

ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 532.6:5421.8

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ НАНОКАПЕЛЬ ГИДРИДОВ

Н.Ю. Сдобняков, Д.М. Соловьев, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин

Тверской государственной университет,
кафедра теоретической физики

Введение. В последние годы в связи с развитием нанотехнологии существенно возрастает интерес к структуре и свойствам малых объектов. В частности, свойства малых объектов являются важной составной частью многих технологических процессов. Еще в 70-х годах XX века в институте кристаллографии РАН [1; 2] были проведены детальные исследования кинетики роста систем вискероов на подложке (вискероы – тонкие нитевидные кристаллы длиной порядка 1 мкм). Исследование свойств вискероов показало, что они обладают необычайно высокой механической прочностью, в 1000 раз превосходящей прочность массивных образцов из того же материала и сравнимой с теоретически рассчитанными значениями. Вагнер и Эллис [3], открыв механизм роста вискероов по схеме «пар-жидкость-кристалл», проложили путь к управляемому росту вискероов. В настоящее время в микроэлектронной промышленности метод кристаллизации вискероов кремния за счет реакции термического разложения гидрида кремния позволило получать критические диаметры капельки пересыщения порядка 5-10 нм [4]. Были разработаны методики химического травления (растворения), позволяющие сделать из вискероов острия: если воздействовать на вискероо травителем, который растворяет кремний сравнительно медленно, то растворение начинается от границы раздела столбика с глобулой на вершине и распространяется к его основанию. Образуется «гриб» (рис. 1), шапочка которого в какой-то момент отпадает (сваливается), и получается кремниевое острие. Результат травления системы вискероов приведен на рис. 2. Такие системы острий могут использоваться для создания эмиттеров электронов на большой площади, например, для плоских (небольшой толщины) полевых эмиссионных дисплеев, для плоских катодолюминесцентных источников света и др. Такой источник света имеет малые габариты (по толщине), высокую квантовую эффективность, экологически чистый (по сравнению, например, с люминесцентными лампами). Он может найти применение для подсветки плоских жидкокристаллических дисплеев, обеспечивая хорошие яркость и контраст.

С помощью методики термохимического заострения можно получать нанометрические кремниевые проволоки - квазиодномерные структуры, необходимые для быстро развивающейся нанотехнологии. Если радиус закругления ультраострия составляет 2–3 нм, то нанопроволока будет иметь диаметр около 5 нм – это тот размер, ниже которого в твердых телах начинают работать квантоворазмерные эффекты и, например, кремний приобретает способность излучать в инфракрасной и видимой областях спектра, а это уже путь к кремниевой оптоэлектронике.



Рис. 1. Промежуточная стадия превращения вискера в острие

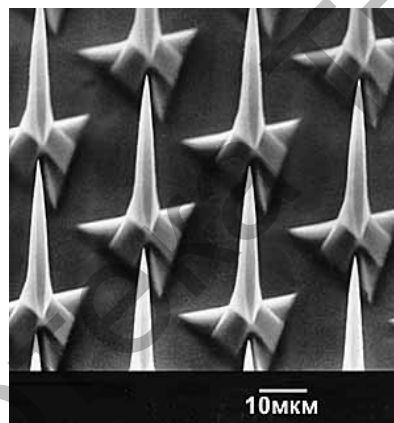


Рис 2. Система кремниевых острий

Еще одно направление, в котором кремниевые ультраострия, создаваемые из вискеро́в, играют важную роль, – изготовление зондов для атомно-силовой микроскопии. Зондовая микроскопия стремительно развивается и за последние несколько лет заняла лидирующие позиции в исследованиях самых разнообразных материалов благодаря относительной дешевизне (примерно на порядок величины) по сравнению с обычной электронной микроскопией. Но еще ценнее ее новые возможности: она не требует вакуума и работает даже в растворах, что открывает широчайшие перспективы для биологии, медицины, фармакологии.

Постановка задачи. Целью данной работы являлось исследование размерной зависимости избыточной свободной энергии малых частиц (нанокapель гидридов – CH_4 , SiH_4 , GeH_4) на основе термодинамической теории возмущений (ТТВ) в широком температурном интервале. Впервые ТТВ была применена к нахождению избыточной свободной энергии малых капелек простого леннард-джонсовского флюида Л.М. Щербаковым [5] еще в 1964 г. Однако, в результате целого ряда упрощающих допущений, позволяющих довести теоретические

результаты до вывода аналитического соотношения, для удельной свободной поверхностной энергии, была получена простая асимптотическая зависимость типа формулы Толмена, не применимая при малых радиусах капель. Более детально проблема исследования размерной зависимости избыточной свободной энергии наночапель молекулярных жидкостей и металлических расплавов на основе ТТВ была исследована учениками Л.М. Щербакова [6–8]. Проблема расчета линейного натяжения на основе ТТВ была рассмотрена в [9]. В данной работе компьютерный вариант метода ТТВ впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии наночапель гидридов – CH_4 , SiH_4 , GeH_4 .

Следуя концепции Щербакова, применительно к очень малым объектам, вместо непосредственного нахождения поверхностного натяжения, целесообразно рассматривать весь избыток свободной энергии Ψ относящейся к объекту в целом. При таком подходе конкретизация радиуса малого объекта позволяет ввести в рассмотрение эффективную удельную свободную поверхностную энергию $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$, соответствующую для эквивалентной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением $\gamma(R)$.

В соответствии с методом ТТВ свободная энергия малого объекта в окружении собственного пара может быть представлена в виде

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_1 - n_g)^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r), \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ – парный потенциал, V_2 – объем, граничащий со сферической областью объемом V_1 и выбранный с учетом радиуса действия потенциала в массивной фазе, $g_0(r)$ – радиальная функция распределения невозмущенной массивной фазы, n_1, n_g – плотность числа молекул в жидкой и паровой средах соответственно. Плотностью пара по сравнению с плотностью жидкой фазы, как правило, пренебрегают.

Численные результаты. Нами были получены размерные зависимости поверхностного натяжения наночапель гидридов (силана, германа и метана) в широком температурном интервале. На рис. 3 представлена размерная зависимость поверхностного натяжения для наночапель германа при различных значениях температуры.

Верхняя кривая 1 описывает значения, рассчитанные при температуре плавления (90 К), а самая нижняя – при критической температуре (210 К). Из рисунка видно, что удельная свободная поверхностная энергия $\sigma(R)$ уменьшается с уменьшением размеров

малого объекта. В достаточно хорошем приближении зависимость σ от R можно аппроксимировать двумя линейными участками

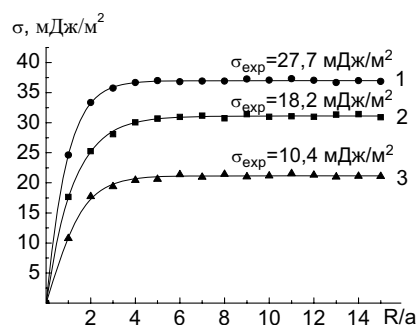


Рис. 3. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого германа при различных значениях температуры и плотности для потенциала Леннард-Джонса в приближении «ступенька». Параметры потенциала взяты из работы [10]

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c, \\ \sigma_\infty, & \text{при } R > R_c, \end{cases} \quad (2)$$

т.е. при радиусах R , меньших некоторого характерного (критического) значения R_c , поверхностное натяжение $\sigma(R)$ описывается линейной формулой Русанова $\sigma = KR$ [11], а при $R > R_c$ практически совпадает с предельным значением σ_∞ , отвечающим $R \rightarrow \infty$, т.е. плоской макроскопической границе раздела.

В работе также исследовалась зависимость предельного значения поверхностного натяжения то температуры.

Для германа эта зависимость представлена на рис. 4. Как показали расчеты, предельное значение поверхностного натяжения уменьшается с ростом температуры. На рис. 4 представлена температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения нанокapель метана. В наших расчетах мы предполагали, что температурная зависимость предельного поверхностного натяжения σ_∞ может быть описана в рамках линейного приближения $\sigma_\infty^l(T)$:

$$\sigma_\infty^l(T) = a - bT. \quad (3)$$

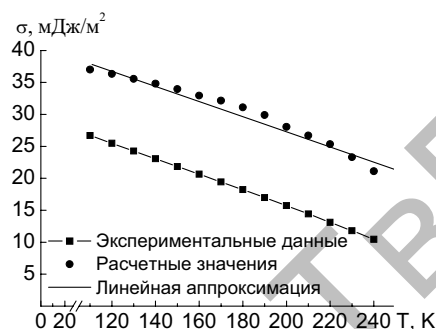


Рис. 4. Температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения метана

Из рис. 4 видно, что расчетные значения (•) согласуются с экспериментальными данными (■), параметры a и b взяты из работы [10].

Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями поверхностного натяжения могут быть также связанными с особенностями самого метода термодинамической теории возмущений, который заведомо дает завышенное значение избыточной свободной энергии. Используя известное соотношение Гиббса-Гельмгольца можно оценить удельную полную поверхностную энергию малого объекта ε_∞ :

$$\varepsilon_\infty = \sigma_\infty - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (3)$$

Анализируя рис. 5, приходим к выводу, что предельное значение поверхностного натяжения нанок капель метана при температуре плавления лежит в своеобразном «доверительном интервале», ограниченным снизу экспериментальным значением σ_{exp} , а сверху значением удельной полной поверхностной энергии ε_∞ .

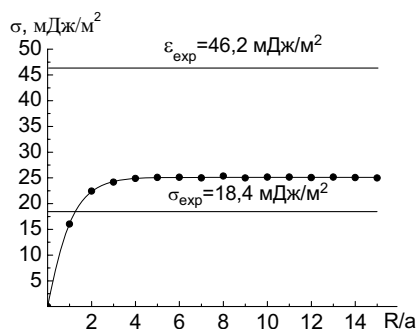


Рис. 5. Оценка «доверительного интервала» для макроскопического значения поверхностного натяжения жидкого метана при температуре плавления для потенциала Леннард-Джонса в приближении «ступенька»

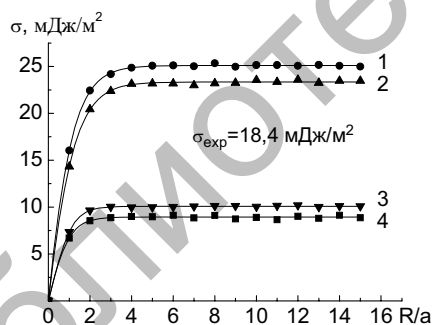


Рис 6. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого метана при температуре плавления для потенциалов Леннард-Джонса (кривая 1, 2) и Морзе (кривая 3, 4) с использованием различных приближений радиальной функции распределения (кривые 1, 3 – приближение «ступенька»; кривые 2, 4 – «реалистическая» функция распределения [15])

В табл. 1 представлены полученные предельные значения поверхностного натяжения σ_∞ , коэффициента пропорциональности K в формуле Русанова [11] и параметра Толмена δ [12], рассчитанные для жидких гидридов при различных приведенных плотностях и температурах.

Нами были также исследованы температурные зависимости толменовской длины $\delta(T)$ и параметра $K(T)$. Последняя зависимость в литературе практически не встречается, хотя как отмечал еще А.И. Русанов $K = K(p, T)$. С увеличением температуры параметр Толмена δ растет, в то время как макроскопическое значение поверхностного натяжения σ_∞ и коэффициент пропорциональности в формуле Русанова K уменьшаются. Интересным результатом является тот факт, что для всех исследованных нами систем (метан, герман, силан) значение температурной производной от коэффициента пропорциональности имеет практически одно значение $dK/dT = -27 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$. В наших предыдущих работах [12; 14] для одного и того же класса веществ (инертные газы, металлы) значение производной dK/dT для различных веществ существенно различалось.

Таблица 1

Предельное значение поверхностного натяжения σ_∞ , коэффициента пропорциональности K и параметра Толмена, рассчитанные для жидких гидридов при различных приведенных плотностях и температурах для потенциала Леннард-Джонса для приближения радиальной функции «ступенька»

Вещество	$T, \text{ К}$	$\sigma_\infty, \text{ мДж/м}^2$	$\sigma_{\text{exp}}, \text{ мДж/м}^2$	$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^2$	$\delta, \text{ нм}$
CH_4 [13]	91	25,1	18,4	5,9	6,1
	120	20,8	12,2	4,8	6,6
	150	15,5	6,3	3,6	7,7
SiH_4 [10]	90	34,5	26,0	7,4	6,0
	150	26,9	16,0	5,8	6,6
	210	19,6	6,8	4,3	9,3
GeH_4 [10]	110	37,0	27,7	7,6	6,0
	180	31,1	18,2	5,7	7,2
	240	21,1	10,4	4,0	9,8

На рис. 6 представлены сравнительные расчеты размерной зависимости гидридов с использованием потенциалов Леннард-Джонса и Морзе с параметрами взятыми из [10] в различных приближениях для радиальной функции распределения. Как было показано в [14], использование «реалистической» функции распределения не меняет вид зависимости поверхностного натяжения от радиуса малого объекта. Для всех исследованных нами систем как в случае использования

потенциала Леннард-Джонса, так и для потенциала Морзе значения поверхностного натяжения, отвечающего плоской границе раздела при использовании простейшего приближения для радиальной функции «ступенька» являются завышенными на 8–10% относительно значений, полученных с «реалистической» функции распределения, полученной на основе работы Маттеоли и Мэнсоори [15]. Очевидно, что использование «реалистической» функции распределения в расчетах с потенциалом Леннард-Джонса дает более близкие результаты по отношению к экспериментальным данным. Хотя даже в этом случае отклонение в среднем составляет порядка 20%. По-видимому, это можно отчасти объяснить и тем, что параметры потенциала Леннард-Джонса, в частности глубина потенциальной ямы ϵ , взятая из работы [10] является заниженной.

Еще одним важным результатом является тот факт, что для всех исследованных систем в соответствующем интервале справедливо приближение (2), а значит и условие устойчивости наночастиц, полученное в кандидатской диссертации Н.Ю. Сдобнякова [8]:

$$K < K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \frac{1}{\beta}, \quad (4)$$

где K_{ch} – характерное значение параметра K , отвечающее границе стабильности, $\nu = 2,67$ – безразмерная постоянная, оценка которой проведена в работах [8; 16], β – изотермическая сжимаемость массивной материнской фазы. В табл. 2 значения K_{ch} , отвечающие $\nu = 2.67$, сравниваются с теоретическими значениями параметра K для наночапель метана.

Таблица 2

Сопоставление расчетных значений параметра K с его характерным значением K_{ch} , найденным по формуле (4)

Вещество	T, K	$\beta \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$K, 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} / \text{K}$	$K_{ch}, 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} / \text{K}$
CH_4	94,5	1,64	5,7	6,1
	111,4	2,16	5,1	5,5

Для метана $K < K_{ch}$, т.е. условие стабильности выполняется, но при этом согласно расчетам данное условие отвечает границе стабильности. Однако, поскольку расчетные значения поверхностного натяжения являются завышенными относительно экспериментальных значений, очевидно, что расчетные значения параметра K для наночапель метана должны быть еще меньше. Заключение о стабильности наночапель метана подтверждается тем, что именно такие наночапли используются при лабораторном выращивании углеродных нанотрубок [17]. Можно ожидать, что и для наночапель силана и

германа условие устойчивости (4) будет выполняться, однако, для данных веществ экспериментальные данные по сжимаемости отсутствуют.

Выводы:

1. Впервые была исследована размерная зависимость поверхностного натяжения наночапель гидридов: метана, силана и германа в широком температурном интервале;

2. Показано, что для всех исследованных систем поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением их размера капель, а при очень малых радиусах поверхностное натяжение следует линейной формуле Русанова;

3. Результаты расчетов асимптотических (макроскопических) значений поверхностного натяжения в целом согласуются с имеющимися экспериментальными данными;

4. Проведены расчеты коэффициента пропорциональности K в линейной формуле Русанова и параметра Толмена в широком температурном интервале;

5. Установлено, что с увеличением температуры коэффициент пропорциональности в формуле Русанова K уменьшается по линейному закону, а толменовская длина δ возрастает экспоненциально;

6. Условия устойчивости, полученное в [8], для наночапель метана выполняется при различных температурах.

Благодарность

Авторы выражают признательность заведующему кафедрой теоретической физики ТвГУ профессору Самсонову Владимиру Михайловичу за внимание к работе и ряд ценных замечаний.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

Приложение

К оценке сжимаемости жидкостей

Для оценки сжимаемости веществ можно воспользоваться следующими термодинамическими соотношениями:

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S, \quad (1)$$

где a – скорость звука, p – давление, ρ – плотность и производная вычислена при фиксированной энтропии. Выражая плотность через удельный объем, легко найдем, что адиабатическая сжимаемость

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\rho a^2}. \quad (2)$$

По определению изотермическая сжимаемость связана с адиабатической через изобарную C_p и изохорную C_v теплоемкости следующим соотношением

$$\beta_T = \gamma \beta_S = \frac{c_p}{c_v} \beta_S. \quad (3)$$

Показатель адиабаты $\gamma = C_p/C_v$ можно оценить по формуле

$$\gamma = 1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho \beta_S c_p}, \quad (4)$$

где α – объемный коэффициент теплового расширения, T – абсолютная температура. Окончательно используя соотношения (1–4) получим

$$\beta_T = \left[1 + \frac{\alpha^2 a^2 T}{c_p} \right] \times \frac{1}{\rho a^2}. \quad (5)$$

В случае отсутствия экспериментальных данных оценки коэффициента теплового расширения можно произвести по формуле

$$\alpha = \frac{1}{V} \times \frac{dV}{dT} = \frac{1}{\rho} \times \frac{d\rho}{dT} \cong \frac{2}{\rho_2 + \rho_1} \times \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1}. \quad (6)$$

Данные для оценки изотермической сжимаемости метан по скорости звука, плотности и изобарной теплоемкости взяты из работы [13].

Список литературы

1. Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. // Кристаллография. 1973. Т.18. С.147–149.
2. Givargizov E.I. Periodic instability in whisker growth // Journal of Crystal Growth. 1973. V. 20 (3). P. 217–226.
3. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Applied Physics Letters. 1964. V. 4 (5). P. 89–90.
4. Гиваргизов Е.И. Кристаллические висеры и наноострия // Природа. 2003. № 11. С. 20–25. (http://vivovoco.rsl.ru/vv/journal/nature/11_03/needles.htm)
5. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов /В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17–25.
6. Базулев А. Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 11. С. 2073–2077.
7. Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц: теория и компьютерный эксперимент: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2002.
8. Сдобняков Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2003.

9. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory // *Colloids and surfaces*. 1999. V. 160. P. 117–121.
10. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчёта) /Справочное издание. Л.: Химия, 1987.
11. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
12. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // *Journal of Chemical Physics*. 1949. V. 17, № 2. P. 333–337.
13. Физические величины. Справочник. М.: Энергия, 1991. С. 335.
14. Сдобняков Н.Ю., Сидорова Е.В. Размерная зависимость поверхностного натяжения нанокпель инертных газов и металлических расплавов в широком температурном интервале // *Механика и физика фрикционных контактов и граничных слоев*. Тверь: ТГТУ, 2004. С. 103–109.
15. Matteoli E., Mansoori G. A simple expression for radial functions of pure fluids and mixtures // *Journal of Chemical Physics*. 1995. V. 103, No. 11, P.4672–4677.
16. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // *Surface Science*. 2003. V. 532–535. P. 526–530.
17. Алексеев Н.И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // *Физика твердого тела*. 2006. Т.48, № 8. С. 1518–1526.