

05

## Зависимость коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла кремния при различных температурах

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,  
367003 Махачкала, Россия  
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 26 сентября 2014 г.)

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), проведено изучение зависимости коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p$ ) от размера (числа атомов  $N$ ) и формы поверхности нанокристалла простого одноатомного вещества. Расчеты для нанокристалла кремния показали, что  $\alpha_p(N)$  увеличивается при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем ниже температура. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой (для RP-модели это куб), тем заметнее возрастание функции  $\alpha_p(N)$  при изотермическом уменьшении  $N$ . При изоморфном уменьшении  $N$  вдоль изотермы 100 К функция  $\alpha_p(N)$  возрастает и при определенном размере переходит в положительную область.

Из экспериментальных исследований известно, что с уменьшением размера нанокристалла изобарический коэффициент теплового расширения:  $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$ , увеличивается [1,2]. Здесь  $V$  — объем системы,  $T$  — температура,  $P$  — давление. Вместе с тем, известны факты, когда при определенных условиях у некоторых веществ величина  $\alpha_p$  уменьшается при уменьшении размера нанокристалла [2]. Кроме того, некоторые вещества имеют отрицательный коэффициент теплового расширения [3,4]. Возникает вопрос: сохранится ли отрицательное значение  $\alpha_p$  при уменьшении размера нанокристалла, или же при уменьшении числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле функция  $\alpha_p$  может поменять знак? Ответу на эти вопросы и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим конденсированную систему из  $N$  одинаковых атомов. Если число атомов постоянно, тогда изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V/N$ ) и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно

$$\begin{aligned} d\left(\frac{F}{N}\right) &= -s dT - P dv + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) \\ &= d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $s$  и  $\sigma$  — удельная (на атом) энтропия и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Удельная энтропия всей ограниченной поверхностью  $\Sigma$  системы равна

$$\begin{aligned} s &= -\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial T}\right]_{v,N} - \left[\frac{\partial(\sigma \cdot \Sigma/N)}{\partial T}\right]_{v,N} \\ &= s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} + \sigma\left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N}\right], \end{aligned}$$

где  $s_{in} = -[\partial(F/N)_{in}/\partial T]_{v,N}$  — удельная энтропия системы без учета поверхности.

Если удельная поверхность (т.е. форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных значениях  $v$  и  $N$ , то для удельной энтропии и для произведения коэффициента теплового расширения на модуль упругости ( $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ ) получим

$$s(T, v, N) = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \alpha_p B_T &= \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} \\ &- \left\{ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left[\frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N} \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in}/\partial v)_{T,N}$  — произведение  $\alpha_p B_T$  без учета поверхностного члена в (1).

Давление для всей ограниченной поверхностью  $\Sigma$  системы определим в виде

$$P(T, v, N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \quad (4)$$

где объемное и поверхностное давления равны [5,6]:

$$P_{in}(T, v) = -\lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v}\right]_{T,N},$$

$$P_{sf}(T, v, N) = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \quad (5)$$

Первый множитель в (5)  $P_{ls}$  — это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v}\right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)}\right]_{T,N}. \quad (6)$$

Выражение для функции  $\Delta_p$  из (5) имеет вид

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N}. \quad (7)$$

Как и в работах [5–7] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (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  $N_{po}$ .

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа ( $k_n$ ) необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов  $N$ ), так и от формы наносистемы [6,7]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  — координационное число для макрокристалла,  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  — функция формы.

При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом упаковки  $k_p$ ) полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ . Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , назовем RP-моделью.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса [6]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (9)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциала,  $b$  и  $a$  — параметры:  $b > a$ .

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nk_n(\infty)} &= \left( \frac{k_n^*}{2} \right) D \cdot U(R) \\ &+ 3 \frac{k_B \Theta_E}{k_n(\infty)} \left\{ \left( \frac{1}{2} \right) + \left( \frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Theta_E$  — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [8]:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ ,  $U(R) =$

$= (aR^b - bR^a)/(b - a)$ , где  $R = r_0/c$ ,  $c$  — среднее (по нанокристаллу) расстояние между центрами ближайших атомов.

Как показано в [6,9], температура Дебая определяется выражением

$$\Theta = A_w \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (11)$$

Здесь функция  $A_w(k_n, c)$  возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“:

$$\begin{aligned} A_w(k_n, c) &= K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \\ K_R &= \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома.

Из (11) легко найти выражения для первого и второго параметров Грюнайзена:

$$\begin{aligned} \gamma &= - \left( \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \\ q &= \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $X_w = A_w \xi / \Theta$ .

Тогда, используя (10) и (11), для удельной поверхностной энергии грани (100), ее изоморфно-изохорной производной по температуре и функции  $\Delta_p$  получим [6,7]:

$$\sigma = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (14)$$

$$\sigma'(T) = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{c,N,f} = - \frac{3k_B R^2 \gamma(N)}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2 k_n^*} F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta_p &= - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \\ &\times \left\{ U'(R) - 9 \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T),$$

$$U'(R) = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (17)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{4T}.$$

Используемые для расчетов значения относительной линейной плотности, коэффициента теплового расширения, модуля упругости и рассчитанные значения удельной поверхностной энергии грани (100), ее изохорной производной по температуре и функции  $\Delta_p$  для макрокристалла ( $N = \infty$ ) кремния при указанных значениях плотности и температуры

$T$ , К	$R(T)$ [4]	$\alpha_p(T)_{in}$ [4], $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$B(0)_{in}$ [6], $10^8 \text{ Pa}$	$\sigma(100)_{in}$ $10^{-3} \text{ J/m}^2$	$-\sigma'(T)_{in}$ , $10^{-6} \text{ J/(m}^2\text{K)}$	$\Delta_p(\infty, T)$
100	1	-1.02	980.23	1671.4	13.3	0.992
300	0.9998	7.91	977.00	1664.5	39.9	0.997
1000	0.9971	12.84	963.46	1624.5	45.7	1.014
1685	0.9940	14.62	948.43	1583.0	45.8	1.030

Из выражений (4)–(6) и (14)–(17) для модуля упругости можно получить [10]

$$B_T = B(0)_{in} - P_{ls} \Delta B_{sf}. \quad (18)$$

Здесь  $B(0)_{in}$  — значение модуля упругости макрокристалла при  $P = 0$ ,

$$\Delta B_{sf} = - [B'(P)_{in} - 1] (1 - \Delta_p) - \frac{1}{2L_E(N, f)} \times \left\{ \frac{1}{3} U''(R) + 9Q_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) H_w(N, T) \right\},$$

где  $B'(P)_{in} = (\partial B_T / \partial P)_{in}$ ,

$$U''(R) = R \left[ \frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a},$$

$$Q_w(y) = \gamma^2 \{ 2t_y(y) - [t_y(y)]^2 + t'_y(y) \} - q[2\gamma + \gamma t_y(y) + z - q], \quad (19)$$

$$t'_y(y) = y \left[ \frac{\partial t_y(y)}{\partial y} \right] = \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]^2} [1 + y - (1 - y) \exp(2y)].$$

Здесь  $z$  — третий параметр Грюнайзена:

$$z = - \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \ln v} \right)_{N, T, k_p, f} = \gamma(1 + 4X_w) - 2q = \gamma \left( \frac{1 + 3X_w}{1 + X_w} \right) = \frac{(b + 2)(1 + 3X_w)}{6(1 + X_w)^2}. \quad (20)$$

Используя (6) и (18), для нормированного модуля упругости получим

$$B^* = \frac{B_T(N, T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in} r_0} \Delta B_{sf} R \sigma. \quad (21)$$

Для „не квантовых“ кристаллов, где выполняется  $D/(k_B A_w \xi^2) \gg 1/8$ , имеем  $X_w = A_w \xi / \Theta \ll 1$ . Тогда из (15) получим

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} = - \left( \frac{\sigma'_\infty}{k_n^*} \right) F_E(y) < 0, \quad (22)$$

где введено обозначение

$$\sigma'_\infty = - \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} \cong \frac{k_B}{4u^{2/3}}. \quad (23)$$

Подставляя (14), (22) и (23) в (3), получим

$$\alpha_p(T, N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B^*} + \frac{3k_B \gamma(N, f)}{2\alpha c^3 B_T(N, T)} \left( \frac{1 - k_n^*}{k_n^*} \right) G_E(y), \quad (24)$$

где  $\alpha_p(T)_{in}$  — коэффициент теплового расширения макрокристалла при  $P = 0$ ,

$$G_E(y) = -y \left[ \frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right] = F_E(y) \left\{ y \left[ \frac{\exp(y) + 1}{\exp(y) - 1} \right] - 2 \right\} \geq 0.$$

Для расчетов возьмем кремний ( $m = 28.09$ ) со структурой алмаза:  $k_n(\infty) = 4$ ,  $k_p = 0.3401$ ,  $\xi = 2.25$ ,  $\alpha = 1.5396$ , который изучался в рамках RP-модели в [11]. Параметры межатомного потенциала (9) для Si были определены в [6, 11]:

$$r_0 = 2.351 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 26921.28 \text{ K},$$

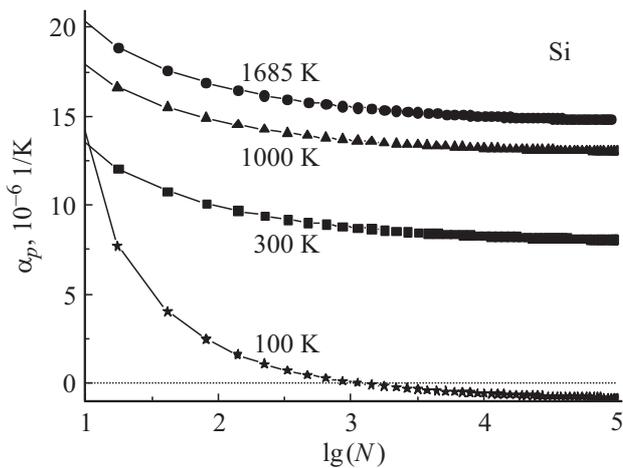
$$a = 2.48, \quad b = 4.$$

Тогда рассчитанные значения температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, и другие константы модели при  $N = \infty$  и  $R = 1$  будут равны:  $\Theta_E(1) = 411.8 \text{ K}$  и  $\Theta(1) = 549.1 \text{ K}$ ,  $\gamma(1) = 0.994$ ,  $q(1) = 5.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $z(1) = 1.01$ ,  $X_w(1) = 5.8 \cdot 10^{-3}$ .

Для кремния экспериментальные оценки  $\Theta(1)$  и  $\gamma(1)$  равны:  $\Theta = 638 - 648.8 \text{ K}$  и  $\gamma = 1.0$  [6]. Оценки величин  $q$  и  $z$  для кристалла Si в литературе пока нет.

Величину  $B'(P)_{in}$  полагали независимой от температуры [6]:  $B'(P)_{in} = 4.16$ . Экспериментальное значение модуля упругости макрокристалла  $B(0)_{in}$  при  $P = 0$  брали из [6], а значения  $R(T)$  и  $\alpha_p(T)_{in}$  из [4]. Эти значения приведены в таблице.

Расчеты проведены вдоль четырех изотерм: 100, 300, 1000 К и при температуре плавления макрокристалла Si:  $T_m = 1685 \text{ K}$  [4]. В таблице приведены результаты расчета удельной поверхностной энергии грани (100) по



Изотермо-изоморфные (для формы куба:  $f = 1$ ) зависимости функции  $\alpha_p(N, T)$  от числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле кремния. Значки на изоморфах указывают положение разрешенных (для формы куба) значений  $N$  в нанокристалле.

формуле (14), ее изохорной производной по температуре из (15) и функции  $\Delta_p$  из (16) для макрокристалла ( $N = \infty$ ) Si при указанных значениях температуры. По оценкам других авторов, величина  $\sigma(100)_{in}$  для Si лежит в интервале [6]:  $\sigma(100)_{in} = (1060-2350) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . Поведение функций  $\sigma$ ,  $\sigma'(T)$ ,  $P_{ls}$  и  $P_{sf}$  при уменьшении размера для нанокристаллов алмаза и кремния было изучено в [11].

На рисунке показаны полученные изотермо-изоморфные (при постоянном  $f = 1$ , т.е. для формы куба) зависимости функции  $\alpha_p$  от числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле кремния. В четверке изотерм нижняя кривая получена при  $T = 100 \text{ K}$ , а верхняя при  $T_m = 1685 \text{ K}$ . Значки на изоморфах указывают положение разрешенных (для формы куба) значений  $N$  в нанокристалле. Легко видеть, что коэффициент теплового расширения возрастает при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем ниже температура. Нижняя изотерма  $T = 100 \text{ K}$  при  $\lg(N_0) \cong 3.051$ , т.е. при  $N_0(f = 1) \cong 1125$  переходит через нуль. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величины  $N_0(f)$ , т.е. к усилению изотермической зависимости  $\alpha_p(N)$ . Поэтому изоморфы  $\alpha_p(N)$  с параметром формы  $f \neq 1$  лежат выше изоморф кубических нанокристаллов с  $f = 1$ , показанных на рисунке.

Таким образом, для безупорного нанокристалла кремния функция  $\alpha_p(T, N, f)$  возрастает при изотермо-изоморфном уменьшении  $N$ . При уменьшении  $T$  либо при отклонении  $f$  от единицы возрастание функции  $\alpha_p(T, N, f)$  при уменьшении  $N$  усиливается.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН (проект № 13П) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

## Список литературы

- [1] Kuru Y., Wohlschlogel M., Welzel U., Mittemeijer E.J. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. N 24. P. 243113(3).
- [2] Крынецкий И.Б., Гижевский Б.А., Наумов С.В., Козлов Е.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 723–725.
- [3] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [4] Станкус С.В., Хайруллин Р.А., Тягельский П.В. // ТВТ. 1999. Вып. 4. С. 559–564.
- [5] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 1. С. 24–33.
- [6] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [7] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [8] Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.
- [9] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [10] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 9. С. 9–17.
- [11] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. Вып. 7. С. 104–110.