

## Метод среднего поля Ландау и фазовый переход в металлических наноструктурах

В.М. Юров, М.К. Ибатов, В.С. Портнов

*Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан*

*Аннотация. В предложенной модели наноструктур обнаруживается фазовый переход  $\lambda$ -типа, который исследуется методом среднего поля Ландау. В результате развитой теории вычисляется скачок теплоемкости при фазовом переходе. Из расчетов следует, что  $\Delta C_p = 0,5 R(I) = 1,15$  (Дж/моль·К). В недавней работе проведены расчеты методом молекулярной динамики теплоемкости золота при размерах частиц от 1,5 до 5,5 нм. Из этой работы видно, что  $\Delta C_p \approx 1,65$  (Дж/моль·К), что близко к полученному нами, учитывая приближенность компьютерных расчетов.*

*Ключевые слова. Поверхностный слой, наноструктура, фазовый переход, метод Ландау.*

В работе [1] предложена эмпирическая модель наноструктуры, которая подчеркивает размерную зависимость наночастиц в диапазоне от 0,01 до 10 нм. В частности, показано значительное различие в количестве атомов, принадлежащих поверхности и объему. Такое различие приводит к изменению координационного числа атомов на поверхности, причем оно уменьшается и приводит к увеличению дефектности структуры. Этот процесс называется реконструкцией или релаксацией поверхности и сопровождается фазовым переходом. К фазовым переходам в наноструктурах приковано, в последнее время, значительное число работ (смотри [1-4] и ссылки в них), но толщина слоя поверхности в этих работах не определялась.

Нами в работе [5] предлагается модель количественного определения толщины слоя поверхности атомарно-гладкого монокристалла металла (рис. 1а). Этот слой следует периодической таблице Д.И. Менделеева (рис. 1б).

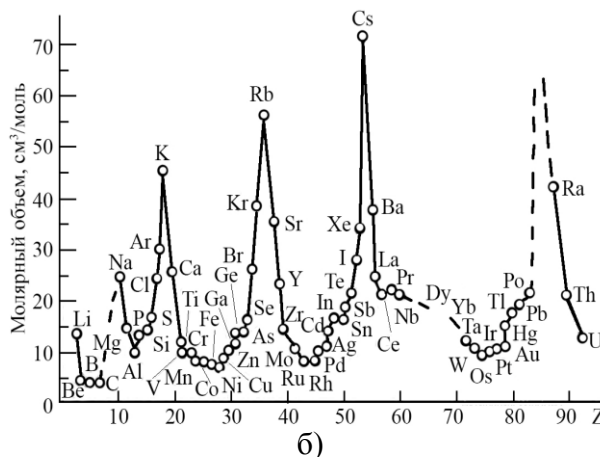
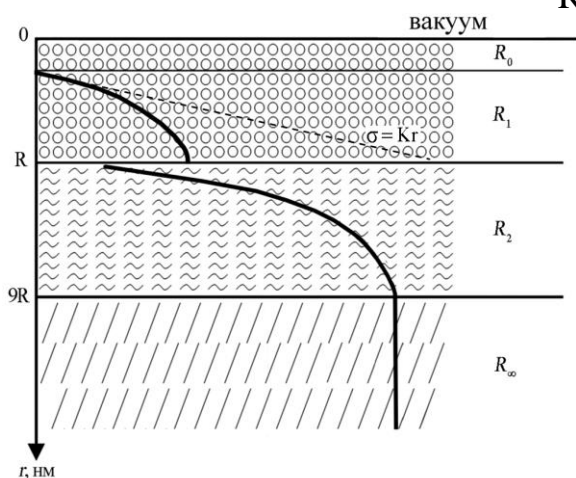
Экспериментальные исследования, проведенные нами с физическими объектами на тонких пленках различной природы: механические, оптические, магнитные, а также результаты других исследователей, показали размерную зависимость всех физических свойств малых частиц и тонких пленок. Эта зависимость выглядит следующим образом:

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad r \gg R(I),$$

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{R(I)}{R(I) + r} \right), \quad R_0 \leq r \leq R(I).$$
(1)

где  $A(r)$  – физическое свойство (механическое и т.д.), которое зависит от линейного размера (размерный эффект),  $A_0$  – физическое свойство (объемное), которое от размера не зависит, а параметр  $R(I)$  определяется выражением:

$$R(I) = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$



а)

б)

Рисунок 1. - Схематическое изображение поверхностного слоя (а), периодическое изменение атомного объема элементов (б).

Чистые металлы содержат слой, который называют волной де Бройля  $R(0) = \lambda_{дБ} = \hbar/p$ , и он равен от 0,01 нм до 0,1 нм. В слое  $R(0)$  проявляются размерные зависимости физических свойств на квантовом уровне, а именно: двумерные наноструктуры – двумерные пленки, двумерные структуры металл-диэлектрик-полупроводник и т.д.; одномерные структуры – квантовая точка, квантовая нить, квантовая проволока и т.д. [6].

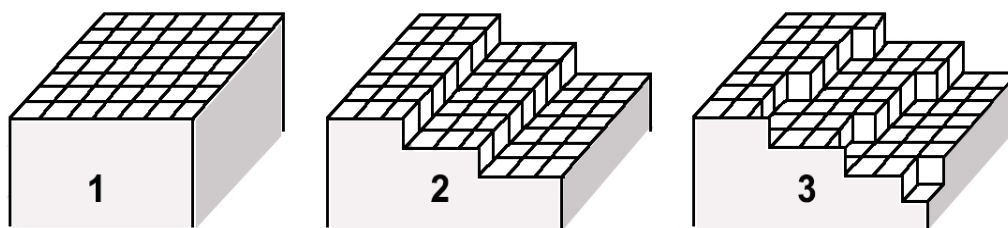


Рисунок 2. - Три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие) - 1, вицинальные (ступенчатые) - 2, несингулярные (диффузные) поверхности - 3.

При раскалывании монокристаллов металла в вакууме возникают следующие типы поверхности: так называемые атомно-гладкие (иначе сингулярные), так называемые вицинальные (иначе ступенчатые) и так называемые диффузные (иначе несингулярные) (рис. 2) [7]. На атомно-гладкой поверхности процесс парообразования из твердой фазы происходит в монослое, на вицинальной поверхности парообразование из твердой фазы происходит через несколько слоев или плоскостей, а на диффузной поверхности парообразование из твердой фазы происходит на протяжении нескольких слоев из атомов.  $R(I)$ -слой описывается первой зависимостью из уравнения (1) ( $r \gg$

R(I)). В этом R(I)-слое происходит перестройка поверхности из-за отсутствия атомов металла со стороны вакуума. Такая перестройка атомной поверхности носит название релаксацией или реконструкцией поверхности [8]. Само понятие релаксации поверхности связывают с отличием кристаллографических расстояний между атомами на поверхности и в объеме, причем в зависимости от направления ее подразделяют на нормальную и на латеральную (или тангенциальную). Из рис. 3а следует, что релаксация нормальная происходит между поверхностями верхнего и второго слоя, где расстояния отличаются от расстояний между поверхностями в объеме. Нормальная релаксация возникает в чистых металлах (рис. 3а).

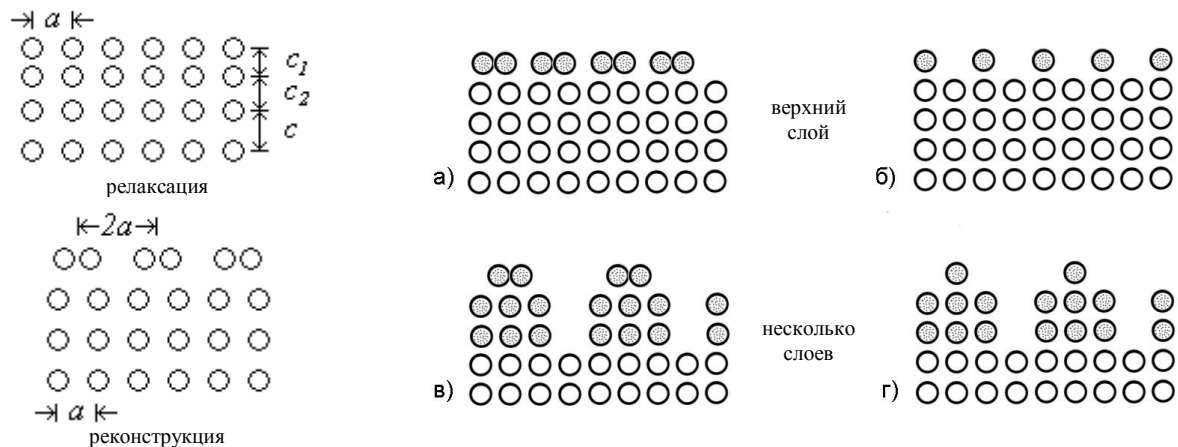


Рисунок 3. – Преобразование поверхности металла: релаксация – верхний слой (а, б); реконструкция – несколько слоев (в, г)

Расстояние между кристаллографическими плоскостями уменьшается осцилляторно с глубиной металла. В частности, в случае поверхности Al(110) второе межслойное расстояние растянуто на +5 %, а третье опять сжато, хотя и незначительно, на -1,6 %. На поверхностях некоторых благородных и полублагородных г.ц.к. металлов (например, Au, Ir и Pt), а также переходных о.ц.к. металлов (W и Mo) наблюдаются реконструкции (рис. 3б).

Постоянная решетки Au равна  $R(I) = 0.41$  нм и перестройка поверхности золота происходит при  $R(I)_{Au} = 1.2/0.41 \approx 3$ , то есть при трех слоях атомов. Наблюдаемые в R(I)-слое размерные зависимости всех физических свойств атомов в системе принадлежат всему коллективу атомов (так называемые коллективные процессы). Такие размерные зависимости присущи только наночастицам и наноструктурам [9]. Подобные наноструктуры наблюдаются в рентгеновском излучении при малом угле его падения, меньше чем угол полного внутреннего отражения [10]. Этот метод дает (с погрешностью около 10 %) толщину поверхностного слоя для кремния около 3,2 нм и для золота около 1,2 нм [8]. R(II)-слой (рис. 1а) располагается до величины  $R(II) \approx 9R = R_{\infty}$ . Именно здесь начинается объемная фаза и исчезают размерные эффекты, но в R(II)-слое размерные зависимости физических свойств зачастую присутствуют, но могут быть не связаны со всем коллективом атомов. R(II)-слой для большинства металлов не превышает  $\sim 100$  нм. Такие вещества называют структурными наноматериалами [11-13]. В отличие от R(I)-слоя размерные

зависимости физических свойств R(II)-слоя связаны с особенностями переноса квазичастиц в твердом теле, а именно длиной свободного пробега электронов в металле, дырок в полупроводнике, фононов в диэлектрике и т.д. Значит размерные зависимости физических свойств R(II)-слоя связаны со всей физикой и смежных ее разделов, когда размеры элементов (хотя бы в одном направлении) не превышали бы определенного размера (рис. 4).

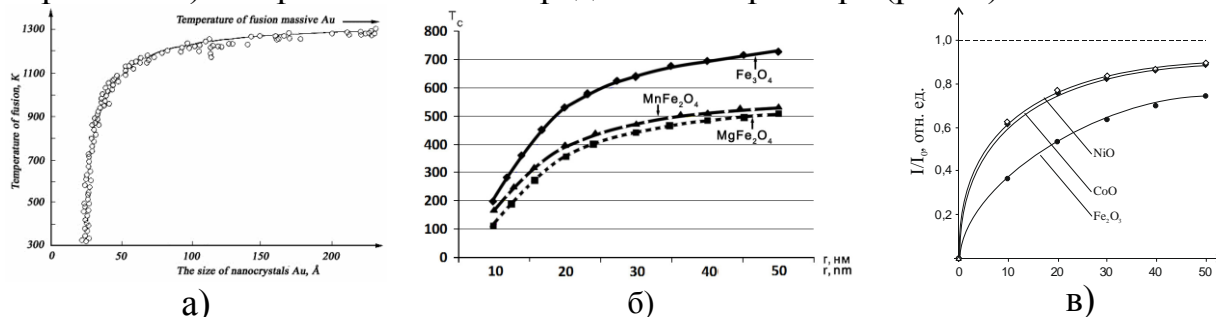


Рисунок 4. - Температура плавления нанокристаллов золота как функция их размера [14], размерная зависимость температуры Кюри  $T_c$  (б) [15], зависимость  $I/I_0$  оксидов металлов подгруппы железа от размера зерна люминофора (в) [16].

Работой [17] нами теоретически доказано, что поверхностная энергия определяется формулой:

$$\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \quad , \quad (3)$$

Здесь  $T_m$  – обозначает температуру плавления (K):  $\sigma$  [Дж/м<sup>2</sup>].

Подставляя выражение (3) в формулу (2) и считая  $T=T_m$  получаем толщину слоя поверхности атомарно-гладкого металла в форме:

$$R(I) = 0,17 \cdot 10^{-9} \cdot \nu \cdot (m) \quad . \quad (4)$$

Рис. 1а показывает, что при  $h=R(I)$  в металлической структуре возникает фазовый переход, которому отвечает процесс преобразования поверхности металла (релаксация и реконструкция). В R(I)-слое металла наноструктуре отвечает размер не более 3 нм и согласно работе [18] этому размеру слоя можно сопоставить температуру. В R(I)-слое металла наблюдается обратный закон Холла-Петча [19] и ряд других явлений.

Исследованию фазовых превращений в металлических наноструктурах посвящено значительное число работ, среди которых мы выделим методику среднего поля Ландау [20]. Этот метод использует параметр порядка, который связан с кристаллической симметрией. Мы будем использовать этот метод, заменяя температуру  $T$  на координату  $h$ . Далее мы будем считать, что в структуре R(II)-слое металла фаза представляет собой неупорядоченную систему и  $\eta=0$ . В R(I)-слое металла фаза представляет собой упорядоченную систему  $\eta \neq 0$ .

Необходимо по Ландау разложить параметр термодинамического потенциала порядка  $\eta$  в ряд Тейлора:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (5)$$

где  $F_0(h)$  ( $T=h$ ) – свободная энергия, которая не зависит от параметра  $\eta$ , а вот что касается коэффициентов  $A, B, \dots$ , то они могут зависеть от координаты  $h$ .

Свободная энергия достигает своего минимума  $\partial F/\partial \eta = 0$  в случае, когда наноструктурная фаза существует в термодинамическом равновесии. Из этого равновесия вытекает тот факт, что первая степень параметра порядка  $\eta$  должна быть равна нулю:  $\partial F/\partial \eta = A = 0$ . Поскольку в структуре R(II)-слоя металла фаза представляет собой неупорядочную систему, то все члены ряда  $\partial F/\partial \eta$  также равны нулю. Неупорядочная фаза в структуре R(II)-слоя представляет собой симметричную систему и потому ряд  $F(\eta)$  также симметричен вблизи  $\eta = 0$ . Из этого следует, что ряд  $\partial^2 F/\partial^2 \eta$  разлагается четным многочленом. Поэтому все члены разложения в ряд при нечетных степенях порядка  $\eta$  в уравнении (5) обращаются в нуль. Термодинамический потенциал можно теперь переписать в форме:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4 + (1/6\gamma)\eta^6 + \dots, \quad (6)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  - члены разложения в ряд по параметру порядка потенциала  $F(\eta)$ . Здесь применяются новые записи – вместо  $B, D, \dots$  применяются записи  $1/2, 1/4, \dots$ , которые используются для простоты записи разложения в ряд термодинамического потенциала  $F(\eta)$ . Из выражения (6) непосредственно вытекает критическая зависимость коэффициента  $\alpha$  от координаты  $h$ , но зависимостью  $\beta$  и  $\gamma$  от координаты  $h$  желательно пренебречь. Раскладывая выражение  $\alpha(h)$  в ряд по параметру  $(h-\theta)$  и беря из этого ряда только первый член, получим:

$$\alpha = \alpha_0(h - \theta) \quad (7)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент, который не зависит от координаты  $h$ .

По Ландау фазовый переход II или I рода зависит от того, какой знак расположен у члена ряда  $\eta^4$ . Если  $\beta > 0$ , то наблюдается фазовый переход II рода. В этом случае члены ряда при  $\eta^6$  и более обращаются в ноль, поскольку наноструктура становится устойчивой при  $\beta > 0$ . Следовательно, фазовый переход II рода при разложении в ряд выражения  $F(h, \eta)$  становится конечным многочленом:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4, \quad (8)$$

где  $\alpha = \alpha_0(h-\theta)$  и  $\beta > 0$ .

Функция (8) и ее выражение зависит от того, какой физический смысл мы вкладывает в параметр порядка, который изменяется при рассмотрении фазового перехода типа смещения, либо  $\lambda$  – типа (рис. 1а). При фазовом переходе  $\lambda$  – типа симметрия металлического кристалла меняется из-за изменения положения равновесия атомов металла в кристаллической решетке. Рассмотрим атомы металла  $N_1$  и  $N_2$ , которые находятся в решетке в позициях 1 и 2. В общем случае эти позиции атомов равновероятны, т.е.  $N_1 = N_2$ , но при фазовом переходе возникает разность в позициях атомов в решетке:

$$\eta = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2). \quad (9)$$

Из выражения (9) следует, что при фазовом переходе  $\lambda$  – типа потенциал  $F(h, \eta)$  должен иметь минимум:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2A_0\eta + 4C_0\eta^3 = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2A_0 + 12C_0\eta^2 > 0.$$

Из (10) следует, что:

$$\begin{aligned} h > R(I) \quad \eta &= 0 \quad A_0 > 0, \\ h < R(I) \quad \eta &= \sqrt{-\frac{A_0}{2C_0}}. \end{aligned} \quad (11)$$

По Ландау  $A_0$  линейно зависит от координаты  $h$ :

$$A_0(h) = \alpha_0(h - R(I)), \quad (12)$$

где  $\alpha_0 = (\partial A_0 / \partial h)_{h=R(I)}$  – постоянная.

Полагаем, что коэффициент  $C_0$  от координаты  $h$  не зависит. Следовательно, параметр порядка  $\eta$  при  $h < R(I)$  имеет вид:

$$\eta = \sqrt{\frac{\alpha_0(R(I) - h)}{2C_0}}, \quad (13)$$

В точке перехода из одной фазы в другую энтропия:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial h} = -S_0 - \frac{\partial A_0}{\partial h} \cdot \eta^2, \quad (14)$$

В неупорядоченной фазе  $\eta = 0$ ,  $S = S_0$ ; при  $h < R(I)$

$$S = S_0 + \frac{A_0}{2C_0} \frac{\partial A_0}{\partial h} = S_0 + \frac{\alpha_0^2}{2C_0} (h - R(I)), \quad (15)$$

Здесь значение функции  $S(h)$  обязательно непрерывна. Значение теплоемкости имеет вид  $C_p = h \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_p$  в обеих фазах при  $h=R(I)$ . В упорядоченной

фазе  $C_p = C_{p_0} + \frac{\alpha_0^2 R(I)}{2C_0}$ , в неупорядоченной фазе  $C_p = C_{p_0}$ , где  $C_{p_0} = h \frac{\partial S_0}{\partial h}$ .

Скачок теплоемкости при фазовом переходе:

$$\Delta C_p = \frac{\alpha_0^2 \cdot R(I)}{2C_0}. \quad (16)$$

Из рис. 1а следует, что  $\Delta C_p = 0,5 R(I) = 1,15$  (Дж/моль·К). В работе [21] проведены расчеты методом молекулярной динамики теплоемкости золота при размерах частиц от 1,5 до 5,5 нм (рис. 5). Из рис. 5 видно, что  $\Delta C_p \approx 1,65$  (Дж/моль·К), что близко к полученному нами, учитывая приближенность компьютерных расчетов. Параметр решетки золота  $a = 0,4$  нм. Значит слой  $R(I)$  содержит около 3 монослоев атомов золота и  $R(II)$  – около 60 монослоев золота.

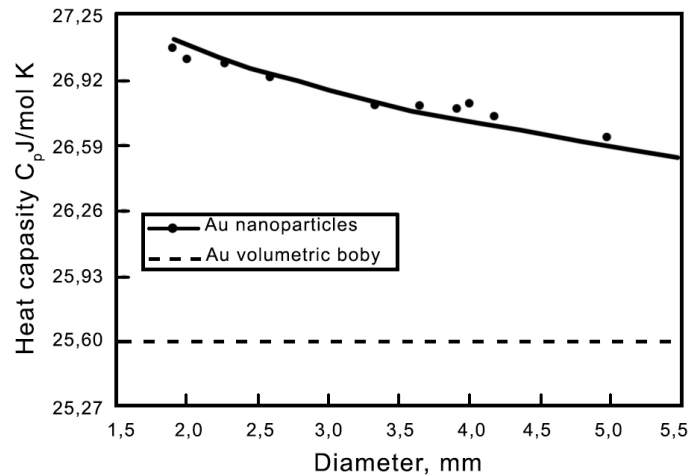


Рисунок 5. – Теплоемкость золота [21]

При фазовом переходе  $\lambda$  – типа симметрия металлического кристалла меняется из-за изменения положения равновесия атомов металла в кристаллической решетке. На наш взгляд существенно, что мы приняли тезис о том, что в наноструктурах роль температуры играет размер. Мы получили, что на границе фаз между фазами I и II все физические величины  $A(r)$  зависят от толщины поверхностного слоя следующим образом:  $A(r) = 0,5 R(I)$ .

#### Библиографический список

1. Чернышев А.П. Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле. - Диссертация доктора физ.-мат. наук, Новосибирск, 2014. – 304 с.
2. Камзин А.С., Вчерашний Д.Б. Исследование спин-переориентационного фазового перехода на поверхности и в объеме монокристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Письма в ЖЭТФ, 2002, Т. 75, вып. 11. – С. 695-698.
3. Петров Е.В., Трофимов В.С., Щукин А.С. Фазовые превращения в поверхностном слое после воздействия высокоскоростного потока частиц // Вестник ТГУ, 2016, Т. 21, вып. 3. – С. 784-786.
4. Веттегрен В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А. Размытый фазовый переход в поверхностном слое кварца при изменении температуры // ФТТ, 2013, Т. 55, вып. 10. – С. 1987-1992.

5. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019, Вып. 11. - С. 389-397.
6. Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. 2015. №3(28). – С. 7-16.
7. Mamonova M.V., Prudnikov V.V. & Prudnikova I.A. Surface Physics: Theoretical Models and Experimental Methods. - CRC Press, 2016. – 384 p.
8. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. 2006. - 490 с.
9. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии, 2001, Т. 70 (4). – С. 307-329.
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
11. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 192 с.
12. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.
13. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. - М.: МГУ, 1999. - 284 с.
14. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. - P. 2287-2294.
15. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких магнитных наноструктур // Нано- и микросистемная техника, 2019, №6. – С. 347-352.
16. Юров В.М. Поверхностное натяжение твердых тел // Вестник КарГУ, сер. Физика, 2007.-№ 1 (45). - С. 23-29.
17. Yurov V.M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal, 2011.-Vol. 8.-№ 1(15). - P. 10-14.
18. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
19. Юров В.М. Механическая прочность металлических наноструктур // Вестник КарГУ. Физика. - 2013. - № 3 (71). - С. 56-61.
20. Maritan A., Langie G. and Indekeu J.O. Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena from semiinfinite ising models // Physica A, 1991, Vol. 170. – P. 326-354.
21. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Байдышев В.С. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, Cu, Pd, Au // Физика металлов и металловедение, 2015, Том. 116, №6. – С. 602-609.