьшении размера нанокристалла кремния // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М.

Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с. (С. 434 – 445.) **DOI:** 10.26456/pcascnn/2018.10.434 **R** 

5. *Magomedov M.N.* The baric properties of isotope-pure diamonds from  ${}^{12}C$  and  ${}^{13}C$  // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5, No 12. – Part 3. – P. 26025-26032. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.023 W S R

6. *Magomedov M.N.* On the baric dependence of the melting point of iron // Applied Solid State Chemistry. – 2018. – № 3(4). – Р. 41-45. DOI: 10.18572/2619-0141-2018-3-4-41-45 **R** <u>Статьи и тезисы в сборниках и трудах конференций 12:</u>

7. *Магомедов М.Н.* О зависимости S-петли плавления от размера и формы нанокристалла простого вещества // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов. – Россия, г. Тверь, 28 мая – 1 июня 2018 г. – Тверь: Изд-во Тверского государственного университета, 2018. – 453 с. (С. 220 – 221.) **R** 

8. *Магомедов М.Н.* Зависимость модуля упругости от размера и формы нанокристалла аргона // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов. – Россия, г. Тверь, 28 мая – 1 июня 2018 г. – Тверь: Изд-во Тверского государственного университета, 2018. – 453 с. (С. 222 – 223.) **R** 

9. *Магомедов М.Н.* О барических свойствах изотопно-чистых алмазов из 12С и 13С // «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: Сборник тезисов докладов 11-й Международной конференции. – Россия, г. Троицк, Россия, 29 мая – 1 июня 2018 г. – Троицк: Изд-во ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», 2018. – 558 с. (С. 291–293.) **R** 

10. *Магомедов М.Н.* О металлизации алмаза при сжатии или растяжении // «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: Сборник тезисов докладов 11-й Международной конференции. – Россия, г. Троицк, Россия, 29 мая – 1 июня 2018 г. – Троицк: Изд-во ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», 2018. – 558 с. (С. 294 – 297.) **R** 

11. *Магомедов М.Н.* Об исчезновении фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении размера наносистемы // Х Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: Тезисы докладов. – Россия, г. Суздаль, 1 – 6 июля 2018. – Иваново: Изд-во ОА «Ивановский издательский дом», 2018. – 502 с. (С. 239.) **R** 

12. *Магомедов М.Н.* О вычислении температур солидус и ликвидус для бинарного твердого раствора // Х Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: Тезисы докладов. – Россия, г. Суздаль, 1 – 6 июля 2018. – Иваново: Изд-во ОА «Ивановский издательский дом», 2018. – 502 с. (С. 240.) **R** 

13. *Магомедов М.Н.* Об изменении модуля упругости при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла // Восьмой Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы (ФПЯ и ФП) "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT)». Труды симпозиума. – Россия, г. Нальчик– г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – пос. Шепси, 12 – 16 сентября 2018 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во Фонд науки и образования, 2018. – 264 с. (С. 89 – 92.) **R** 

14. *Магомедов М.Н.* Об исчезновении фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении числа атомов в системе // Восьмой Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы (ФПЯ и ФП) "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP

52

& РТ)». Труды симпозиума. – Россия, г. Нальчик– г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – пос. Шепси, 12 – 16 сентября 2018 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во Фонд науки и образования, 2018. – 264 с. (С. 93 – 96.) **R** 

15. *Магомедов М.Н.* Изменение фазовой диаграммы простого вещества при уменьшении размера наносистемы // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15): Тезисы докладов – Россия, г. Москва, 15 – 17 октября 2018. – Москва: Изд-во «Янус-К», 2018. – 200 с. (С. 119.) [*Magomedov M.N.* Change in the phase diagram of a simple matter with a decrease in the size of the nanosystem // XV Russian Conference (with international participation) on Thermophysical Properties of Substances (RCTP-15): Book of abstracts. – Russia, г. Moscow, October 15 – 17, 2018. – Moscow: Изд-во «Отечество», 2018. – 178 р. (Р. 109.)] **R** 

16. *Магомедов М.Н.* Изменение параметров плавления при барической фрагментации простого вещества // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы XI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени чл.-корр. РАН Э.Э. Шпильрайна. 15 – 18 октября 2018 г. – Россия, г. Махачкала: Изд-во АЛЕФ, 2018. – 454 с. (С. 258 – 272.) **R** 

17. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния и барической металлизации кремния и германия // Электронный журнал. – 2018. - № 4. – стр. 59. URL: <u>http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/537-ob-uravnenii-sostoyaniya-i-baricheskoiy-metallizacii-kremniya-i-germaniya</u>

18. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния и плавлении ГЦК-железа при высоких давлениях // Электронный журнал. – 2018. - № 4. – стр. 64. URL: <u>http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/538-ob-uravnenii-sostoyaniya-i-plavlenii-gck-jeleza-pri-vysokih-davleniyah</u>

## <u>Заключение</u>

Таким образом, основные задания, намеченные на 2018 год, выполнены полностью:

1. Получено выражение для свободной энергии Гельмгольца и рассчитано уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы. Расчеты проведены для ОЦК железа при изотермическом сжатии нанокристалла вдоль изотерм 300 и 1000 К. Показано, что при атмосферном давлении и T = 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при T = 1000 К диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансий. При уменьшении размера нанокристалла вероятность делокализации атома (как и коэффициент самодиффузии) возрастает при любом давлении и температуре. Опубликовано в работах [1, 2, 4].

2. Предложена методика расчёта температуры Дебая и параметров Грюнайзена для бинарного сплава замещения. На основании данной методики и критерия плавления Линдеманна разработан метод расчета температур солидуса и ликвидуса для неупорядоченного сплава замещения. Методика протестирована на сплаве SiGe и показала хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшатся тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы. Опубликовано в работах [**3**, **12**].

3. На основании модели нанокристалла с вакансиями и делокализованными атомами сделаны расчеты уравнения состояния аргона. Показало, что при уменьшении числа атомов в системе S-петля на изотерме уравнения состояния для фазового перехода (ФП) кристалл-жидкость (К-Ж) уменьшается, и при определенном числе атомов ( $N_0$ ) S-петля ФПК-Ж исчезает. Показано, что величина  $N_0$  увеличивается при отклонении формы наносистемы от наиболее энергетически оптимальной формы. С ростом температуры на изотерме величина  $N_0$  увеличивается. В кластере из  $N < N_0$  атомов ФПК-Ж уже нет. Опубликовано в работах [7, 11, 14, 15].

4. Определены параметры потенциала межатомного взаимодействия для алмаза из  $^{12}$ C и из  $^{13}$ C. На основе полученных параметров рассчитаны как уравнение состояния, так и барические зависимости решеточных свойств изотопно-чистых алмазов при температуре 300 К. Указано – какие решеточные свойства алмаза имеют заметную изотопную зависимость, и как эти зависимости меняются с ростом давления. Опубликовано в работах [5, 9].

54