

01:05

## Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии  
Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия  
E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2012 г.

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности, показано, что в области высоких температур модуль упругости ( $B$ ) уменьшается при уменьшении размера нанокристалла ( $N$ ), что обусловлено ростом поверхностного давления. Но в области низких температур зависимость  $B(N)$  менее заметна, и возможен случай, когда функция  $B(N)$  возрастает при уменьшении размера нанокристалла. Это связано с тем, что при низких температурах рост поверхностного давления (которое больше, чем при высоких температурах) приводит к увеличению модуля упругости всего нанокристалла. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы, тем заметнее изменение функции  $B(N)$ .

Исследования последних лет [1–3] показали, что изотермический модуль упругости ( $B$ ) с уменьшением размера нанокристалла ведет себя по-разному: для большинства веществ он уменьшается, но для некоторых веществ величина  $B$  либо увеличивается при уменьшении размера, либо не зависит от размера нанокристалла. Но теоретического объяснения, почему так происходит, до сих пор нет. Поэтому изучению зависимости величины  $B$  от размера и формы нанокристалла при различных температурах и посвящена данная работа.

Рассмотрим систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V/N$ ), числа атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -sdT - Pdv + \left(\frac{\mu}{N}\right)dN + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \quad (1)$$

Затем  $s$ ,  $\mu$  и  $\sigma$  — удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Если число атомов в системе не изменяется:  $dN = 0$ , то давление для всей ограниченной поверхностью  $\Sigma$  системы можно представить в виде:

$$P(T, v, N) = - \left[ \frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \quad (2)$$

где объемное и поверхностное давление определяются выражениями [4,5]:

$$P_{in}(T, v) = - \left[ \frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T,N, \rightarrow \infty},$$

$$P_{sf}(T, v, N) = \left[ \frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \quad (3)$$

Первый сомножитель в (3) — это давление Лапласа:

$$P_{ls} = \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[ \frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N}. \quad (4)$$

Выражение для функции  $\Delta_p$  из (3) имеет вид:

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N}. \quad (5)$$

Для жидкой фазы выполняется  $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$ . Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Потому величина  $\sigma$  для жидкой фазы не будет меняться с ростом  $\Sigma$  и  $\Delta_p = 0$ . Но для твердой фазы  $\Delta_p \neq 0$  [6], что приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [4,5]: 1) выполняется:  $P_{sf} < P_{ls}$ ; 2) при определенных условиях поверхностное давление становится растягивающим:  $P_{sf} < 0$ .

Если кристаллическая структура и форма поверхности не изменяются при изотермическом изменении удельного объема, то функции  $P_{ls}$  и  $\Delta_p$  из (4) и (5) равны:

$$P_{ls} = \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[ \frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right), \quad (6)$$

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N} = - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f}, \quad (7)$$

где  $c$  — среднее (по всему нанокристаллу) расстояние между центрами ближайших атомов,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $f$  — параметр, управляющий формой нанокристалла.

Из (2) можно получить выражение для изотермического модуля упругости в виде:

$$B = -v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = B_{in} - B_{sf}, \quad (8)$$

где объемный и поверхностный вклад в модуль упругости равны:

$$\begin{aligned} B_{in} &= -v \left( \frac{\partial P_{in}}{\partial v} \right), B_{sf} = -v \left( \frac{\partial P_{sf}}{\partial v} \right)_T \\ &= P_{ls} \left\{ \frac{1}{3} (1 - \Delta_p)(1 + 2\Delta_p) + \left[ \frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Учтя, что поверхностное давление  $P_{sf}$  действует и на внутренний объем нанокристалла, для модуля упругости можно принять:  $B = B(0)_{in} + B(P)_{in}' P_{sf} - B_{sf}$ , где  $B(P)_{in}' = (\partial B / \partial P)_{in}$ . Тогда получим:

$$B = B(0)_{in} - P_{ls} \Delta B_{sf}, \quad (10)$$

где введена безразмерная функция:

$$\Delta B_{sf} = (1 - \Delta_p) \left\{ -B(P)_{in}' + \left\{ \frac{1}{3} (1 + 2\Delta_p) - \left[ \frac{\partial \ln(1 - \Delta_p)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\} \right\}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что функция  $\Delta B_{sf}$  состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое:  $B(P)_{in}' P_{sf} / P_{ls}$ , обусловлено увеличением модуля упругости внутреннего объема нанокристалла из-за сжатия его поверхностным давлением. Второе слагаемое в фигурных скобках:  $-B_{sf} / P_{ls}$ , связано с увеличением поверхностного вклада в модуль упругости при уменьшении удельного объема нанокристалла (см. (9)).

Как видно из (1), удельная поверхностная энергия определяется выражением [5,7]:

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_{T,N,v} = \left( \frac{\partial F}{\partial f} \right)_{T,N,v} / \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial f} \right)_{T,N,v}. \quad (12)$$

Как и в работах [4,5,7], положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченного гранями (100). Величина  $f = N_{ps}/N_{po}$  — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$ .

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому вместо первого координационного числа ( $k_n$ ) необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера ( $N$ ), так и от формы наносистемы [4,5]. При этом структуру системы полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ . Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму и поверхность которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , назовем RP-моделью.

В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от  $N$  и  $f$  описывается выражением [4,5]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (13)$$

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ ,  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры,  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  — функция формы, которая достигает минимума, равного единице при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой — кубической формы параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 f [c(N, f)]^3 = N\alpha [c(N, f)]^3, \quad \Sigma = 6[c(N, f)]^2 \alpha_s (N\alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad (14)$$

где  $\alpha_s$  — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла:  $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ . Легко видеть, что объем нанокристалла  $V$  в (14) зависит от формы системы (т.е. от величины  $f$ ) только через зависимость  $c(N, f)$ .

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (15)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры:  $b > a$ .

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ для удельной поверхностной энергии грани (100), давления Лапласа и функции  $\Delta_p$  RP-модели можно получить [4,5,7]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r_0^2}L_e(N, f),$$

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V}\sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3}c(N, f)}\sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c(N, f)}\sigma, \quad (16)$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f}$$

$$= 1 + \frac{1}{2L_e(N, f)} \left\{ U(R)' - 9 \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}. \quad (17)$$

Здесь  $R = r_0/c$  — линейная относительная плотность,  $L_e(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T)$ ,

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}, \quad U(R)' = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma}{(b+2)} \left[ \frac{k_b \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (18)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T},$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $\Theta_E$  — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [8, с. 116]:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ , функции  $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(v)]_T$  и  $q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(v)]_T$  — первый и второй параметры Грюнаизена. Выражение для функций  $\Theta$ ,  $\gamma$  и  $q$  получены в [5,9], а их зависимость от  $N$  и  $f$  изучена в [5,10–12].

Подставляя эти выражения (16)–(18) в (11), получим:

$$\Delta B_{sf} = \frac{-1}{2L_e(N, f)} \left\{ \frac{1}{3} U(R)'' - [B(P)'_{in} - 1] U(R)' \right.$$

$$\left. + 9H_w(N, T) \left\{ \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] [B(P)'_{in} - 1] + Q_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right\} \right\}, \quad (19)$$

где введены обозначения:

$$U(R)'' = R \left[ \frac{\partial U(R)'}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a},$$

$$Q_w(y) = \gamma^2 \{ 2t_y(y) - [t_y(y)]^2 + t_y(y)' \} - q [2\gamma + \gamma t_y(y) + z - q], \quad (20)$$

$$z = - \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \ln v} \right)_{N,T,k_p,f},$$

$$t_y(y)' = y \left[ \frac{\partial t_y(y)}{\partial y} \right] = \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]^2} [1 + y - (1 - y) \exp(2y)].$$

Поверхностное сжатие у нанокристаллов таких веществ, как алмаз, кремний и железо (которые изучались в рамках RP-модели в [10–12]), незначительно и наиболее заметно проявляется при низких температурах:  $T \ll \Theta$ . Поэтому для оценки величины  $\Delta B_{sf}$  положим:  $c = r_0(1 - \delta)$ , где  $\delta = (r_0 - c)/r_0 \ll 1$ . Тогда можно принять:

$$R^k = (r_0/c)^k = 1/(1 - \delta)^k \cong 1 + k\delta, \quad U(R) \cong -1,$$

$$U(R)' \cong a b \delta, \quad U(R)'' \cong a b [1 + (b + a)\delta]. \quad (21)$$

Для макрокристалла ( $N = \infty$ ) при  $R = r_0/c = 1$  и  $T = 0$  К из (18) имеем:

$$H_w(\infty, 0) = H_w(N = \infty, T = 0 \text{ К}) \\ = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \frac{6\gamma(1)}{b + 2} \left[ \frac{k_b \Theta_E(1)}{Dk_n(\infty)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) = \frac{9\gamma(1)}{4(b + 2)} \left[ \frac{k_b \Theta(1)}{Dk_n(\infty)} \right], \quad (22)$$

где  $\Theta(1)$ ,  $\gamma(1)$  и  $q(1)$  — значения температуры Дебая,  $\gamma$  и  $q$  при  $N = \infty$  и  $R = 1$ .

Для „неквантовых“ кристаллов типа алмаза, кремния и железа энергия „нулевых колебаний“ много меньше глубины межатомного потенциала (15), и для них  $H_w(\infty, 0) \approx 10^{-3}$ . Для таких кристаллов можно использовать приближения [4,5,7]:

$$\Theta(N, f)^* = \frac{\Theta(N, f)}{\Theta(\infty)} \cong [k_n(N, f)^*]^{1/2} R^{(b+2)/2}, \quad \gamma(N, f) \cong \frac{b + 2}{6} = \gamma(1), \\ q(N, f) \cong q(1) [k_n(N, f)^*]^{1/2} R^{(b+2)/2}, \quad z(N, f) \cong \gamma(N, f) \cong \gamma(1) \gg q(1), \quad (23)$$

$$L_e(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T) \cong -1 + 3H_w(N, T) \cong -1.$$

Для „неквантовых“ кристаллов можно также использовать приближение [5, с. 66; 13]:

$$B(P)_{in}' \cong 2 + (b + a)/3. \quad (24)$$

При высоких температурах ( $T \gg \Theta_E$ ) имеем:  $E_w \cong T/\Theta_E$ ,  $t_y \cong 0$ ,  $t_y' \cong 0$ ,  $Q_w \cong -3\gamma q < 0$ . Поэтому, используя (21), (23) и (24), из (19) получим:

$$\Delta B_{sf}(T \gg \Theta) \cong \frac{ab}{6} \left\{ 1 - 3\delta + \frac{12(2a - b) q(1) H_w(\infty, 0)}{ab [k_n(N, f)^*]^{1/2}} \left[ \frac{T}{\Theta(1)} \right] R^{(b+2)/2} \right\}. \quad (25)$$

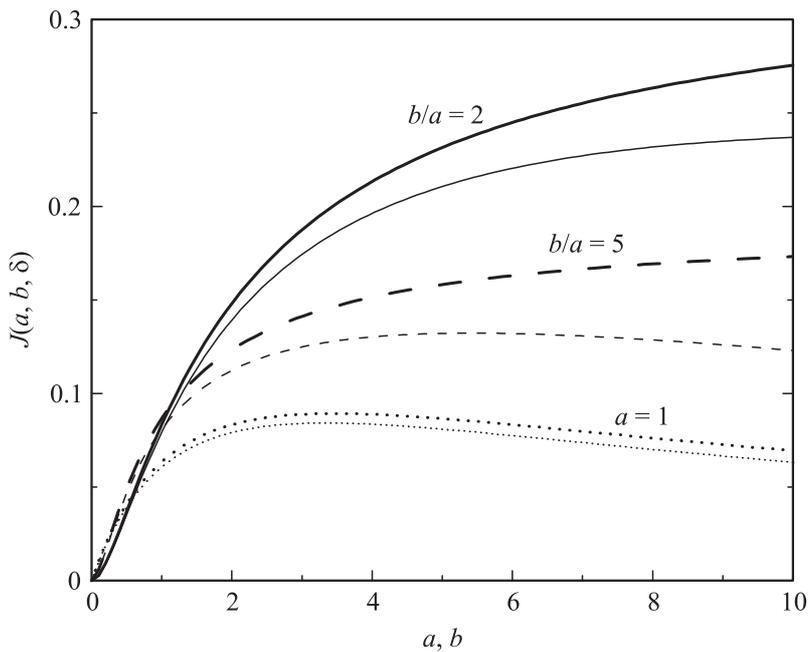
При низких температурах ( $T \ll \Theta_E$ ) имеем:  $E_w \cong 0.5$ ,  $t_y \cong 1$ ,  $t_y' \cong 0$ ,  $Q_w \cong \gamma^2 - 3\gamma q \cong \gamma^2 > 0$ . Таким образом, используя (21), (23) и (24), из (19) получим:

$$\Delta B_{sf}(T \ll \Theta) \cong \frac{ab}{6} \left\{ 1 - 3\delta - \frac{9(b + 2a + 4) \gamma(1) H_w(\infty, 0)}{2ab [k_n(N, f)^*]^{1/2}} R^{(b+2)/2} \right\}. \quad (26)$$

Из (25) видно, что при высоких температурах  $\Delta B_{sf} > ab/6$ , т.е. здесь модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла. Размерная зависимость модуля упругости нанокристалла при  $T \gg \Theta$  будет определяться функцией  $P_{ls}$  — давлением Лапласа, которое  $\sim Z_s(f) N^{-1/3}$ , т.е. увеличивается при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении  $N$ , либо при изомерном ( $N = \text{const}$ ) отклонении параметра формы  $f$  от единицы. Из (26) видно, что при низких температурах величина  $\Delta B_{sf}(N)$  намного меньше, чем при высоких температурах. Более того, при  $T \ll \Theta$  возможен случай, когда функция  $\Delta B_{sf}$  может менять знак. В этом случае модуль упругости будет расти при уменьшении размера нанокристалла. Из (26) видно, что для того, чтобы выполнялось:  $\Delta B_{sf} < 0$ , должно соблюдаться неравенство:

$$\frac{H_w(\infty, 0)}{[k_n(N, f)^*]^{1/2}} \geq J(a, b, \delta) = \frac{4ab}{3(b+2)(b+2a+4)} \left[ 1 - \left( 4 + \frac{b}{2} \right) \delta \right]. \quad (27)$$

На рисунке показано поведение функции  $J(a)$  при  $b/a = 2$  и  $b/a = 5$  и функции  $J(b)$  при  $a = 1$ . Из рисунка легко понять, что



Поведение функции  $J(a)$  при  $b/a = 2$  (две верхние сплошные кривые), при  $b/a = 5$  (две средние пунктирные кривые) и зависимость  $J(b)$  при  $a = 1$  (две нижние точечные кривые). В каждой паре кривых верхняя толстая линия рассчитана при  $\delta = 0$ , а нижняя тонкая — при  $\delta = 0.01$ .

неравенство (27) выполняется лучше для веществ, у которых величина  $b/a$  максимальна. Это достигается у ионных кристаллов, где  $a = 1$ , а величина  $b$  изменяется от 4.17 (NiO) до 12.08 (AgBr) [14].

Таким образом, для „неквантовых“ веществ (где  $H_w(\infty, 0) \ll 1$ ) модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем данное уменьшение тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели — это куб). Эта зависимость  $B(N, f)$  определяется давлением Лапласа, которое  $\sim Z_s(f)N^{-1/3}$ , т.е. увеличивается при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении  $N$  либо при изомерном ( $N = \text{const}$ ) отклонении параметра от единицы. В области низких температур зависимость  $B(N)$

менее заметна, чем при высоких, и здесь возможен случай, когда функция  $B(N)$  возрастает при уменьшении размера нанокристалла. Увеличение функции  $B(N)$  при уменьшении размера более вероятно либо у ионных нанокристаллов, либо у нанокристаллов „квантовых“ веществ, где величина  $H_w(\infty, 0)$  достаточно большая, чтобы выполнялось неравенство (27).

Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 10-02-00085-а).

## Список литературы

- [1] Price W.J., Leigh S.A., Hsu S.M., Patten T.E., Liu Gang-yu. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. N 4. P. 1382–1388.
- [2] Kim H., Windl W. // J. Comp. and Theoret. Nanosci. 2007. V. 4. N 1. P. 65–70.
- [3] Бацанов С.С. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 51. № 3. С. 618–630.
- [4] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 1. С. 24–33.
- [5] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [6] Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162. В. 9. С. 49–124.
- [7] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 924–937.
- [8] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. (*Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973*).
- [9] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 1. С. 33–36.
- [10] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 6. С. 1206–1214.
- [11] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 7. С. 104–110.
- [12] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 5. С. 59–71.
- [13] Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия: В 2 т. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961*).
- [14] Магомедов М.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 12. С. 3724–3729.