

## РАЗМЕРЫ И ГАБИТУС НАНОКРИСТАЛЛОВ

Лиопо В.А.

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»  
230023, Беларусь, Гродно, ул. Ожешко, 22 [liopo@grsu.by](mailto:liopo@grsu.by)

Наночастицы различных веществ можно получить двумя способами: выращивая их путем формирования объемного агрегата вокруг центральной затравки, либо диспергируя кристалл больших размеров на отдельные кристаллиты. Если наночастица создается путем диспергирования более крупных кристаллов, то до определенных пределов ее форма будет являться правильной, то есть индексы граней будут взаимосвязаны точечной группой симметрии исходного кристалла. Если эта группа задана матрицей в кристаллографическом базисе (H-группа), а исходная грань имеет индексы  $(hkl)_1 = (h)_1$  ( $j = 1, 2, 3$ ) [1], то индексы граней правильной формы  $(h_j)_f$  определяются условием

$$(h_j)_f = H \cdot (h_j)_1. \quad (1)$$

Если  $h \neq k \neq l \neq h$ , то число граней равно порядку группы. Если два или три индекса равны друг другу, а также когда один или два индекса нулевые, возникают частные формы [2]. На практике возможны такие формы частиц, когда грани представляют собой сочетание общих и частных правильных форм. При малых размерах кристаллитов, когда начинают играть существенную роль силы поверхностного натяжения, происходит аморфизация приповерхностных атомных слоев, и частицы становятся структурно-неоднородными. Центральная часть – ядро – сохраняет структурные особенности макрокристалла. С уменьшением размера частицы размеры ядра также будут уменьшаться, стремясь к нулю. Точечная группа габитуса такой частицы является предельной группой точечной группы ее исходного кристалла, то есть включает последнюю в качестве своей подгруппы. Такая микрочастица будет иметь физические свойства отличные от свойств кристаллитов того же вещества с более крупными размерами. Частицы такого типа включают в себя небольшое число (от десятков до тысяч) атомов и, имея наноразмеры, относятся к наночастицам. Критерием наноразмерности является условное значение, например, 100 нм [3], общее для всех веществ независимо от их состава и структуры. Однако свойства наночастиц зависят не только от их размеров, но и от того, какое кристаллохимическое строение имеет кристалл, диспергированием которого они получены. Если частица образована при росте вокруг нанозатравки, либо при резком затвердевании наноразмерных капель жидкости, то ее физические свойства можно определить свойствами, которыми будет обладать кристалл, возникший при дальнейшем росте наночастицы, если такой рост вообще возможен. Следовательно, указание некоторых условных граничных размеров нанообъектов для всех веществ, независимо от их состава и структуры, неправомерно. Степень аморфизации поверхностных слоев частиц малого размера также не может служить параметрическим критерием образования наночастицы по двум причинам. Во-первых, этот «параметр» трудно определить экспериментально. Во-вторых, наночастица может иметь форму отличную от сферической. Такие частицы для одних направлений имеют размеры, соответствующие наноразмерам, для других существенно их превышают. Такие частицы, как правило, появляются при диспергировании кристаллов с весьма совершенной спайностью т.е. пластинчатой формой кристаллов, а также для кристаллов с игольчатым габитусом.

При разработке критериев оценки геометрических размеров наночастиц необходимо учитывать изменение свойств веществ в зависимости от изменения их размеров с учетом уже

известных процессов, происходящих в объемных, то есть достаточно больших по размерам, объектах. В этом случае расчет граничных размеров наночастиц можно будет проводить на основе известных физических моделей с учетом общепринятых параметров.

В наночастице, как и в любом другом веществе в конденсированном состоянии, колебания атомов приводят к возникновению волн механических возмущений и, следовательно, создаются потоки фононов с определенной частотой. Очевидно, что максимальная длина волны таких фононов ( $\lambda_m$ ) должна удовлетворять условию  $0,5\lambda_m \leq L$ , где  $L$  – размер частицы. Отсюда следует, что в частицах малого размера (то есть в наночастицах) могут существовать только фононы с достаточно высокой частотой, которую можно скоррелировать с какой-либо известной характеристикой макрокристаллов. Численное значение этой характеристики должно являться граничным параметром, разделяющим механизмы протекания в веществах физических процессов. В качестве такого параметра нами предлагается температура Дебая ( $\theta_D$ ). Из дебаевской теории теплоемкости, описывающей зависимость  $C_v - f(T)$  вытекает, что в общем случае эта зависимость имеет вид

$$C_v = \frac{d}{dT} \left[ \frac{3\hbar}{2\hbar^2 V_0^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{kT}\right] - 1} d\omega \right] = \frac{d}{dT}(U). \quad (2)$$

$U$  – внутренняя энергия,

$\hbar, k$  – постоянные Планка и Больцмана соответственно,

$V_0$  – скорость распространения нормальных колебаний,

$\omega$  – частота,

$\omega_m$  – частота, соответствующая состоянию, когда полное число нормальных мод равно  $3n$ , где  $n$  – плотность атомов [4]. Значение  $\omega_D$  зависит как от  $n$ , так и от скорости звука  $V$  в веществе

$$\omega_D = V(6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3)$$

Величина  $\hbar\omega_m$  и определяет температуру Дебая, то есть  $\hbar\omega_m = \theta_D$ . Если  $T > \theta_D$ , то применимо классическое описание протекающих в веществе процессов, при  $T < \theta_D$  – квантовое. Температура Дебая определяет дебаевскую энергию ( $E_D$ ) и компоненту дебаевского импульса  $(P_D)_i$ , которые связаны с  $\theta_D$  условием:

$$E_D = k\theta_D, \quad (4)$$

$$(P_D)_i = \left( \frac{2E \cdot m}{3} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Для каждого вещества в объемном состоянии при низких температурах существует максимальное значение волнового вектора и, следовательно, максимальное значение частоты ( $\omega_m$ ), которое зависит от свойств вещества. При нагревании вещества увеличивается его внутренняя энергия, что приводит к возникновению коротковолновых фононов, то есть фоновый спектр определяется не только температурой вещества, но и его кристаллохимическими свойствами, которые в общем случае анизотропны.

В низкоразмерных частицах возможно возникновение только коротковолновых фононов, то есть фононов с большой частотой. Увеличение размеров частицы приводит к появлению фононов с большей длиной волны. Следовательно, величина  $\omega_m$ , определяемая для макрообъектов, может быть использована в качестве критерия наноразмерности частиц. Используя понятие компоненты дебаевского импульса (см. условие (5)) и в соответствии с соотношением неопределенностей можно записать

$$(P_D)_i \cdot L \geq h, \quad (6)$$

где  $L$  – размерная граница наночастицы, при которой проявляется отличие свойств этой частицы от свойств объемного объекта. Отсюда следует, что объект может быть назван наночастицей, если его размер  $l$  удовлетворяет условию

$$l \leq L = \frac{h\sqrt{3}}{\sqrt{2mk}} \theta_D^{-1/2} = 230 \theta_D^{-1/2} [\text{нм}]. \quad (7)$$

Следовательно, чем больше  $\theta_D$ , тем меньше геометрические размеры наночастиц. Например, размер нанокристалла свинца  $l \leq 24 \text{ нм}$  ( $\theta_D = 90 \text{ К}$ ), тогда как у алмаза частицы будут проявлять наносвойства, если их размер не превышает  $5 \text{ нм}$  ( $\theta_D = 1850 \text{ К}$ ). Указанные критерии применимы и для несферических нанокристаллов, частицы которых имеют, например, пластинчатый или игольчатый габитусы. В первом случае следует говорить об одномерных наночастицах, то есть наносвойства в них будут проявляться только для одного направления, а именно – для направления нормального пластинке (чешуйке). Во втором случае наночастица является двухмерной. Трехмерная наночастица обладает формой близкой к сферической.

Величину  $\theta_D$  рассчитывают исходя из экспериментальной скорости звука в веществе, а затем корректируют по зависимости  $C_V = f(T)$  (см. (2)) при низких температурах, в области  $T < \frac{\theta_D}{50}$  [4]. Так как распространение фононов в веществе определяется механическим возбуждением, имеющим анизотропный характер, то параметр  $L$  (см (7)), также анизотропная величина, то есть для разных направлений предельные размеры наночастиц могут различаться. Однако,  $\theta_D$  связана с теплоемкостью  $C_V$ , которая является скалярной величиной. Следовательно,  $L = f(\theta_D)$  определяет также не строгую, а некоторую условную величину для определения геометрических размеров наночастиц. Чем сильнее неравенство  $l < L$  ( $l$  – размер частиц), тем сильнее проявляются размерные эффекты, то есть тем сильнее свойства частицы отличаются от объемных.

Работа выполнена в рамках Республиканской программы «Кристаллофизика-12» (тема А 34-01).

#### Литература

- [1] Лиопо В.А. // Весці НАН Б. сер. ф.-м.н. (2004). №1. С.105-109.
- [2] Лиопо В.А. / Низкоразмерные системы-2. вып.4. Гродно: ГрГУ. (2005). С. 175-186.
- [3] Витязь П.А. / Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения. Новополоцк. (2001). С.26-32.
- [4] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела М.: Гос. Изд. физ.-мат. лит. (1963). 696 с.