

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ЭНТРОПИЮ И ЭНТАЛЬПИЮ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ ОЛОВА, СЕРЕБРА, МЕДИ И ИНДИЯ

© 2019 г. Яньдон Цю<sup>а, \*</sup>, Ваньли Лью<sup>а</sup>, Вэньцзяо Чжан<sup>а</sup>, Чен Чжай<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Факультет гражданской архитектуры, Ляонинский технологический университет, Цзиньчжоу, 121001 Китай

\*e-mail: qiyandong@lnut.edu.cn

Поступила в редакцию 11.07.2017 г.

После доработки 08.08.2017 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Фактор размера малых частиц весьма детально изучен как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения. Вместе с тем вопрос о том, как он сказывается на величине энтропии и энтальпии плавления в случае наноструктур исследован не до конца. В настоящей работе рассмотрен эффект, обусловленный фактором атомной упаковки различных кристаллических структур. Предложена модифицированная – на основе модели Кумара и Шармы – формула, призванная объяснить и предсказать ослабление влияния размерного фактора на величину энтропии и энтальпии плавления в случае металлических наночастиц. Именно эта формула была положена авторами в основу описания поведения энтропии и энтальпии плавления наночастиц Sn, Ag, Cu и In. Экспериментальные данные совпали с предсказанием модели. Это стало подтверждением теории, развитой в данной статье.

*Ключевые слова:* наночастицы, размерный эффект, температура плавления, энтальпия плавления, зависящие от температуры свойства

DOI: 10.1134/S0015323019050188

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исторически сложилось, что наноструктуры вызывают все возрастающее внимание как с позиций фундаментальной науки, так и их технологических приложений. Среди свойств, зависящих от размера и формы материала и обусловленных проявлением квантового конфайнмента и относительно большого вклада поверхностных эффектов на доминирующем фоне объемных [1], такие температурозависимые характеристики, как поверхностная энергия и коэффициент диффузии. Вместе с температурами плавления они играют ключевую роль в понимании оснований науки о наноматериалах и нанотехнологии [2–4]. М. Takagi (J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 359) впервые опубликовал данные электронной микроскопии на просвет (ПЭМ), указавшие на зависимость температуры плавления малых частиц от их размера. С тех пор ослабление влияния размерного фактора на точку плавления было изучено с привлечением теоретических и экспериментальных методов исследования для таких металлических наноструктур, как Au [5], Cu [6], Al [7], Sn [8], Ag [9], (CuPd)<sub>147</sub>-сплава [10], органических нанокристаллов [11] и наноструктур частиц полупроводниковых материалов [12, 13]. Однако всестороннее понимание перехода

наноструктур в расплавленное состояние невозможно без скрупулезного знания энтальпии и энтропии плавления – ключевых характеристиках плавления, явившихся объектом исследования ряда работ [14–17].

В настоящей работе рассматривается эффект, обусловленный фактором атомной упаковки различных кристаллических структур. Предложена модифицированная – на основе модели Кумара и Шармы – формула, призванная объяснить (и предсказать) влияние размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для случая металлических наночастиц. Энтропия и энтальпия плавления металлических Sn, Ag, Cu и In наночастиц были изучены как функции их размера. Хорошее согласие между предсказаниями модели и экспериментальными результатами является веским аргументом в пользу справедливости развиваемой в данной статье теории.

### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Энергия сцепления, свойственная неорганическим материалам, и их температуры плавления отражают прочность связи в материалах и профиль температур плавления на наномасштабном

уровне их отдельно взятых наноструктур. Эти параметры могут быть выражены как функции объемной температуры плавления, размера частиц материала, а также его конкретных характеристик [4]. Как уже было ранее установлено, энергия сцепления для таких материалов линейным образом выражается через температуру плавления. Имея это в виду, в работе [16] для температур плавления на наномасштабном уровне (ТПНУ) предложена следующая – впоследствии экспериментально подтвержденная Кумаром с соавторами [17] – взаимосвязь.

$$\frac{T_{mn}}{T_{mb}} = 1 - \frac{N}{2n}, \quad (1)$$

где  $T_{mn}$  и  $T_{mb}$  суть ТПНУ для отдельно взятых наноструктур и объемного материала, соответственно. В свою очередь величина  $N/2n$  зависит от размера и формы наноструктур.

Приняв в расчет то, что для различных кристаллических структур свойственны разные поверхностные эффекты, в работе [18] показано, что температура плавления наноструктур определяется следующим соотношением:

$$\frac{T_{mn}}{T_{mb}} = 1 - \frac{2d}{\eta D}, \quad (2)$$

где  $D$  – размер частицы материала на наномасштабном уровне,  $\eta$  – фактор атомной упаковки соответствующей кристаллической структуры,  $d$  – атомный диаметр.

В работе [19] получено соотношение

$$\frac{\theta_{mn}}{\theta_{mb}} = \left( \frac{T_{mn}}{T_{mb}} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Если учесть, что Дебаевская температура ( $\theta$ ) линейным образом связана с Дебаевской частотой ( $\nu$ ) [20], мы приходим к тому, что

$$\frac{\nu_{mn}}{\nu_{mb}} = \frac{\theta_{mn}}{\theta_{mb}}. \quad (4)$$

Используя (2), (3) и (4), получаем

$$\frac{\nu_{mn}}{\nu_{mb}} = \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\nu_{mn}$  и  $\nu_{mb}$  – Дебаевская частота для наноматериала и объемного материала, соответственно.

Частотный вклад в энтропию (ее частотная составляющая  $S_{vib}$ ) объемного кристалла связан с температурой плавления следующим образом [17, 21]:

$$S_{vib} = \frac{3R}{2} \ln \left( \frac{T_{mb}}{C} \right), \quad (6)$$

где  $C$  есть некая константа,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Поведение металлических кристаллов при плавлении имеет в основном ко-

лебательную природу. Таким образом, частотная составляющая энтропии приблизительно совпадает с величиной энтропии плавления массивных кристаллов. При таком допущении для массивных материалов из (6) легко получить [22]:

$$S_{mb} = \frac{3R}{2} \ln \left( \frac{T_{mb}}{C} \right), \quad (7)$$

тогда как в случае наноматериалов мы соответственно имеем

$$S_{mn} = \frac{3R}{2} \ln \left( \frac{T_{mn}}{C} \right). \quad (8)$$

Складывая уравнения (7) и (8), получаем следующее соотношение [17]:

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left( \frac{T_{mn}}{T_{mb}} \right), \quad (9)$$

где  $S_{mn}$  и  $S_{mb}$  – полные энтропии плавления для наночастиц и массивного материала соответственно;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Комбинируя (2) и (9), далее получаем

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right). \quad (10)$$

Энтальпия плавления ( $H_{mb}$ ) массивного кристалла может быть записана [23] как

$$H_{mb} = S_{mb} T_{mb}. \quad (11)$$

Аналогично энтальпия плавления ( $H_{mn}$ ) для наноматериала может быть записана как

$$H_{mn} = S_{mn} T_{mn}. \quad (12)$$

Из (11) и (12) без труда получаем

$$\frac{H_{mn}}{H_{mb}} = \frac{S_{mn} T_{mn}}{S_{mb} T_{mb}}. \quad (13)$$

Учитывая (3), (10) и (13), окончательно приходим к выражению

$$H_{mn} = H_{mb} + \frac{3RT_{mb}}{2} \left[ \ln \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right) \right] \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right), \quad (14)$$

где  $H_{mn}$  и  $H_{mb}$  – полные энтальпии плавления для наночастиц и массивного материала соответственно.

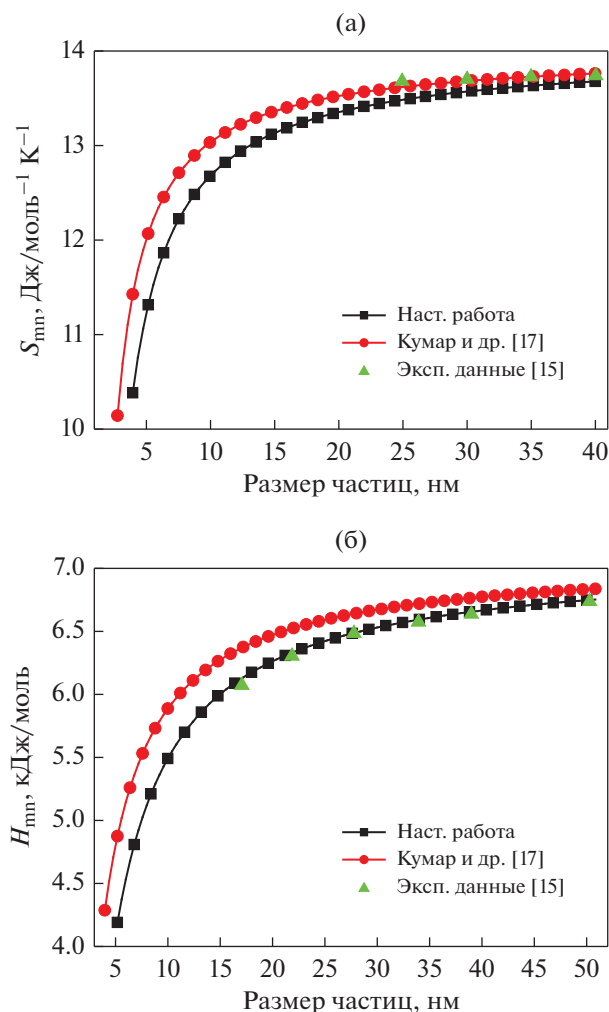
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты расчетов энтропии и энтальпии плавления металлических наночастиц Sn, Ag, Cu и In, как функции их размера. Зависимость энтропии и энтальпии плавления наночастиц олова от их размера, рассчитанная с привлечением формул (10) и (14), графически представлена на рис. 1. Видно, что значения энтропии и энтальпии плавления олова снижаются по мере уменьшения размера Sn нанокристаллов.

Результаты расчетов для Sn наночастиц были сопоставлены с ранее полученными экспериментальными данными [15], а также теоретическими данными, опубликованными в [17]. Как видно из рис. 1, в нашем теоретическом случае наблюдается та же тенденция изменения энтропии и энтальпии плавления Sn наночастиц с их размером. Вместе с этим наши результаты показывают чуть меньшую интенсивность, в сравнении с данными [17], и по-прежнему находятся в хорошем согласии с экспериментом [15]. Экспериментальные данные, полученные на частицах диаметром  $D > 25$  нм, качественно идеально согласуются с предсказаниями нашей модели.

Зависимость энтальпии и энтропии наночастиц серебра и меди от их размера, каждая из которых рассчитана по формулам (10) и (14), графически проиллюстрирована на рис. 2 и рис. 3. Следует отметить, что для этих материалов отсутствуют интересующие нас экспериментальные данные. Именно это обстоятельство заставило нас сравнить наши результаты с результатами моделирования методами молекулярной динамики (МД) [24], а также данными других работ [15, 17, 22, 25–27]. Ход энтальпии плавления для наночастиц серебра (рис. 2) демонстрирует аналогичный, но несколько пониженный по величине профиль в сравнении с тем, что предсказано в работах [16, 17, 24]. Вдобавок, как видно из рис. 26, ход энтальпии плавления наночастиц серебра показывает уменьшение интенсивности по сравнению с данными [17], и демонстрирует несколько более высокий по величине профиль в сравнении с данными [16] и результатом моделирования методами молекулярной динамики, [24]. Вместе с отмеченным, всестороннему сопоставлению влияния размерного фактора на величину энтропии и энтальпии плавления металлических наночастиц препятствует полное отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

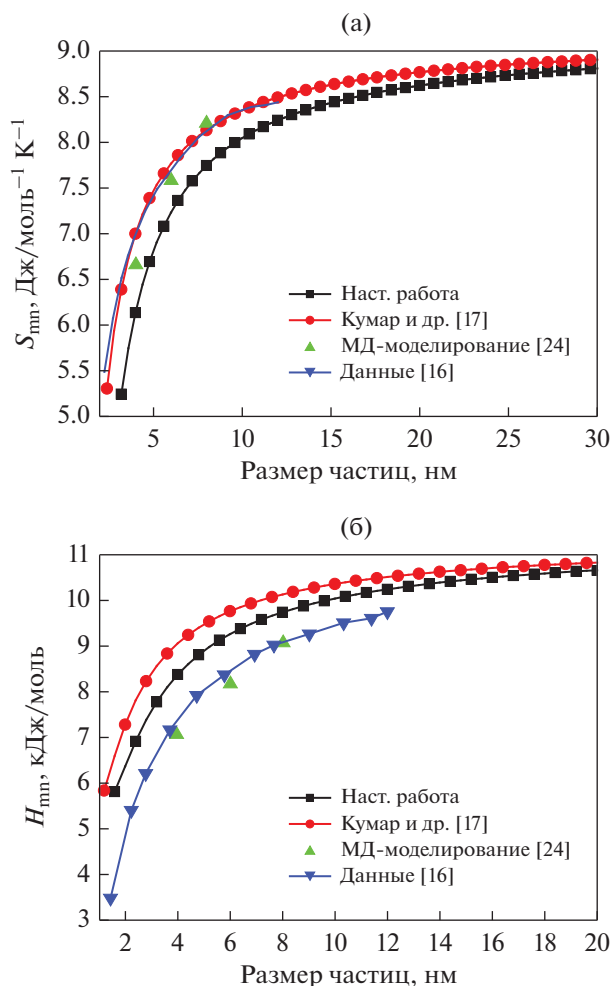
На рис. 3а представлен ход энтропии плавления наночастиц меди с изменением их размера; наблюдаемая тенденция хода аналогична той, что была отмечена для модели Кумара [17] и результата МД-моделирования [25], а также данных, представленных в работе [26]. Вместе с этим, при меньших размерах частиц наблюдаются незначительные расхождения наших данных, результатов МД-моделирования [25] и модели Кумара [17]. Нашим результатам отвечает их несколько более высокий ход в сравнении с [26]. Это объясняется тем, что модель энтальпии плавления, развитая в работе [26], занижает оценку энтропии плавления наночастиц меди. В согласии с предыдущими случаями, для энтальпии плавления наноразмерных частиц меди отмечена аналогичная тенденция ее изменения с увеличением размера частиц. В этом можно убедиться на рис. 3б. Как и в предыдущих случаях, всестороннему сопоставле-



**Рис. 1.** Зависимость энтропии и энтальпии плавления Sn нанокристаллов от их размера. Тип кристаллической решетки олова (Sn) – ОЦТ. Параметры олова [17]: атомный диаметр  $d = 0.3725$  нм; фактор атомной упаковки  $\eta = 0.74$ ; энтальпия и энтропия плавления массивных Sn образцов,  $H_{mb} = 7080$  Дж моль $^{-1}$  и  $S_{mb} = 14.0$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$ ; температура плавления 1336 (505) К. Экспериментальные данные заимствованы из работы [15].

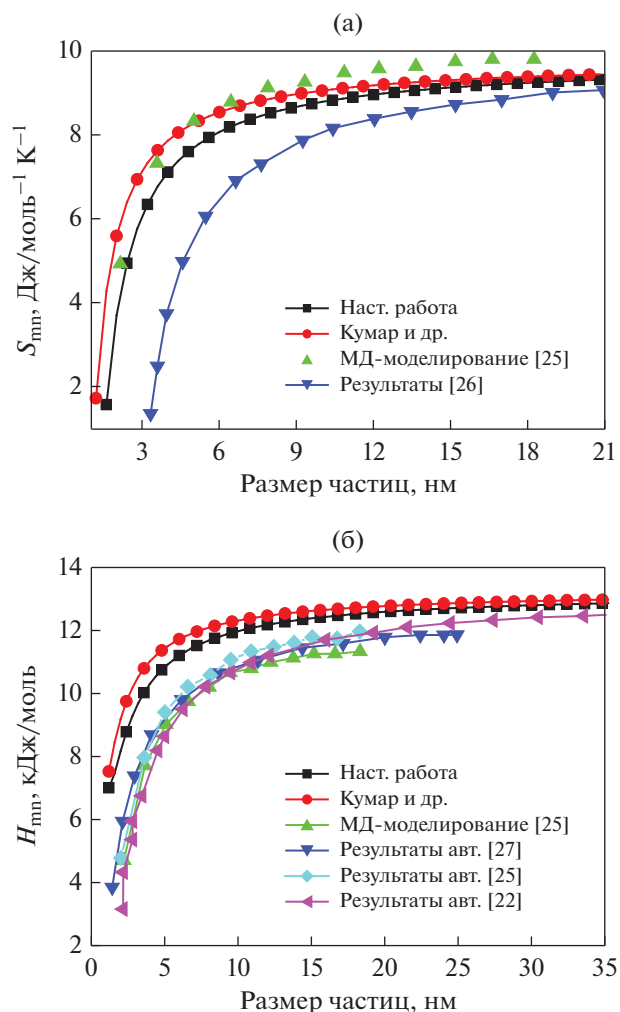
нию влияния размерного фактора на величину энтропии и энтальпии плавления металлических наночастиц препятствует полное отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

С помощью уравнений (10) и (14) мы исследовали зависимость энтальпии и энтропии плавления нанокристаллов индия от их размера. Результаты представлены на рис. 4. Ход зависимости энтропии плавления для нанокристаллов индия (рис. 4а) обнаруживает ту же тенденцию, что отмечена авторами модели Кумара [17], а также в работах [23] и [26]. Однако модели энтальпии плавления в работах [17] и [23] завышают оценку



**Рис. 2.** Зависимость энтропии и энтальпии плавления Ag нанокристаллов от их размера. Тип кристаллической решетки серебра (Ag) – ГЦК. Параметры серебра: атомный диаметр  $d = 0.2880$  нм [17]; фактор атомной упаковки  $\eta = 0.74$ ; энтальпия и энтропия плавления массивных Ag образцов,  $H_{mb} = 11.3$  кДж моль $^{-1}$  [17] и  $S_{mb} = 9.15$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  [24]; температура плавления – 1234 К [17]. Данные по молекулярной динамике (МД моделированию) заимствованы из работы [24].

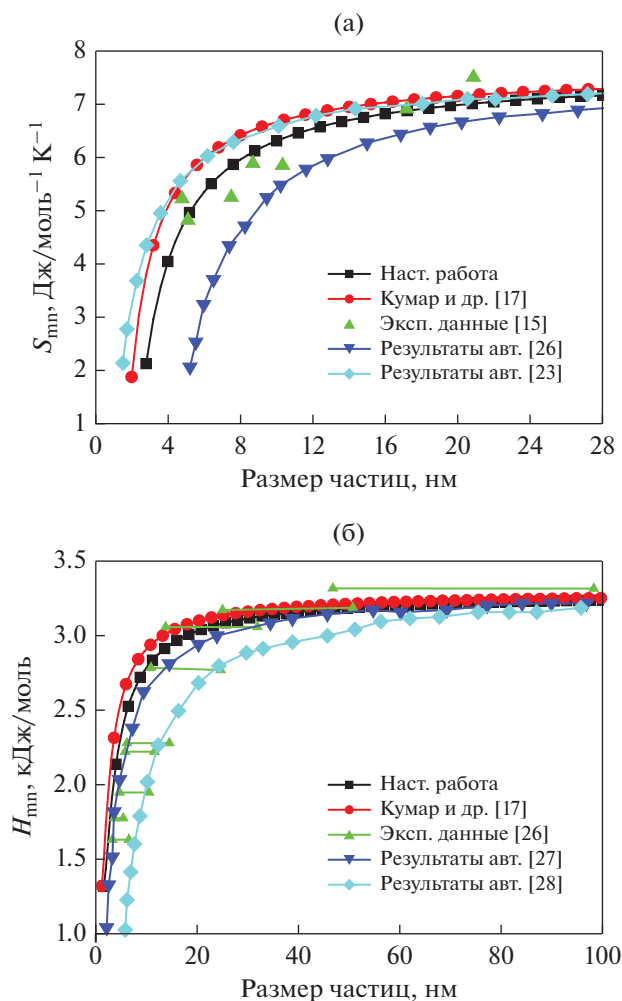
энтропии плавления для наночастиц, тогда как модель работы [26] занижает указанную оценку. Результаты для энтальпии плавления наночастиц индия проиллюстрированы на рис. 4б. Совпадение предсказаний развиваемой нами модели и установленных экспериментальным путем фактов делает оправданным сделанные в теоретической модели допущения. Между тем модель, предложенная [26] для поведения энтропии плавления, занижает оценку энтальпии плавления наночастиц. Сами же результаты обнаруживают ту же тенденцию, что характерна для моделей, пред-



**Рис. 3.** Зависимость энтропии и энтальпии плавления Cu нанокристаллов от их размера. Тип кристаллической решетки меди (Cu) – ГЦК. Параметры меди: атомный диаметр  $d = 0.2852$  нм [22]; фактор атомной упаковки  $\eta = 0.74$ ; температура плавления массивных образцов  $T_{mb} = 1357.8$  К [23]; энтальпия и энтропия плавления массивных Cu образцов,  $H_{mb} = 13.1$  кДж моль $^{-1}$  [19] и  $S_{mb} = 9.77$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  [23]. Расчет энтальпии плавления был основан на привлечении формулы  $H_{mb} = T_{mb} S_{mb}$ . Данные по молекулярной динамике (МД моделированию) заимствованы из работы [25].

ложенных в работах [17, 27, 28]. Как и в предыдущем случае, предсказания модели вполне согласуются с экспериментальными данными и теоретическими допущениями для частиц, имеющих размер  $D > 25$  нм. Вместе с тем для частиц меньших размеров, между теорией и экспериментом наблюдаются некоторые расхождения.

Подводя итог, отметим, что проведенная в данной работе оценка влияния размерного фактора на величины энтропии и энтальпии плавления металлических наночастиц олова, серебра, меди и индия



**Рис. 4.** Зависимость энтропии и энтальпии плавления In нанокристаллов от их размера. Тип кристаллической решетки индия (In) – ГЦК. Параметры индия: атомный диаметр  $d = 0.3686$  нм [23]; фактор атомной упаковки  $\eta = 0.74$ ; энтальпия и энтропия плавления массивных In образцов,  $H_{mb} = 3291$  Дж моль $^{-1}$  [23] и  $S_{mb} = 7.6$  Дж моль $^{-1} \text{К}^{-1}$  [23]; температура плавления – 429.8 К [23]. Экспериментальные данные заимствованы из работы [26].

оказалась достаточно нетрудоемкой. Обсуждаемый эффект влияния размера металлических наночастиц явился ощутимым в области их размеров  $4 < 2R < 20$  нм. Для проведения количественного сравнения наших предсказаний и экспериментальных результатов осуществлено системное изучение энтальпии и энтропии плавления металлических наночастиц различных размеров.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, рассматривая в настоящей работе эффект, обусловленный фактором атомной

упаковки различных кристаллических структур, была предложена модифицированная – на основе модели Кумара и Шармы – формула, призванная объяснить (и предсказать) ослабление влияния размерного фактора на величину энтропии и энтальпии плавления металлических наночастиц. Для исследования влияния размерного фактора на величину энтальпии и энтропии плавления металлических наночастиц, мы остановили свой выбор на металлических наночастицах олова, серебра, меди и индия. Развита модель включает в себе потенциальные возможности предсказания характера влияния размерного фактора на энтальпию и энтропию плавления наночастиц и других металлических химических элементов. Хорошее согласие между предсказаниями развитой модели и результатами эксперимента является веским аргументом в пользу справедливости теории, лежащей в основании предложенной в данной статье модели. Для проведения количественной оценки наших допущений и полученных на эксперименте результатов, нами в довершение осуществлено системное изучение энтальпии и энтропии плавления металлических наночастиц различных размеров.

За оказанную при проведении исследований финансовую поддержку, авторы признательны Национальному научному фонду Китая (грант № 11302094), Фонду научных исследований для преподавательского состава Ляонинского технологического университета (ЛТУ) (грант № X201403), а также ЛТУ в рамках Программы поиска местных талантов (грант № LJQ2014063).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Airimioaei M., Stanculescu R., Preutu V., Ciomaga C., Horchidan N., Tascu S., Lutic D., Pui A., Mitoseriu L. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 182. P. 246–255.
2. Fedorov A.V., Shul'gin A.V., Lavruk S.A. // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. P. 572–578.
3. Qu Y.D., Sun C.H., Sun G.L., Kong X.Q., Zhang W.J. // Results Phys. 2016. V. 6. P. 100–106.
4. Liu Y., Cui T.T., Li Y., Zhao Y.T., Ye Y.C., Wu W.H., Tong G.X. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 173. P. 152–160.
5. Guenther G., Guillon O. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 7915–7932.
6. Ding P., Hou H., Pu S., Cao H., Wang L., Li J. // Phil. Mag. Lett. 2015. V. 95. P. 14–20.
7. Sun J., Simon S.L. // Thermochim. Acta. 2007. V. 463. P. 32–40.
8. Jang N.L., Lee J.H. // J. Microelectron. Pack. Soc. 2011. V. 18. P. 27–32.
9. Luo W., Hu W., Xiao S. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 2359–2369.
10. Sun L.T., Shi D.P., Guo C.Z., Xiao X.Y., Bai J. // Appl. Mech. Mater. 2015. V. 723. P. 497–501.
11. Olson E.A., Efremov Y.M., Zhang M., Zhang Z., Allen L.H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 034304.

12. *Horowitz G., Hajlaoui M.E.* // *Synthetic Met.* 2001. V. 122. P. 185–189.
13. *Mishra S., Gupta S.K., Jha P.K., Pratap A.* // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 123. P. 791–794.
14. *Zhang Z., Lu X.X., Jiang Q.* // *Physica B.* 1999. V. 270. P. 249–254.
15. *Safaei A., Shandiz M.A.* // *Physica E.* 2009. V. 41. P. 359–364.
16. *Qi W.H.* // *Physica B.* 2005. V. 368. P. 46.
17. *Kumar R., Sharma G., Kumar M.* // *J. Thermodynamics* 2013. V. 5 P. 328051.
18. *Qu Y.D., Liang X.L., Kong X.Q., Zhang W.J.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118(6). P. 528–534.
19. *Liang L.H., Li B.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 153303–153305.
20. *Kittel C.* *Introduction to Solid State Physics*, JohnWiley & Sons, New York, NY, USA, 7th edition, 1996.
21. *Ubbelohde A.R.* *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1965.
22. *Xiong S., Qi W., Cheng Y., Huang B., Wang M., Li Y.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 10652–10660.
23. *Qi W.H.* // *Modern Phys. Lett. B.* 2006. V. 20. P. 1943–1951.
24. *Ao Z.M., Zheng W.T., Jiang Q.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 7342–7352.
25. *Delogu F.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 205418.
26. *Jiang Q., Shi F.G.* // *Mater. Lett.* 1998. V. 37. P. 79–82.
27. *Shandiz M.A., Safaei A.* // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 3954–3956.
28. *Jiang Q., Yang C.C., Li J.C.* // *Mater. Lett.* 2002. V. 56. P. 1019–1021.