

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Абсорбционные пленки воды, расположенные на электрически активных поверхностях кристаллов слюды, определяют полностью электрические свойства исследуемых материалов, внося огромный вклад в значения диэлектрической проницаемости.

2. Изучена зависимость диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава минеральных частиц флогопитовой слюды. Времена релаксации поляризации диспергированного флогопита растут пропорционально размерам частиц, а низкочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'$  — обратно пропорционально, что позволяет применять диэлектри-

ческие методы для определения гранулометрического состава мелкодисперсной слюды.

3. Гидратированная мелкоразмерная флогопитовая слюда обладает большой поляризационной способностью, что ведет к увеличению абсорбционной емкости и резкому росту диэлектрической проницаемости (до  $10^4$ — $10^5$  ед.).

#### Л и т е р а т у р а

1. Байбородин Б. А., Карнаков В. А., Ежова Я. В., Щербаченко Л. А. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского ГТУ, 4. — С.-Петербург, 2002. С. 128—131.

2. Байбородин Б. А., Щербаченко Л. А. и др. // Вестник Иркутского регионального отделения АНВШ. № 1(4). С. 5—8.

Статья поступила в редакцию 31 августа 2005 г.

## Polarization process in heterogeneous structure

V. A. Karnacov, Ya. V. Eghova, S. D. Marchuk, L. A. Sherbachenco  
Ircutsk State University, Ircutsk, Russia

*The representation of result experimental research ( investigation) electrical characteristic dispersion misa in area of low frequencies dielectric method. Real-valued  $\varepsilon$  and imaginari  $\varepsilon'$ -part dielectric permittiviti composition of small-sized flogopit in dependence on granulometric composition and moisture and temperature the study.*

УДК 536.42:539.19

## Структурные фазовые переходы в ионных кристаллах в экстремальных условиях высоких давлений

С. В. Карпенко

НИИ прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН,  
г. Нальчик, Россия

*В рамках метода функционала плотности (МФП) проведен расчет давлений В1-В2-переходов для 12 щелочно-галлоидных соединений в зависимости от размера кристалла. Проанализирован вклад вакансий в характер обнаруженного размерного эффекта полиморфного В1-В2-превращения в рамках термодинамики малых систем.*

Структурные фазовые переходы, в том числе и В1-В2 типа (структура типа NaCl → структура типа CsCl), являются предметом многочисленных как экспериментальных, так и теоретических исследований [1—21]. Следует отметить важность изучения свойств полиморфных превращений в малых кристаллических частицах в связи с активным развитием физикохимии ультрадисперсных систем [5, 6] и широким применением в технике подобных материалов. Размерные эффекты в ультрадисперсных системах (УДС) привлекают большое внимание, так как они приводят к новым, необычным для однородных макроскопических тел, свойствам, важным с точки зрения практического применения.

Например, снижение температуры плавления в таких системах [7] используется для получения припоев; применение ультрадисперсных (УД) порошков в качестве добавок при технологических процессах порошковой металлургии резко снижает энергию активации (в частности, спекания) и приводит к увеличению прочности материалов [7].

С принципиальной точки зрения построение статистической теории структурных фазовых переходов в ограниченных кристаллах представляет несомненный интерес, так как проблема построения теории твердых тел конечных размеров упирается в корректную постановку граничных условий. При этом необходимо иметь

в виду, что заметное влияние на многие термодинамические и физико-химические свойства вещества оказывает вклад энергии дефектов кристаллической решетки, в частности, вакансий. Причем важным оказывается вопрос исследования зависимости концентрации таких дефектов в УДС от размера частичек [8]. Строгий теоретический анализ фазовых превращений в малых частицах целесообразно проводить в рамках термодинамики малых систем (метод Хилла) [9, 10], так как термодинамика макроскопических систем Гиббса [11] не позволяет провести корректный учет вкладов в энергию системы поверхностной энергии и энергии дефектов.

Предлагаемая работа посвящена изучению свойств структурных фазовых переходов в щелочно-галогидных кристаллах малых размеров в экстремальных условиях высоких давлений. Особое внимание уделяется расчету давления В1-В2-превращения в зависимости от размера кристалла. Проведено сравнение результатов, полученных при учете поверхностного вклада в термодинамический потенциал системы в рамках подходов Гиббса [11] и Хилла [9].

#### Размерный эффект при В1-В2-переходе в ограниченных ионных кристаллах

Многочисленные теоретические и экспериментальные данные [12] показывают, что давления полиморфных превращений в малых кристаллических частицах отличаются от значений давлений в массивных образцах. Эти особенности связаны с увеличением роли поверхностной энергии при уменьшении размера частиц [13, 14]. В ряде работ [7, 8, 12, 13] сделана попытка объяснить изменение давления или температуры полиморфных превращений, уменьшение параметра решетки, увеличение сжимаемости путем повышения концентрации вакансий в малых частицах и увеличение ее с уменьшением размера частицы.

В работах [15, 16] рассмотрены полиморфные превращения типа В1-В2 в щелочно-галогидных кристаллах бесконечного размера. В частности, были получены значения давлений перехода  $p_0$  для 12 соединений типа  $M^+X^-$ . При давлении  $p = p_0$  термодинамические потенциалы  $G_i$  В1- и В2-структур равны, что позволяет определить значение  $p_0$  из уравнения

$$G_{В1} = G_{В2}. \quad (1)$$

В случае кристалла конечных размеров в термодинамический потенциал  $G_i$  добавляется слагаемое, описывающее поверхностную энергию частицы. Подход Гиббса [11] к построению зависимости термодинамического потенциала от размера кристалла подробно рассмотрен в работе [16]. После определения поверхностной составляющей термодинамического потенциала расчет давления В1-В2-перехода проводился по описанной в [16] схеме: давление перехода  $p_0$  в зависимости от радиуса кристалла  $r$  определяется в результате численного решения на ЭВМ уравнения (1).

Однако в рамках термодинамики Гиббса [11] возникает ряд принципиальных трудностей при изучении

свойств малых систем, что обусловлено существенно вкладом поверхности и дефектов структуры в энергетическое состояние системы. Подобная ситуация приводит к нарушению аддитивности термодинамического потенциала системы, лишая его определенного смысла. Кроме того, макроскопическая термодинамика не позволяет провести корректного учета дефектности структуры [14, 17], а данный вопрос является принципиально важным при анализе полиморфных превращений при высоких давлениях в малых кристаллических частицах. Для устранения описанных противоречий воспользуемся подходом термодинамики малых систем — методом Хилла [9]. В данном подходе термодинамические параметры системы есть статистические средние по ансамблю "малая система — внешняя среда". Таким параметром, в частности, является избыточная поверхностная энергия частицы. В гиббсовском подходе изменение термодинамического потенциала, необходимое для образования и роста зародыша новой фазы при полиморфном превращении, определяется выражением [11]

$$\Delta f_n = \frac{\Delta F_n}{kT} = -\alpha n + \beta n^{2/3}, \quad (2)$$

где  $\alpha = \frac{\Delta\mu + \varepsilon}{kT}$ ;

$\Delta\mu$  — разность химических потенциалов в двух фазах;  
 $\varepsilon$  — параметр, характеризующий затраты энергии на деформацию исходной фазы в области зародыша;

$n$  — число атомов в зародыше;  $\beta = \frac{\alpha_0 \sigma v_a^2}{kT}$ ;

$\alpha_0$  — коэффициент формы зародыша;

$\sigma$  — поверхностное натяжение на границе раздела фаз;

$v_a$  — объем зародыша в расчете на один атом.

Сложность анализа малых систем связана также с тем, что флуктуации термодинамических величин сравнимы со значениями самих величин, что не позволяет считать их макроскопическими. Поэтому выражение (2) не применимо к частицам микроскопических размеров, и в данную формулу вводится слагаемое, зависящее от размера объекта [14],

$$\Delta f_n = -\alpha n + \beta n^{2/3} - \gamma n^{1/2}, \quad (3)$$

где для кластеров в расплаве или в твердом теле

$$\gamma = \frac{H(\chi/v_a)^{1/2}}{kT};$$

$H$  — энтальпия в расчете на атом;

$\chi$  — сжимаемость;

$n$  — число атомов в кластере.

Причем величина поверхностного натяжения  $\sigma$  должна вычисляться с учетом размера частиц и коэффициента формы  $\alpha_0$ .

Как уже упоминалось ранее, учет дефектности структуры оказывается принципиально важным при рассмотрении полиморфных превращений в малых кристаллических частицах, причем при В1-В2-переходе наиболее велика роль вакансий [7, 8, 12]. Из вышеиз-

ложеного следует, что корректный учет вкладов дефектов в энергию системы в рамках микроскопической термодинамики Гиббса невозможен [14, 17], поэтому воспользуемся подходом Хилла [9, 10] к построению термодинамического потенциала кристалла конечных размеров.

Термодинамический потенциал ансамбля дисперсных частиц без вакансий может быть представлен в виде

$$G(T, p, r) = Nn \left[ \mu_0 \left( T, p + \frac{2\sigma}{r} \right) + \frac{\sigma v_0}{r} \right], \quad (4)$$

где  $n = \frac{4\pi r^3}{3v_0}$  — число атомов в частице;

$N$  — число частиц.

Выражение в квадратных скобках в (4)

$$\mu_r(T, p) = \mu_0 \left( T, p + \frac{2\sigma}{r} \right) + \frac{\sigma v_0}{r}$$

носит название "интегрального" химического потенциала ансамбля малых систем [9] в отличие от "дифференциального" химического потенциала, определяемого как производственная от термодинамического потенциала  $G(T, p, r)$  по числу частиц

$$\mu_r(T, p) = \mu_0 \left( T, p + \frac{2\sigma}{r} \right).$$

Воспользуемся квазихимическим подходом [8], в котором в соответствующие формулы входят интегральные, а не дифференциальные химические потенциалы подсистем. При  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  равновесная концентрация вакансий в кристалле определяется термодинамическим потенциалом образования вакансии  $g_v(N, p)$ , который равен изменению термодинамического потенциала системы при образовании одной вакансии

$$\begin{aligned} C(T, p) &= \exp(-g_v / kT) = \\ &= \exp(S_v / k - (\varepsilon_v + p v_v) / kT), \quad (5) \\ S_v &= - \left( \frac{\partial g_v}{\partial T} \right)_p; \quad v_v = \left( \frac{\partial g_v}{\partial p} \right)_T, \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_v$  — энергия образования вакансии;

$S_v, v_v$  — колебательная энтропия и объем вакансии.

Для малой кристаллической частицы сферической формы выражение (5) принимает вид

$$C(T, p) = \exp \left( S_v / k - \left( \varepsilon_v + p v_v + \frac{2\sigma v_v}{r} \right) / kT \right),$$

где  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия, усредненная по различным кристаллографическим поверхностям.

Для простоты модели будем считать, что в В1-фазе кристалл имеет огранку (100), а в В2-фазе — (110), так как при нулевом внешнем давлении именно эти грани обладают минимальной поверхностной энергией [3].

Рассматривая вещество как слабый раствор вакансий, термодинамический потенциал бинарного твердого раствора можно представить в виде [8]

$$G(T, p, N_A, N_B) = N_A \mu_{AA} + N_B \mu_{BB} + N_{AB} \mu_{AB} - TS, \quad (6)$$

где  $N_A, N_B$  — число атомов компонент;

$N_{AB}$  — число пар ближайших соседей из частиц разных сортов;

$$\mu_{AB} = \frac{2\mu_{AB} - \mu_{AA} - \mu_{BB}}{Z};$$

$Z$  — координационное число;

$\mu_{ij}(T, p) \equiv \mu[U_{ij}]$  — химические потенциалы чистых подсистем;

$U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  — потенциалы парного взаимодействия [18].

При  $i = j$  чистая подсистема совпадает с чистой компонентой  $A$  или  $B$ , а чистая  $AB$ -под-система представляет собой однокомпонентную систему, атомы которой взаимодействуют с парным потенциалом  $U_{AB}$ . Если одной из компонент являются вакансии:  $B \rightarrow v, N_v \ll N_A, p_{Av} \approx ZN_v$  и выражение (6) записывается в стандартном для кристалла с вакансиями (слабого раствора) виде

$$G = G_0(T, p, N_A) + N_v g_v - kT \ln \left( \frac{(N_A + N_v)!}{N_A! N_v!} \right), \quad (7)$$

где  $G_0 = N_A \mu_{AA}(T, p) = N_A \mu_0(T, p)$  — термодинамический потенциал идеального кристалла (без вакансий), то  $g_v$  согласно (7) определяется следующим образом:

$$g_v = 2\mu_{Av} - \mu_{AA}.$$

Величина  $\mu_{Av}$  находится из условия  $g_v \rightarrow 0$  при  $\Phi_{AA} \rightarrow 0$  [12], тогда

$$g_v = - [f_0(T, v_0) - f_k(T, v_0)] + kT + p(dv_v - v_0);$$

$$d \approx 1 + v_0 / v_v,$$

где  $v_0 = \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T$  — атомный объем идеального кристалла;

$f_k$  — кинетическая часть свободной энергии кристалла в расчете на атом;

$$f_0 = \mu_0 - p v_0;$$

$d$  — параметр, определяющий отклонение формы кристалла от сферической.

Поскольку  $U_{A_0} \equiv 0$ , то поверхностная энергия в  $A_0$ -подсистеме равна нулю, но по смыслу квазихимического приближения она находится под тем же давлением  $p + \frac{2\sigma}{r}$ , что и чистая (дисперсная) компонента. Следовательно,

$$g_v(T, p, r) \approx g_v(T, p) + \frac{2\sigma}{r} \left( v_v - \frac{1}{2} v_0 \right). \quad (8)$$

Давление В1-В2-переходов для щелочно-галогидных соединений в зависимости от размера кристалла

Кристалл	$r, \text{ \AA}$																Бесконечный кристалл [16]
	25		50		75		100		125		150		200		250		
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	
LiF	151	130	202	187	221	210	230	222	236	229	250	243	258	252	264	261	302
LiCl	220	201	198	183	182	170	176	167	172	161	171	165	170	164	169	167	149
LiBr	158	143	142	127	130	116	123	109	119	108	117	110	115	111	113	112	100
NaF	296	265	250	222	219	191	198	179	182	167	170	162	164	160	160	158	154
NaCl	174	159	161	157	144	143	143	142	142,8	141	142,6	140,7	142,3	140,4	142	140,2	138
NaBr	61	58	50	48	48	47	46	46	45	45,5	44,6	45	44,5	44,6	44	44,4	45

Окончание таблицы

Кристалл	$r, \text{ \AA}$																Бесконечный кристалл [16]
	25		50		75		100		125		150		200		250		
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	
KF	134	119	120	110	110	106	108	104	106	102	104	100	101	99	100	99,4	89
KCl	43	38	39	35	36	33	34	32	33,5	32,4	33	32,2	32,2	32	32	31,7	29
KBr	46	41	40	36	38	34	37	33	36	32,5	35	32,1	34,5	31,7	34	31,5	29
RbF	48	43	44	39	41	37	39	36,5	38	36,1	37,8	35,7	37,3	35,3	37	35,2	34
RbCl	25	22	23	21	22	20,3	21	19,8	20,8	19,5	20,6	19,3	20,4	19,1	20,3	19	17
RbBr	20	17	19	16,4	18	16	17,5	15,8	17	15,6	16,5	15,4	16,2	15,2	16	15,1	14

Пр и м е ч а н и е.  $a$  — расчет в рамках подхода Гиббса [16];  $b$  — расчет в рамках термодинамики малых систем.

Анализ результатов таблицы позволяет сделать вывод о том, что учет вакансионных вкладов приводит к снижению значений давления полиморфного превращения по сравнению с результатами, полученными в рамках гиббсовского подхода для идеальных кристаллов. Наиболее существенная разница результатов отмечается для кристаллов радиусом 25—75  $\text{\AA}$ , для частиц же с  $r = 100$ —250  $\text{\AA}$  данные обоих расчетов практически совпадают (за исключением фторидов). Подобная зависимость может быть объяснена повышением концентрации вакансий в частицах малых размеров. Действительно, концентрация вакансий в массивном образце определяется выражением (5), следовательно, учитывая вид функции  $g_v(T, p, r)$ , определяемой соотношением (8), можно записать следующее выражение для размерной зависимости концентрации вакансий:

$$C_r(T, p) \approx C_0 \exp \left[ -\frac{2\sigma}{rkT} \left( v_v - \frac{1}{2} v_0 \right) \right], \quad (9)$$

где  $C_0(T, p)$  — концентрация вакансий в массивном образце.

После определения зависимости термодинамического потенциала кристалла с вакансиями от давления из уравнения (1) при его численном решении определяется значение давления полиморфного В1-В2-превращения. Результаты расчета давления В1-В2-превращения в зависимости от размера кристаллического зерна приведены в таблице.

Первый член в выражении  $\left( v_v - \frac{1}{2} v_0 \right)$  описывает выталкивающее действие лапласова давления, второй — роль избыточной поверхностной энергии.

Выражение (9) показывает, что в веществах, в которых  $v_v > 0,5v_0$ , преобладает действие лапласова давления и их диспергирование ведет к понижению концентрации вакансий, т. е.  $C_r < C_0$ . В противном случае преобладает уменьшение энергии образования вакансий за счет избыточной поверхностной энергии, и  $C_r > C_0$ .

Экспериментальные оценки для ионных кристаллов со структурой типа NaCl (В1) дают  $v_v/v_0 \approx 0,35$ —0,4 [2], причем величина  $v_v/v_0$  резко возрастает при увеличении температуры, достигая вблизи точки плавления значения  $v_v/v_0 \approx 0,5$ .

При низких температурах малые частицы ионных кристаллов имеют повышенную концентрацию вакансий, что ведет к увеличению флуктуаций их энергии и повышению активности вещества в некоторых процессах по сравнению с массивными образцами.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о наличии размерной зависимости давлений полиморф-

ных превращений типа B1-B2, протекающих в щелочно-галлоидных кристаллах в условиях высоких давлений. При анализе полиморфных превращений в малых кристаллических частицах строгое рассмотрение невозможно в рамках термодинамики Гиббса, так как флуктуации термодинамических величин становятся сравнимыми со значениями самих величин, что не позволяет считать их макроскопическими. Кроме того, невозможно провести корректный учет дефектности структуры. Более перспективным является применение термодинамики малых систем (метод Хилла), в рамках которой в работе проанализирована роль вакансий в реализации размерной зависимости давления полиморфных превращений при высоких давлениях в щелочно-галлоидных кристаллах малых размеров.

#### Л и т е р а т у р а

1. Структурные фазовые переходы в кристаллах под воздействием высокого давления/ Под ред. К. С. Александрова. — Новосибирск: Наука, 1982.
2. *Rezaei-Ford A. R., Anwar J., Clarr S. M.*// Mater. Sci. Forum. 1996. V. 228. Part. 1. P. 375.
3. *Ухов В. Ф., Кобелева Р. М., Дедков Г. В., Темроков А. И.* Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. — М.: Наука, 1982.
4. *Burakovsky L., Preston D. L., Silbar R. R.*// Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 22. P. 15011.
5. *Иванов А. С., Любов Б. Я.*// Поверхность. 1983. № 9. С. 104.
6. *Алутов М. И., Шоршоров М. Kh.*// Nanostructured Materials. 1999. V. 12. P. 365.
7. *Морохов И. Д., Петинев В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф.*// УФН. 1981. Т. 133. Вып. 4. С. 653.
8. *Морохов И. Д., Зубов В. И., Федоров В. Б.*// ДАН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 101.
9. *Hill T. L.* Thermodynamic of small system. N.: Benjamin inc. Part. 1. 1963; Part 2. 1964.
10. *Шоршоров М. Х., Манохин А. И.* Теория неравновесной кристаллизации плоского слитка. — М.: Наука, 1992.
11. *Гиббс Д. В.* Термодинамические работы. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1950.
12. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чирик Л. П.* Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977.
13. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979.
14. *Шоршоров М. Х.*// Материаловедение. 2000. № 5. С. 6.
15. *Карпенко С. В., Кяров А. Х., Темроков А. И.*// ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 748.
16. *Карпенко С. В., Кяров А. Х., Темроков А. И.*// Известия вузов. Сер. Физика. 2001. № 5. С. 66.
17. *Шоршоров М. Х.*// Материаловедение. 2001. № 2. С. 2.
18. *Кяров А. Х., Темроков А. И.*// Известия вузов. Сер. физика. 1994. № 5. С. 3.
19. *Дедков Г. В., Темроков А. И.*// Там же. 1979. № 2. С. 19.
20. *Szasz L.*// Ztchr. Naturforsch. 1977. Bd. 32a. S. 252.
21. *Карпенко С. В.*// Тр. Межд. конф. "Уравнения состояния вещества". Эльбрус-2004. — Черноголовка: ИПХФ РАН, 2004. С. 37.

Статья поступила в редакцию 9 августа 2005 г.

## Structural phase transition in ionic crystals on extremely condition of higt pressures

*S. V. Karpenko*

Research Institute of Applied Mathematics and Automation, Kabardino-Balkarya Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Nalchik, Kabardino-Balkarya Republic, Russian Federation

*Using method of density functional the transition of B1-B2 pressure variation depended on chip dimensions is calculated for 12 alkali-halide solutions. Vacancies effect on obtaining dimensional phenomenon of B1-B2 polymorphic transform is analyzed. The study was carried out in the frame of small scaled thermodynamics.*

\* \* \*