

ЭФФЕКТ ДИНАМИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ МЕДИ

©2015 Е. С. Машкина

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 23.12.2014 г.

Аннотация. Используя подходы Хайта и Смирнова-Берри, основанные на представлениях о коллективных процессах, возбужденных состояниях и структурных перестройках в конденсированных средах вблизи точки плавления, проведены расчеты параметров кластерных структур вблизи точки плавления меди. Средний радиус кластеров меди в фазе предплавления составил $\sim 15 \text{ \AA}$. Установлена зависимость среднего радиуса кластеров, формирующихся в фазе предплавления меди, от кинетических режимов нагревания — увеличение скорости нагревания приводит к ослаблению корреляций в системе и уменьшению радиусов кластеров ($\sim 13 \text{ \AA}$).

Ключевые слова: медь, предплавление, точка плавления, неравновесные термодинамические параметры, кластер, корреляции.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физической природы перехода вещества из твердого состояния в жидкое является одной из важных проблем физики конденсированного состояния. В настоящее время большое внимание уделяется изучению переходных фазовых состояний вблизи фазовых переходов I рода. Вблизи точки плавления T_m происходит структурирование вещества с образованием особых переходных фаз [1—4].

Современные технологии получения наноструктурированных материалов должны использовать новые нетрадиционные свойства материалов и систем. В качестве одной из важных проблем в области нанотехнологии выделяется изучение кинетики и термодинамики фазовых переходов кристаллов и кластеров, т. е. переход от квазиравновесных процессов к неравновесным (зависящим от градиентов температур и внешних полевых воздействий), от изолированных консервативных систем к открытым кооперативным [5—7].

Целью настоящей работы является проведение расчетов кластерных структур, формирующихся в переходных областях вблизи точки плавления меди, на основе экспериментально определяемых термодинамических параметров предплавления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ранее в наших работах [8, 9] было показано, что плавление кристаллических веществ с различ-

ным типом химической связи в динамических режимах нагревания при скорости нагревания $v=5-10 \text{ К/мин}$ сопровождается возникновением возбужденных областей пред- и постплавления и характеризуется системой неравновесных термодинамических параметров ($T'_{\text{pre-m}}, T''_{\text{pre-m}}$ — температуры начала и конца эффекта предплавления; $\delta T_{\text{pre-m}}$ — температурный интервал предплавления; $T'_{\text{post-m}}, T''_{\text{post-m}}$ — температуры начала и конца эффекта постплавления; $\delta T_{\text{post-m}}$ — температурный интервал постплавления; $DQ_{\text{pre-m}}, DQ_{\text{post-m}}$ — теплота диссипации предплавления и постплавления соответственно).

Для исследования переходных процессов при плавлении кристаллических веществ была разработана цифровая методика регистрации и обработки сигналов ДТА [8]. Контролируемая длина записи и полоса пропускания усилителя постоянного тока позволили определить условия, при которых вблизи точки плавления на кривых ДТА идентифицируются переходные процессы в различных кинетических режимах.

Кривые ДТА предплавления Cu в различных кинетических режимах представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены типичные значения параметров предпереходных процессов при плавлении Cu при скоростях нагревания 5 и 10 К/мин. Как видно из рис. 1 при увеличении скорости нагревания до 10 К/мин характер теплового импульса предплавления

ления сохраняется. При этом следует отметить, что для Cu характерны достаточно протяженные температурные интервалы переходных процессов предплавления δT_{pre-m} .



Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов предплавления Cu в различных динамических режимах

Таблица 1. Параметры переходных процессов при плавлении Cu

v , К/мин	T''_{pre-m} , К	T'_{pre-m} , К	ΔQ_{pre-m} , кДж/моль
5	1288.4	1345.0	1.05
10	1278.8	1347.7	1.12

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система термодинамических неравновесных параметров переходных процессов при плавлении может служить основой для расчета параметров кластерной структуры переходных фаз.

Рассмотрим кинетический многочастичный механизм плавления Хайта Ю. Л. [10, 11], который основан на том, что вблизи точки плавления спонтанно посредством единичных короткоживущих энергетических флуктуацией небольшого числа частиц в твердом теле возникают коррелированные переходные состояния малых субмикронных размеров с характеристической длиной корреляции A_i . В приближении Хайта нами проведена оценка размеров кластеров, формирующихся на этапе предплавления. При этом решалась обратная задача Хайта [12] — определение размеров кластера по величине температурного интервала предплавления меди $\delta T_{pre-m} = T''_{pre-m} - T'_{pre-m}$ по данным наших экспериментов. Через характеристическую длину корреляции A_i оценивался средний радиус кластеров r при экспериментально

фиксируемом температурном интервале предплавления δT_{pre-m} [12]:

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}}, \tag{1}$$

$$r = A_i \cdot a.$$

где T'_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления, $z(T'_{pre-m})$ — теплоемкость на одну степень свободы, a — межатомное расстояние.

Данные расчетов корреляционных длин и радиусов кластеров переходных процессов предплавления меди приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что при увеличении скорости нагревания происходит ослабление корреляций в системе, а соответственно уменьшение размеров кластеров.

Таблица 2. Параметры кластерной структуры фаз предплавления Cu (модель Хайта)

v , К/мин	T'_{pre-m} , К	δT_{pre-m} , К	A_i	r , Å
5	1288.4	56.6	4.2	15.2
10	1278.8	69.0	3.7	13.4

Теплоту диссипации предпереходных процессов при плавлении можно учитывать, используя кластерную модель Смирнова-Бэрри [13, 14]. Эта модель основана на структурных изменениях кооперативного характера перехода кристалл-расплав. При нагреве кристалла возрастают динамические и статические смещения атомов из узлов решетки. При определенном уровне таких смещений кристалл переходит в двухфазное состояние: в нем возникают области с высокой концентрацией дефектов структуры, чередующиеся с областями малоискаженной кристаллической фазы [15]. Кристалл переходит в более энергетически выгодное состояние, при этом происходит образование устойчивых кластеров, представляющих когерентные в макроскопическом масштабе структуры. После образования кластерной системы взаимодействия в кристалле определяются преимущественно межкластерным уровнем, в то время как динамическое поведение атомов внутри кластера носит когерентный характер [16].

Согласно Смирнову Б. М. [13, 15, 16] при анализе свойств связанной системы атомов (кластеров) удобно учитывать только взаимодействие между ближайшими соседями. И взаимодействие между двумя атомами в такой системе не зависит от вза-

имодействия этих атомов с другими соседями. Рассматриваемую систему, как правило, описывают моделями, в которых атомы заменены шарами. Если эти шары являются жесткими, т. е. расстояние между ближайшими соседями строго фиксировано, то образуемая структура носит название структуры с плотной упаковкой. Эта структура реализуется в кристаллах с кубической гранецентрированной и гексагональной решеткой.

Согласно Смирнову Б. М. [13, 14] на основании модели мягких шаров и короткодействующего взаимодействия кластер со структурой ГЦК-решетки имеет полную энергию:

$$\epsilon_n = \Delta H n - (4\pi r^2 \Delta H / 3a^2), \quad (2)$$

где n — число атомов в кластере, r — радиус кластера, ΔH — теплота перехода, a — параметр решетки.

Число атомов в кластере с плотной упаковкой связано с радиусом кластера следующим соотношением [15]:

$$n = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^3. \quad (3)$$

Тогда выражение для радиуса кластера можно записать как

$$r = \sqrt{\frac{3n}{4\pi\sqrt{2}}} \cdot a. \quad (4)$$

Подставляя (3) в (2) находим энергию связи n -ой частицы, являющейся производной от полной энергии кластера по числу частиц:

$$\Delta\epsilon_n = \Delta H \cdot (1 - 0.85n^{-1/3}), \quad n \gg 1 \quad (5)$$

Еще одной важной характеристикой кластера является его поверхностная энергия, которая тратится на образование поверхности при разрезании системы атомов на части. Общее выражение для поверхностной энергии кластера имеет вид [13, 16]:

$$\epsilon_{sur} = \gamma \Delta H n^{2/3}, \quad (6)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры. Для ГЦК-кристалла $\gamma \approx 1.51$.

Каждая присоединенная к кластеру частица приводит к увеличению поверхностной энергии на величину:

$$D = \gamma \Delta H - \Delta\epsilon_n. \quad (7)$$

На основании этих модельных представлений, используя термодинамические параметры предплавления кристаллических веществ, можно опре-

делить энергетические параметры кластера и его размеры. Если удельная площадь внутренней поверхности достаточно высока, то это говорит о высокой удельной поверхностной энергии. Эта энергия может выделяться, превращаясь в тепло, при сокращении удельной площади внутренней поверхности. На этапе предплавления имеется аналогичная ситуация: в результате достижения критической точки T_{pre-m}^* происходит скачкообразное выделение избыточной энергии.

Для определения количества атомов в кластерах, формирующихся на этапе предплавления, использовались зависимости (5) и (7). В качестве теплоты перехода ΔH выбиралась теплота диссипации эффекта предплавления ΔQ_{pre-m} . Таким образом, перепишем уравнения (5) и (7) в следующем виде:

$$\Delta\epsilon_n = \Delta Q_{pre-m} \cdot (1 - 0.85n^{-1/3}), \quad n \gg 1 \quad (8)$$

$$D = \gamma \Delta Q_{pre-m} - \Delta\epsilon_n. \quad (9)$$

Количество атомов n кластерах определялось графически по пересечению кривых $\Delta\epsilon_n(n)$ и $\Delta\epsilon_n$ — уравнения (8) и (9) соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости $\Delta\epsilon_n$ и $D(n)$ для кластеров фаз предплавления Cu при скорости нагревания $v = 5$ К/мин. Подставляя полученные значения n в формулу (4), получим средние радиусы кластеров, формирующихся в предплавлении меди. Результаты расчетов радиусов кластеров Cu приведены в табл. 3. Для сравнения в данной таблице приведены значения радиусов кластеров, рассчитанные в приближении Хайта. Как видно из табл. 3 получено хорошее согласие моделей Смирнова-Берри и Хайта.

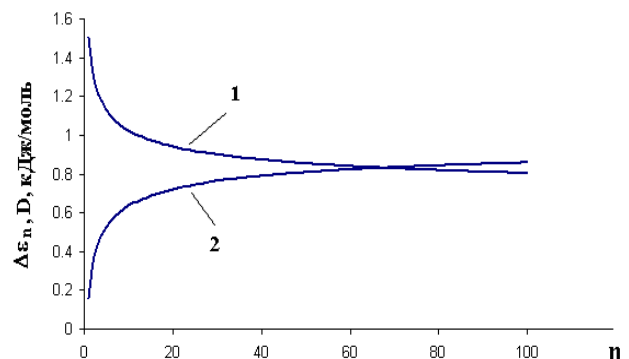


Рис. 2. Рассчитанные зависимости энергии связи в кластере $\Delta\epsilon_n$ (кривая 1) и приращения поверхностной энергии кластера D (кривая 2) от числа атомов n в кластере фазы предплавления Cu

Таблица 3. Рассчитанные параметры кластерной структуры переходных фаз предплавления Cu в различных динамических режимах.

v , К/мин	$\Delta Q_{\text{пре-т}}^{\text{г}} / \text{кДж/моль}$	n	r , Å (Смирнов)	r , Å (Хайт)
5	1.05	67	19.0	15.2
10	1.12	36	14.0	13.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фиксируемым нами особым термодинамическим областям на кривых ДТА соответствуют особые структурные состояния — кластерные фазы предплавления. Система термодинамических неравновесных параметров может служить основой для расчета параметров кластерной структуры переходных фаз вблизи точки плавления. Показано, что при увеличении скорости нагревания до 10 К/мин в области предплавления меди происходит ослабление корреляций в системе, что приводит к уменьшению размеров кластеров.

В результате комплексного исследования переходных процессов вблизи точки плавления созданы предпосылки для разработки технологии получения динамических наноструктурированных систем. Управление образованием кластерных структур переходных процессов при плавлении может проводиться изменением кинетических режимов нагревания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жукова Л. А. // *Расплавы*, 1995, № 2, с. 95—98.
2. Загуренко Т. Г., Корнилов В. М., Лачинов А. Н. // *ЖТФ*, 2001, т. 71, № 8, с. 27—32.
3. Trapeznikov V. A., Shabanova I. N., Kholzakov A. V., Ponomaryov A. G. // *J. Electron Spectr. and Related Phenomena*, 2004, vol. 137—140, p. 383.
4. Булавин Л. А., Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф. // *ФТТ*, 2008, т. 50, № 12, с. 2174—2178.
5. Gomez L., Dobry A., Geuting Ch., Diep H. T., Burakovsky L. // *Phys. Rev. Lett*, 2003, vol. 90, № 9, p. 095701/1.
6. Самсонов В. М., Васильев С. А., Бембель А. Г., Самсонов Т. Е., Скопич В. Л. // *ФТТ*, 2014, т. 56, № 12, с. 2289—2292.
7. Li Chun-Li, Kailaimu M., Duan Hai-Ming // *J. At. Mol. Sci.*, 2013, vol. 4, № 4, p. 367.
8. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // *Phase Transition*, 2000, vol. 71, p. 317.
9. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С., Хухрянский М. Ю., Горлищев А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 1, с. 7—11.
10. Khait Yu.L. // *Phys. Rep.* 1983, vol. 99, p. 237.
11. Khait Yu.L. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19.
12. Машкина Е. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 309—314.
13. Смирнов Б. М. // *УФН*, 1994, т. 164, № 11, с. 1165—1184.
14. Берри Р. С., Смирнов Б. М. // *УФН*, 2005, т. 175, № 4, с. 368—411.
15. Смирнов Б. М. // *УФН*, 1992, т. 162, № 1, с. 119—138.
16. Смирнов Б. М. // *УФН*, 1993, т. 163, № 10, с. 29—56.

DYNAMICAL NANOSTRUCTURING EFFECT NEAR THE COPPER MELTING POINT

© 2015 E. S. Mashkina

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Received 23.12.2014

Abstract. The melting of condensed matters with different type of chemical bond are accompanied by formation of specific transient states. Transient states near the melting point have been possessed of certain lifetime and temperature interval. In present work calculations of average size of copper cluster structures, which are formed in transient premelting area, are carry out with using experimental thermodynamical parameters. Calculations of copper cluster structures near the melting point are based on Khait and Smirnov-Berry approaches. These models have been relied on conception of joint processes, excited states and structures reconstruction in condensed matters near the melting point.

According to Khait near the melting point transient states are created by a single short-lived energy fluctuations. These states have been appearing in small submicron volumes with characteristic correlation length. In this case reverse Khait task is resolved: determination of cluster size according to our experimental values of temperature interval of copper premelting (dT_{pre-m}). At $dT_{pre-m} \sim 56$ K average radius of copper clusters in premelting is about $r \sim 15$ Å.

Smirnov-Berry approach shows that near the melting point atomic displacement from point of the lattice are increased. A crystal have been transformed to two-phase state: areas with high defects concentration and areas of weakly distorted crystal phase. In this case formation of cluster structure are energetically profitable. Using our experimental values of premelting dissipation heat, total and surface energy of fcc-clusters are calculated. Based on these calculations number of particles and average radius of copper premelting clusters have been determined ($r \sim 19$ Å). Good agreement of Khait and Smirnov-Berry approaches is obtained.

Thus, system of experimental thermodynamical premelting parameters may be used for calculation cluster structure forming near the melting point. In addition, the dependence of average cluster radii in copper premelting phase has been established on heating kinetic conditions.

Keywords: copper, premelting, melting point, nonequilibrium thermodynamic parameters, cluster, correlations.

REFERENCES

1. Zhukova L. A. *Rasplavi*, 1995, no. 2, pp. 95—98.
2. Zagurenko T. G., Kornilov V. M., Lachinov A. N. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 2001, vol. 71, no. 8, pp. 27—32. Available at: <http://journals.ioffe.ru/jtf/2001/08/p27—32.pdf>
3. Trapeznikov V. A., Shabanova I. N., Kholzakov A. V., Ponomaryov A. G. *J. Electron Spectr. and Related Phenomena*, 2004, vol. 137—140, p. 383. DOI: 10.1016/j.elspec.2004.02.115
4. Bulavin L. A., Aktan O. Yu., Zabashta Yu.F. *Fizika tverdogo tela*, 2008, vol. 50, no. 12, pp. 2174—2178. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2008/12/p2174—2178.pdf>
5. Gomez L., Dobry A., Geuting Ch., Diep H. T., Burakovsky L. *Phys. Rev. Lett*, 2003, vol. 90, no. 9, p. 095701/1. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.095701>
6. Samsonov V.M, Vasil'ev S.A., Bembel A.G., Samsonov T. E., Skopich V. L. *Fizika tverdogo tela*, 2014, vol. 56, no. 12, pp. 2289—2292. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2014/12/p2289—2292.pdf>
7. Li Chun-Li, Kailaimu M., Duan Hai-Ming. *J. At. Mol. Sci.*, 2013, vol. 4, no. 4, p. 367. DOI: 10.4208/jams.110112.112412a.
8. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, p. 317. DOI: 10.1080/01411590008209312
9. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S., Khukhryanski M. Yu., Gorlishev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2006, vol. 8, no. 1, pp. 7—11. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_002.pdf
10. Khait Yu.L. *Phys. Rep.* 1983, vol. 99, p. 237.
11. Khait Yu.L. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19.
12. Mashkina E. S. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 309—314. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf
13. Smirnov B. M. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1994, vol. 164, no. 11, pp. 1165—1184.
14. Berry R. S., Smirnov B. M. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2005, vol. 175, no. 4, pp. 368—411.
15. Smirnov B. M. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1992, vol. 162, no. 1, pp. 119—138.
16. Smirnov B. M. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1993, vol. 163, no. 10, pp. 29—56.

Машкина Екатерина Сергеевна — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Mashkina Ekaterina S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Semiconductor Physic Department, Voronezh State University; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru