

## Квантовая генерация моментов импульса кристаллитов в нанокристаллическом материале

© В.В. Мещеряков

Московский государственный институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 22 июня 2000 г.)

Показано, что в нанокристалле, находящемся под действием точечной силы, могут возникать упорядоченные деформационные состояния фермиевского типа. Эти состояния охарактеризованы моментом импульса, величина которого, оцененная в единицах постоянной Планка, зависит от числа атомов деформируемых нанокристаллов и может принимать макроскопические значения. Дано качественное объяснение основных закономерностей в изменении прочностных, диффузионных и демпфирующих свойств компактных нанокристаллических материалов на основании того, что квантовая генерация моментов импульса кристаллитов может приводить их в состояния вращательного движения.

Главная особенность компактных нанокристаллических материалов, отличающая их от обычных, связана с более высокими значениями прочностных характеристик в сочетании с лучшими демпфирующими свойствами и более сильной диффузионной подвижностью атомов [1]. Многочисленные попытки объяснения этой особенности основаны на оценке различий в структурных и (или) термодинамических свойствах отдельных кристаллитов и межкристаллитных границ. Несмотря на определенные успехи этих попыток (особенно в феноменологическом описании отдельных опытных зависимостей), можно предположить, что за существованием столь явных "аномальных" зависимостей скрыт достаточно простой механизм, объясняющий формирование нанокристаллических свойств. Без детальной разработки такого механизма оказывается возможным найти в решении задачи о микроскопическом деформировании кристалла такие стороны в поведении коллектива нанокристаллитов, которые прямо указывают на отличия свойств нанокристаллических материалов от макрокристаллических.

В работе [2] была предпринята попытка решения задачи о деформировании конечного кристалла точечными силовыми источниками с помощью квантования стационарных смещений атомов из узлов решетки. Основным результатом этого решения состоял в том, что в кристаллах с размерами порядка нанометров могут возникать деформационные состояния, которые по своим пространственным и энергетическим характеристикам качественно отличаются от известных. Поле смещений заряда в этих состояниях представлено в виде ограниченного набора Фурье-гармоник нулевых колебаний кристалла, квантование которых приводит к энергетическому спектру фермиевского типа. Предположение о возможности теплового возбуждения состояний спектра с отрицательными значениями энергии показывает допустимость существования в упругополяризованном или деформированном кристалле квазичастичных возбуждений, характеристики которых зависят от свойств кристалла и внешнего силового источника.

В данной работе показано, что особенности энергетического спектра деформационных возбуждений допускают существование квантовых упорядоченных состояний, соответствующих макроскопической величине момента импульса кристалла, размеры которого попадают в наноскопическую область. Этот результат с точки зрения формирования свойств наноматериалов согласуется с давно известной механической моделью, в которой инициированные внешним воздействием силовые взаимодействия между отдельными нанокристаллитами могут порождать их вращательные моменты и, следовательно, создавать одни и подавлять другие степени свободы кристаллитов во время произвольных изменений формы этих материалов.

Квантованные деформационные состояния кристалла имеют спектр

$$\tilde{\epsilon}_a(p) = \frac{v}{2} |p - 2n_a \tilde{p}_{0a}^3 / p^2|, \quad (1)$$

который включает импульсные компоненты нулевой энергии кристалла и энергии его монополюсного деформирования сторонним силовым источником [2]. В формулу (1) входят следующие величины: скорость распространения фононных состояний  $v = ne(\chi/\rho)^{1/2}$ , где  $n$  — число зарядов  $e$  в атомном объеме  $\Omega$ ,  $\chi$  — феноменологическая константа межатомной связи,  $\rho = m/\Omega$  — плотность кристалла; число фононных состояний  $n_a$ , определяющее компоненту волнового вектора  $k_a = 2\pi n_a/L_a$ , где  $L_a$  — длина кристалла вдоль выделенного направления; граничный импульс

$$\tilde{p}_{0a} = p_D (m_a/n_a N)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $p_D = \pi \hbar / \Omega^{1/3}$  — дебаевский импульс,  $N = V/\Omega$  — полное число атомов кристалла с объемом  $V$ ,  $m_a = E_{1a}^2 / \pi^3 \hbar v \chi$  — число квантованных деформационных состояний кристалла, деформированного сторонним электростатическим полем с компонентой  $E_{1a}$ .

Вычисление энергий возбужденных состояний для случаев  $\tilde{\varepsilon}_a$  ( $p \leq \tilde{p}_{0a}$ ) и  $\tilde{\varepsilon}_a$  ( $p \geq \tilde{p}_{0a}$ ) дает соответственно

$$\tilde{\varepsilon}_A = \varepsilon_D(1 - N_a/N), \quad (3)$$

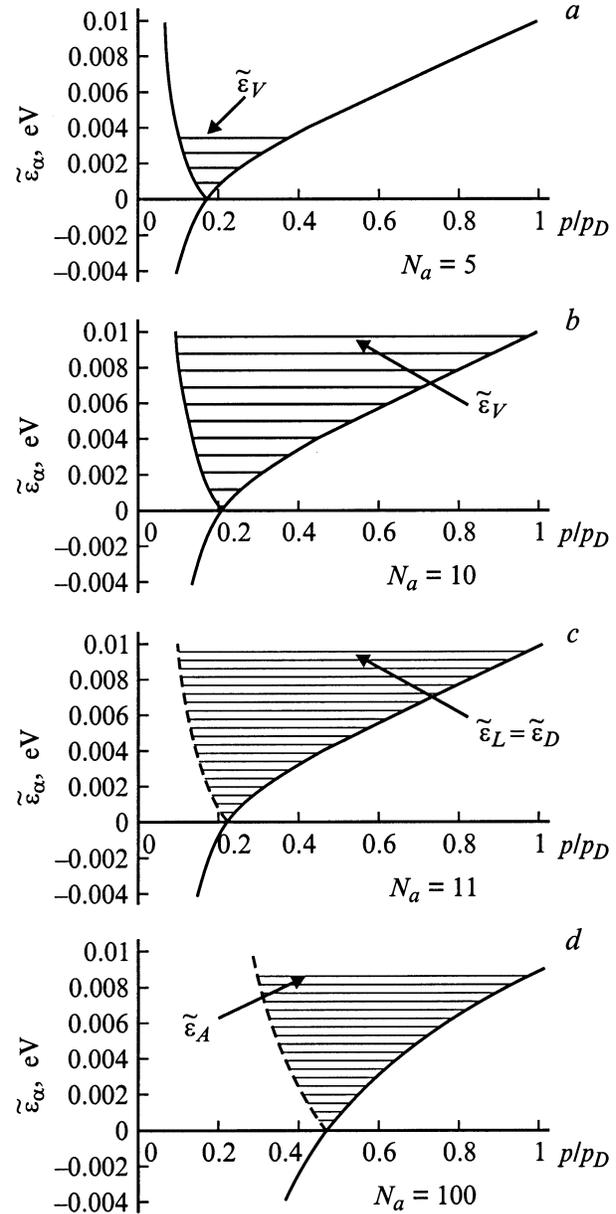
$$\tilde{\varepsilon}_V = \varepsilon_D(N_a - 1)/N^{1/3}, \quad (4)$$

где  $N_a$  — число монополюсно смещенных ионов в области силовой неоднородности кристалла. Для значений  $m_a = 2N_a = 2$  при  $\tilde{\varepsilon}_V = 0$  и  $m_a = 2N_a = 2N$  при  $\tilde{\varepsilon}_A = 0$  (что соответствует либо отсутствию поля смещений ионов, либо полному перекрытию кристалла полем деформации) значения числа  $N_a$  изменяются от 1 до  $N$ .

Возбужденные состояния с энергиями (3) формируются ветвью спектра (1) по величине наибольшего возможного импульса  $p_D$ , т.е. по наименьшей длине волны возбужденного состояния, которое может распространяться по кристаллической решетке с межатомным расстоянием  $\Omega^{1/3}$ . Эти состояния могут соответствовать коллективным колебаниям стационарно смещенных из узлов решетки ионов. Возбужденные состояния с энергиями (4) определяются другой ветвью спектра (1) по величине наименьшего возможного импульса  $p_L = p_D/N^{1/3}$  (т.е. по наибольшей длине волны возбужденного состояния, которое может распространяться по кристаллу с длиной  $L = (\Omega N)^{1/3}$ ). Физический смысл этих состояний не вполне ясен. Но поскольку эта ветвь образована возбужденными состояниями дырок, появляющихся в области отрицательных значений энергии, можно предположить, что в координатном пространстве энергиям  $\tilde{\varepsilon}_V$  соответствуют коллективные движения дискретного набора пустот, образованных смещенными состояниями ионов. Эти пустоты могут быть названы общепринятым термином "вакансии", однако с той оговоркой, что они в отличие от френкелевских вакансий образованы в данной модели малыми смещениями атомов из положений равновесия. В дальнейшем ветвь спектра (1), определяющую энергии  $\tilde{\varepsilon}_V$ , будем называть вакансионной, а ветвь спектра, определяющую энергии  $\tilde{\varepsilon}_A$ , — атомной.

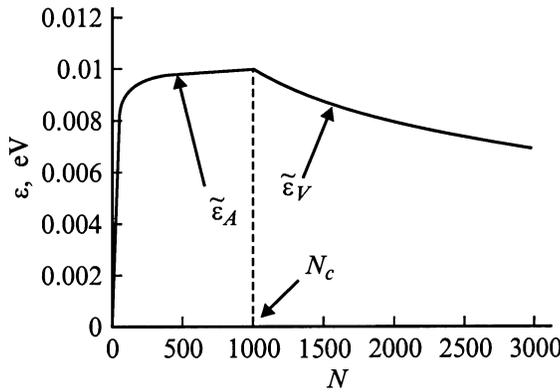
В [2] был рассмотрен случай формирования спектра (1) в зависимости от полного числа  $N$  атомов кристалла при заданном значении числа  $N_a$  монополюсно смещенных атомов в области силовой неоднородности и установленны основные свойства этого спектра. Остановимся на особенностях спектра, которые удобно выявить, анализируя зависимость  $\tilde{\varepsilon}_a(N_a, N = \text{const})$ .

На рис. 1 показаны спектры деформационных колебательных состояний для случая изменения числа  $N_a$  монополюсно смещенных ионов в области силовой неоднородности при неизменном полном числе  $N$  ионов кристалла и величине  $n_a = 1$ . Переход от спектра  $\tilde{\varepsilon}_a(N_a - 1)$  к спектру  $\tilde{\varepsilon}_a(N_a)$  соответствует скачкообразному изменению поля  $E_{1a}$  на величину, соответствующую переходу иона кристаллической решетки в очередное смещенное состояние. Изменение  $N_a$  от значения  $N_a = 5$  на рис. 1, *a* до  $N_a = 10$  на рис. 1, *b* показывает появление



**Рис. 1.** Спектры деформационных колебательных состояний нанокристалла с полным числом ионов  $N = 10^3$ . С увеличением числа  $N_a$  смещенных ионов в области силовой неоднородности характер изменения спектра определяется возрастанием фермиевского импульса  $\tilde{p}_{0a}$  от  $p_L$  до  $p_D$ . Переход от  $N_a = 5$  (*a*) к  $N_a = 10$  (*b*) показывает в соответствии с (10) увеличение числа  $N_a - 1$  уровней и увеличение числа  $2N_a$  состояний деформационной моды. Переход от  $N_a = N_{ac} = 11$  (*c*) к  $N_a = 100$  (*d*) показывает в соответствии с (11) уменьшение числа  $N - N_a$  уровней и по-прежнему увеличение числа  $2N_a$  состояний.

спектра, формируемого возбуждениями вакансионного характера, а от  $N_a = 11$  на рис. 1, *c* до  $N_a = 100$  на рис. 1, *d* — исчезновение спектра, формируемого возбуждениями атомного характера. Переход в формировании спектра с одной ветви на другую происходит при числе



**Рис. 2.** Энергия наивысшего возбужденного состояния в зависимости от числа  $N$  ионов кристалла. При  $N = N_c = 10^3$  имеет место переход величины  $\tilde{\varepsilon}$  от значений, сформированных атомной ветвью спектра, к значениям, сформированным вакансионной ветвью.

смещенных ионов, равно

$$N_{ac} = (N + N^{2/3}) / (1 + N^{2/3}) \approx N^{1/3} + 1. \quad (5)$$

Скорость распространения деформационных возбуждений, имеющих атомный характер, равна

$$v_A = (d\varepsilon/dp)_{p=p_D} \rightarrow v. \quad (6)$$

Деформационные возбуждения вакансионного типа имеют скорость

$$v_V = (d\varepsilon/dp)_{p=p_L} = v m_a, \quad (7)$$

которая в  $m_a$  раз больше скорости распространения акустических колебаний. Результаты (6) и (7) позволяют утверждать, что различие скоростей распространения атомных и вакансионных возбуждений аналогично различию скорости относительного смещения двух скрещенных под малым углом реек от скорости точки их пересечения.

Отличительной чертой спектра деформационных возбуждений (1) является несимметричность атомной и вакансионной ветвей относительно импульса Ферми (2). Помимо различия в скоростях возбужденных состояний эта несимметричность проявляется в различном характере изменения энергий возбужденных состояний (3) и (4) при переходе числа монополюс смещенных ионов через значение  $N_{ac}$ , определенное формулой (5). На рис. 2 это различие проиллюстрировано на примере зависимостей  $\tilde{\varepsilon}_V(N)$  и  $\tilde{\varepsilon}_A(N)$ .

Оценим структурные особенности в изменении спектра. Для значений  $N_a < N_{ac}$  энергетический интервал между ближайшими уровнями определяется величиной

$$\Delta\tilde{\varepsilon}_V = \tilde{\varepsilon}_V(N_a + 1) - \tilde{\varepsilon}_V(N_a) = \varepsilon_D / N^{1/3}, \quad (8)$$

а для  $N_a \geq N_{ac}$  — величиной

$$\Delta\tilde{\varepsilon}_A = \tilde{\varepsilon}_A(N_a) - \tilde{\varepsilon}_A(N_a + 1) = \varepsilon_D / N. \quad (9)$$

Энергетические интервалы (8) и (9) не зависят от числа  $m_a$  состояний спектра (или числа монополюс смещенных ионов), а определяются лишь свойствами деформируемого кристалла. Различие интервалов приводит к разному числу уровней спектра. При  $N_a < N_{ac}$  число энергетических уровней, которые могут быть заняты фермиевскими парами, равно величине

$$N_V = \tilde{\varepsilon}_V / \Delta\tilde{\varepsilon}_V = N_a - 1, \quad (10)$$

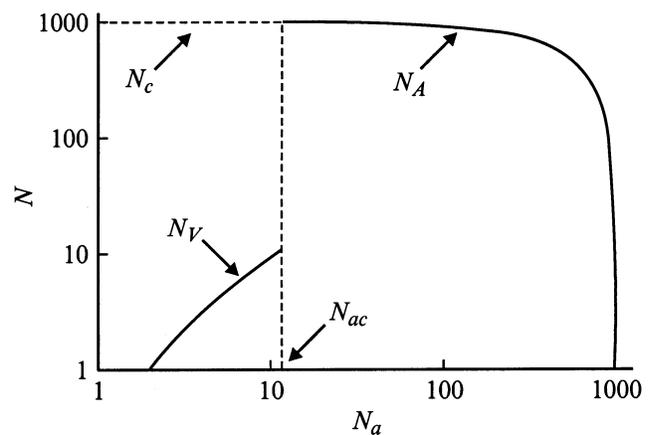
а при  $N_a \geq N_{ac}$  — величине

$$N_A = \tilde{\varepsilon}_A / \Delta\tilde{\varepsilon}_A = N - N_a. \quad (11)$$

Зависимости (10) и (11) показаны на рис. 3, из которого видно, что при значении  $N_c = (N_{ac} - 1)^3$  происходит резкое изменение числа энергетических уровней спектра.

Главное следствие изменения числа энергетических уровней при переходе через точку  $N_c$  состоит в том, что фонная накачка спектра деформационными парами в условиях различной структуры уровней может приводить к отличию в характере их заполнения. Например, полагая, что все  $m_a$  состояний переведены фононами в возбужденные состояния, для  $N_a < N_{ac}$  имеет место зона энергий с полным заполнением уровней парами противоположно направленных деформационных спинов. При  $N_a \geq N_{ac}$  число уровней энергии может превышать число пар, поскольку  $N \geq N_a$ . В точке  $N_a = N_{ac}$  число уровней  $N_c \gg m_{ac} = N_{ac}/2$  и, следовательно, имеет место частично заполненная энергетическая зона, которая допускает генерацию спиновых избытков из  $m_a$  допустимых состояний фермиевских деформационных пар в  $n_a$  фонных состояниях тепловых нормальных колебаниях кристалла.

Предположение о том, что дополнительное внешнее силовое воздействие или обменное воздействие могут



**Рис. 3.** Изменение числа энергетических уровней спектра деформационных возбуждений кристалла в зависимости от числа монополюс смещенных ионов в области силовой неоднородности. При  $N_a = N_{ac} = 11$  число уровней спектра  $N - N_{ac} \gg m_{ac}$  (полного числа деформационных спинов).

упорядочить деформационные спины, позволяет определить возможный момент импульса нанокристалла

$$L = \hbar N_a n_a \approx \hbar N^{1/3} n_a.$$

Поскольку в образовании деформационных коллективных мод могут принимать участие все возможные фонные состояния от  $n_a = 1$  до  $n_a \approx N$ , то момент импульса может принимать значения от нижнего

$$L_l \approx \hbar N^{1/3} \quad (12)$$

до верхнего

$$L_h \approx \hbar N^{4/3}. \quad (13)$$

Формулы (12) и (13) показывают, что для типичных значений числа атомов в нанокристаллах величина  $L$  может принимать макроскопические (хотя в рассматриваемом случае точнее было бы сказать наноскопические) значения и, следовательно, обуславливать появление вращательного момента нанокристалла.

Таким образом, в нанокристаллах, подвергшихся деформации внешним силовым источником, могут возникнуть упорядоченные состояния фермиевских деформационных мод, генерированных тепловыми возмущениями. Эти состояния в свою очередь могут приводить нанокристалл в состояние вращательного движения и определять его неустойчивость, например, как в случае неустойчивости малых частиц на подложке [3–5].

В компактных материалах, находящихся под внешней нагрузкой, момент импульса  $L$  должен способствовать проскальзыванию или прокручиванию нанокристаллитов по их границам, обеспечивая усиление пластических свойств, как это имеет место, например, в керамических наноматериалах, в частности в нанокерамике на основе гидроксипатита [1] или в керамике на основе поликристаллического тетраоксида  $ZrO_2$  [6]. Далее нетрудно представить, что даже при отсутствии внешнего силового воздействия, но лишь за счет температурных градиентов силовое взаимодействие между нанокристаллитами сохраняется и, следовательно, сохраняется тепловая генерация моментов  $L$ . Поэтому явление проскальзывания или прокручивания нанокристаллитов также должно иметь место. И в том, и в другом случае вращательные движения нанокристаллитов должны приводить к усилению диффузионного переноса атомов по межкристаллитному пространству.

Оценим возможные скорости  $v$  движения поверхностных атомов вращающегося нанокристаллита. Полагая, что механический момент нанокристалла  $L = Mvr$ , где  $M$  — его масса и  $r$  — средний радиус, и беря за основу типичный случай  $r = 10$  nm для типичных твердотельных значений атомных объемов  $\Omega \approx 10^{-23}$  cm<sup>3</sup> и плотностей  $\rho \approx 10$  g/cm<sup>3</sup>, из формулы (12) найдем нижний порядок скорости

$$v_l = \frac{\hbar N^{1/3}}{Mr} \approx \frac{10^{-27} \cdot 10^{5/3}}{10^{-17} \cdot 10^{-6}} \approx 10^{-3} \text{ cm/s},$$

а из формулы (13) — верхний

$$v_h = \frac{\hbar N^{4/3}}{Mr} \approx \frac{10^{-27} \cdot 10^{20/3}}{10^{-17} \cdot 10^{-6}} \approx 10^2 \text{ cm/s}.$$

Если же исходить из рассмотренного в данной статье случая  $N = 10^3$ , который для типичных значений параметров соответствует нанокристаллу со значением среднего радиуса  $r \approx 1$  nm, то

$$v_l \approx \frac{10^{-27} \cdot 10}{10^{-19} \cdot 10^{-7}} \approx 1 \text{ cm/s},$$

$$v_h \approx \frac{10^{-27} \cdot 10^4}{10^{-19} \cdot 10^{-7}} \approx 10^3 \text{ cm/s}.$$

Тенденция очевидна: с уменьшением размера нанокристаллита растет скорость вращения его поверхности. Нетривиально другое, а именно высокие значения скоростей, которые могут качественно обосновать исключительно высокую диффузионную подвижность атомов в наноматериалах [1]. Экспериментальные данные говорят о том, что подвижность атомов в наноматериалах на 5–6 порядков больше, чем в обычных поликристаллах, и, следовательно, косвенно подтверждают приведенные оценки.

Еще можно заметить, что наибольшая из оценок скоростей не так уж далека от типичного значения скорости распространения длинноволновых упругих колебаний  $c \approx 10^5$  cm/s. Не связано ли явление, которое называют сверхпластичностью, с условием совпадения скорости вращения поверхностей нанокристаллов со скоростью звука? Для ответа на этот вопрос необходим эксперимент *in situ*, который позволил бы в процессе деформации наблюдать за поведением отдельных нанокристаллитов.

Теперь коснемся темы более высоких, чем у обычных поликристаллов, прочностных свойств компактных нанокристаллических материалов. Например, при нормальных температурах микротвердость наноматериалов в 2–7 раз выше, чем в крупнозернистых поликристаллах [1]. Это свойство представляется наиболее изученным, возможно, потому что явление повышения прочности поликристаллов с уменьшением размеров зерен давно известно. Не принимая во внимание известные отклонения от этой закономерности, тем не менее можно полагать, что подход к оценкам микротвердости с позиции существования собственных моментов импульса нанокристаллитов может отразить новые стороны в физике взаимодействия двух твердых тел.

Исследование микротвердости методом Викерса проводится с помощью алмазной пирамиды, вдавливаемой в поверхность материала и создающей неоднородную силовую нагрузку. Неоднородное распределение поля сил, наложенное на неупорядоченную структуру векторного поля собственных моментов импульсов нанокристаллитов, может привести к упорядочению<sup>1</sup> вращений

<sup>1</sup> Возможно, следует заметить, что в данной ситуации речь идет о классическом упорядочении в отличие от ситуации с квантовым упорядочением деформационных спинов, формирующих момент  $L$ .

кристаллитов. Создание упорядоченной структуры векторного поля моментов должно делать коллективную реакцию нанокристаллитов более жесткой, хотя бы за счет подавления в такой системе поступательных степеней свободы отдельных нанокристаллов.

Наконец, обратимся к вопросу о демпфирующих свойствах. В работе [7] содержится вывод о том, что улучшение демпфирующих свойств нанокристаллических материалов может быть следствием вырезания длинноволновых фононов нанокристалла протяженными силовыми неоднородностями. Помимо этого, из результатов статьи [2] и данной работы следует, что формирование коллективной колебательной системы деформационных спинов возможно лишь за счет вырезания длинноволновой части фононного спектра кристалла. Основываясь на геометрическом аспекте (традиционном для исследования демпфирующих свойств), можно заключить, что особенности коллективного поведения вращающихся нанокристаллов в упорядоченном и неупорядоченном состояниях должны проявляться в экспериментальных данных по внутреннему трению.

Автор благодарит А.Г. Ляпина, О.А. Казакова и Ф.И. Маняхина за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] А.И. Гусев. УФН **168**, 1, 55 (1998).
- [2] В.В. Мещеряков. ФТТ **42**, 9, 1700 (2000).
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, (1992).
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi. Phys. Rev. Lett. **56**, 6, 616 (1986).
- [5] J.-O. Bovin, R. Wallenberg, D.J. Smith. Nature **317**, 47 (1985).
- [6] F. Wakai, S. Sakagushi, Y. Matsuno. Advanced. Ceram. Mater. **1**, 3, 259 (1986).
- [7] В.В. Мещеряков. ЖЭТФ **111**, 5, 1845 (1997).