

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 61.46.Df, 61.50.Ks, 64.70.Nd, 68.60.Dv, 81.07.Wx, 81.30.Hd, 82.60.Qr

Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe

А. С. Ширинян, Ю. С. Белогородский

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,
ул. Шевченко, 81,
18031 Черкассы, Украина*

Исследуется эволюция ансамбля нанопорошинок железа, в которых могут происходить полиморфные $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращения при термоциклировании. На примере наножелеза показано, что в кинетике полиморфного превращения ансамбля наночастиц должен наблюдаться размерно-индуцированный гистерезис. Полученные результаты относительно гистерезиса могут быть использованы для альтернативного способа записи информации в современных и будущих технологиях.

Досліджено еволюцію ансамблю нанопорошинок заліза, в яких можуть відбуватися поліморфні $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -перетворення при термоциклуванні. На прикладі нанозаліза продемонстровано, що в кінетиці поліморфного перетворення ансамблю наночастинок має спостерігатися розмірно-індукована гістереза. Одержані результати щодо гістерези можуть бути використані для альтернативного способу запису інформації у сучасних і майбутніх технологіях.

The evolution of the Fe-nanoparticles' ensemble undergoing a temperature cycling and $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ polymorphic transformation is discussed. With nano-Fe as an example, the size-induced hysteresis in kinetics of the polymorphic phase transformations is demonstrated. The obtained results may be used for the alternative method of information recording in present-day and future technologies.

Ключевые слова: термоциклирование, наночастица, полиморфное превращение, гистерезис.

(Получено 11 июля 2008 г.; окончат. вариант — 7 октября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение и моделирование влияния размеров системы на физические свойства наноматериалов представляют собой актуальную задачу материаловедения. Несмотря на важность наноматериалов, понимание кинетики фазовых превращений первого рода в них является неполным.

По сравнению с массивными материалами наносистемы отличаются тем, что число атомов на поверхности и их количество в объеме являются соразмерными. Этот факт приводит к изменению многих физико-химических свойств: электрической проводимости, температуры фазового превращения, температуры плавления, к существованию метастабильных фаз в наноматериалах [1–5].

В качестве исследуемого наноматериала выбрано железо. Хорошо известно, что кристаллическое железо может существовать в трех основных модификациях: α -фаза (ОЦК) для температур $T < 1184$ К, γ -фаза (ГЦК) в интервале температур $1184 \text{ К} < T < 1665 \text{ К}$, δ -фаза (часто также называемая α -фазой, ОЦК) для $T > 1665 \text{ К}$ [6, 7]. Мы ограничились анализом полиморфных $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращений в интервале температур 950 и 1300 К и рассмотрели случаи относительно больших частиц порошка железа, когда число атомов в системе порядка $10^3\text{--}10^7$ и термодинамическое описание к ним применимо. Такие условия выполняются для металлических частиц с размерами, превышающими 2 нм.

Целью представленной работы является исследование конкуренции образования и роста новых фаз Fe в нанопорошке во внешних условиях изменяющейся температуры.

2. МОДЕЛЬ

В экспериментальных условиях приходится иметь дело с ансамблем наночастиц, поэтому введем скорость изменения температуры и рассмотрим температурное циклирование ансамбля одинаковых наночастиц (рис. 1).

Если изменять температуру нанопорошка, то можно достичь ситуации, когда энергетическое состояние частиц нанопорошка железа станет метастабильным по отношению к фазовому переходу первого рода, система будет переведена в двухфазную область. В таких случаях может иметь место полиморфное фазовое превращение $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ или наоборот. Зародыш новой фазы может образоваться внутри каждой частицы (рис. 2).

Воспользуемся статистическим подходом и рассмотрим неравновесную функцию распределения зародышей по размерам $f(N, t)$ — количество зародышей новой фазы, состоящих из N атомов в момент времени t . Так как температура будет изменяться, то, задав

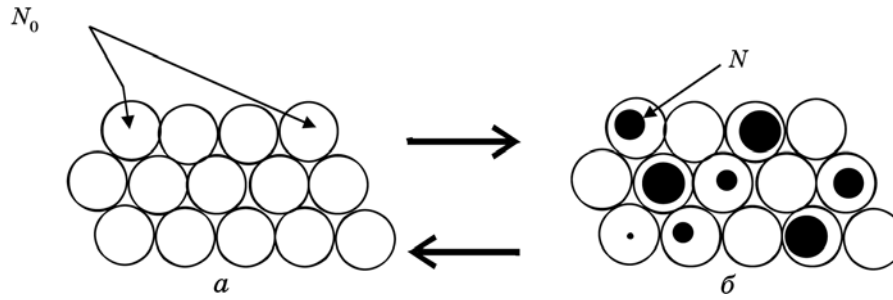


Рис. 1. Схематическое представление полиморфного превращения в нанопорошке Fe при температурном циклировании: *а* — ансамбль частиц размером N_0 перед превращением; *б* — те же частицы после превращения; N — число атомов в новорожденной фазе.

скорость изменения последней, мы можем определить ее функцией времени: $T = T(t)$. Эволюция во времени ансамбля кластеров новой фазы, сформированных процессами образования зародыша и роста, будет описываться кинетическим уравнением

$$\frac{\partial f(N, t)}{\partial t} = f(N-1, t) v_+(N-1) + f(N+1, t) v_-(N+1) - f(N, t) (v_+(N) + v_-(N)). \quad (1)$$

Тут $v_+(N) \equiv v_+(N, T)$, $v_-(N) \equiv v_-(N, T)$ — частоты присоединения атомов к зародышу новой фазы размером N и отсоединения соответственно. Частоты взаимосвязаны согласно

$$v_-(N, T) = v_+(N, T) \exp\left(\frac{\Delta G(N, T) - \Delta G(N-1, T)}{kT}\right), \quad (2)$$

где значение $\Delta G(N)$ есть изменение энергии, связанное с $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ + $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ фазовым переходом, и оценивается соотношением

$$\Delta G(N) = N(g_{\gamma\infty} - g_{\alpha\infty}) + fN^{2/3}\sigma_{\alpha\gamma}, \quad (3)$$

где $g_{\alpha\infty}$ и $g_{\gamma\infty}$ — плотности энергии Гиббса (энергия на атом) для α - и γ -фаз соответственно, $\sigma_{\alpha\gamma}$ — поверхностное натяжение на границе между α - и γ -фазами, $fN^{2/3}$ — количество поверхностных атомов, N — число атомов в новой γ -фазе, f — фактор формы.

В последующем анализе мы принимаем для величины $v_+(N)$ соотношение, характеризующее поверхностно-контролируемый процесс $v_+(N) = BN^{2/3}$. Тут B — константа материала и зависит от формы зародыша и механизмов зародышеобразования.

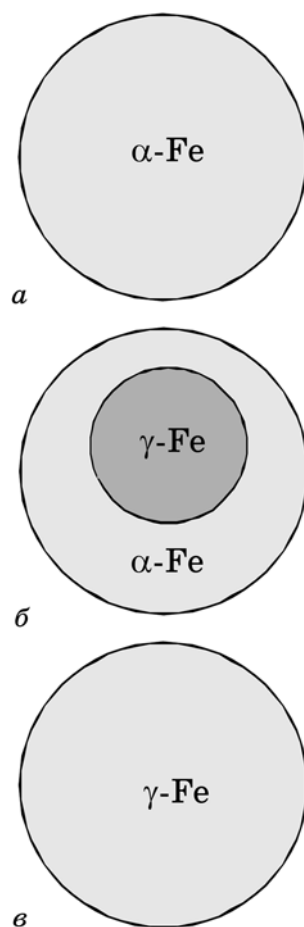


Рис. 2. Начальная наночастица с α -фазой железа внутри (а), та же частица в двухфазном состоянии после образования зародыша γ -фазы железа (б) и после полиморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (в). Последовательность превращения может быть и обратной: $\gamma \rightarrow \alpha$, (в) $\rightarrow$ (а).

Величину B можно оценить как частоту колебаний фононов $B \approx kT/h$, где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. Подстановка $v_+(N) = BN^{2/3}$ в уравнение (1) позволяет перейти к новой безразмерной переменной для времени: $\tau = Bt$, $d\tau = Bdt$.

Закон сохранения числа частиц в нанопорошке дает граничные условия для $f(N, t)$, где предполагается, что в одной частице нанопорошка может появиться только один зародыш новой фазы:

$$f(N_{\min}, \tau) = Z - \sum_{N=N_{\min}+1}^{N_{\max}} f(N, \tau), \quad f(N, \tau=0) = \begin{cases} Z, & N = N_{\min} \\ 0, & N \neq N_{\min} \end{cases}. \quad (4)$$

Величина $N_{\min}$ представляет собой минимальное число атомов в зародыше, $N_{\max} = N_0$ — максимально возможное число атомов в каждой частице, Z — количество частиц в нанопорошке (совпадающее с максимальным количеством зародышей). Из-за ограничения на количество атомов в одной частице функция распределения по размерам зародышей в точке $N = N_{\max}$ будет определяться из выражения, являющегося следствием уравнения (1) на правой границе:

$$\frac{\partial f(N_{\max}, t)}{\partial t} = f(N_{\max} - 1, t) v_+(N_{\max} - 1) - f(N_{\max}, t) v_-(N_{\max}). \quad (5)$$

Возможность образования нескольких зародышей может быть учтена в рамках данной задачи. С энергетической точки зрения появление двух новых поверхностей раздела фаз (при рождении двух зародышей) по сравнению с появлением одной (при появлении одного зародыша новой фазы) будет менее выгодным превращающейся системе. Согласно теории зародышеобразования, вероятность превращения p зависит от барьера зародышеобразования ΔG^* экспоненциально: $p \sim \exp(-\Delta G^*/kT)$. Одновременное появление двух зародышей в одной частице будет менее вероятным событием, так как в этом случае барьер зародышеобразования будет больше.

Главная задача представленной кинетической модели заключается в описании поведения объемной доли превращенной фазы ρ (которую можно определить экспериментально):

$$\rho = \frac{\sum_{N=N_{\min}+1}^{N_{\max}} N f(N, \tau)}{N_0 Z}. \quad (6)$$

Таким образом, мы покажем эволюцию объемной доли превращенной фазы ρ в процессе термоциклирования с постоянной скоростью $v = |dT/d\tau|$ для различных размеров N_0 частиц порошка, различных параметров системы. Тут скорость v имеет размерность кельвин: $v = dT/d\tau = (dT/dt)(dt/d\tau) = (dT/dt)(1/B)$, $dT/dt = vB$.

3. РАЗМЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС

Вычисления реализованы для следующего набора параметров: $N_{\min} = 10$, $Z = 10^{10}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, $n = 8,58 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $\sigma_{\gamma\alpha} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, $f = 2,486 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $B = 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Скорость циклирования задавалась постоянной и равной $v = 2 \cdot 10^{-13} \text{ К}$ (для выбранного значения B этому соответствует скорость изменения температуры $0,02 \text{ К/с}$).

Температурная зависимость объемной движущей силы $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ полиморфного превращения была с достаточной степенью точно-

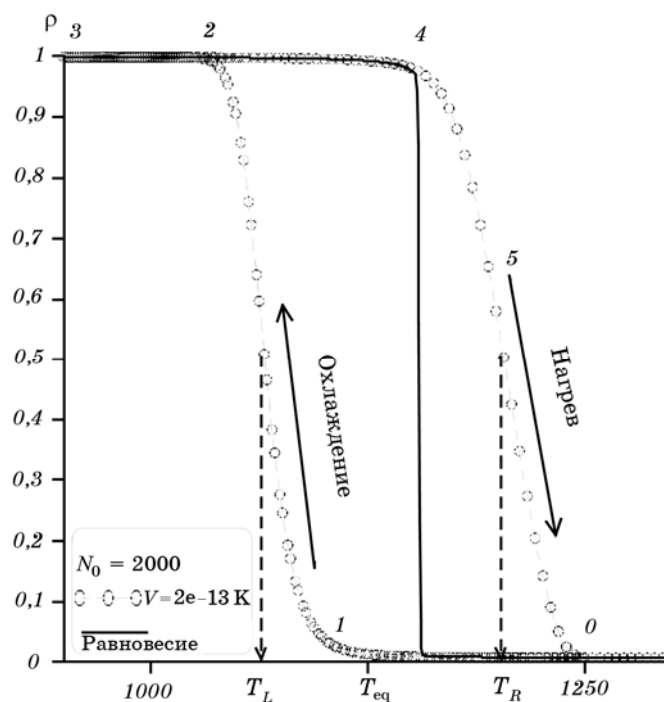


Рис. 3. Петля размерно-индуцированного температурного гистерезиса полиморфного превращения порошка Fe при постоянной скорости $v = 2 \cdot 10^{-13}$ К циклирования температуры и фиксированном размере частиц порошка $N_0 = 2000$.

сти аппроксимирована параболой на основании данных различных авторов [6, 7]:

$$\Delta g = g_{\infty\gamma} - g_{\infty\alpha} = -0,00365kT^2 - 10,3952kT + 7191,1424k \text{ [Дж]}.$$

В работе мы ограничились циклированием T около температуры превращения бесконечного образца $T_{\infty} = 1184$ К (в интервале 1300 и 950 К), в результате чего определялась величина ρ . Рассчитанная нами эволюция объемной доли новой фазы для $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращения при термоциклировании дала воспроизводимые циклы (рис. 3).

Цикл по температуре 1300→950→1300 К приводит к циклу по ρ — путь эволюции 0123450. Тут:

01 — пересыщенное однофазное состояние $\gamma\text{-Fe}$ нанопорошка (рис. 1, в);

12 — фазовое превращение от однофазного $\gamma\text{-Fe}$ -состояния в точке 1 к двухфазному состоянию ($\alpha\text{-Fe} + \gamma\text{-Fe}$) в точке 2;

23, 34 — охлажденное и/или перегретое ($\alpha\text{-Fe}$) состояние и двух-

фазные состояния (α -Fe + γ -Fe);

450 — обратное превращение от α -Fe + γ -Fe-состояния в точке 5 в однофазное состояние с γ -Fe.

Выберем в качестве критерия превращения частиц порошка условие $\rho = 0,5$, когда половина частиц претерпела превращение. Это условие определит соответствующие температуры превращения во время циклирования — прямого превращения T_L и обратного T_R , а также позволит найти эффективную ширину петли гистерезиса $\delta = T_R - T_L$. Соответствующий анализ для порошков различного размера показывает тенденцию к сужению гистерезиса с уменьшением размера системы (рис. 4). При увеличении размеров порошинок ширина петли гистерезиса выходит за границы температуры $T_\infty = 1184$ К полиморфного превращения железа бесконечного образца.

Наличие гистерезиса подтверждает, что данный фазовый переход представляет собой фазовый переход первого рода и характеризует

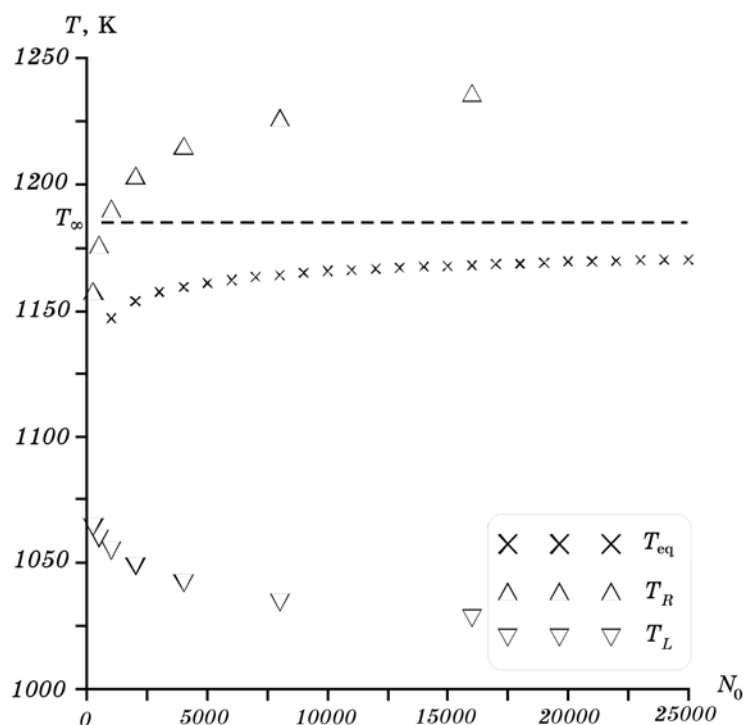


Рис. 4. Размерно-индуцированная температурная зависимость ширины петли гистерезиса $\delta = T_R - T_L$ превращений γ -Fe $\leftrightarrow$ α -Fe при фиксированной скорости циклирования $\nu = 2 \cdot 10^{-13}$ К. Значение T_L соответствует переходу из γ -фазы (ГЦК) в α -фазу (ОЦК). T_R показывает температуру перехода α -Fe $\rightarrow$ γ -Fe. Пунктиром показана температура полиморфного превращения железа T_∞ в объемной системе.

неравновесное поведение превращающейся системы. Если мы перестанем менять температуру и зафиксируем ее, то решение уравнения (1) совпадет с равновесным распределением, а величина ρ примет соответствующее равновесное значение ρ_{eq} (показанное на рис. 3, 4 для различных температур T). Соответствующее условие $\rho_{eq} = 0,5$ характеризует равновесную температуру превращения T_{eq} (рис. 3, 4).

Из рисунка 4 видно, что чем больше частицы порошка, тем больше эффективная ширина гистерезиса. Впервые, насколько нам известно, мы демонстрируем кинетический результат для задачи полиморфного превращения: тенденцию к сужению гистерезиса с уменьшением размера системы. Таким образом, на примере наножелеза нами получен новый результат — в кинетике полиморфного превращения ансамбля наночастиц должен наблюдаться размерно-индуцированный гистерезис. Недавно авторы получили подобный результат при описании кинетики фазового перехода в порошке бинарного сплава, претерпевающего распад с перераспределением состава [8].

Заслуживает внимания тот факт, что показанный гистерезис (рис. 3) подобен магнитному гистерезису (парамагнитное состояние–ферромагнитное состояние). Такое поведение может позволить найти практическое использование размерно-индуцированного гистерезиса подобно тому, как используются магнитные материалы для разнообразных приложений.

4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В работе получено, что в кинетике полиморфного превращения ансамбля наночастиц железа должен наблюдаться размерно-индуцированный гистерезис, причем при увеличении размеров порошинок ширина петли гистерезиса выходит за границы температуры полиморфного превращения железа бесконечного образца. Уменьшение размеров порошинок уменьшает ширину петли гистерезиса, и наоборот. Полученные результаты относительно гистерезиса могут позволить использование нанопорошковых материалов и, в частности, порошковое наножелезо для записи информации в современных и будущих DVD- и CD-технологиях для альтернативных методов записи информации.

В этой связи требуется отметить, что чистое железо может претерпевать магнитное превращение парамагнетик–ферромагнетик в точке Кюри $T_C = 1043$ К. Эта точка лежит в области интервала циклирования 950–1300 К, рассмотренного тут. Поэтому интересно проследить взаимное влияние магнитного превращения и размерно-индуцированного температурного гистерезиса.

Рассмотрим сначала возможность влияния размера на магнит-

ные превращения. Наноразмеры порошинок могут создавать повышенное (Лапласово) давление в них, которое зависит от кривизны поверхности. Повышенное давление приводит к изменению атомного объема, плотности, межатомных расстояний, возрастанию перекрытия электронных плотностей и изменению обменных взаимодействий, к деформациям, что, в свою очередь, может стать причиной изменения температуры Кюри T_C . В магнетиках, у которых будет наблюдаться уменьшение T_C с ростом давления, возможна ситуация, когда ферромагнетик превратится в парамагнетик при уменьшении размеров порошинок. Такое размерно-индуцированное магнитное поведение можно ожидать и в порошке Fe. Иными словами, можно ожидать, что при нагревании наноразмерного α -Fe будут иметь место циклические магнитные превращения пара→ферро→пара по причине одновременного изменения Лапласового давления и точки Кюри T_C . Следующим интересным явлением может быть размерно-индуцированное понижение температуры полиморфного превращения ОЦК→ГЦК (значения T_L на рис. 4). На наш взгляд, это может стать причиной существования низкотемпературного пара- и ферромагнетика ГЦК γ -Fe.

Рассмотрим теперь влияние магнитного превращения на размерно-индуцированный температурный гистерезис. Кооперативная ориентация спинов может приводить к магнитоупругим эффектам: например, менять форму магнетика, влиять на тепловое расширение, которое чувствительно к энергии межатомного взаимодействия или на величину модуля Юнга. В последнем случае даже наблюдалось относительное уменьшение модуля Юнга порядка 400% для сплава Fe–Rh в окрестности точки Кюри и в интервале температур полиморфного превращения (кубическая решетка→ромбическая решетка) [9]. Поэтому можно ожидать, что магнитное превращение может изменить форму петли представленного гистерезиса в температурной области совпадения магнитного и фазового превращений (левая ветвь петли гистерезиса на рис. 3). Исследование этого представляет самостоятельный интерес и в данную работу не вошло.

По мнению авторов, влияние размерно-индуцированного и магнитного превращений друг на друга является взаимным.

Работа выполнена в рамках немецкой программы академических обменов и повышения квалификации (DAAD, No. A/08/01715).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ph. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
2. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
3. A. S. Shirinyan and M. Wautelet, *Nanotechnology*, **15**: 1720 (2004).
4. A. S. Shirinyan and A. M. Gusak, *Philos. Mag. A*, **84**: 579 (2004).

5. A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, and M. Wautelet, *Acta Mater.*, **53**: 5025 (2005).
6. Б. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Металлургия: 1969).
7. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Eds. W. Matiesen and H. Warlimont) (Berlin: Springer: 2005).
8. A. S. Shirinyan and M. O. Pasichnyy, *Nanotechnology*, **16**: 1724 (2005).
9. S. A. Nikitin, M. P. Annaorazov, B. Y. Bodryakov, and A. L. Tyurin, *Phys. Lett. A*, **176**: 275 (1993).