

УДК 532.6: 546.22
DOI 10.25205/2541-9447-2020-15-2-97-104

Роль фононов в стабильности металлических наночастиц

В. Л. Орлов¹, А. В. Орлов²

¹ *Независимый исследователь
Барнаул, Россия*

² *Югорский государственный университет
Ханты-Мансийск, Россия*

Аннотация

Предложена новая модель металлической наночастицы. Согласно модели наночастица представляет собой полую сферу. Существование нанополости внутри частицы связывается с особенностями поведения фононов. При нагревании частицы напряжения в ее стенках рассчитаны с учетом теории толстостенной оболочки. Показано, что при переходе к пластическому состоянию растягивающие напряжения на поверхности наночастицы оказываются достаточными для плавления. Обсуждается зависимость температуры плавления от размера наночастицы.

Ключевые слова

металлические наночастицы, атомные колебания, фононы, оболочки

Для цитирования

Орлов В. Л., Орлов А. В. Роль фононов в стабильности металлических наночастиц // Сибирский физический журнал. 2020. Т. 15, № 2. С. 97–104. DOI 10.25205/2541-9447-2020-15-2-97-104

The Role of Phonons in Stability of Metallic Nanoparticles

V. L. Orlov¹, A. V. Orlov²

¹ *Independent Researcher
Barnaul, Russian Federation*

² *Yugra State University
Khanty-Mansiysk, Russian Federation*

Abstract

A novel model of a metallic nanoparticle is proposed. The model represents the nanoparticle as a hollow sphere. The existence of a nanohollow inside a particle is related to the behavior of phonons. The strain in the walls of a particle when it's heated is calculated utilizing the theory of a thick-walled shell. We show that in the transition to the elastic state, the expansion strains at the surface of a nanoparticle become sufficient for melting. The dependency of melting temperature on the size of a nanoparticle is discussed.

Keywords

metallic nanoparticles, atomic oscillations, phonons, shells

For citation

Orlov V. L., Orlov A. V. The Role of Phonons in Stability of Metallic Nanoparticles. *Siberian Journal of Physics*, 2020, vol. 15, no. 2, p. 97–104. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2020-15-2-97-104

Изучению физических свойств малых атомных сегрегаций посвящено большое количество оригинальных экспериментальных работ, результаты которых обобщены в ряде обзоров и монографий [1–5].

Во-первых, область размеров наночастиц может быть разделена на две подобласти. В первой, с числом атомов в кластере до нескольких десятков, значительно влияние индивидуальных свойств атомов. Вторая подобласть (с размером от 2 до 50 нм) характеризуется тем, что здесь проявляются общие закономерности, не связанные с сортом атомов, формирующих кластер. Именно здесь некоторые свойства наночастиц (температура плавления, например) монотонно зависят от размеров.

Температура плавления металлической частицы зависит от размера частицы, и эта зависимость, характерная для различных металлов, может служить основой для построения модели подобных объектов. В данной работе в качестве примера рассматриваются наночастицы золота. На рис. 1 приведены результаты опытной зависимости температуры плавления частиц золота от размеров. Результаты позаимствованы из [6; 7].

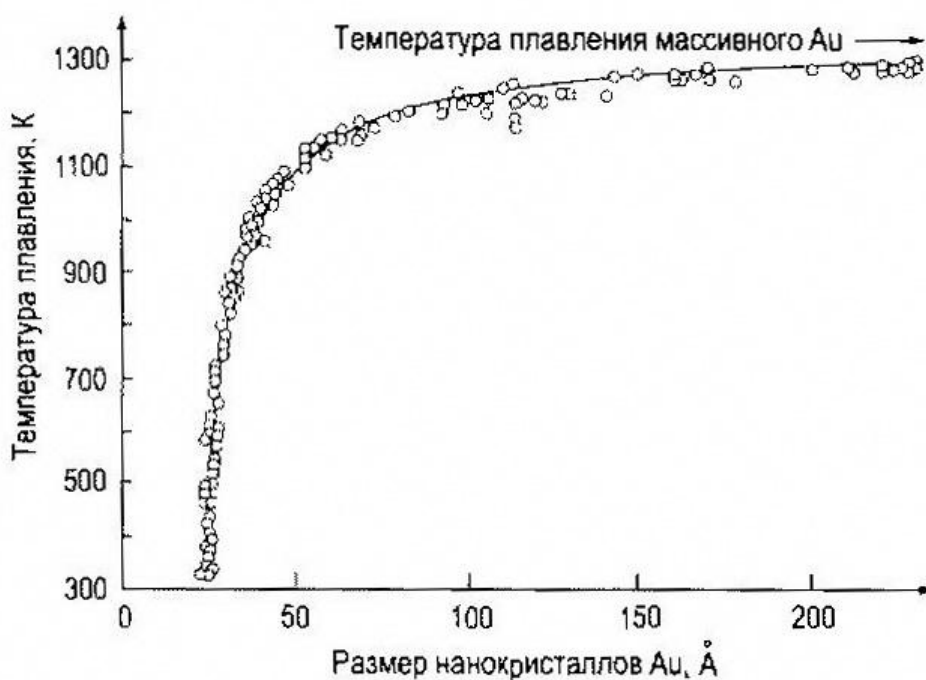


Рис. 1. Зависимость температуры плавления частиц золота от размеров [6; 7]
Fig. 1. Size dependence of melting temperature in particles of gold [6; 7]

Аналогичных экспериментальных работ достаточно много [8–10].

Известно, что температура плавления металлического кристалла зависит главным образом от давления. Так как температура плавления кристаллов малых размеров ниже температуры плавления массивного образца, следует полагать, что в наночастицах действуют значительные растягивающие напряжения. Модель металлической частицы малых размеров должна в первую очередь объяснить появление этих напряжений. Проведенный анализ показывает, что в настоящее время такой модели не существует.

Зависимость упругих растягивающих напряжений, обеспечивающих регистрируемое снижение температуры плавления, от радиуса частицы приведена в табл. 1. Величина напряжений рассчитывалась по соотношению Клайперона – Клаузиуса. При этом сделано предполо-

жение, что изменение знака напряжений (растягивающих на сжимающие) не меняет модуля изменения температуры плавления. Считаем такое предположение вполне разумным для случаев, когда величина напряжений меньше предела текучести материала.

Таблица 1

Максимальные растягивающие напряжения на поверхности частицы

Table 1

Maximum stretching strains at the surface of a particle

R = 2,5 нм		R = 5 нм		R = 10 нм		R = 15 нм	
$\Delta T_{пл}$	$\Delta P, МПа$	$\Delta T_{пл}$	$\Delta P, МПа$	$\Delta T_{пл}$	$\Delta P, МПа$	$\Delta T_{пл}$	$\Delta P, МПа$
780	15,6	500	10	240	4,8	50	0,2

В данной работе предлагается структурная модель металлической частицы, основанная на формирующем действии фононов.

Предварительно полезно напомнить одно из важных свойств фононов. Фононы есть квантово-механический аналог колебаний атомов кристаллической решетки (волны вероятности). Их амплитуда значительно меньше размеров самого атома. Для оценки амплитуды колебаний воспользуемся соотношением

$$\hbar\omega = \frac{M\omega^2 x^2}{2},$$

где $M \approx 10^{-25}$ кг – масса атома; $\omega \approx 10^{13}$ с⁻¹ – частота фонона. Получаем амплитуду колебаний атома $x \approx 10^{-11}$ м. Межатомные расстояния составляют величину $(3 \div 5) \cdot 10^{-10}$ м.

При повышении температуры кристалла амплитуда атомных колебаний возрастает до величины, определяемой так называемым критерием Линдермана, при превышении которого кристалл плавится, а затем испаряется. Максимальная амплитуда колебаний атомов перед испарением – $\leq 10^{-10}$ м.

Пусть имеется металлическая частица достаточно малых размеров. Атомы частицы совершают малые колебания. Для малой частицы колебания атомов могут быть представлены как совокупность радиальных (направлены вдоль линии, соединяющей атом с некоторым центром частицы) и тангенциальных колебаний.

Радиальные колебания (сферические фононы) представляют собой сходящуюся акустическую волну. Энергия такой волны изменяется по закону $\sim \frac{1}{r^2}$, где r – расстояние от центра частицы. При малых размерах частицы даже совсем малые радиальные колебания атомов при приближении к центру будут значительно увеличиваться, их амплитуда станет превышать предел Линдермана. В результате центральная часть окажется перешедшей в газообразное состояние.



Рис. 2. Модель сферической металлической частицы
Fig. 2. Model of a spherical metal particle

На рис. 2 представлена модель металлической частицы малых размеров. Характерным в модели является наличие в центре сферической частицы полости радиусом r , заполненной паром при температуре плавления. Для оценки размеров этой полости следует знать температуру частицы (по сути – предысторию образца) и условие на границе полости. На границе полости радиальные фононы должны иметь амплитуды, соответствующие кипению материала (3153 К для золота). Изменение средней кинетической энергии радиальных фононов подчиняется закону обратных квадратов:

$$\frac{E_0}{E_{кин}} = \frac{r^2}{R^2} \text{ или } \frac{T_0}{T_{кин}} = \frac{r^2}{R^2}.$$

Отсюда

$$r = R \sqrt{\frac{T_0}{T_{кин}}}.$$

По поводу T_0 (температуры образца) должны быть сделаны некоторые замечания. Дело в том, что T_0 – температура, при которой формировалась структура, показанная на рис. 2. При изменении T_0 указанная структура «замораживается», и переход к структуре, соответствующей новому значению T_0 , занимает очень большое время. За это время должна произойти перестройка структуры, что связано с диффузионными процессами.

В табл. 2 приводятся результаты оценочных расчетов.

Таблица 2

Радиусы внутренней полости наночастицы (нм)

Table 2

Radii of the inner hollow of a nanoparticle (nm)

$T_0=500$ К				$T_0=1000$ К			
$R=2,5$ нм	$R=5$ нм	$R=10$ нм	$R=15$ нм	$R=2,5$ нм	$R=5$ нм	$R=10$ нм	$R=15$ нм
1,0	2,0	4,0	6,0	1,4	2,8	5,6	8,2

Объем внутренней полости наночастицы равен 6 % от объема частицы при $T_0=500$ К и 18 % при $T_0=1000$ К.

При нагревании образца давление в полости растет главным образом за счет роста концентрации молекул газа во внутренней газовой области. При высоких температурах радиальные фононы стремятся расширить внутреннюю область.

В результате модель металлической наночастицы оказывается толстостенной сферической оболочкой, нагруженной внутренним давлением [11; 12]. Если внутреннее давление P удовлетворяет соотношению

$$P < \frac{2}{3} \cdot \frac{R^3 - r^3}{r^3} \sigma_T,$$

то оболочка деформируется упруго. Здесь σ_T – предел текучести (для золота $\sigma_T = 3.43$ МПа). Напряжения при упругом деформировании определяются по формулам Ламе теории упругости:

$$\sigma_r = \frac{Pr_1^3}{r_2^3 - r_1^3} \left[1 - \left(\frac{r_2}{r} \right)^3 \right]; \quad (1)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = \frac{Pr_1^3}{r_2^3 - r_1^3} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_2}{r} \right)^3 \right]. \quad (2)$$

Здесь r_1 и r_2 соответственно внутренний и внешний радиусы оболочки, r – текущий радиус.

Распределение напряжений в толстостенной сферической оболочке в области упругой деформации показано на рис. 3. Окружное напряжение является растягивающим, а радиальное – сжимающим.

При низких температурах выполняются соотношения (1), (2), т. е. деформации являются абсолютно упругими (эпюры напряжения показаны на рис. 3, а).

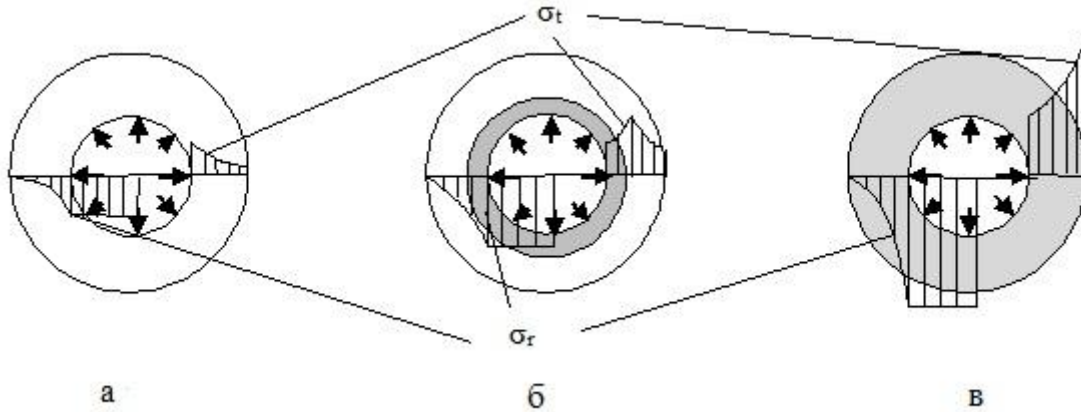


Рис. 3. Эпюры радиальных и окружных напряжений на различных стадиях нагрева
 Fig. 3. Diagrams of radial and tangential strains at different stages of heating

При повышении температуры часть сферической оболочки на внутренней поверхности переходит в пластическое состояние. Область пластического состояния на рис. 3 затемнена. Повышение температуры не вызывает качественных изменений эпюры радиальных напряжений. Качественно изменяется поведение окружных напряжений (рис. 3, б). Если в области чисто упругой деформации максимум напряжений находился на внутренней границе оболочки, то при наличии сферического слоя в пластическом состоянии максимум окружных напряжений смещается на внешнюю границу слоя пластичности.

При идеальной пластичности для данной задачи должно выполняться условие Треска – Сен-Венана: $\sigma_t - \sigma_r = \sigma_T$.

С увеличением температуры (давления) область пластической деформации расширяется до тех пор, пока не достигнет наружной поверхности образца (рис. 3, в). Давление, при котором упругая область полностью исчезает и толстостенная сферическая оболочка полностью переходит в пластическое состояние (предельное давление), определяется по формуле

$$P_{np} = 2\sigma_T \ln \frac{r_2}{r_1}$$

При достижении предельного давления с внешней поверхности начинается плавление. Значения предельного давления : $P_{np} = 6,3$ МПа при $\frac{r_2}{r_1} = 2,5$ и $P_{np} = 2,5$ МПа при $\frac{r_2}{r_1} = 1,4$.

В предлагаемой модели имеется возможность определить зависимость давления газа внутри оболочки от температуры. При нагреве на dT с внутренней поверхности оболочки атомы переходят в газовую фазу. Пусть dn – изменение концентрации атомов в газовой фазе. Радиус внутренней сферы увеличивается на dr . Так как $r = r_1 \sqrt{T/T_{nl}}$, то

$$dr = r_1 \frac{dT}{2\sqrt{T \cdot T_{nl}}}$$

Число атомов, перешедших в газовую фазу при нагреве на dT :

$$dN = 4\pi r^2 dr n_{me} = 2\pi r_1^3 \frac{\sqrt{T} \cdot dT}{\sqrt{T_{пл}^3}} n_{me}.$$

Здесь n_{me} – концентрация атомов в твердой фазе.

$$dn = \frac{3dN}{4\pi r^3} = \frac{3}{2} n_{me} \frac{dT}{T}.$$

Концентрация атомов в газовой фазе определяется:

$$n(T) = \frac{3}{2} n_{me} \cdot \ln \frac{T}{T_0}.$$

Изменение давления внутри оболочки:

$$dP = k_B(ndT + Tdn) = k_B \frac{3}{2} n_{me} \left(\ln \frac{T}{T_0} + 1 \right) dT.$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана.

В этом случае давление внутри металлической наночастицы изменяется по закону

$$P(T) = k_B \frac{3}{2} n_{me} \cdot T \cdot \ln \frac{T}{T_0}.$$

Определение зависимости $P(T)$ важно, так как показывает, что изменение давления газового слоя от температуры в данной модели не зависит от радиуса наночастицы.

Зависимость температуры плавления от размера наночастицы объясняется тем, что при нагревании частица переходит в пластическое состояние, и дальнейший нагрев приводит к сосредоточению окружающих напряжений в тонком поверхностном слое. Для этого слоя (по сути – тонкостенной оболочки) может быть записано уравнение Лапласа:

$$\frac{\sigma_t}{2R} = \frac{P}{d},$$

здесь d – толщина тонкостенной оболочки; σ_t – тангенциальное напряжение в оболочке. Разумно взять за оценку $d \approx 0,1$ нм – размер атома. На рис. 4 показано сравнение зависимостей температуры плавления от размера частицы золота, полученных в предлагаемой модели и при проведении непосредственных измерений (см. рис. 1).

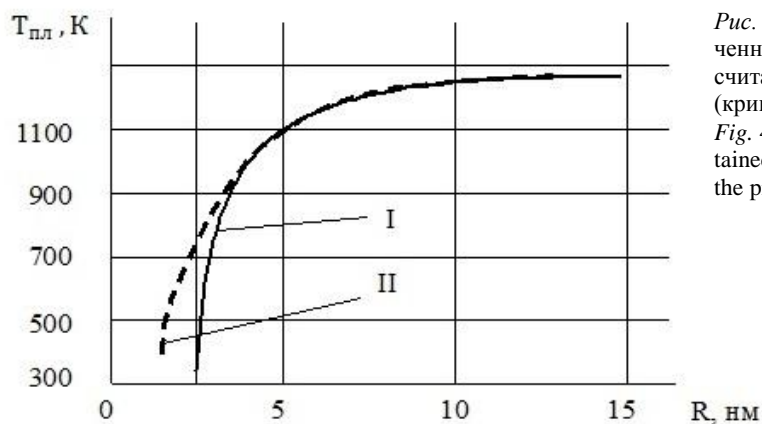


Рис. 4. Сравнение зависимостей $T_{пл}(R)$, полученных экспериментально (кривая I) и рассчитанных в рамках предлагаемой модели (кривая II)

Fig. 4. Comparison of dependencies $T_{m}(R)$, obtained experimentally (line I) and calculated with the proposed model (line II)

Анализ результатов, приведенных на рис. 4, показывает, что в целом объяснение, приведенное в модели, соответствует наблюдаемым фактам. Таким образом, модель, основанная на действии фононов, может считаться вполне правдоподобной.

Однако в области совсем малых по размерам наночастиц у модели имеется довольно значительные расхождения. Объяснение в этом случае может быть следующим. Начало плавления в модели связывается с превышением окружных напряжений предела прочности. Предел прочности изогнутой цепочки атомов уменьшается, так как наряду с растяжением имеет место еще и сдвиговые движения.

Список литературы

1. **Суздаев И. П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. **Кобояси Н.** Введение в нанотехнологию, 2-е изд. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 134 с.
3. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
4. **Гусев А. Н., Ремпель А. А.** Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
5. **Андриевский Р. А.** Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: Академия, 2005. 192 с.
6. **Оура К. и др.** Введение в физику поверхности / Ин-т автоматизации и процессов управления ДВО РАН. М., 2006. 490 с.
7. **Buffat Ph., Borel J. P.** Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 1976, vol. 13, no. 6, p. 2287–2298.
8. **Сдобняков Н. Ю. и др.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц // Изв. РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72, № 10. С. 1448–1450.
9. **Гладких Н. Т., Криштель А. П., Богатыренко С. Н.** Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // ЖТФ. 2010. Т. 80, вып. 11.
10. **Власенко В. Г. и др.** Определение температуры плавления частиц палладия методом рентгеновской спектроскопии поглощения // ФТТ. 2016. Т. 58, вып. 2.
11. Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести: Справ. пособие / Г. С. Писаренко, Н. С. Можаровский. Киев: Наук. дум., 1981. 496 с.
12. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.

References

1. **Suzdalev I. P.** Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. Moscow, Komkniga, 2006, 592 p. (in Russ.)
2. **Koboyasi N.** Introduction to nanotechnology. 2nd ed. Moscow, Binom. Laboratory of knowledge, 2008, 134 p. (in Russ.)
3. **Poole Ch., Owens F.** Nanotechnologies. Moscow, Technosphere, 2005, 336 p. (in Russ.)
4. **Gusev A. N., Rempel A. A.** Nanocrystalline materials. Moscow, Fizmatlit, 2000, 224 p. (in Russ.)
5. **Andrievsky R. A.** Textbook for students of higher educational institutions. Moscow, Academy Publ., 2005, 192 p. (in Russ.)
6. **Oura K. et al.** Introduction to surface physics: Institute of automation and control processes of UPR. Feb RAS. Moscow, 2006, 490 p. (in Russ.)
7. **Buffat Ph., Borel J. P.** Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 1976, vol. 13, no. 6, p. 2287–2298.

8. **Sdobnyakov N. Yu. et al.** On the size dependence of the melting temperature of nanoparticles. *Izvestiya RAS, Physical Series*, 2008, vol. 72, no. 10, p. 1448–1450. (in Russ.)
9. **Gladkikh N. T., Krishtel A. P., Bogatyrenko S. N.** Melting point of nanoparticles and the energy of formation of vacancies in them. *Journal of Tech. Phys.*, 2010, vol. 80, iss. 11. (in Russ.)
10. **Vlasenko V. G. et al.** Determination of the melting point of palladium particles by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Tverd. Tela*, 2016, vol. 58, iss. 2. (in Russ.)
11. Equations and boundary value problems of the theory of plasticity and creep. Reference book. Comp. by G. S. Pisarenko, N. S. Mozharovsky. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1981, 496 p. (in Russ.)
12. **Landau L. D., Lifshits E. M.** Theory of elasticity. Moscow, Nauka, 1987, 248 p. (in Russ.)

Материал поступил в редколлегию
Received
23.03.2020

Сведения об авторах / Information about the Authors

Орлов Владимир Леонидович, кандидат физико-математических наук (Барнаул, Россия)

Vladimir L. Orlov, Candidate of Science (Physics and Mathematics) (Barnaul, Russian Federation)

a_v_orlov@mail.ru

Орлов Алексей Владимирович, кандидат физико-математических наук, Югорский государственный университет (Ханты-Мансийск, Россия)

Aleksey V. Orlov, Candidate of Science (Physics and Mathematics), the docent, Yugra State University (Khanty-Mansiysk, Russian Federation)

a_orlov@ugrasu.ru