

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 ³ /моль	10.8	10.828
Температура Дебая, Θ , К	331.5	260–300
Модуль сжатия, B_T , ГПа	145.1	144.2–174
Коэффициент теплового расширения, α_p , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	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-

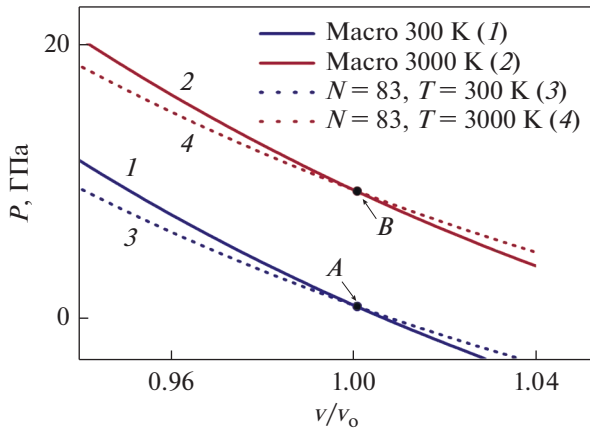


Рис. 1. Уравнение состояния для макро- и нанокристаллов ниобия.

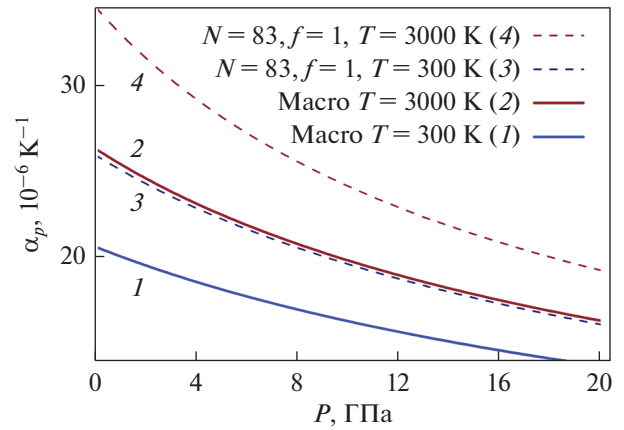


Рис. 2. Барические зависимости коэффициента объемного теплового расширения $\alpha_p(P)$ для макро- и нанокристаллов Nb.

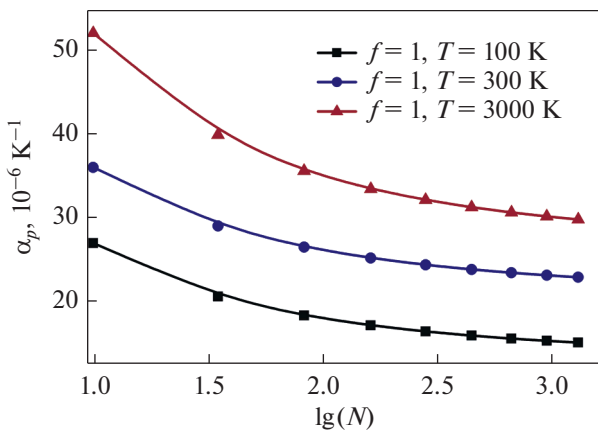


Рис. 3. Изоморфно изобарические размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения для трех изотерм 100, 300 и 3000 К.

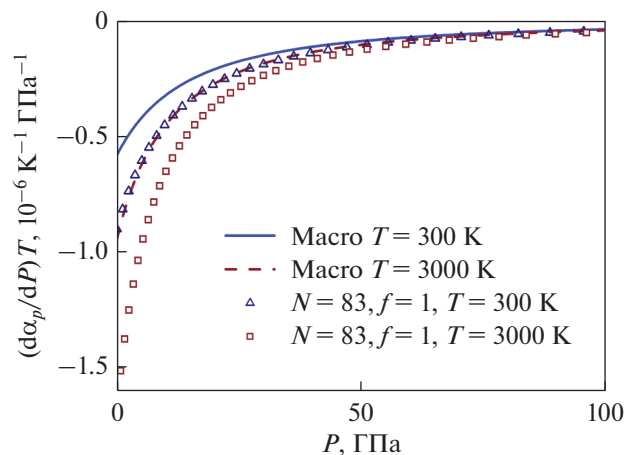


Рис. 4. Барические зависимости для производной $(\partial \alpha_p / \partial P)_T$ макро- и нанокристаллов Nb.

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 α_p , а с увеличением температуры усиливается зависимость функции α_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

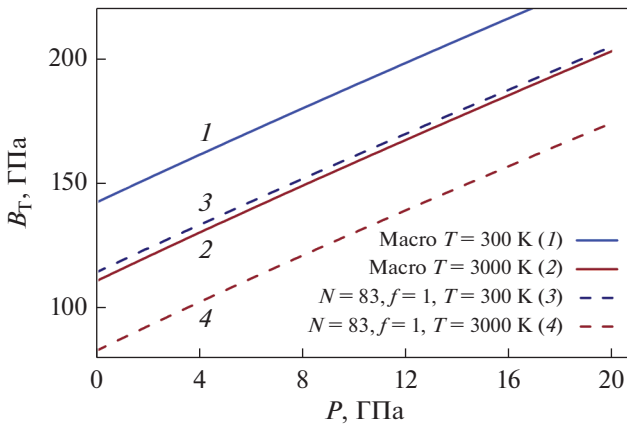


Рис. 5. Барические зависимости модуля сжатия B_T для макро- и нанокристаллов Nb.

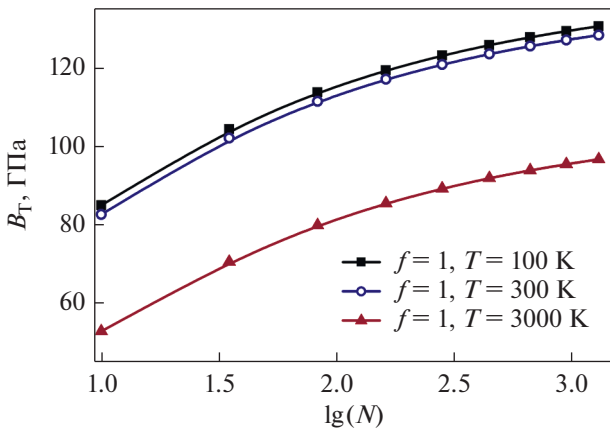


Рис. 6. Размерные зависимости модуля сжатия ниобия $B_T(\lg(N))$ для трех изотерм 100, 300 и 3000 К при $P=0$.

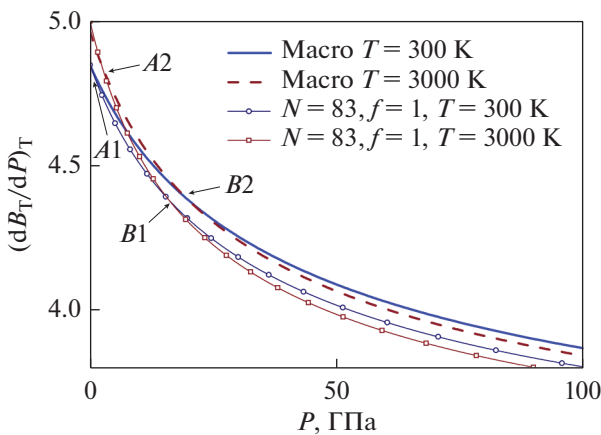


Рис. 7. Барические зависимости производной модуля сжатия $(\partial B_T/\partial P)_T$ для макро- и нанокристаллов Nb.

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 σ – 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 σ . Также видно, что с увеличением температуры зависимость σ 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

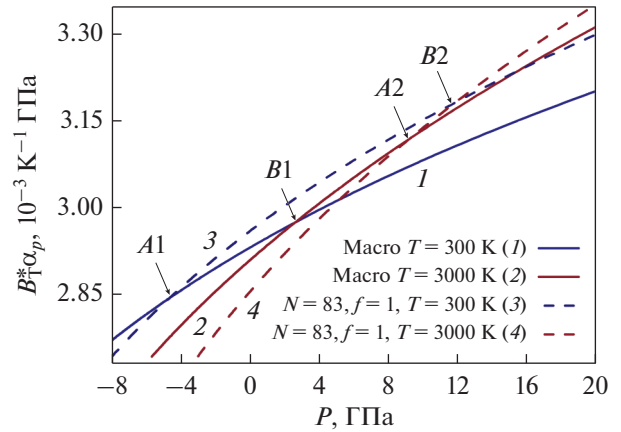


Рис. 8. Зависимость произведения $B_T \alpha_p(P)$ для макро- и нанокристалла Nb.

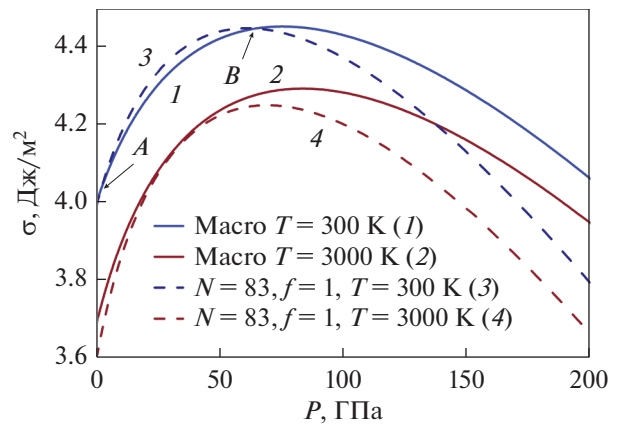


Рис. 9. Барические зависимости для σ – удельной поверхностной энергии макро- и нанокристалла Nb.

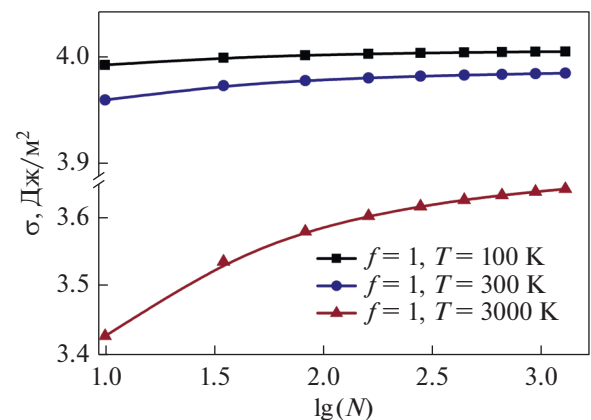


Рис. 10. Размерные зависимости $\sigma(\lg(N))$ вдоль трех изотерм 100, 300 и 3000 К при $P = 0$.

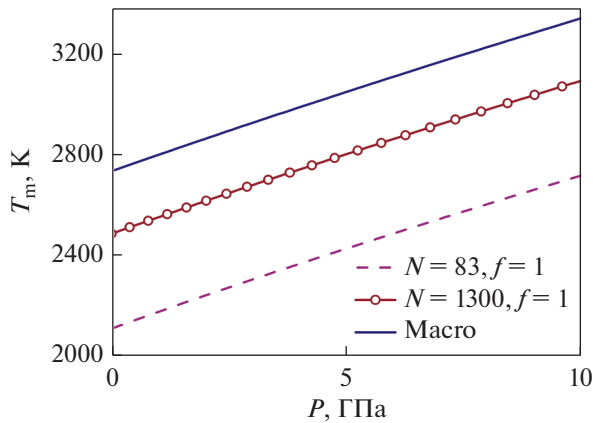


Рис. 11. Барические зависимости $T_m(P)$ для макрокристалла и нанокристаллов Nb.

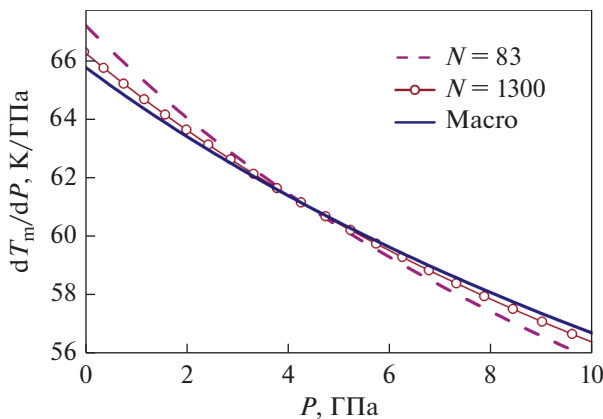


Рис. 12. Производные $T_m(P)$ по давлению для макро- и нанокристаллов Nb.

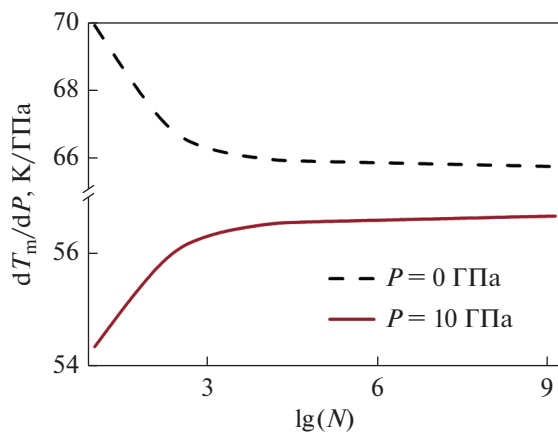


Рис. 13. Размерные зависимости $T_m'(N)$ для двух изобар: $P = 0$ и 10 ГПа.

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