

## ИЗМЕНЕНИЕ БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА НИОБИЯ

© 2022 г. С. П. Крамынин\*

*Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,  
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, Республика Дагестан, 367015 Россия*

*\*e-mail: kraminin@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 18.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

На основе RP-модели нанокристалла с использованием парного межатомного потенциала взаимодействия Ми–Леннард–Джонса с единых позиций рассчитаны изменения как уравнения состояния, так и теплофизических свойств нанокристалла ниобия при уменьшении его размера. Расчеты барических зависимостей теплофизических свойств выполнены вдоль изотерм 300 и 3000 К. Изучена зависимость температуры плавления и ее производной по давлению при изменении размера и формы нанокристалла ниобия.

*Ключевые слова:* ниобий, нанокристалл, размерные зависимости, уравнение состояния, температура плавления

DOI: 10.31857/S0015323022020061

### ВВЕДЕНИЕ

Ниобий широко используется в промышленности, технике, а также в атомной энергетике. Но в литературе очень мало данных о барических зависимостях его теплофизических свойств. Исследования барических зависимостей свойств макрокристалла Nb были проведены нами в работе [1], где было показано хорошее согласие с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными. По барическим зависимостям теплофизических свойств макрокристалла Nb есть только одна теоретическая работа [2]. Барическая зависимость температуры плавления макрокристалла представлена только в одной работе [3]. Для нанокристалла ниобия барические зависимости теплофизических свойств и температуры плавления в литературе отсутствуют. По этим причинам в данной работе проведено исследование эволюции барических зависимостей данных свойств при переходе от макро-, к нанокристаллу ниобия. В частности, изучено изменение уравнения состояния, барической зависимости коэффициента теплового расширения, барической зависимости модуля упругости и др. Также представлены размерные зависимости указанных свойств, полученные вдоль различных изотерм.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА СВОЙСТВ

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала соответственно,  $b > a > 1$  – численные коэффициенты.

Для расчетов свойств макрокристалла мы используем метод, который был применен нами в работе [1], а для изучения свойств нанокристалла мы используем формализм RP-модели, который изложен в работах [4, 5].

В рамках RP-модели нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (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  $N_{po}$ . Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла пластинчатой формы  $f < 1$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , из-

**Таблица 1.** Данные для базовых параметров макрокристалла Nb при н. у.

Свойство	Рассчитанное значение [1]	Литературные данные [1]
Молярный объем, $V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	10.8	10.828
Температура Дебая, $\Theta$ , К	331.5	260–300
Модуль сжатия, $B_T$ , ГПа	145.1	144.2–174
Коэффициент теплового расширения, $\alpha_p$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	20.6	20.8–23.9

меняется в пределах:  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$ ,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры.

В рамках RP-модели среднее значение первого координационного числа  $k_n(N, f)$  зависит от размера ( $N$ ) и формы нанокристалла ( $f$ ) согласно выражению:

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

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  – координационное число для макрокристалла.

Функция формы:  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$ , достигает минимума, равного единице, при  $f = 1$ , т.е. при форме куба. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм значение  $Z_s(f)$  больше единицы. Поэтому функция  $k_n(f)^* = k_n(N, f)/k_n(\infty)$  при любом значении  $N$  имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически оптимальной – кубической, формы прямоугольного параллелепипеда. При этом структуру нанокристалла (характеризующуюся коэффициентом упаковки  $k_p$ ) полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ .

Используя функцию (2) в формализме из работ [4, 5], можно рассчитать, как уравнение состояния, так и барические зависимости при любом размере и форме нанокристалла. Как было показано ранее в работах Магомедова RP-модель применима от  $N_{po} = 2$ , т.е. от  $N = 8$  до  $N = \infty$  [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для расчетов был взят кристалл ниобия (с массой атома  $m(\text{Nb}) = 92.906$  а. е. м.), который имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру:  $k_n(\infty) = 8$ ,  $k_p = 0.6802$  и  $\alpha = 0.76977$ . Для расчета свойств нанокристалла ниобия были использованы следующие параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) [1]:

$$\begin{aligned} r_0 &= 2.8648 \times 10^{-10} \text{ м}, \\ D/k_B &= 30\,200 \text{ К}, \quad a = 2.3, \quad b = 6.2. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметры (3) были использованы нами при расчете барических зависимостей свойств макрокристалла ниобия в [1]. Стоит отметить, что в работе [1] подробно обсуждены вопросы примене-

ния потенциала (1) для расчета барических зависимостей свойств макрокристалла ниобия. Также в работе [1] проведено сравнение наших зависимостей с теоретическими расчетами других авторов и с экспериментальными данными. Результаты [1] показали хорошее совпадение с экспериментом для уравнения состояния и барических зависимостей свойств макрокристалла Nb. Данные для базовых параметров макрокристалла при нормальных условиях представлены в табл. 1.

В данной работе мы изучим эволюцию барических зависимостей коэффициента теплового расширения, модуля сжатия, удельной поверхностной энергии и температуры плавления при уменьшении размера нанокристалла ниобия вдоль различных изотерм.

Отметим, что в используемом нами формализме не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо как показано в [7], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежительно малым. Здесь так же, как и в [1, 4–7] не учитывается вклад в термодинамические параметры электронной подсистемы, ибо потенциал (1) описывает парное взаимодействие нейтральных атомов. Как было показано в [8, 9], погрешности, возникающие при расчете термодинамических свойств металла вследствие исключения из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы.

Рассчитанные на основе потенциала (1) с параметрами (3) две изотермические зависимости давления от нормированного объема ( $v/v_0 = (c/r_0)^3$ ) для ниобия показаны на рис. 1. Здесь  $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших атомов,  $v = V/N$  – удельный объем,  $V$  и  $N$  – объем и число атомов в нанокристалле, а  $v_0 = V_0/N_A$  – удельный объем при  $V = V_0$ , где  $N_A$  – число Авогадро.

На рис. 1 две нижние линии – изотермы  $T = 300$  К, две верхние линии – изотермы  $T = 3000$  К. Сплошные линии – расчеты для макрокристалла Nb, пунктирные – для нанокристалла из  $N = fN_{po}^3/\alpha = 83$  атомов ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). На рис. 1 и далее, температура в 3000 К была выбрана, при проведении расчетов, для того, чтобы заметнее выделить “контраст” с температурой в 300 К. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьше-

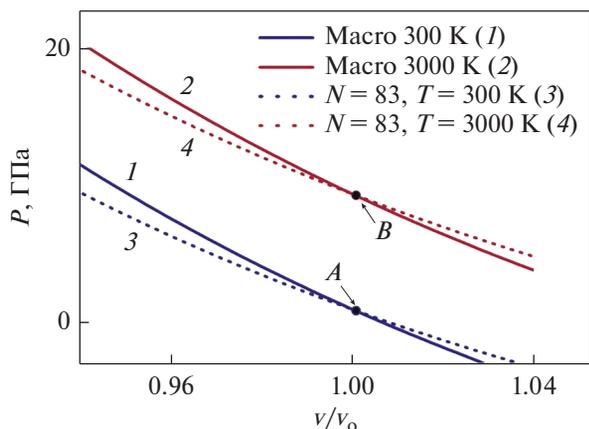


Рис. 1. Уравнение состояния для макро- и нанокристаллов ниобия.

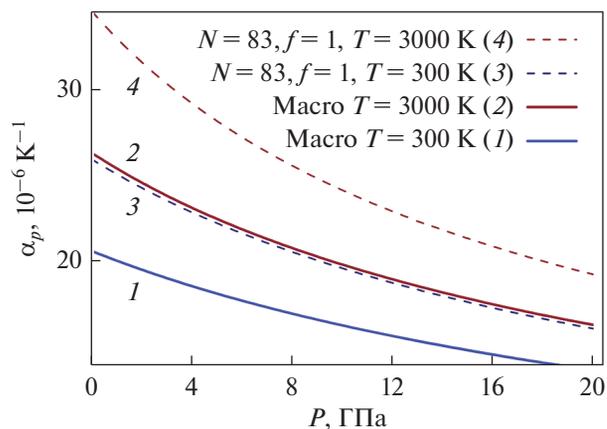


Рис. 2. Барические зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_p(P)$  для макро- и нанокристаллов Nb.

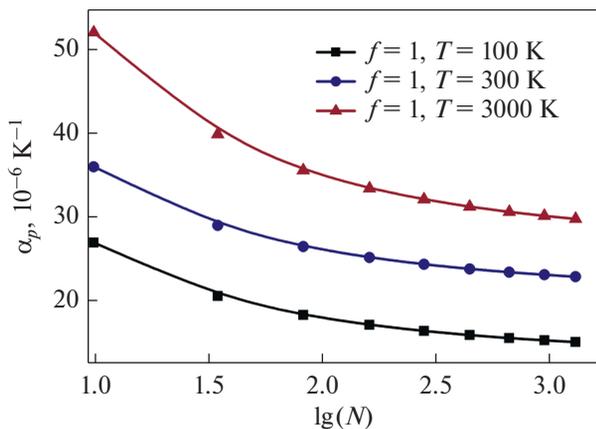


Рис. 3. Изоморфно изобарические размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения для трех изотерм 100, 300 и 3000 К.

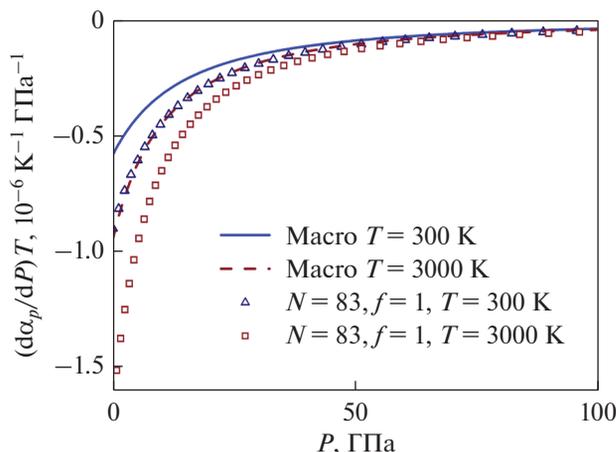


Рис. 4. Барические зависимости для производной  $(\partial \alpha_p / \partial P)_T$  макро- и нанокристаллов Nb.

ние модуля упругости с уменьшением размера. На графике имеются точки пересечения изотерм уравнения состояния макро- и нанокристаллов с координатами:

$$P_A = 0.84 \text{ ГПа}, (v/v_0)_A = 1.001, T = 300 \text{ К};$$

$$P_B = 9.25 \text{ ГПа}, (v/v_0)_B = 1.001, T = 3000 \text{ К}.$$

В этих точках давление не зависит от размера ( $N$ ) при данной температуре и форме нанокристалла.

На рис. 2 приведено сравнение барических зависимостей коэффициента объемного теплового расширения:  $\alpha_p(P) = (1/v)(\partial v / \partial T)_P$ , для макро- и нанокристалла ниобия при  $N = 83$  и  $f = 1$ . Сплошные линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, штриховые линии – расчеты для нанокристалла при  $N = 83$  и  $f = 1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К.

Видно, что при данном  $P$  зависимости для нанокристалла лежат выше, чем для макрокристалла, что обусловлено вкладом поверхности, где атомы колеблются с большей амплитудой.

На рис. 3 показаны изоморфно ( $f = 1$ ) изобарические ( $P = 0$ ) размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_p(\lg(N))$  для трех изотерм 100, 300 и 3000 К. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К соответственно. Видно, что с уменьшением размера увеличивается значение  $\alpha_p$ , а с увеличением температуры усиливается зависимость функции  $\alpha_p$  от размера (т.е. от  $N$ ).

На рис. 4. приведено сравнение барических зависимостей производной  $(\partial \alpha_p / \partial P)_T$  для макро- и нанокристалла ниобия при  $N = 83$  и  $f = 1$ . Сплошная и пунктирная линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, треугольники и квадраты – расчеты для нанокристалла

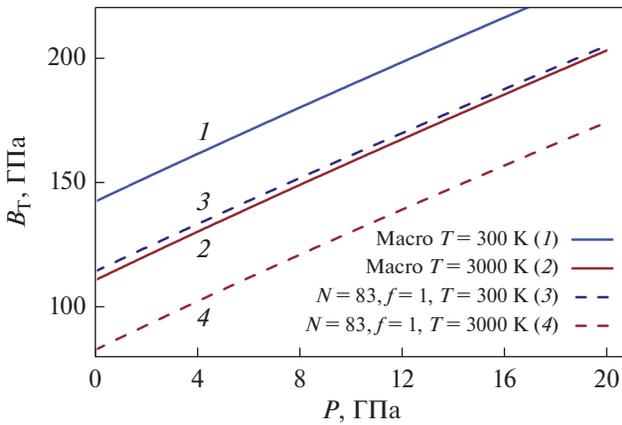


Рис. 5. Барические зависимости модуля сжатия  $B_T$  для макро- и нанокристаллов Nb.

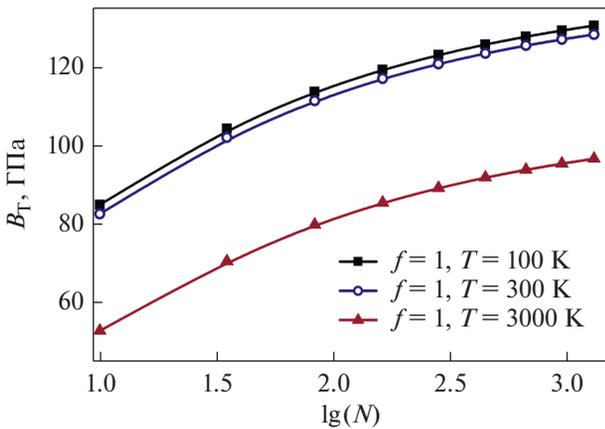


Рис. 6. Размерные зависимости модуля сжатия ниобия  $B_T(\lg(N))$  для трех изотерм 100, 300 и 3000 К при  $P=0$ .

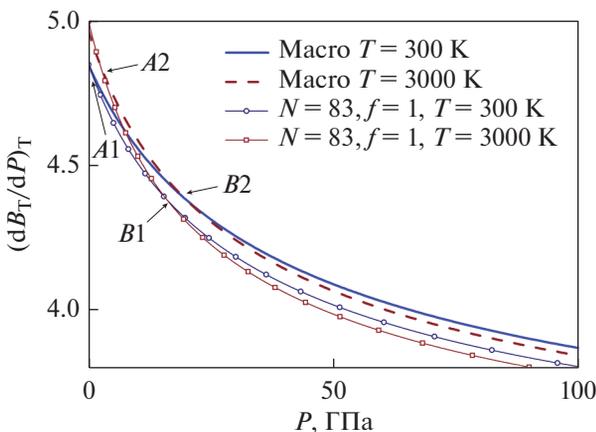


Рис. 7. Барические зависимости производной модуля сжатия  $(\partial B_T/\partial P)_T$  для макро- и нанокристаллов Nb.

при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что зависимости  $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$  от  $P$  для нанокристалла лежат ниже, чем для макрокристалла.

Сравнение изоморфно ( $f=1$ ) изотермических барических зависимостей модуля сжатия  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , для макро- и нанокристалла ниобия при  $N=83$  и  $f=1$  показано на рис. 5. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что величина  $B_T$  для нанокристалла всегда меньше, чем для макрокристалла при той же температуре.

На рис. 6 представлены изоморфно ( $f=1$ ) изобарические ( $P=0$ ) размерные зависимости модуля упругости ниобия вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К, соответственно. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения  $B_T$ .

Барические зависимости производной модуля упругости  $(\partial B_T/\partial P)_T$  для макро- и нанокристалла ниобия при  $N=83$  и  $f=1$  приведены на рис. 7. Сплошная и штриховая линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии с окружностями и квадратами – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что на зависимости есть точки с координатами:

$$P_{A1} = 0.40 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{A1} = 4.83 \text{ для } T = 300 \text{ К};$$

$$P_{A2} = 2.66 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{A2} = 4.82 \text{ для } T = 3000 \text{ К},$$

где  $(\partial B_T/\partial P)_T$  не зависит от  $N$  для данной температуры.

Имеются также точки с координатами:

$$P_{B1} = 17 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{B1} = 4.36 \text{ для } N = 83;$$

$$P_{B2} = 19 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{B2} = 4.39 \text{ для } N = \infty,$$

где  $(\partial B_T/\partial P)_T$  не зависит от температуры при данном  $N$ .

На рис. 8. показана зависимость произведения модуля упругости на коэффициент теплового расширения:  $B_T\alpha_p(P) = (\partial P/\partial T)_v$ , для макро- и нанокристалла Nb. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что на зависимости есть точки, где произведение  $B_T\alpha_p$  не зависит от  $N$  для данной температуры:

для  $T = 300$  К:

$$P_{A1} = -4.85 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{A1}) = 2.84 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}];$$

для  $T = 3000$  К:

$$P_{A2} = 9.37 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{A2}) = 3.12 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}].$$

Также есть точки, где произведение  $B_T \alpha_p$  не зависит от температуры при данном  $N$ :

$$P_{B1} = 2.66 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{B1}) = 2.97 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}] \text{ для } N = \infty;$$

$$P_{B2} = 12.07 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{B2}) = 3.18 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}] \text{ для } N = 83.$$

На рис. 9 представлены барические зависимости для  $\sigma$  – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) для макро- и нанокристалла Nb. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N = 83$  и  $f = 1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. На изотерме  $T = 300$  К присутствуют две характерные  $P$ -точки, на существование которых было указано в [10] на примере железа. В  $P$ -точках значение  $\sigma(P)$  не зависит от  $N$  при заданном значении  $T$ . Для ниобия координаты  $P$ -точек следующие:

$$P_A = 1.89 \text{ ГПа}; \quad \sigma(P_A) = 4.03 \text{ Дж/м}^2;$$

$$P_B = 64.52 \text{ ГПа}; \quad \sigma(P_B) = 4.44 \text{ Дж/м}^2.$$

Для изотермы  $T = 3000$  К  $P$ -точки отсутствуют.

На рис. 10 показаны изоморфно ( $f = 1$ ) изобарические ( $P = 0$ ) размерные зависимости  $\sigma(\lg(N))$  ниобия вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К соответственно. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения  $\sigma$ . Также видно, что с увеличением температуры зависимость  $\sigma$  от размера (т.е. от  $N$ ) усиливается.

Барическую зависимость температуры плавления  $T_m(P)$  вычисляли по методу, основанному на критерии Линдемманна, который представлен в работе [1]. На рис. 11 представлены зависимости  $T_m(P)$  для макро и нанокристаллов Nb с различным количеством атомов. Сплошная линия – расчеты для макрокристалла, линия с окружностями – нанокристалл с  $N = 1300$  атомов ( $N_{po} = 10$  и  $f = 1$ ), штриховая линия – с  $N = 83$  атома ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). Видно, что с увеличением числа атомов в нанокристалле происходит возрастание  $T_m(P)$ .

Производные  $T_m(P)$  по давлению:  $T'_m(P) = \partial T_m(P) / \partial P$ , для макро- и нанокристаллов Nb с различным количеством атомов показаны на

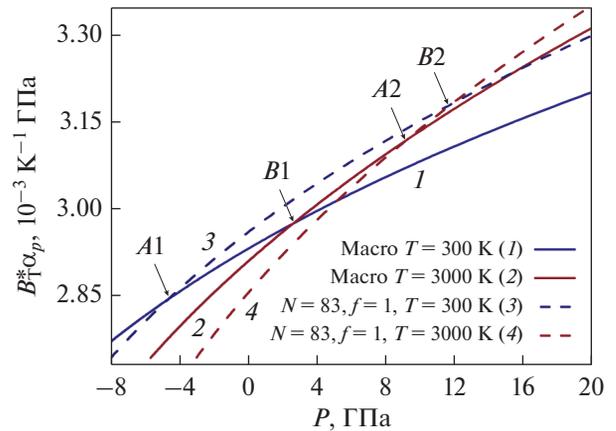


Рис. 8. Зависимость произведения  $B_T \alpha_p(P)$  для макро- и нанокристалла Nb.

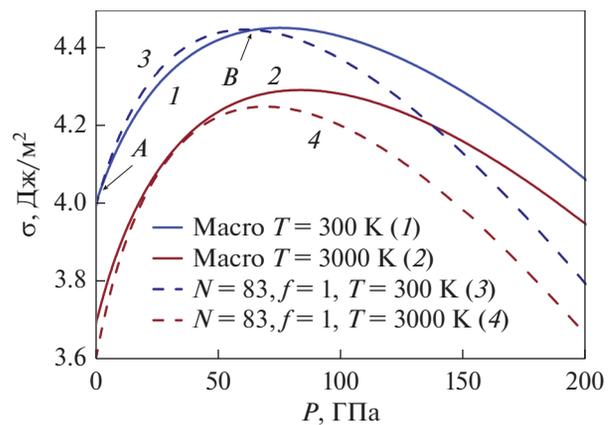


Рис. 9. Барические зависимости для  $\sigma$  – удельной поверхностной энергии макро- и нанокристалла Nb.

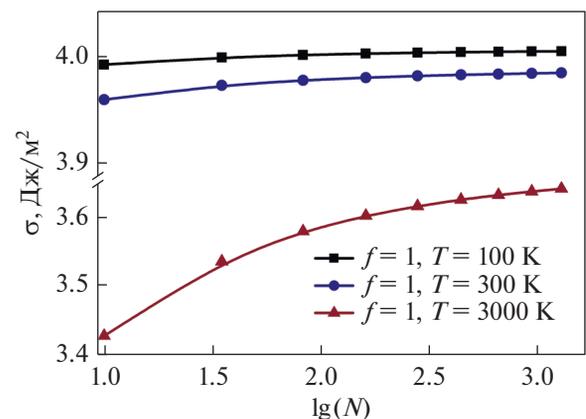


Рис. 10. Размерные зависимости  $\sigma(\lg(N))$  вдоль трех изотерм 100, 300 и 3000 К при  $P = 0$ .

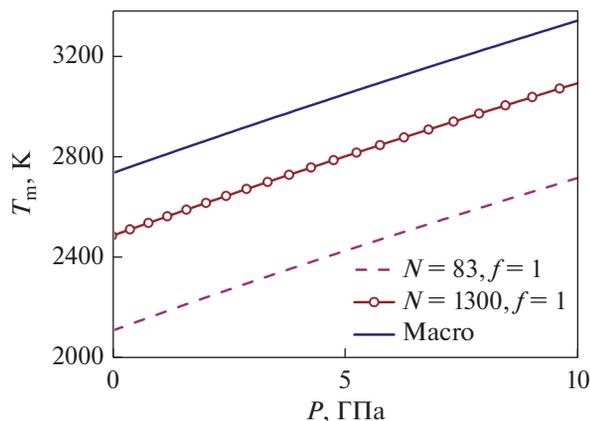


Рис. 11. Барические зависимости  $T_m(P)$  для макрокристалла и нанокристаллов Nb.

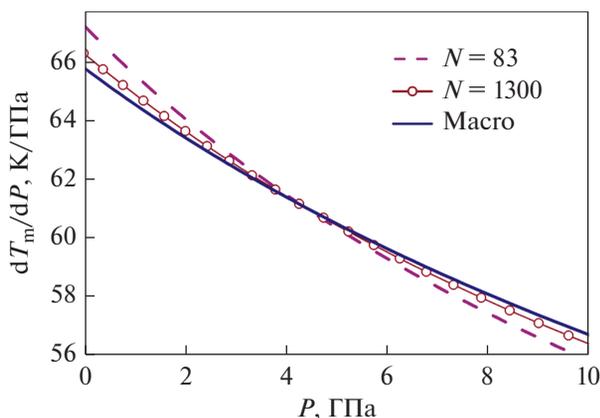


Рис. 12. Производные  $T_m(P)$  по давлению для макро- и нанокристаллов Nb.

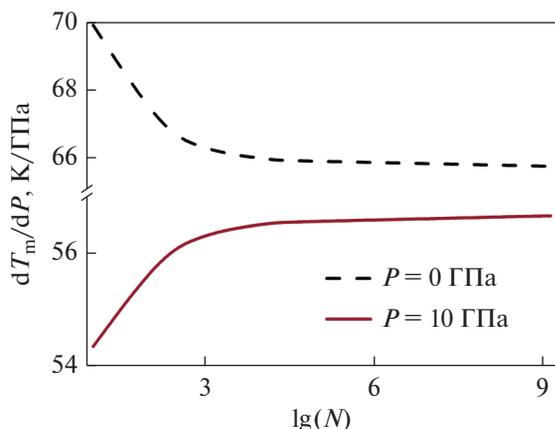


Рис. 13. Размерные зависимости  $T_m'(N)$  для двух изобар:  $P = 0$  и  $10$  ГПа.

рис. 12. Сплошная линия – расчет для макрокристалла, линия с окружностями – нанокристалл с  $N = 1300$  атомов ( $N_{po} = 10$  и  $f = 1$ ), штриховая линия – с  $N = 83$  атома ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). Видно, что барические зависимости функции  $T_m'(P)$  пересекаются в точке:  $P_x = 4.3$  ГПа,  $T_m'(P_x) = 61$  К/ГПа. Очевидно, что при давлениях  $P < P_x$  с ростом размера будет происходить уменьшение  $T_m'(P)$ , а при  $P > P_x$  – увеличение  $T_m'(P)$ , что показано на рис. 13.

## ВЫВОДЫ

Впервые изучена размерная зависимость как уравнения состояния, так и барических зависимостей следующих свойств ниобия: изотермический модуль упругости, коэффициент теплового расширения, удельная поверхностная энергия и температура плавления. Также изучены производные этих функций по давлению.

Показано, что при уменьшении размера значения  $\alpha_p$  увеличиваются, а  $V_T$  и  $T_m$  уменьшаются вдоль изобары. Для  $\sigma$  наблюдается более сложный ход зависимости, но при давлениях  $P > 50$  ГПа тенденция к уменьшению значения  $\sigma$  с уменьшением размера сохраняется для изотермы 300 К. Для изотермы 3000 К значения  $\sigma$  уменьшаются с изоморфным уменьшением размера вдоль изобары.

Впервые изучена размерная зависимость производной  $T_m'(P)$  вдоль двух изобар  $P = 0$  и  $10$  ГПа. Функции  $T_m'(P)$  для макро- и нанокристаллов пересекаются в точке  $P_x = 4.3$  ГПа,  $T_m'(P_x) = 61$  К/ГПа. Это указывает на то, что в этой точке величина  $T_m'(P)$  от размера не зависит.

Автор выражает благодарность М.Н. Магомедову, Э.Н. Ахмедову, Е.М. Зобову и Н.Ш. Газановой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013\_мк.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамынин С.П., Ахмедов Э.Н. Изменение теплофизических свойств и температуры плавления ниобия с ростом давления // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1123–1128. <https://doi.org/10.1134/S0015323019110093>
2. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>
3. Fellingner M.R., Park H., Wilkins J.W. Force-matched embedded-atom method potential for niobium //

- Physical Review B. 2010. V. 81. № 14. P. 144119-1–144119-15.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144119>
4. *Магомедов М.Н.* Зависимость упругих свойств от размера и формы нанокристаллов алмаза, кремния и германия // Журн. технич. физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 80–90.  
<https://doi.org/10.1134/S106378421411019X>
  5. *Магомедов М.Н.* Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла кремния // ФТТ. 2019. Т. 61. № 4. С. 757–764.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.04.47426.267>
  6. *Магомедов М.Н.* О статистической термодинамике “безопорного” нанокристалла: Кремний // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487–504.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>
  7. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // ФММ. 2013. Т. 114. №. 3. С. 227–227.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X13030113>
  8. *Магомедов М.Н.* Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журн. технич. физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48–54.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784215110195>
  9. *Huang X., Li F., Zhou Q., Meng Y., Litasov K.D., Wang X., Liu B., Cui T.* Thermal equation of state of Molybdenum determined from in situ synchrotron X-ray diffraction with laser-heated diamond anvil cells // Scientific reports. 2016. V. 6. P. 19923.  
<https://doi.org/10.1038/srep19923>
  10. *Магомедов М.Н.* Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 103–116.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020178>