

- кристаллизации наночастиц / В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530–536.
18. Гафнер, С. Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько, Ю. Я. Гафнер, В. М. Самсонов, С. С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – № 7. – С. 425–431.
19. Мягков, В. З. Множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках / В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 115. – Вып.5. – С. 1756–1764.
20. Лахно, В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии / В. Д. Лахно. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 256 с.

УДК 539.21:539.19:536.42

## **О ЗНАКЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

С.В. Карпенко

*Учреждение Российской академии наук Научно – исследовательский институт  
прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,  
360000, г. Нальчик, ул. Шортанова, 89А, sv\_karpenko@mail.ru*

Предсказана возможность потери стабильности кристаллической решетки при переходе поверхностной энергии в область отрицательных значений при высоком давлении, а также экспериментально определены условия возникновения подобного метастабильного состояния.

В последние годы возрос интерес к свойствам вещества при высоких давлениях. В данной работе рассматриваются причины потери стабильности кристаллической решетки ионных диэлектриков под действием высоких давлений. В равновесных условиях, если следовать формализму Гиббса [1], поверхностная энергия представляет собой строго положительную величину [2]. Однако, с ростом внешнего давления поверхностная энергия уменьшается [3], и при некотором давлении  $p_{kr}$  поверхностная энергия может обратиться в нуль, а при дальнейшем увеличении давления – перейти в область отрицательных значений. Такое состояние вещества явно неустойчиво и может привести к разрушению образца. Формализм метода функционала электронной плотности [3] позволяет рассчитать значения давлений, при которых поверхностная энергия может обратиться в нуль. Расчет проводился нами для ионных кристаллов со структурой решетки типа хлорида натрия.

Термодинамический потенциал кристалла под давлением можно записать в виде [4]:

$$G = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - V \frac{\partial}{\partial V} \left[ \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right] - \frac{\alpha_\mu}{R} + 4\pi r^2 k \sigma, \quad (1)$$

где  $\alpha_\mu$  – постоянная Маделунга,  $R$  – расстояния между ближайшими соседями,  $V = 2R^3$  – объем элементарной ячейки,  $U(R)$  – потенциал парного взаимодействия,  $a_k = R_k/R_0$  – отношение радиуса  $k$ -й координационной сферы к радиусу первой координационной сферы,  $N_k$  – координационное число,  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $k$  – численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от сферической.

При температуре абсолютного нуля согласно [4] имеем:

$$\sigma(hkl) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} (W_j^{(i)} - W_\infty^{(i)}) n_j(hkl), \quad (2)$$

где  $\sigma(hkl)$  – плотность поверхностной энергии грани  $(hkl)$ ,  $W_j^{(i)}$  – энергия одной частицы в  $j$ -м слое, обусловленная  $i$ -м типом сил межионного взаимодействия,  $W_\infty^{(i)}$  – то же, но в объеме кристалла,  $n_j(hkl)$  – число частиц в  $j$ -й плоскости на единицу площади грани.

Одним из недостатков гиббсовского подхода является произвол в выборе разделяющей плоскости. В силу этого, значение  $\sigma(hkl)$  зависит от того, где выбирается граница раздела кристалла, так как на разных плоскостях плотность частиц различна. Этот факт был отмечен в [5]. Метод, позволяющий избежать данной неопределенности, был развит в [6], где кристалл разбивался на плоские сетки и суммирование в выражении для плотности поверхностной энергии производилось по совокупности таких сеток. Ниже используется именно такой подход к расчету. При использовании метода из [6], выражение (2) принимает вид

$$\sigma(hkl) = n_0(hkl) \sum_i (W_0^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (3)$$

Рассмотрим плоскую сетку внутри бесконечного твердого тела. Для неискаженного кристалла

$$W_\infty^{(i)} = W_S^{(i)} + 2W_{v/2}^{(i)}, \quad (4)$$

где  $W_S^{(i)}$  – энергия одной частицы на сетке, обусловленная  $i$ -м типом сил взаимодействия данной частицы со всеми остальными частицами данной плоскости;  $W_{v/2}^{(i)}$  – энергия этой же частицы, определяемая взаимодействием со всеми частицами на всех плоскостях, лежащих выше или ниже данной. Таким образом, энергия одной частицы на поверхностной плоскости неискаженного кристалла

$$W_0^{(i)} = W_S^{(i)} + W_{v/2}^{(i)}. \quad (5)$$

Исключая из (4) и (5)  $W_{v/2}^{(i)}$ , получим

$$\sigma(hkl) = 0,5 \cdot n_0(hkl) \sum_i (W_S^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (6)$$

Введем обозначение  $\beta^{(i)} = W_s^{(i)} / W_\infty^{(i)} = A_s^{(i)} / A_v^{(i)}$  – отношение сумм по бесконечной плоской сетке и бесконечной решетке для  $i$ -го типа сил взаимодействия ионов. Тогда выражение (6) запишется в виде

$$\sigma(hkl) = 0,5 \cdot n_0(hkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)}. \quad (7)$$

В частности для кулоновских сил  $\beta$  есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объемной решетки. Для остальных сил величина  $\beta$  представляет собой отношение быстро сходящихся рядов, суммирование которых не представляет труда.

После построения термодинамического потенциала (1), можно получить необходимое нам уравнение состояния  $p = -dG/dV$ , позволяющее определить межчастичное расстояние, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Расчет для всех щелочно-галогидных кристаллов дает для  $r_0/r_{kr}$  величину  $1,17 \div 1,21$ . Используя экспериментальные данные [7] по зависимости постоянной решетки от давления, можно получить значение давления, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Результаты расчета для ряда щелочно-галогидных кристаллов представлены в Таблице. Анализ данных таблицы показывает, что поверхностная энергия рассмотренных ионных кристаллов может становиться отрицательной при давлениях от 33 до 235 кбар.

Таблица. Значения критических давлений для ряда щелочно-галогидных соединений

Параметр	Кристалл					
	LiF	NaF	KF	NaBr	KCl	KBr
$r_0/r_{kr}$	1,21	1,19	1,18	1,17	1,16	1,16
$p_{kr}$ , кбар	230	190	130	40	32	32

На рисунке 1 представлена зависимость поверхностной энергии от давления для ряда исследованных соединений.

Остановимся теперь на экспериментальных поисках состояния вещества с отрицательной поверхностной энергией. Нами экспериментально исследовался оптический пробой в объеме и на поверхности хлорида калия. Импульсы неодимового лазера на длине волны 1,06 мкм, длительностью по полувысоте 8 нс, с частотой следования 30 Гц попадали на образцы через объектив с фокусным расстоянием 5 см.

Граница твердого тела с вакуумом или другой средой может служить источником ряда особых энергетических состояний – поверхностных состояний (ПС). В ряде случаев ПС сливаются в поверхностные энергетические зоны. Распределение ПС по энергиям чаще всего трудно однозначно установить, однако принято считать, что в ионных и частично ионных кристаллах существуют зоны ПС акцепторного типа ниже зоны

проводимости и зоны состояний донорного типа выше валентной зоны. Предполагается, что зоны ПС таких кристаллов сливаются с валентной зоной и зоной проводимости [8]. Таким образом, наличие ПС может влиять на ширину запрещенной зоны на поверхности ионных диэлектриков. За счет ПС порог пробоя в объеме будет отличаться от порога пробоя на каждой из граней кристалла.

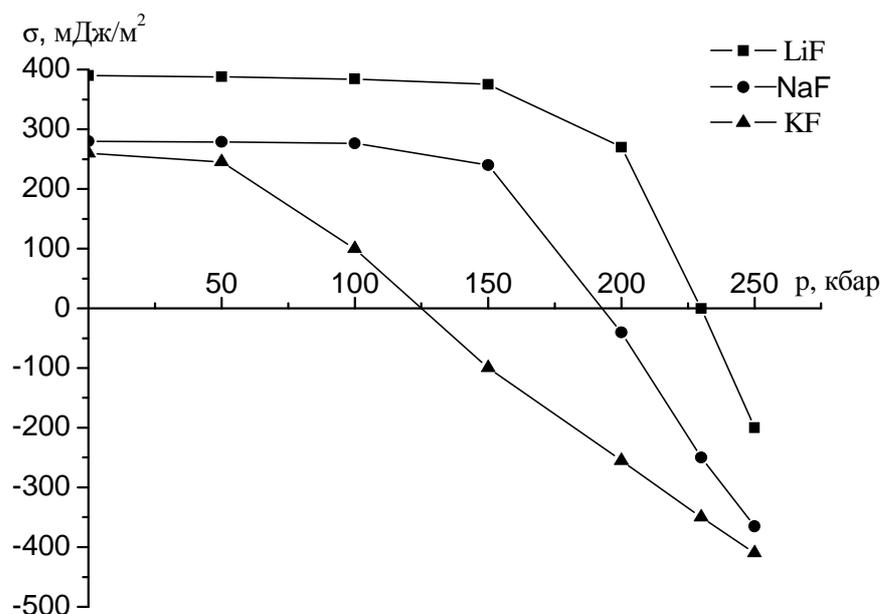


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии от давления

Расчет сужения запрещенной зоны диэлектрика ( $\Delta E$ ), с учетом поверхностных состояний может быть проведен по формуле [9]:

$$E_{kr}^s / E_{kr}^v = 1 - (2\Delta E / E_g^v) (1 - \Delta E / 2E_g^v), \quad (8)$$

где  $E_g^v$  – ширина запрещенной зоны в объеме,  $E_{kr}^v$  – критическая напряженность электрического поля в объеме, а  $E_{kr}^s$  – критическая напряженность электрического поля на поверхности.

Преобразуя (8), получим:

$$E_{kr}^s / E_{kr}^v = (1 - \Delta E / E_g^v)^2, \quad \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v} = |1 - \Delta E / E_g^v|, \quad |E_g^v - \Delta E| = E_g^v \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}. \quad (9)$$

Рассмотрим  $\Delta E > 0$ . Тогда (9) представляет собой уравнение, содержащим критическую точку  $\Delta E = E_g^v$ .

При  $\Delta E < E_g^v$  имеем  $E_g^v - \Delta E = E_g^v \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}$ , тогда

$$\Delta E = E_g^v \left(1 - \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}\right). \quad (10)$$

Поскольку  $\Delta E$  является сужением запрещенной зоны, то случай  $\Delta E > E_g^v$  не имеет физического смысла.

Рассмотрим случай  $\Delta E < 0$ . При этом  $E_g^v - \Delta E > 0$  на всей оси. Тогда (9) снова дает (10). Условие  $\Delta E < 0$ , выполняется, если  $\sqrt{E_{kr}^s/E_{kr}^v} > 1$ , то есть, когда

$$|E_{kr}^s| > |E_{kr}^v|. \quad (11)$$

В работе [10] рассматривалась формула связи  $\Delta E$  с удельной поверхностной энергией грани  $\sigma(hkl)$ :

$$\Delta E = 4 \sigma(hkl)/n(hkl), \quad (12)$$

где  $n(hkl)$  - число частиц на единице площади грани  $(hkl)$ . Из (10) и (12), можно получить:

$$\sigma(hkl) = 0,25 \cdot n(hkl) E_g^v \left(1 - \sqrt{E_{kr}^s/E_{kr}^v}\right). \quad (13)$$

При изучении лазерного пробоя поверхности хлорида калия высокого качества было обнаружено, что имеет место (11). Согласно (13), это соответствует  $\sigma(hkl) < 0$  и наши опыты могут означать экспериментальное нахождение условий возникновения состояния вещества с отрицательной поверхностной энергией. Как отмечалось нами в [10], для вещества с отрицательной  $\sigma$ , возникающего при экстремально высоких давлениях, можно ожидать резкого изменения свойств и даже разрушения. Именно это и происходит в случае лучевого пробоя. Давления, при которых образец может перейти в состояние с отрицательной поверхностной энергией, рассчитанные в данной работе, и давления, которые могут иметь место при лазерном разрушении предельно чистых диэлектриков, оцененные в [11], оказались близки.

Таким образом, в работе теоретически предсказано существование состояния конденсированного вещества с отрицательной поверхностной энергией, а также экспериментально определены условия возникновения подобного метастабильного состояния.

### Библиографический список

1. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
2. Темроков, А.И. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение твердых тел: дисс. доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / Темроков Анатолий Индербиевич. – Нальчик, 1982. – 239 с.
3. Ухов, В.Ф. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов / В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. – М.: Наука, 1982. – 160 с.
4. Карпенко, С.В. Полиморфные превращения типа В1-В2 в кристаллах конечных размеров / С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Д.Л. Винокурский // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 2. – С. 326-332.
5. Benson, G.G. Surface tension of the 100 face of alkali halide crystals / Benson G.G., K.S. Yun // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – N. 9. – P. 3085-3088.

6. *Задумкин, С.Н.* Простой метод расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов / Задумкин С.Н., Темроков А.И. // Известия ВУЗов. Физика. – 1968. – № 9. – С. 40.
7. *Жарков, В.Н.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. - М.: Наука, 1968. – 430 с.
8. *Карпенко, С.В.* Оптический пробой щелочно-галлоидных кристаллов / Карпенко С.В., Темроков А.И. // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94. – № 3. – С. 389-395.
9. *Таова, Т.М.* О предельной оптической прочности прозрачных диэлектриков / Т.М. Таова, А.И. Темроков, А.Ю. Кишуков. // Воздействие мощных потоков энергии на вещество / Под ред. В.Е. Фортова и др. – М.: ИВТАН, 1992. – С. 66.
10. *Карпенко, С.В.* О состоянии конденсированного вещества с отрицательной поверхностной энергией / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев. // Тр. Межд. симп. «Упорядочение в металлах и оксидах» (ОМА-2003). – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2003. – С. 148-151.
11. *Карпенко, С.В.* О возможной связи между оптическим пробоем и металлизацией предельно чистых прозрачных диэлектриков / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев // Доклады РАН. – 2003. – Т. 388. – № 1. – С. 41-45.

УДК 548.51 + 536.425

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОСТАДИЙНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13, kidyarov@isp.nsc.ru*

Согласно теоретическим и экспериментальным данным зарождение кристаллов из жидкой фазы протекает через кратковременную стадию «образования–взаимопревращения» иных метастабильных фаз. Выявлены характерные типы временной, и перегретной зависимости скорости нуклеации из жидкой фазы. Знание механизма нуклеации полезно для априорного дизайна технологии роста совершенных кристаллов.

Классическая термодинамическая теория гомогенной нуклеации трактует возникновение устойчивого кристаллического зародыша как следствие гетерофазных флуктуаций в переохлажденной жидкости наряду с флуктуациями температуры и плотности (концентрации), непрерывно протекающими как в стабильной, так и в метастабильной жидкости [1]. Хотя структура исходных дозародышей обычно не конкретизируется, предполагается образование именно кристаллической нанофазы, имеющей теплоту плавления, и межфазное поверхностное натяжение, равные соответствующим значениям для объемной кристаллической фазы. В этом случае энергетический барьер нуклеации  $\Delta G(r)$  имеет простую параболическую форму с максимумом, предопределяющим работу образования критического зародыша, а вторая производная  $d^2\Delta G(r)/dt^2$  в точке максимума