

УДК 538.953

Температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации нанобъектов*

Л.А. БОРЫНЯК¹, А.П. ЧЕРНЫШЕВ²

¹Новосибирск, Новосибирский государственный технический университет

²Новосибирск, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Работа посвящена использованию метода среднего поля для прогнозирования физических свойств нанобъектов. Показано, что физические свойства объектов с характерным размером меньше 10 нм являются немонотонными функциями обратной величины характерного размера. Эта закономерность открывает дополнительные возможности для создания новых промышленных наноматериалов с уникальными физическими свойствами. Настоящая статья также посвящена теоретическому описанию физических свойств нанобъектов с характерными размерами близкими к критическому значению. При критическом характерном размере нанобъекта энтропия и энтальпия плавления равны нулю. Показано, что в нанодиапазоне характерных размеров классическая теория зарождения и роста частиц новой фазы не применима. Впервые теоретически доказано, что ширина температурного гистерезиса уменьшается при уменьшении характерного размера нанобъектов. В результате температурный гистерезис исчезает при характерных размерах нанобъектов в несколько нанометров. Установлено, что кристаллизация нанобъектов происходит при температуре, соответствующей абсолютно неустойчивому состоянию нанобъекта в жидкой фазе. Адекватность полученных результатов подтверждена сравнением с доступными литературными данными. Проведена оценка критического характерного размера и критической температуры. Рассмотрено влияние плавления поверхности нанобъекта на его физические свойства.

Ключевые слова: наночастицы, параметр порядка, явление перегрева, явление переохлаждения, плавление поверхности, критический характерный размер, фазовый переход, температура плавления, теория среднего поля Ландау, температурный гистерезис.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач нанотехнологии является разработка методов управления свойствами функциональных нанобъектов, таких как элементы микроэлектроники, квантовые точки и нано-устройства различного назначения. Недавние исследования показали, что физические свойства нанобъектов с характерным размером меньше 10 нм не являются монотонными функциями обратной величины характерного размера нанобъектов [1]. Это дает дополнительные возможности для разработки новых материалов и технологий. В настоящей статье рассматриваются особенности плавления и кристаллизации нанобъектов с характерными размерами меньше 10 нм.

Физическими свойствами (например, температурой плавления, магнитными и оптическими свойствами, электроемкостью и т. д.) нанобъектов можно управлять, меняя их характерные размеры, а не химический состав [1–3]. Каждый год уменьшаются характерные размеры элементов микроэлектроники. В настоящее время интенсивно изучаются термодинамические свойства материалов с характерными размерами меньше 10 нм. В нанодиапазоне размеров наблюдается температурный гистерезис: температура плавления T_m нанобъектов не совпадает с их температурой отвердевания T_{cr} [4–6]. При приближении к температуре плавления сначала плавится тонкий поверхностный слой нанобъекта, затем при дальнейшем повышении

* Статья получена 22 января 2013 г.

Работа выполнена в соответствии с Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (проект № 14.В37.21.0920, мероприятие 1.5).

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0333 от 26 июля 2012 года.

температуры толщина жидкого поверхностного слоя растет [6]. Таким образом, новая фаза зарождается при температуре ниже точки плавления, что препятствует существованию нанобъекта в твердой фазе выше температуры плавления, т.е. препятствует перегреву нанобъекта. Это приводит к тому, что практически невозможно наблюдать гомогенное зарождение жидкой фазы в нанокристаллах. Опыт показывает [7, 8], что и макроскопические тела трудно получить в перегретом состоянии, в то время как жидкости могут быть сравнительно легко переохлаждены на $0.2T_m$ ниже температуры плавления. В макроскопических телах сохранению твердого состояния при температурах выше температуры плавления также препятствует плавление поверхности, которое происходит при температуре ниже T_m , и зарождение новой фазы на дефектах кристаллической структуры, что облегчает последующее плавление всего объема твердого тела при T_m . В противоположность этому, кристаллизация обусловлена зарождением твердой фазы в объеме жидкости и для ее начала требуется переохлаждение [7, 8]. Различные теории плавления предсказывают, что металлы могут быть перегреты до температуры начала массивного гомогенного превращения $T_+ \approx 1.3T_m$. Такой перегрев в принципе возможен, если подавлено поверхностное плавление. В последнее время было исследовано плавление при высоких скоростях нагрева твердого тела. Полученные величины относительного перегрева $\Theta_+ = (T_+ - T_m)/T_m$ для различных материалов были систематизированы в работе [9]. В результате было установлено, что твердые тела могут иметь $\Theta_+ \leq 0.33$. В соответствии с классической теорией зарождения и роста частиц новой фазы (КТЗР) скорость образования частиц новой фазы зависит от величины поверхностной энергии на границе твердое тело – расплав γ_{sl} [10].

Критический радиус r^* удовлетворяет соотношению

$$r^* \propto \gamma_{sl}/\Delta F. \quad (1)$$

Здесь ΔF – свободная энергия образования критического зародыша. Функции ΔF и γ_{sl} зависят от характерного размера нанобъектов d [6,11].

Экспериментальные работы [11], расчеты [12], выполненные методом молекулярной динамики, и теоретические работы [1, 6] показали, что в области характерных размеров $d < 10$ нм энтальпия плавления ΔH_m монотонно уменьшается с уменьшением d . Было установлено, что ΔH_m принимает нулевое значение при некотором критическом значении $d = d_c$ [12, 13]. Используя результаты, полученные в работах [10, 14], можно принять, что $\gamma_{sl} \propto \Delta H_m$ and $\Delta F \propto \Delta H_m$. Непосредственно из этих пропорций и соотношения (1) следует, что критический радиус зародыша новой фазы или не зависит от d , или зависит от d очень слабо. Таким образом, если $d < r^*$, то новая фаза не может образоваться по механизму зарождение – рост, поскольку такой процесс энергетически невыгоден [15]. Более того, недавние экспериментальные работы показали, что поверхностная энергия наночастиц постоянна в широком диапазоне их характерных размеров, или даже больше, чем поверхностная энергия макроскопических тел, имеющих такой же химический состав и кристаллическую структуру [16, 17]. В последнем случае радиус критического зародыша растет с уменьшением характерного размера нанобъектов (см. формулу (1)). С другой стороны, было показано, что величина максимального перегрева, ΔT , уменьшается при уменьшении d [12, 18]. Эти результаты показывают, что КТЗР не может быть использована для описания фазового перехода первого рода в нанобъектах. В настоящей статье мы рассматриваем температурный гистерезис альтернативным методом.

1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для исследования использовался метод среднего поля [19]. В теории Ландау каждому виду симметрии, исчезающему или появляющемуся при фазовом превращении, соответствует свой параметр порядка. При плавлении и кристаллизации таких параметров порядка бесконечно много. В работах [20, 21] получена аппроксимация, позволяющая вместо бесконечного количества параметров порядка рассматривать один скалярный параметр порядка. Аппрокси-

мация состоит в следующем. Для описания положения атомов кристаллической решетки используется разложение локальной плотности атомов в ряд Фурье. Граница между твердым телом и расплавом предполагается имеющей конечную ширину. Коэффициенты разложения Фурье зависят от расстояния до жидкой фазы. В рассматриваемой аппроксимации было принято, что можно пренебречь изменением этих коэффициентов на расстояниях, сравнимых с межатомными расстояниями, а плотность атомов изменяется периодически с периодом, равным периоду кристаллической решетки. Однако и в этом случае детальное описание зависимости плотности атомов от координат возможно только при учете всех коэффициентов Фурье. Поэтому были приняты следующие упрощающие предположения. Во-первых, коэффициенты Фурье, соответствующие вектору обратной решетки с наименьшим модулем, определяют скорость образования новой фазы. Во-вторых, амплитуды этого ограниченного набора Фурье-компонент пропорциональны друг другу. Эти два упрощающих предположения и позволяют ввести единственный скалярный параметр порядка для описания фазового перехода твердое тело-жидкость. В работах [22, 23] было показано, что величина d влияет на тепловое движение атомов и молекул, составляющих нанобъекты. В кристаллической решетке упорядоченное положение атомов нарушается их тепловым движением, поэтому степень упорядоченности атомов в кристалле убывает с увеличением среднеквадратичного отклонения атомов от их равновесного положения, σ . Это позволяет ввести параметр порядка η , который является функцией σ [13] и не требует дополнительных упрощающих предположений. В соответствии с критерием Линдемана кристалл плавится тогда, когда σ достигает значения σ_m , удовлетворяющего соотношению $\sigma_m^2 = \xi^2 b^2$. Здесь b – параметр кристаллической решетки, ξ – определенная доля b , соответствующая σ_m . Поэтому определим параметр порядка η как

$$\eta = \sigma_m^2 / \sigma^2. \quad (2)$$

Как следует из соотношения (2), в кристаллическом веществе при температуре плавления имеем $\eta = 1$. Разумеется, $\eta > 1$ при температуре меньше T_m . В рамках модели Я.И. Френкеля [7] каждый атом или молекула жидкости участвует в двух видах движения. Поколебавшись около одного и того же положения равновесия в течение некоторого времени τ , времени «оседлой жизни», рассматриваемый атом может перескочить в новое положение равновесия, расположенное по соседству на расстоянии того же порядка величины, что и расстояния между соседними атомами. Если характерное время воздействия на жидкость велико по сравнению с τ , то жидкость проявляет свойство текучести, т. е. ведет себя как жидкость в обычном смысле, если же время воздействия сравнимо или меньше τ , то жидкость ведет себя как твердое тело. В настоящей работе при использовании соотношения (2) принято, что определение среднеквадратичного смещения атома в жидкости проводится за промежуток времени, который много больше, чем время оседлой жизни атома или молекулы, поэтому справедливо соотношение $\sigma^2 \gg \sigma_m^2$. Таким образом, при $T > T_m$ можно принять, что $\eta = 0$. В общем случае величина σ зависит от того, насколько атом удален от поверхности нанобъекта. Атомы на свободной поверхности имеют большую амплитуду тепловых колебаний, чем атомы внутри объема нанобъекта. Поэтому в работе [23] было предложено при описании термодинамических свойств нанобъектов использовать эффективное значение σ_{eff} , приписываемое всем атомам нанобъекта. При подстановке σ_{eff} в уравнение (2), получается эффективное значение параметра порядка η_{eff} [13]. Использование эффективного параметра порядка позволяет вместо отдельного нанобъекта рассматривать макроскопическое твердое тело с параметром порядка $\eta = \eta_{eff}$. Для макроскопического тела плотность энергии Гиббса можно представить в виде ряда [24]:

$$g(p, T, \eta) = g_0(p, T) + \frac{A}{2} \eta^2 - \frac{B}{3} \eta^3 + \frac{C}{4} \eta^4. \quad (3)$$

Здесь g и g_0 – плотность энергии Гиббса упорядоченной и неупорядоченной фазы соответственно. При выполнении дополнительного условия $B = 0$ имеет место переход второго рода. Как было показано в работе [1], у всех нанобъектов существует критический характерный

размер d_c , при котором $B = 0$. Причем при характерных размерах меньше и больше d_c нанобъект имеет переход первого рода – плавление.

Равновесное значение параметра порядка определяется из условия минимума энергии Гиббса при наличии термодинамического равновесия: $\partial G/\partial \eta = 0$ и $\partial^2 G/\eta^2 > 0$. Для плотности энергии Гиббса из уравнения (3) имеем

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = \eta \left(A - B\eta + C\eta^2 \right) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет три решения: $\eta_1 = 0$ и еще два решения:

$$\eta_2 = \frac{B}{2C} - \sqrt{\left(\frac{B}{2C}\right)^2 - \frac{A}{C}}, \quad (5)$$

$$\eta_3 = \frac{B}{2C} + \sqrt{\left(\frac{B}{2C}\right)^2 - \frac{A}{C}}. \quad (6)$$

Здесь η_2 и η_3 дают максимальное и минимальное значения G соответственно. Оба корня принимают действительные значения, если дискриминант в выражениях (5) и (6) неотрицательный. С другой стороны, непосредственно из уравнения (2) следует, что $\eta \geq 0$. Поэтому $0 \leq A \leq B^2/(4C)$. При температуре плавления твердая и жидкая фаза вещества находятся в термодинамическом равновесии, т. е. $g(T_m, p, \eta_1) = g(T_m, p, \eta_3)$. Из этого уравнения и условия минимума плотности энергии Гиббса можно получить значение параметра порядка твердого вещества при температуре плавления: $\eta_3 = 2B/(3C)$. Отсюда следует, что $A(T_m) = 2B^2/(9C)$. Симметричная фаза стабильна при температуре выше T_m :

$$A > 2B^2/(9C). \quad (7)$$

Несимметричная фаза стабильна в области температур ниже T_m :

$$A < 2B^2/(9C). \quad (8)$$

Обычно зависимость феноменологического коэффициента A от температуры описывается выражением $A(T) = a(T - T_c)$ [24], где a – не зависящая от температуры константа. Тогда из неравенств (7) и (8) следует, что несимметричная фаза стабильна, если ее температура удовлетворяет неравенству $T < T_c + 2B^2/(9aC)$. Отсюда температура плавления равна

$$T_m = T_c + \frac{2B^2}{9aC}. \quad (9)$$

Как уже было отмечено выше, коэффициент B равен нулю при $d = d_c$. Введем новую переменную χ , равную отношению количества поверхностных атомов к количеству внутренних атомов нанобъекта. В работе [25] было рассмотрено поведение $B(\chi)$ в окрестности точки $\chi = \chi_c$, здесь $\chi_c = \chi(d_c)$. Соответствующий ряд Тейлора имеет вид:

$$B(\chi) = B_c + B'(\chi - \chi_c) + \frac{1}{2}B''(\chi - \chi_c)^2 + \dots \quad (10)$$

Здесь B' и B'' первая и вторая производные коэффициента B по χ соответственно. Уравнение (4) играет роль уравнения состояния. Оно инвариантно по отношению к $B \rightarrow -B$, $\eta \rightarrow -\eta$. Поскольку параметр порядка (2) всегда положительный, то такое преобразование запрещено и выполняется неравенство $B \geq 0$. В разложении (10) второй член меняет знак B в критической

точке χ_c . В добавление к этому, справедливо соотношение $B_c = B(\chi_c) = 0$. Следовательно, эти члены разложения тождественно равны нулю: $B(\chi) = 0.5B''(\chi - \chi_c)^2 + o((\chi - \chi_c)^2)$. Из последнего соотношения и уравнения (9) следует, что

$$T_m = T_c + \frac{2B_0^2(\chi - \chi_c)^4}{9aC}, \quad (11)$$

здесь введено обозначение $B_0 = B''/2$. В соответствии с уравнением (11), температурный гистерезис исчезает при $\chi = \chi_c$.

2. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы определить максимальную температуру перегрева, рассмотрим уравнение (6). Если $A > A_+ = B^2/(4C)$, где $A_+ = a(T_+ - T_c)$, тогда дискриминант в уравнении (6) меньше нуля. Это значит, что параметр порядка равен нулю. Таким образом, получаем

$$T_+ = T_c + \frac{B^2}{4aC}. \quad (12)$$

Минимальная температура, до которой можно охладить жидкость, определяется соотношением $A = A_- = 0$. Здесь $T_- = T_c$. При температуре ниже T_- жидкое состояние становится абсолютно неустойчивым. Если твердое тело имеет температуру большую, чем T_+ , происходит его гомогенное плавление (твердое состояние вещества абсолютно неустойчиво). В температурном диапазоне от T_m до T_+ , происходит гетерогенное плавление твердого тела. Здесь плавление происходит путем зарождения и роста частиц новой фазы. В нано-диапазоне характерных размеров температура кристаллизации нанообъектов может быть существенно ниже их температуры плавления. Если температура жидкого нанообъекта меньше T_- , происходит массивное гомогенное зарождение твердой фазы в объеме нанообъекта. Плавление нанообъектов происходит при температуре плавления, поскольку при более низкой температуре происходит плавление поверхностного слоя нанообъекта. Расплавленный поверхностный слой выступает в роли области зарождения и роста жидкой фазы в области температур $T_m < T < T_+$. При умеренных скоростях нагрева не происходит перегрева твердых наночастиц со свободной поверхностью, поскольку расплавленный жидкий слой облегчает зарождение жидкой фазы. Наблюдаемый гистерезис между кристаллизацией и плавлением нанообъектов обусловлен тем, что размер критического зародыша новой фазы, как было показано выше, превосходит характерный размер самого нанообъекта. Это приводит к невозможности образования зародышей твердой фазы в интервале температур $T_- < T < T_m$. максимальная возможная ширина гистерезиса, w , определяется соотношением

$$w = T_+ - T_- = \frac{B^2}{4aC}. \quad (13)$$

Из уравнений (10) и (13) следует, что если $d \rightarrow d_c$, то $w \rightarrow 0$. Это значит, что гистерезис исчезает при $d = d_c$. Такое исчезновение температурного гистерезиса наблюдалось ранее экспериментально [18] и было получено методом молекулярной динамики [12, 26]. Для нанообъектов со свободной поверхностью при умеренных скоростях нагрева ширина температурного гистерезиса, w_f , равна

$$w_f = T_m - T_- = \frac{2B^2}{9aC}. \quad (14)$$

У большинства исследованных веществ $T_+ \approx 1.33T_m$ и $T_- \approx 0.67T_m$ [9]. В дебаевском высокотемпературном приближении $\sigma^2 \propto T$ [23] и, следовательно, $\eta = T_m/T$. Поэтому температуры T_+ и T_- соответствуют значениям параметра порядка $\eta_+ = 0.75$ и $\eta_- = 1.5$. Теперь для ширины температурного гистерезиса получаем оценку: $w \leq 0.66T_m$ и $w_f \leq 0.33T_m$. Разумеется, во всех формулах принято, что $T_m = T_m(d)$. Критический размер наночастиц d_c можно оценить из доступных опубликованных экспериментальных данных. Например, в координатах «температура – характерный размер наночастиц» кривая плавления наночастиц меди касается соответствующей кривой отвердевания при $d_c \approx 4$ нм [18]. Энтропия плавления наночастиц олова равна нулю при $d_c \approx 3.2$ нм [11]. Расчеты методом молекулярной динамики дают $T_- = 0.7 T_m$ и $0.75 T_m$ для Ni и Cu, соответственно [12, 26]. Эти значения T_- близки к теоретической оценке $T_- \approx 0.67T_m$, полученной в рамках нашей модели. Таким образом, наблюдаемая в экспериментах большая степень переохлаждения нанобъектов, подтверждает вывод развитой в настоящей статье модели о том, что отвердевание жидких наночастиц происходит в области температур, в которой жидкое состояние абсолютно неустойчиво.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, классическая теория зарождения и роста частиц новой фазы не применима для описания плавления и кристаллизации нанобъектов, поскольку критический размер зародыша новой фазы превосходит характерный размер нанобъектов. Развитая в настоящей работе теоретическая модель адекватно описывает температурный гистерезис, имеющий место при плавлении и кристаллизации нанобъектов. Показано, что при уменьшении характерного размера нанобъекта ширина температурного гистерезиса уменьшается. Существует характерный размер нанобъекта d_c , при котором температурный гистерезис отсутствует. Типичное значение d_c составляет примерно 4 нм. Кристаллизация жидких нанобъектов происходит при охлаждении до температуры, при которой переохлажденный жидкий нанобъект становится абсолютно термодинамически неустойчивым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Chernyshev A.P. The thermodynamic properties of nanoparticles with the characteristic sizes less than 10 nm / A.P. Chernyshev // Phys. Lett. A. – 2010. – Vol. 374. – P. 4622–4624.
- [2] Grassian V.H. When Size Really Matters: Size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments / V.H. Grassian // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – P. 1830–8313.
- [3] Yoffe A.D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems / A.D. Yoffe // Adv. Phys. – 2002. – Vol. 51. – P. 799–890.
- [4] Kofman R. Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J. M. Penisson, A. Bourret // Surf. Sci. 1994. – Vol. 303. – P. 23–246.
- [5] Van der Veen J.F. Melting and freezing at surfaces / J.F. van der Veen // Surf. Sci. 1999. – Vol. 433–435. – P. 1–11.
- [6] Mei Q.S. Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // Progr. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 52. – P. 1175–1262.
- [7] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
- [8] Dash J.G. History of the search for continuous melting / J.G. Dash // Rev. Mod. Phys. – 1999. – Vol. 71. – P. 1737–1743.
- [9] Luo S.-N. Maximum superheating and undercooling: systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments / S.-N. Luo, T.J. Ahrens, T. Çağın, A. Strachan, W.A. Goddard III, D.C. Swift // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68. – P. 134206.
- [10] Jiang Q. Nucleation temperature of elements / Q. Jiang, X.H. Zhou, M. Zhao // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 117. – P. 10269–10273.
- [11] Lai S.L. Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 99–102.
- [12] Гафнер С.Л. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 135. – С. 899–916.

- [13] **Chernyshev A.P.** Melting of surface layers of nanoparticles: Landau model / A.P. Chernyshev // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 112. – P. 226–229.
- [14] **Jiang Q.** Free energy of crystal-liquid interface / Q. Jiang, H.X. Shi, M. Zhao // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47. – P. 2109–2112.
- [15] **Cooper S.J.** A simple classical model for predicting onset crystallization temperatures on curved substrates and its implications for phase transitions in confined volumes / S.J. Cooper, C.E. Nicholson, J. Liu // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 129. – P. 124715.
- [16] **Nanda K.K.** Higher surface energy of free nanoparticles / K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruijs, H. Fissan, S. Stappert // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 106102.
- [17] **Nanda K.K.** Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles / K.K. Nanda // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 021909.
- [18] **Kofman R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella // *Eur. Phys. J. D.* – 1999. – Vol. 9. – P. 441–444.
- [19] **Boettinger W.J.** Phase-field simulation of solidification / W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 32. – P. 163–194.
- [20] **Harrowell P.R.** On the interaction between order and a moving interface: dynamical disordering and anisotropic growth rates / P.R. Harrowell, D.W. Oxtoby // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 86. – P. 2932–2942.
- [21] **Khachatryan A.G.** Long-range order parameter in field model of solidification / A.G. Khachatryan // *Phil. Mag. A.* – 1996. – Vol. 74. – P. 3–14.
- [22] **Hoshino K.** A simple model for the melting of fine particles / K. Hoshino, S. Shimamura // *Phil. Mag. A.* – 1979. – Vol. 40. – P. 137–141.
- [23] **Shi F.G.** Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals / F.G. Shi // *J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9. – P. 1307–1313.
- [24] **Luo S.-N.** On asymmetry between superheating and supercooling in solid-liquid transitions: Landau models / S.-N. Luo, D.C. Swift // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121. – P. 7387–7389.
- [25] **Chernyshev A.P.** The dependence of surface tension of solid nanoscale films on their thickness / A.P. Chernyshev // *Physica B.* – 2011. – Vol. 406. – P. 4124–4128.
- [26] **Qi Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 115. – P. 385–394.

REFERENCES

- [1] Chernyshev A.P. The thermodynamic properties of nanoparticles with the characteristic sizes less than 10 nm. *Phys. Lett. A*, 2010, vol. 374, pp. 4622–4624.
- [2] Grassian V.H. When Size Really Matters: Size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, pp. 1830–18313.
- [3] Yoffe A.D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Adv. Phys.*, 2002, vol. 51, pp. 799–890.
- [4] Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A., Lereah Y., Deutscher G., Ben-David T., Penisson J.M., Bourret A. Surface melting enhanced by curvature effects. *Surf. Sci.*, 1994, vol. 303, pp. 231–246.
- [5] Van der Veen J.F. Melting and freezing at surfaces. *Surf. Sci.* 1999, vol. 433–435, pp. 1–11.
- [6] Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals. *Progr. Mater. Sci.*, 2007, vol. 52, pp. 1175–1262.
- [7] Frenkel' Ja.I. *Kineticheskaja teorija zhidkostej*. L.: Nauka, 1975, 592 p.
- [8] Dash J.G. History of the search for continuous melting. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, vol. 71, pp. 1737–1743.
- [9] Luo S.-N., Ahrens T.J., Çağın T., Strachan A., Goddard III W.A., Swift D.C. Maximum superheating and undercooling: systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments. *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 68, pp. 134206.
- [10] Jiang Q., Zhou X.H., Zhao M. Nucleation temperature of elements. *J. Chem. Phys.*, 2002, vol. 117, pp. 10269–10273.
- [11] Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H. Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, pp. 99–102.
- [12] Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Ju.Ja. Modelirovanie protsessov strukturoobrazovaniia nanoklasterov medi v ramkakh potentsiala sil'noi svyazi. *ZhETF*, 2008, vol. 135, pp. 899–916.
- [13] Chernyshev A.P. Melting of surface layers of nanoparticles: Landau model. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, vol. 112, pp. 226–229.
- [14] Jiang Q., Shi H.X., Zhao M. Free energy of crystal-liquid interface. *Acta Mater.*, 1999, vol. 47, pp. 2109–2112.
- [15] Cooper S.J., Nicholson C.E., Liu J. A simple classical model for predicting onset crystallization temperatures on curved substrates and its implications for phase transitions in confined volumes. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 129, pp. 124715.
- [16] Nanda K.K., Maisels A., Kruijs F.E., Fissan H., Stappert S. Higher surface energy of free nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, pp. 106102.
- [17] Nanda K.K. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 87, pp. 021909.
- [18] Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y., Stella A. Melting of clusters approaching 0D. *Eur. Phys. J. D*, 1999, vol. 9, pp. 441–444.

- [19] Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C., Karma A. Phase-field simulation of solidification. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2002, vol. 32, pp. 163–194.
- [20] Harrowell P.R., Oxtoby D.W. On the interaction between order and a moving interface: dynamical disordering and anisotropic growth rates. *J. Chem. Phys.*, 1987, vol. 86, pp. 2932–2942.
- [21] Khachaturyan A.G. Long-range order parameter in field model of solidification. *Phil. Mag. A*, 1996, vol. 74, pp. 3–14.
- [22] Hoshino K., Shimamura S. A simple model for the melting of fine particles. *Phil. Mag. A*, 1979, vol. 40, pp. 137–141.
- [23] Shi F.G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals. *J. Mater. Res.*, 1994, vol. 9, pp. 1307–1313.
- [24] Luo S.-N., Swift D.C. On asymmetry between superheating and supercooling in solid-liquid transitions: Landau models. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 121, pp. 7387–7389.
- [25] Chernyshev A.P. The dependence of surface tension of solid nanoscale films on their thickness. *Physica B*, 2011, vol. 406, pp. 4124–4128.
- [26] Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard III W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 115, pp. 385–394.

Борныак Леонид Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – оптические методы измерения. Имеет более 160 публикации, в том числе одну монографию. E-mail: bornyak-leonid@mail.ru.

Чернышев Альфред Петрович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики Новосибирского государственного технического университета, старший научный сотрудник ИХТТИМ СО РАН. Основное направление научных исследований – термоактивируемые процессы в нанобъектах. Имеет 88 публикаций. E-mail: alfred.chernyshev@gmail.com.

L.A. Bornyak, A.P. Chernyshev

A temperature hysteresis at melting and crystallization of nanoobjects

The investigation is devoted to the application of the mean-field method to forecast the physical properties of nanoobjects. The present investigation shows that physical properties of objects with sizes less than 10 nm are not monotonic functions of the reciprocals of their characteristic dimensions. This gives one further possibility to create nanomaterials with new physical properties for industry. This article is also devoted to theoretical description of the physical properties of nanoscale objects having their characteristic size near the critical one, at which their melting entropy and enthalpy are equal to zero. It is shown that in the nanoscale region the classic growth and nucleation theory is failed. For the first time, it is shown theoretically that in the nanoscale the width of the temperature hysteresis decreases with decrease in the characteristic size of nanoobjects. It becomes equal to zero for nanoobjects with the characteristic size in a few nanometers. It was revealed that the nanoobjects crystallization occurs at temperature which corresponds to the absolute instability of the nanoobjects liquid state. An adequacy of the results obtained in the present article is confirmed by comparison with the experimental data available in the literature. The critical size and the critical temperature are estimated from the available experimental data. The effect of the surface melting on the physical properties of nanoobjects is discussed.

Key words: nanoparticles, order parameter, superheating, undercooling, surface melting, critical characteristic size, phase transition, melting temperature, Landau mean-field theory, temperature hysteresis.