

08

## Зависимость упругих свойств от размера и формы нанокристаллов алмаза, кремния и германия

© М.Н. Магомедов

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

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2013 г. В окончательной редакции 20 марта 2014 г.)

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности, изучена зависимость модуля упругости ( $B$ ) от размера (числа атомов  $N$ ) и формы нанокристалла простого одноатомного вещества. Показано, что модуль упругости уменьшается при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла. В области низких температур зависимость  $B(N)$  менее заметна, и здесь возможен случай, когда функция  $B(N)$  будет возрастать при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Расчеты зависимости модуля упругости, коэффициента Пуассона ( $\mu$ ), модуля Юнга ( $Y$ ), модуля сдвига ( $G$ ) и размерного сжатия параметра решетки проведены для алмаза, Si и Ge. Показано, что значения  $B, Y, G$  уменьшаются, а величина  $\mu$  возрастает при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла. При низких температурах поверхностное давление сжимает, а при высоких — растягивает нанокристалл. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы, тем заметнее изменения данных функций при изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

### Введение

Экспериментальные исследования последних лет [1–3] показали, что изотермический модуль упругости ( $B$ ) с уменьшением размера нанокристалла ведет себя по-разному: для одной группы веществ он уменьшается, для другой — увеличивается, а для третьей группы величина  $B$  вообще не зависит от размера нанокристалла. Но теоретического объяснения, почему так происходит, до сих пор нет. Одному из возможных вариантов объяснения зависимости величины  $B$  от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла при различных температурах и посвящена настоящая работа. При изучении данной задачи будет использована модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности [4,5]. Конкретные расчеты будут проведены для нанокристаллов алмаза (C-dia), кремния (Si) и германия (Ge).

### О термодинамике безопорного нанокристалла

Рассмотрим конденсированную систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца (Helmholtz free energy) такой системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V/N$ ), числа атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно

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

Здесь  $s, \mu_g$  и  $\sigma$  — удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть число частиц в системе не изменяется  $dN = 0$ . Тогда давление для всей ограниченной поверхностью  $\Sigma$  системы можно представить в виде

$$P(T, v, N) = - \left[ \frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{in} - P_{sf}, \quad (2)$$

где объемное и поверхностное давления определяются выражениями [4,5]

$$\begin{aligned} P_{in}(T, v) &= - \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T, N}, \\ P_{sf}^*(T, v, N) &= \left[ \frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь вектор поверхностного давления ( $P_{sf}$ ) направлен противоположно вектору объемного давления ( $P_{in}$ ): при  $P_{sf} > 0$  поверхностное давление сжимает систему.

Первый сомножитель в (3) это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы

$$P_{ls} = \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[ \frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T, N}. \quad (4)$$

Выражение для функции  $\Delta_p$  из (3) имеет вид

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

Для жидкой фазы выполняется  $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T, N} = 0$ . Это обусловлено динамической природой жидкого состоя-

ния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов в поверхностный слой происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина  $\sigma$  для жидкой фазы не будет меняться с ростом  $\Sigma$ , и значение  $\Delta_p$  можно считать равным нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину  $\Delta_p$  равной нулю уже нельзя, как на это и было указано в работах [6,7]. Более того, наличие функции  $\Delta_p$  в формуле (3) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [4,5]:

1) если  $\Delta_p > 0$ , то для нанокристалла выполняется  $P_{sf} < P_{ls}$ ;

2) если  $\Delta_p > 1$ , то поверхностное давление становится растягивающим  $P_{sf} < 0$ .

Если кристаллическая структура и форма поверхности не изменяются при изотермическом изменении удельного объема, то функции  $P_{ls}$  и  $\Delta_p$  из (4) и (5) равны

$$P_{ls} = \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[ \frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left( \frac{\Sigma/N}{v} \right), \quad (6)$$

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N} = - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f}, \quad (7)$$

где  $c(N, f)$  — среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $f$  — параметр, управляющий формой нанокристалла.

Из (2) можно получить выражение для изотермического модуля упругости в виде

$$B = -v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = B_{in} - B_{sf}, \quad (8)$$

где объемный и поверхностный вклады в модуль упругости равны

$$B_m = -v \left( \frac{\partial P_{in}}{\partial v} \right)_T,$$

$$B_{sf} = -v \left( \frac{\partial P_{sf}}{\partial v} \right)_T = P_{ls} \left\{ \frac{1}{3} (1 - \Delta_p)(1 + 2\Delta_p) + \left[ \frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\}. \quad (9)$$

Учтя, что поверхностное давление  $P_{sf}$  действует на весь объем нанокристалла, для модуля упругости можно принять  $B = B(0)_{in} + B'(P)_{in}P_{sf} - B_{sf}$ , где  $B'(P)_{in} = (\partial B / \partial P)_{in}$ . Тогда (8) можно преобразовать к виду

$$B = B(0)_{in} - P_{ls} \Delta B_{sf}, \quad (10)$$

где введена безразмерная функция

$$\Delta B_{sf} = (1 - \Delta_p) \times \left\{ -B'(P)_{in} + \left\{ \frac{1}{3} (1 + 2\Delta_p) - \left[ \frac{\partial \ln(1 - \Delta_p)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\} \right\}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что безразмерная функция  $\Delta B_{sf}$  состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое  $B'(P)_{in}P_{sf}/P_{ls}$ , обусловлено увеличением модуля упругости внутреннего объема нанокристалла из-за сжатия его поверхностным давлением. Второе слагаемое в фигурных скобках  $B_{sf}/P_{ls}$  связано с увеличением поверхностного вклада в модуль упругости при уменьшении размера нанокристалла (см. (9)).

Как видно из (1), удельная поверхностная энергия определяется выражением

$$\sigma(T, v, N) = \left( \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_{T,v,N}.$$

Но при  $N = \text{const}$  нельзя изоморфно (т.е. при данной форме поверхности) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо  $\Sigma \sim V^{2/3}$ . Поэтому определить функцию  $\sigma$  можно только путем изохорной деформации формы системы при постоянных значениях температуры и числа атомов, т.е. из выражения [5,8]

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_{T,N,v} = \left( \frac{\partial F}{\partial f} \right)_{T,N,v} / \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial f} \right)_{T,N,v}, \quad (12)$$

где  $f$  — параметр, управляющий формой поверхности.

Таким образом, для дальнейших расчетов необходимо принять некую геометрическую модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности.

## О геометрической RP-модели нанокристалла

Как и в работах [4,5,8], 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  $N_{po}$ . Для нанокристалла стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла с пластинчатой формой  $f < 1$ . Число атомов в нанокристалле, равное  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , изменяется в пределах  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры. Параметр формы может изменяться в пределах

$$\frac{2}{\text{INT}[N\alpha/2]^{1/2}} \leq f \leq \frac{\text{INT}[N\alpha/4]}{2},$$

где левая величина относится к пластине, а правая — к стержню биатомной толщины. Функция  $\text{INT}[x]$  округляет величину  $x$  до целого значения, ибо  $N$  — это величина целая.

Ограничение системы поверхностью ведет 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 [4,5]. 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.

В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при уменьшении размера нанокристалла ( $N$ ) или при деформации его формы описывается выражением [4,5]

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (13)$$

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  — координационное число для макрокристалла,

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}.$$

Функция формы  $Z_s(f)$  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  $k_n(f)^*$  при любом значении  $N$  имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой — кубической формы параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны

$$V = N_{po}^3 f [c(N, f)]^3 = N \alpha [c(N, f)]^3, \quad (14)$$

$$\Sigma = 6[c(N, f)]^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

где  $\alpha_s$  — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла:  $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ . Легко видеть, что объем нанокристалла  $V$  в (14) зависит от формы системы (т.е. от величины  $f$ ) только через зависимость  $c(N, f)$ .

Как видно из (13), при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении размера нанокристалла нормированная величина среднего координационного числа уменьшается. Причем уменьшение  $k_n(f)^*$  тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отличается от кубической, т.е. чем заметнее величина  $f$  отклоняется (в любую сторону) от единицы.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе атомов, из которого можно построить бездефектный куб:  $N_{\text{cub}} = \text{INT}[N_{po}^3/\alpha]$ , где  $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$ . При „некубическом“ значении числа атомов  $N \neq N_{\text{cub}}$  бездефектный параллелепипед может

иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем  $k_n(N_{\text{cub}} \pm 1)^* < k_n(N_{\text{cub}})^*$ . Таким образом, изоморфная (т.е. рассчитанная при  $f = \text{const}$ ) зависимость  $k_n(N)$  монотонно уменьшается при  $N \rightarrow N_{\text{min}} = 2^3/\alpha$ , но общая зависимость  $k_n(N)$  имеет осциллирующий вид с максимумами в точках  $k_n(N_{\text{cub}})$ , соответствующих нанокристаллам с кубической формой, и с минимумами при таких значениях  $N \neq N_{\text{cub}}$ , из которых можно построить только бездефектный стержень. А так как многие свойства нанокристалла определяются именно значением  $k_n(N)$ , то зависимость этих свойств от  $N$  также будет иметь осциллирующий вид. Поэтому изоморфная производная  $(\partial k_n/\partial N)_f$  не будет иметь никаких особенностей, чего нельзя сказать о неизоморфной производной  $(\partial k_n/\partial N)_x$ .

В рамках RP-модели удельная поверхностная энергия грани (100) и давление Лапласа определяются выражениями

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, v} \left( \frac{\partial k_n^*}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, k_p} / \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, c, k_p}$$

$$= \frac{-1}{6c^2 \alpha_s N} \left( \frac{\partial F}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, v}, \quad (15)$$

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c(N, f)} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c(N, f)} \sigma. \quad (16)$$

Очевидно, что в „термодинамическом пределе“ (т.е. когда  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  при  $v = V/N = \text{const}$ ) функция  $\sigma$  стремится к значению  $\sigma(N = \infty)$ , а функции  $P_{ls}$  из (16) и  $P_{sf}$  из (3) исчезают, ибо в этом случае  $k_n(N \rightarrow \infty)^* \rightarrow 1$ .

Таким образом, для вычисления функции  $\sigma(N, f; T, v)$  с помощью (15) необходимо определить функцию свободной энергии Гельмгольца  $F(k_n^*; T, v)$ .

## Термодинамические функции для RP-модели нанокристалла

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (17)$$

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

$$\frac{F}{Nk_n(\infty)} = \left( \frac{k_n^*}{2} \right) DU(R) + 3 \frac{k_B \Theta_E}{k_n(\infty)} \left\{ \left( \frac{1}{2} \right) + \left( \frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (18)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Theta_E$  — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [9]  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ . Наличие поверхности приведет к тому, что функции  $k_n^*$  и  $\Theta_E(k_n^*)$  в (18) будут зависеть от аргументов  $N$  и  $f$ . Функция потенциальной энергии  $U(R)$  получается из (17) при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a},$$

где  $R = r_0/c$  — линейная относительная плотность.

Как показано в [5,10], температура Дебая равна

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c)\xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c)\xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (19)$$

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

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b + 1)}{144(b - a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (20)$$

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

Из (19) легко найти выражения для первого и второго параметров Грюнайзена

$$\gamma = - \left( \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)},$$

$$q = \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad (21)$$

где введен параметр  $X_w = A_w \xi / \Theta$ .

Тогда, используя (18) и (19), для удельной поверхностной энергии грани (100) и для вытекающей из нее функции  $\Delta_p$  можно получить выражения [4,5,8]

$$\sigma = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (22)$$

$$\Delta_p = - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)}$$

$$\times \left\{ U'(R) - 9 \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}. \quad (23)$$

Здесь введены обозначения

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

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

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma}{(b + 2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (24)$$

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

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}.$$

Отметим, что при получении (19) мы считали величину  $\Theta$  (а потому и значения  $\gamma$  и  $q$ ) независимой от температуры. Если же величину  $\Theta$  считать зависимой от температуры при изохорическом нагреве, то выражение (22) усложнится [5,10].

Подставляя эти выражения (22)–(24) в (11), получим [11]

$$\Delta B_{sf} = -[B'(P)_m - 1](1 - \Delta_p) - \frac{1}{2L_E(N, f)}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{3} U''(R) + 9Q_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) H_w(N, T) \right\}$$

$$= \frac{-1}{2L_E(N, f)} \left\{ \frac{1}{3} U''(R) - [B'(P)_m - 1] U'(R) + 9H_w(N, T) \right.$$

$$\times \left. \left\{ \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] [B'(P)_m - 1] + Q_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right\} \right\}. \quad (25)$$

Здесь введены обозначения

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

$$Q_w(y) = \gamma^2 \{ [t_y(y)]^2 + t'_y(y) \} - q [3\gamma t_y(y) + z - q], \quad (26)$$

где  $z$  — третий параметр Грюнайзена,

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

$$= \gamma \left( \frac{1 + 3X_w}{1 + X_w} \right) = \frac{(b + 2)(1 + 3X_w)}{6(1 + X_w)^2}, \quad (27)$$

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

$$\times [1 + y - (1 - y) \exp(2y)].$$

## Оценки для высоких и низких температур

Введем нормированные значения функций

$$F^* = \frac{F(N, f)}{F(1)},$$

где  $F(1)$  — значение  $F(N, R)$  для макрокристалла ( $N = \infty$ ) при  $R = r_0/c = 1$ .

Тогда функцию  $H_w(N, T)$  можно преобразовать к виду

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

$$= 2H_w(\infty, 0) \left[ \frac{\gamma^* \Theta_E^*}{k_n^*} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (28)$$

где введена величина

$$\begin{aligned} H_w(\infty, 0) &= H_w(N = \infty, T = 0 \text{ К}) \\ &= \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \frac{6\gamma(1)}{(b+2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(1)}{Dk_n(\infty)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \\ &= \frac{3\gamma(1)}{(b+2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(1)}{Dk_n(\infty)} \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Для „не квантовых“ кристаллов, где энергия „нулевых колебаний“ много меньше глубины межатомного потенциала (17)  $D/(k_B A_w \xi^2) \gg 1/8$ , выражение (19) можно упростить к виду  $\Theta \cong (8DA_w/k_B)^{1/2}$ . Тогда легко получить соотношения

$$\Theta^* = \frac{\Theta(N, f)}{\Theta(1)} \cong (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}, \quad (30)$$

$$X_w(N, f) = \frac{A_w(N, f)\xi}{\Theta(N, f)} \cong X_w(1)(k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2},$$

$$X_w(1) = \frac{A_w(1)\xi}{\Theta(1)} \cong \left[ \frac{\xi^2 k_B A_w(1)}{8D} \right]^{1/2} \ll 1,$$

$$\gamma(N, f) \cong \frac{b+2}{6} = \gamma(1),$$

$$\begin{aligned} q(N, f) &\cong \gamma X_w(N, f) \cong q(1)(k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}, \\ q(1) &\cong \gamma(1)X_w(1), \end{aligned} \quad (31)$$

$$z(N, f) \cong \gamma(N, f) \cong \gamma(1) \gg q(1),$$

$$9H_w(\infty, 0) \cong \left[ \frac{9k_B A_w(1)\xi^2}{8D} \right]^{1/2} = 3X_w(1) \ll 1.$$

Поверхностное сжатие у нанокристаллов „не квантовых“ веществ незначительно и наиболее заметно проявляется при низких температурах [12,13]. Поэтому положим  $c(N, f) = r_0(1 - \delta)$ , где  $\delta = [r_0 - c(N, f)]/r_0 \ll 1$ . Тогда можно принять

$$R^k = \left( \frac{r_0}{c} \right)^k = \frac{1}{(1-\delta)^k} \cong 1 + k\delta, \quad U(R) \cong -1,$$

$$U'(R) \cong ab\delta, \quad U''(R) \cong ab[1 + (b+a)\delta],$$

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T) \cong -1 + 3H_w(N, T). \quad (32)$$

Для „не квантовых“ кристаллов можно использовать приближение [5,14,15]

$$B'(P)_{in} \cong 2 + (b+a)/3. \quad (33)$$

Используя (28)–(33), из (25) для случаев высоких ( $T \gg \Theta$ ) и низких ( $T \ll \Theta$ ) температур можно получить

$$\begin{aligned} \Delta B_{sf}(T \gg \Theta) &\cong \frac{ab}{6} \left\{ 1 - 3\delta \right. \\ &\left. + \frac{12(b+2a+4)}{ab} \frac{q(1)H_w(\infty, 0)}{(k_n^*)^{1/2}} \left[ \frac{T}{\Theta(1)} \right] R^{(b+2)/2} \right\}, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta B_{sf}(T \ll \Theta) &\cong \frac{ab}{6} \left\{ 1 - 3\delta \right. \\ &\left. - \frac{9(b+2a+4)}{2ab} \frac{\gamma(1)H_w(\infty, 0)}{(k_n^*)^{1/2}} R^{(b+2)/2} \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

Из (34) видно, что при высоких температурах  $\Delta B_{sf}(T \gg \Theta) > ab/6$ , т.е. здесь модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла. Из (34) и (35) следует  $\Delta B_{sf}(T \ll \Theta) < \Delta B_{sf}(T \gg \Theta)$ , т.е. при низких температурах модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла слабее, чем при высоких температурах. Более того, при  $T \ll \Theta$  возможен случай, когда функция  $\Delta B_{sf}(T \ll \Theta)$  будет, не только близка к нулю, но и может поменять знак. В этом случае модуль упругости будет расти при уменьшении размера нанокристалла. Из (35) видно, что для того, чтобы выполнялось  $\Delta B_{sf}(T \ll \Theta) < 0$ , должно соблюдаться неравенство [11]

$$\begin{aligned} \frac{H_w(\infty, 0)}{(k_n^*)^{1/2}} &\geq J(a, b, \delta) \\ &= \frac{4ab}{3(b+2)(b+2a+4)} \left[ 1 - \left( 4 + \frac{b}{2} \right) \delta \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

Исходя из (30), легко показать, что величина  $H_w(\infty, 0)$  связана с параметром де Бура ( $\Lambda_B$ ), определяющим роль „нулевых колебаний“ [5]

$$\begin{aligned} H_w(\infty, 0) &= \frac{\Lambda_B}{8} \left[ \frac{5k_B(\infty)ab(b+1)}{(b-a)} \right]^{1/2}, \\ \Lambda_B &= \frac{\hbar}{r_0(2mD)^{1/2}} = \left( \frac{k_B K_R}{2D} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (37)$$

Тогда, подставляя (37) в (36), получим неравенство вида

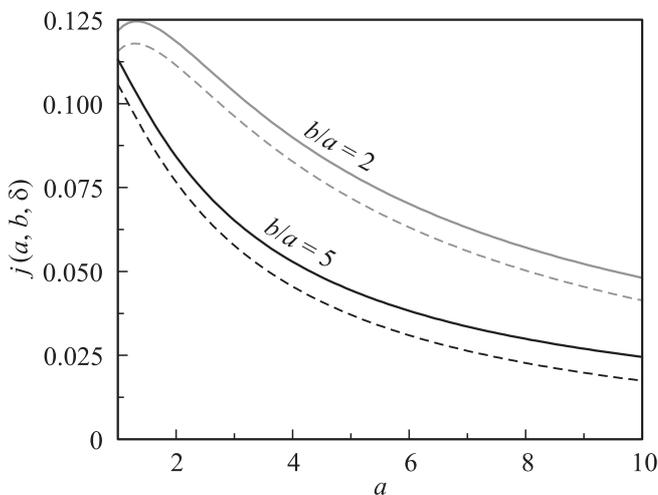
$$\begin{aligned} \frac{\Lambda_B}{[k_n(N, f)]^{1/2}} &\geq j(a, b, \delta) = 8J(a, b, \delta) \left[ \frac{b-a}{5ab(b+1)} \right]^{1/2} \\ &= \frac{32ab}{3(b+2)(b+2a+4)} \left[ \frac{b-a}{5ab(b+1)} \right]^{1/2} \left[ 1 - \left( 4 + \frac{b}{2} \right) \delta \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

На рис. 1 показано поведение функции  $j(a)$  при  $b/a = 2$  и при  $b/a = 5$ . В каждой паре кривых верхняя сплошная линия рассчитана при  $\delta = 0$ , а нижняя штриховая линия — при  $\delta = 0.01$ . Из рис. 1 легко понять, что неравенство (38) выполняется лучше для веществ, у которых величина  $b/a$  максимальна. Как видно из табл. 1 и рис. 1, для нанокристаллов алмаза, кремния и германия (где  $\Lambda_B \cong 10^{-3}$ ) неравенство (38) не удовлетворяется, поэтому их модуль упругости будет уменьшаться как при изоморфном уменьшении размера, так и при изомерном отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы.

**Таблица 1.** Параметры межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса для алмаза, кремния и германия [5,16] и рассчитанные по ним значения: температуры Дебая: первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, а также  $X_w(1)$  из (30) и  $H_w(\infty, 0)$  из (29) при  $N = \infty$  и  $R = 1$

Кристалл	$m$ , a.m.u.	$r_0$ , $10^{-10}$ m	$b$	$a$	$D/k_B$ , K	$\Theta(1)$ , K	$\gamma(1)$	$q(1) \cdot 10^3$	$z(1)$	$X_w(1) \cdot 10^3$	$H_w(\infty, 0) \cdot 10^3$	$\Lambda_B \cdot 10^3$
C-dia	12.01	1.545	3.79	2.21	97821.72	2147.6	0.959	6.03	0.971	6.25	2.06	2.94
					42702.72	1414.4	0.956	9.16	0.974	9.49	3.11	4.45
Si	28.09	2.351	4.00	2.48	64286.16	850.19	0.996	3.75	1.004	3.75	1.24	1.56
					26921.28	549.06	0.994	5.80	1.006	5.80	1.91	2.41
Ge	72.59	2.450	4.30	2.75	46764.12	482.22	1.046	3.06	1.053	2.29	0.97	1.09
					22511.76	334.15	1.046	4.42	1.054	4.21	1.39	1.57

Таким образом, для „не квантовых“ веществ (где  $H_w(\infty, 0) \ll 1$ ) модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем данное уменьшение тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели — это куб). Эта зависимость  $B(N, f)$  определяется давлением Лапласа  $P_{ls} \sim Z_s(f)N^{-1/3}$ , которое увеличивается при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении  $N$ , либо при изомерном ( $N = \text{const}$ ) отклонении параметра формы от единицы. В области низких температур уменьшение функции  $B(N)$  с уменьшением  $N$  меньше, чем при высоких. Если для нанокристалла выполняется неравенство (38), то при низких температурах возможен случай, когда функция  $B(N)$  возрастает при уменьшении размера нанокристалла. Увеличение функции  $B(N)$  при уменьшении размера более вероятно либо у ионных нанокристаллов (где большое отношение  $b/a$ ) [11], либо у нанокристаллов „квантовых“ веществ, где величина  $\Lambda_B$  достаточно большая, чтобы выполнялось неравенство (38).



**Рис. 1.** Поведение функции  $j(a)$  при  $b/a = 2$  (две верхние кривые) и при  $b/a = 5$  (две нижние кривые). В каждой паре кривых сплошная линия рассчитана при  $\delta = 0$ , а штриховая — при  $\delta = 0.01$ .

### Расчеты для нанокристаллов алмаза, кремния и германия

Для проведения конкретных оценок возьмем алмаз, кремний и германий ( $k_n(\infty) = 4$ ,  $k_p = 0.3401$ ,  $\xi = 2.25$ ,  $\alpha = 1.5396$ ), которые изучались в рамках RP-модели в работах [12,13]. Параметры межатомного потенциала для этих веществ представлены в табл. 1. Там же представлены рассчитанные значения температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, а также величины  $X_w(1)$  из (30) и  $H_w(\infty, 0)$  из (29).

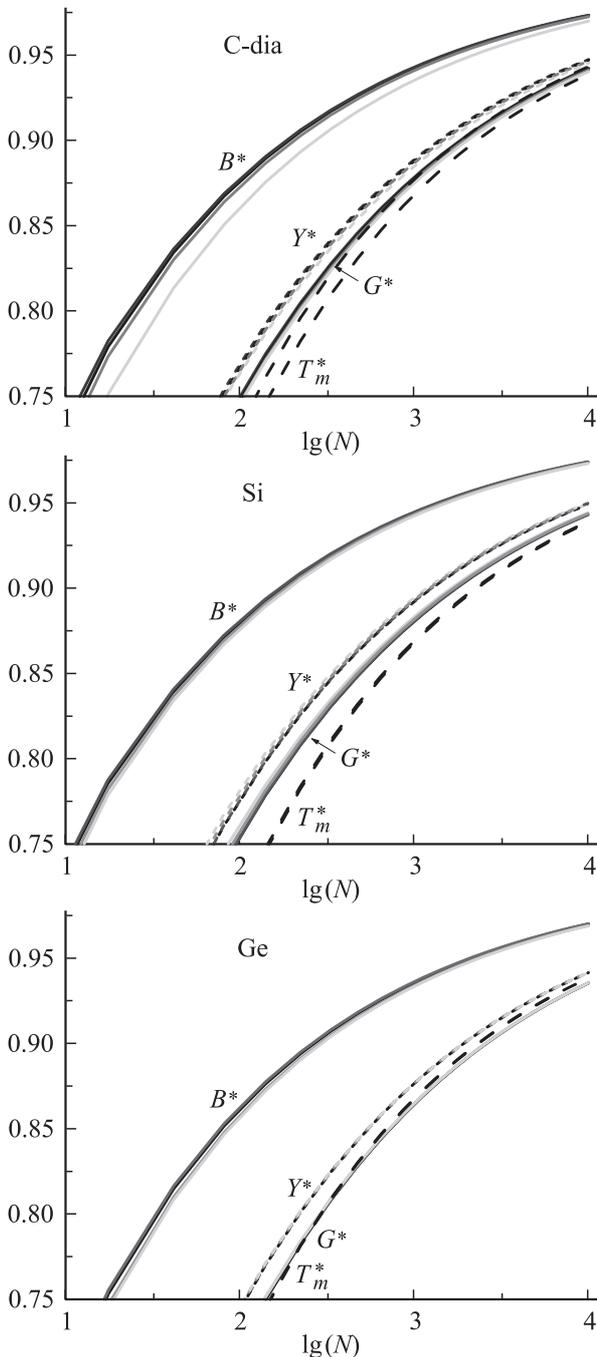
Как было показано в [5,12,13,16], глубина потенциала  $D$  для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации (упругой или пластической), которой подвергается кристалл. Это обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи (которая работает при упругой деформации) и энергия слабой связи равны

$$D = \frac{18B_0V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n/2}, \quad (39)$$

где  $L_0$  и  $B_0$  — удельная энергия сублимации и модуль сжатия при  $T = 0$  K и  $P = 0$ .

Величина  $D_s/2 = L_0/k_n$  является энергией связи электрона с „чужим“ ионом, т.е. одним из двух звеньев слабой связи. Величина  $\Delta D/2 = (D - D_s)/2 = D_s/2 + d$  — это энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев сильной связи. При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна  $D$ . Именно из значения  $D$  и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала определяется величиной  $D_s$ . Поэтому из величины  $D_s$  определяются такие (связанные с разрывом межатомных

связей) параметры, как энергия сублимации  $L_0$  и энергия активационных процессов: энергия образования вакансий и самодиффузии, удельная поверхностная энергия. В табл. 1 представлены два значения глубины потенциа-



**Рис. 2.** Поведение функций: модуля упругости  $B^*$  — верхние четыре сплошные кривые, модуля Юнга  $Y^*$  — средние четыре пунктирные кривые, модуля сдвига  $G^*$  — нижние четыре сплошные кривые от числа атомов ( $N$ ) в кубическом нанокристалле алмаза, кремния и германия (сверху вниз). В каждой четверке изотерм верхняя кривая —  $T = 100$  К, нижняя —  $T_m$ . Две самые нижние пунктирные кривые — зависимости  $T_m^*$  — нормированной температуры плавления, рассчитанные при 1000 К и при  $T_m$ .

ла (17): в первой строке  $D$  — для упругой (обратимой) деформации, а во второй строке  $D_s$  — для пластической (необратимой) деформации кристалла.

Для полупроводниковых кристаллов экспериментальные оценки для  $\Theta(1)$  и  $\gamma(1)$  равны: для алмаза  $\Theta = 1860\text{--}2239$  К и  $\gamma = 0.965$ , для кремния  $\Theta = 638\text{--}648.8$  К и  $\gamma = 1.0$ , для германия  $\Theta = 373.3\text{--}374$  К и  $\gamma = 1.05$  [5]. Из сравнения видно, что с экспериментальными оценками лучше согласуются результаты, полученные при использовании величины  $D$ , т.е. с межатомным потенциалом для упругой деформации. Экспериментальных оценок  $q$  и  $z$  для алмаза, Si и Ge в литературе пока нет.

Используя (10) и (16), для нормированного модуля упругости получим

$$B^* = \frac{B(N, T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in} r_0} \Delta B_{sf} R \sigma. \quad (40)$$

Расчет зависимости  $\Delta B_{sf}(N, T)$  был проведен по формуле (25) вдоль различных изотерм при соответствующих значениях относительной линейной плотности

$$R(T) = r_0/c(T) = [\rho(T)/\rho(0\text{ К})]^{1/3}, \quad (41)$$

где  $\rho(T)$  — плотность макрокристалла при температуре  $T$ . Значения  $\rho(T)/\rho(0\text{ К})$  для алмаза брали из [17, рис. 2, кривая I] при  $\rho(0\text{ К}) = 3513\text{ кг/м}^3$ , для кремния  $\rho(0\text{ К}) = 2330.59\text{ кг/м}^3$  и германия  $\rho(0\text{ К}) = 5342.25\text{ кг/м}^3$  значения брали из [18].

Величину  $B'(P)_{in}$  полагали независимой от температуры и брали равной [19]:  $B'(P)_{in} = 4$  для алмаза, 4.16 для кремния, 4.35 для германия. Экспериментальное значение модуля упругости макрокристалла при  $P = 0$  и  $T = 300$  К брали из работы [20]. Эти значения  $R(T)$  для каждой температуры и  $B(0)_{in}$  для  $T = 300$  К приведены в табл. 2.

Ввиду большого разброса экспериментальных данных температурное изменение модуля упругости макрокристалла рассчитывали из значения коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p$ ) по формуле Шрамма (К.Н. Schramm, 1962) [5]

$$B(0)_{in}(T) \cong B(0)_{in}(T_r) \times \exp\{-2[\gamma - (1/3)][T\alpha_p(T) - T_r\alpha_p(T_r)]\}, \quad (42)$$

где  $B(0)_{in}(T_r)$  и  $\alpha_p(T_r)$  — значения модуля упругости и коэффициента теплового расширения макрокристалла при температуре  $T_r = 300$  К. Экспериментальные значения  $\alpha_p(T)$  брали из [18, 21]. Экспериментальное значение параметра Грюнайзена полагаем независимым от температуры:  $\gamma = 0.965 \pm 0.005$  — для алмаза [19],  $\gamma = 1 \pm 0.03$  — для кремния [22],  $\gamma = 1.05 \pm 0.03$  — для германия [22].

**Таблица 2.** Используемые для расчетов значения относительной линейной плотности, коэффициента теплового расширения, модуля упругости и рассчитанные значения удельной поверхностной энергии грани (100) из (22), ее изохорной производной по температуре, функций  $\Delta_p$  из (23),  $X_s$  из (44) и коэффициента Пуассона из (45) для макрокристалла ( $N = \infty$ ) при указанных значениях температуры

Кристалл	$T, K$	$R(T) = [\rho(T)/\rho(0 K)]^{1/3}$	$\alpha_{p in}, 10^{-6} K^{-1}$	$B(0)_{in}, kbar$	$\sigma(100)_{in}, 10^{-3} J/m^2$	$-\sigma'(T)_{in}, 10^{-6} J/(m^2 K)$	$\Delta_p(\infty, T)$	$X_s(\infty, T) = \sigma_{in}/[B(0)_{in} r_0]$	$\mu(\infty, T)$
C-dia	100	1 [17]	0.15 [21]	4435.21	6118.2	0.3	0.987	0.0893	0.245
	300	0.9999 [17]	3.15 [21]	<b>4430 [20]</b>	6113.5	41.5	0.989	0.0893	0.245
	1000	0.9978 [17]	13.14 [21]	4362.27	6031.2	97.6	1.005	0.0895	0.245
	4300	0.9811 [17]	20.5 [17]	3967.87	5488.3	103.0	1.082	0.0895	0.241
Si	100	1 [18]	-1.02 [18]	980.23	1671.4	13.3	0.992	0.0725	0.209
	300	0.9998 [18]	7.91 [18]	<b>977 [20]</b>	1664.5	39.9	0.997	0.0725	0.209
	1000	0.9971 [18]	12.84 [18]	963.46	1624.5	45.7	1.014	0.0717	0.205
	1685	0.9940 [18]	14.62 [18]	948.43	1583.0	45.8	1.030	0.0710	0.201
Ge	100	1 [18]	6.88 [18]	754.01	1288.2	26.1	0.996	0.0697	0.227
	300	0.9991 [18]	17.5 [18]	<b>749 [20]</b>	1278.6	40.5	1.004	0.0697	0.226
	1000	0.9943 [18]	22.7 [18]	730.50	1236.9	42.3	1.034	0.0691	0.223
	1212	0.9927 [18]	23.5 [18]	724.47	1223.9	42.2	1.044	0.0690	0.222

Размерное сжатие параметра решетки рассчитывалось из соотношения [6,7,12]

$$\frac{\Delta c}{c} = -\frac{P_{sf}}{3B(P_{sf})} = -\frac{4(1 - k_n^*)}{3\alpha^{1/3}} R(1 - \Delta_p) X_s(N, T), \quad (43)$$

где введено обозначение

$$X_s(N, T) = \frac{\sigma(N, T)}{r_0 B(N, T)}. \quad (44)$$

Зависимость коэффициента Пуассона от размера нанокристалла при различных температурах оценим из соотношения [23]

$$\mu(N, T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 X_s(N, T) R[\gamma(N)]^2}. \quad (45)$$

Расчеты проведены вдоль четырех изотерм: 100, 300, 1000 K, и при температуре плавления макрокристалла ( $T_m$ ). Для алмаза брали теоретическое значение  $T_m = 4300 K$  из [24]. Так как уже при  $T > 1800 K$  начинается графитизация алмаза в вакууме, величину  $\alpha_p(T_m)$  рассчитывали из аппроксимации экспериментальных данных полиномом кубической степени из работы [17, формула (17)]. Экспериментальные значения для кремния  $T_m = 1685 K$  и для германия  $T_m = 1212 K$  брали из [18].

Для сравнения было также изучено уменьшение температуры плавления при уменьшении размера кристалла. Исходя из критерия плавления Линдемманна и модели

кристалла Эйнштейна, для температуры плавления ( $T_m$ ) можно получить [5,25]

$$T_m = X_E^2 \frac{k_B m}{3} \left( \frac{c \Theta_E}{\hbar} \right)^2 f_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (46)$$

где введена функция

$$f_y(y) = \frac{2}{y} \left[ \frac{1 - \exp(-y)}{1 + \exp(-y)} \right].$$

Полагая, что параметр Линдемманна ( $X_E$ ) не зависит от  $N$ , получим

$$T_m^* = \frac{T_m(N, f)}{T_m(\infty)} = [\Theta_E^*]^2 \left[ f_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right]^*, \quad (47)$$

где нормированные значения функций имеют вид

$$F^* = \frac{F(R(T), T, N)}{F(R(T), T, N = \infty)}. \quad (48)$$

Нормированные значения модуля Юнга ( $Y$ ) и модуля сдвига ( $G$ ) оценим из известных для изотропного кристалла соотношений [21]

$$Y^* = B^* \left[ \frac{1 - 2\mu(N)}{1 - 2\mu(N = \infty)} \right], \quad (49)$$

$$G^* = B^* \left[ \frac{1 - 2\mu(N)}{1 - 2\mu(N = \infty)} \right] / \left[ \frac{1 + \mu(N)}{1 + \mu(N = \infty)} \right]. \quad (50)$$

В табл. 2 приведены расчеты удельной поверхностной энергии грани (100) по формуле (22), ее изохорной производной по температуре:  $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_{c,N}$ , и функции  $\Delta_p$  из (23) для макрокристалла ( $N = \infty$ ) при указанных значениях температуры. Там же приведены значения параметра  $X_s(N = \infty, T)$  из (44) и соответственные значения коэффициента Пуассона из (45). По оценкам различных авторов величина  $\sigma(100)_{in}$  лежит в интервале [5]  $\sigma(100)_{in} = 5710-9300$  — для алмаза,  $\sigma(100)_{in} = 1060-2350$  — для кремния,  $\sigma(100)_{in} = 800-1900$  [ $10^{-3} \text{ J/m}^2$ ] — для германия. Экспериментальные оценки коэффициента Пуассона для макрокристаллов лежат в интервале [26]  $\mu = 0.068-0.248$  — для алмаза,  $\mu = 0.213-0.223$  — для кремния,  $\mu = 0.199-0.209$  — для германия.

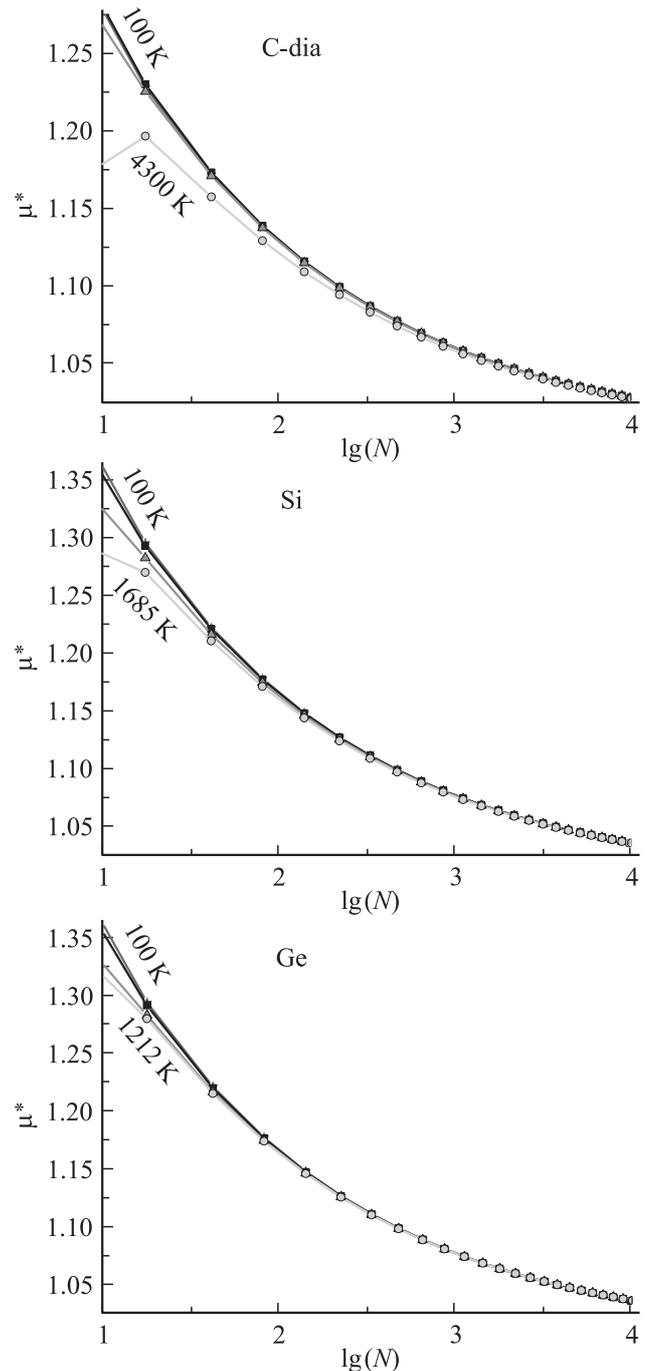
Поведение функций  $\sigma$ ,  $\sigma'(T)$  и поверхностного давления при уменьшении размера для нанокристаллов алмаза и Si было изучено в [12,13]. Поэтому здесь мы не будем представлять изотермические зависимости этих функций от размера нанокристалла.

На рис. 2 показаны полученные изотермо-изоморфные (при  $f = 1$ , т.е. для формы куба) зависимости нормированных (на значение для макрокристалла из табл. 2) функций: модуля упругости  $B^*$  из (40), модуля Юнга  $Y^*$  из (49), и модуля сдвига  $G^*$  из (50) от числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле алмаза, кремния и германия вдоль четырех изотерм, указанных в табл. 2. Легко видеть, что модуль упругости убывает при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем выше температура. Отметим, что убывание функции  $B(N)^*$  намного слабее, чем убывание температуры плавления  $T_m(N)^*$ . Модуль Юнга  $Y^*$  и модуль сдвига  $G^*$  убывают заметнее, чем модуль упругости  $B^*$ . Зависимости  $G(N)^*$  для всех веществ и  $Y(N)^*$  для Si и Ge практически не меняются с температурой. В данном масштабе для Si и Ge зависимости  $T_m(N)^*$ , рассчитанные при 1000 K и при  $T_m$ , сливаются.

Расчеты показали, что функция  $[\Delta B_{sf} - (ab/6)] / (ab/6)$  для алмаза, кремния и германия много меньше единицы, что позволяет с хорошей точностью использовать для них приближение  $\Delta B_{sf} \cong ab/6$ , т.е.  $B \cong B(0)_{in} - (ab/6)P_{ls}$ .

На рис. 3 показаны изотермо-изоморфные (при  $f = 1$ ) зависимости нормированного (на значение для макрокристалла из табл. 2) коэффициента Пуассона  $\mu^*$  из (45) от аргумента  $\lg(N)$  вдоль четырех изотерм, указанных в табл. 2. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (при  $f = 1$ ) значений  $N$  в нанокристалле кубической формы. Легко видеть, что функция  $\mu(N)^*$  возрастает с уменьшением  $N$ , практически не изменяясь с температурой.

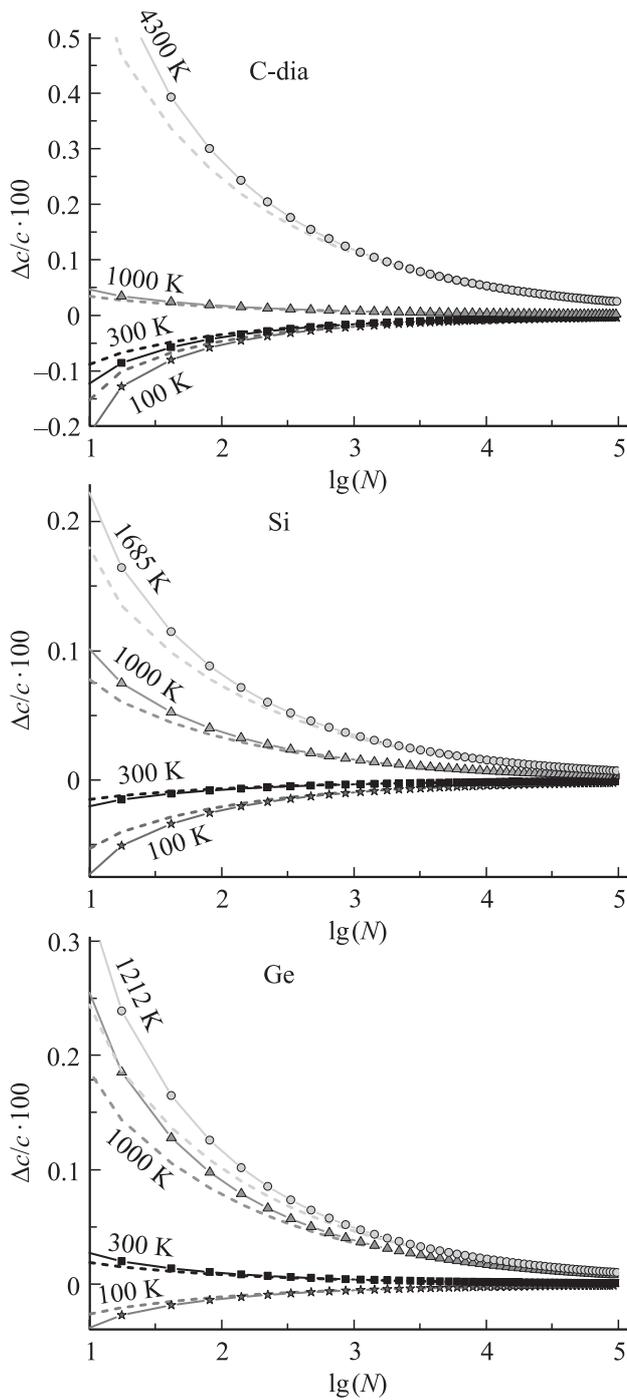
Отметим, что доказательство нелинейного уменьшения модуля Юнга при уменьшении размера для нанокристалла металла было получено как экспериментально [1,27], так и теоретически [2,27-29]. Теоретическое предсказание роста коэффициента Пуассона при



**Рис. 3.** Зависимость нормированного коэффициента Пуассона  $\mu^*$  от числа атомов ( $N$ ) в кубическом нанокристалле алмаза, кремния и германия (сверху вниз). В каждой четверке изотерм верхняя кривая —  $T = 100 \text{ K}$ , нижняя —  $T_m$ .

уменьшению толщины нанопластины или наностержня (для  $W$ ) было получено в [29].

На рис. 4 показаны изотермо-изоморфные (при  $f = 1$ ) зависимости относительного изменения параметра решетки  $\Delta c/c$  (в %) от числа атомов ( $N$ ), рассчитанные по (43) для алмаза, кремния и германия. Две верхние кривые рассчитаны при  $T_m$ , две нижние — при



**Рис. 4.** Изменение параметра решетки  $\Delta c/c$  (в %) в зависимости от числа атомов ( $N$ ) в кубическом нанокристалле алмаза, кремния и германия (сверху вниз).

$T = 100$  К. Между ними лежат изотермы  $T = 1000$  К и  $T = 300$  К. В каждой паре изотерм сплошная кривая с символами рассчитана при использовании в (43) величины  $X_s(N, T)$ , а штриховая кривая — при  $X_s(N = \infty, T)$ . Легко видеть, что при низких температурах получается размерное сжатие, а при высоких — размерное растяжение нанокристалла. Учет зависимости параметра

$X_s$  от размера усиливает как размерное сжатие при низких температурах, так и размерное растяжение при высоких температурах. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (при  $f = 1$ ) значений  $N$  в нанокристалле кубической формы.

Отметим, что увеличение параметра решетки для нанокристаллов алмаза и кремния при уменьшении размера было экспериментально обнаружено примерно 40 лет назад [30,31] (см. также обзор в [5,7,12]). В работе [12] величина  $\Delta c/c$  была изучена для алмаза в предположении, что значение  $X_s$  не изменяется с температурой и размером нанокристалла. При использовании в (43) значения  $X_s(N = \infty, T = 0 \text{ К}) = 0.0906$ , в [12] было получено размерное растяжение при высоких температурах, но эффект этот был существенно меньше, чем здесь. В [12] было получено, что наиболее заметное изменение (сжатие) параметра решетки наноалмаза происходит при  $T < 1000$  К. Здесь же, учтя размерную зависимость модуля упругости, показано (рис. 4), что наиболее заметное изменение (растяжение) параметра решетки нанокристалла алмаза, кремния или германия происходит при  $T > 1000$  К.

### Заключение

1. Показано, что в области высоких температур модуль упругости уменьшается при уменьшении размера нанокристалла, что обусловлено ростом поверхностного давления. Размерная зависимость модуля упругости нанокристалла при  $T \gg \Theta$  определяется давлением Лапласа, которое увеличивается при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении  $N$  либо при изомерном ( $N = \text{const}$ ) отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы куба.

2. В области низких температур зависимость  $B(N)$  менее заметна, чем при высоких, и здесь возможен случай, когда функция  $B(N)$  возрастает при уменьшении размера нанокристалла. Это связано с тем, что при  $T \ll \Theta$  рост поверхностного давления (которое больше чем при высоких температурах) приводит к увеличению модуля упругости всего нанокристалла. Указано, что возрастание функции  $B(N)$  при уменьшении размера более вероятно для квантовых или ионных нанокристаллов.

3. Для нанокристаллов алмаза, Si или Ge модуль упругости уменьшается при изоморфном уменьшении размера тем заметнее, чем выше температура. Причем функция  $X_s(N, T) = \sigma(N, T)/[B(N, T)r_0]$  возрастает при изотермическом уменьшении  $N$  тем заметнее, чем ниже температура.

4. Для нанокристаллов алмаза, кремния и германия коэффициент Пуассона возрастает при изоморфном уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем ниже температура. Поэтому для нормированных значений модуля упругости  $B^*$ , модуля Юнга  $Y^*$ , модуля сдвига  $G^*$  и температуры плавления  $T_m^*$  соблюдается соотношение  $B(N)^* > Y(N)^* > G(N)^* \cong T_m(N)^*$ .

5. Размерное изменение параметра решетки  $\Delta c/c$  для алмаза, кремния и германия зависит от температуры: при низких температурах поверхностное давление сжимает, а при высоких температурах растягивает нанокристалл. Причем наиболее заметное изменение (растяжение) параметра решетки происходит при  $T > 1000$  К.

6. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем заметнее убывание функций  $k_n(N)^*$ ,  $\Theta(N)^*$ ,  $q(N)^*$ ,  $\sigma(N)^*$ ,  $B(N)^*$ ,  $Y(N)^*$ ,  $G(N)^*$  и возрастание функций  $P_{ls}(N)$ ,  $P_{sf}(N)$ ,  $X_s(N)$ ,  $\mu(N)^*$ ,  $|\Delta c/c|$  при уменьшении размера нанокристалла алмаза, Si или Ge вдоль изотермы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

## Список литературы

- [1] Price W.J., Leigh S.A., Hsu S.M., Patten T.E., Liu Gang-yu. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. N 4. P. 1382–1388.
- [2] Kim H., Windl W. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2007. Vol. 4. N 1. P. 65–70.
- [3] Бацанов С.С. // Журн. структ. химии. 2011. Т. 51. Вып. 3. С. 618–630.
- [4] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 1. С. 24–33.
- [5] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [6] Зубов В.И., Морохов И.Д., Третьяков Н.П. // В сб.: Проблемы квантовой и статистической физики. М.: Изд-во Университета дружбы народов, 1989. С. 108–116.
- [7] Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162. Вып. 9. С. 49–124.
- [8] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [9] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. [Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
- [10] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [11] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 9. С. 9–17.
- [12] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1206–1214.
- [13] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. Вып. 7. С. 104–110.
- [14] Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия: Пер. с англ. В 2-х томах. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 1148 с. [Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961.]
- [15] Mikes J. // Annalen der Physik. 1992. Vol. 1. N 4. P. 281–287.
- [16] Магомедов М.Н. // Журн. неорганич. химии. 2004. Т. 49. Вып. 12. С. 2057–2067.
- [17] Магомедов М.Н. // ТВТ. 2009. Т. 47. Вып. 3. С. 379–387.
- [18] Станкус С.В., Хайруллин Р.А., Тягельский П.В. // ТВТ. 1999. Т. 37. Вып. 4. С. 559–564.
- [19] Гончаров А.Ф. // УФН. 1987. Т. 152. Вып. 2. С. 317–322.
- [20] Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. Вып. 1. С. 25–27.
- [21] Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка, 1987. 190 с.
- [22] Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 8. С. 680–691.
- [23] Пичугин Е.Ф. // Известия вузов. Физика. 1962. Вып. 6. С. 77–84.
- [24] Шульман Л.А. // Сверхтвердые материалы. 1993. Вып. 4. С. 58–59.
- [25] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 141–145.
- [26] Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- [27] Shen T.D., Koch C.C., Tsui T.Y., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. N 11. P. 2892–2896.
- [28] Sharma P., Ganti S. // J. Mater. Res. 2003. Vol. 18. N 8. P. 1823–1826.
- [29] Villain P., Beauchamp P., Badawi K.F., Goudeau P., Renault P.-O. // Scripta Mater. 2004. Vol. 50. N 9. P. 1247–1251.
- [30] Veprek S., Igbal Z., Oswald H.R., Sarott F.A., Wagner J.J., Webb A.P. // Sol. Stat. Commun. 1981. Vol. 39. N 3. P. 508–512.
- [31] Gamarnik M.Ya. // Phys. Stat. Sol. B. 1990. Vol. 161. N 2. P. 457–462.