Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 532.614.2+536.71+541.182.021

ОБ ИЗМЕНЕНИИ БАРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

М.Н. Магомедов

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра
Российской академии наук»
367030, Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а
mahmag4@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.434

Аннотация. На основе метода расчета свойств кристалла из парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса и РР-модели нанокристалла рассчитано уравнение состояния $P(v/v_0, T)$ и барические зависимости как решеточных, так и поверхностных свойств для макро- и для нано-кристаллов кремния. Изучено изменение свойств как при изохорическом ($v/v_0=1$), так и при изобарическом ($P=0$) уменьшении числа атомов в нанокристалле кубической формы при различных температурах.

Ключевые слова: нанокристалл, уравнение состояния, изохора, изобара, кремний.

Известно, что при уменьшении размера нанокристалла его свойства изменяются [1-3]. При этом наименее изучены размерные зависимости барических свойств. Поэтому в данной работе мы изучим изменение с размером, как уравнения состояния, так и барических зависимостей решеточных и поверхностных свойств нанокристалла кремния. Однако экспериментальное изучение размерных зависимостей проводят, как правило, в изобарических условиях [1], т.е. когда давление в системе постоянно: $P = const$. Вместе с тем теоретические расчеты проводят, в большинстве работ, для изохорического процесса (т.е. при постоянной плотности: $R = const$) [1-3]. Это связано с тем, что в эксперименте трудно сохранить постоянной плотность нанокристалла, а в теоретических моделях очень трудно было определить поверхностное давление, а потому и уравнение состояния нанокристалла. В связи с этим возникают следующие вопросы: 1) Одинаково ли изменяются свойства при изохорическом и при изобарическом уменьшении размера нанокристалла? и 2) При каких условиях можно не учитывать разницу между изохорическим и изобарическим изменением свойств нанокристалла?

Поэтому в данной работе мы также постараемся дать ответы на данные вопросы на примере расчета свойств нанокристалла кремния. Для расчета решеточных свойств нанокристалла простого однокомпонентного вещества необходимо определить, как потенциал взаимодействия пары его атомов, так и метод расчета, который основан на этом потенциале. Представим парное межатомное взаимодействие в нанокристалле однокомпонентного вещества в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса, которое имеет вид [4, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_o}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_o}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума, $b > a > 1$ – параметры. Тогда, используя приближение «взаимодействия только ближайших соседей» температуру Дебая можно определить из выражения [4, гл. 2; 5]:

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

где k_B – постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов в кристалле, k_n – первое координационное число, которое в нанокристалле зависит как от его размера, так и от формы его поверхности [4, гл. 6], $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, V и N – объем и число атомов в нанокристалле:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (3)$$

m – масса атома, $\hbar$ – постоянная Планка, k_p – коэффициент упаковки структуры, $k_n(\infty)$ – первое координационное число в объеме нанокристалла.

Если для нанокристалла с геометрической поверхностью Гиббса применимо приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то зависимость энергии нанокристалла от размера и формы будет определяться зависимостью от размера и формы среднего (по нанокристаллу) значения первого координационного числа. В этом случае, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, для удельной (в расчете на атом) свободной энергии Гельмгольца нанокристалла можно принять выражение [4, гл. 1; 6]:

$$f_H(k_n, c, T) = \left(\frac{k_n}{2} \right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая Θ соотношением [6]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $R = r_o / c$ – относительная линейная плотность кристалла, $U(R) = (aR^b - bR^a) / (b-a)$.

Положим, что зависимость функции k_n от размера и формы нанокристалла с поверхностью Гиббса не зависит от плотности и температуры, а определяется только числом атомов в нанокристалле (N), параметром его формы (f) и постоянными $k_n(\infty)$ и k_p . Тогда из (4) для термического уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить [7]:

$$P = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D \cdot U'(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (5)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D U''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 3Nk_B \gamma^2 T \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}. \quad (6)$$

Здесь введены следующие функции:

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad E_w(y) = 0,5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad (7)$$

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

Из (2) легко найти выражения для первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (8)$$

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma(1+4X_w) - 2q = \gamma \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w} \right) = \frac{(b+2)(1+3X_w)}{6(1+X_w)^2},$$

где функция $X_w = A_w \xi / \Theta$ определяет роль квантовых эффектов.

Так как температура Дебая (2) не зависит от температуры, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в виде [6]:

$$C_v = 3N \cdot k_B \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad C_p = C_v (1 + \gamma \cdot \alpha_p \cdot T), \quad (9)$$

где изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [6]:

$$\alpha_p = \left(\frac{\gamma}{k_a} \right) \frac{C_v}{V \cdot B_T} = \frac{\gamma \cdot C_v}{k_a \cdot N \cdot B_T \left[\pi r_o^3 / (6k_p) \right]} \left(\frac{v_0}{v} \right), \quad v_0 = \frac{\pi r_o^3}{6k_p}. \quad (10)$$

Здесь введен корректирующий множитель: $k_a = \gamma / \gamma_c$. Он возникает из-за того, что частотный параметр Грюнайзена (который рассчитывается из Θ) может отклоняться от термодинамического параметра Грюнайзена γ_c (который рассчитывается из термодинамических данных, входящих в (10)).

Полученные выражения (2)-(10) позволяют рассчитать зависимость, как уравнения состояния, так и указанных решеточных свойств от нормированного объема $v/v_0 = (c/r_o)^3 = R^{-3}$ и температуры T для одноатомного нанокристалла с данной структурой (т.е. при данных значениях $k_n(\infty)$ и k_p) если известны четыре параметра межатомного потенциала (1) и функциональная зависимость первого координационного числа от размера и формы нанокристалла, т.е. функция $k_n(N, f)$.

Отметим, что если принять: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$, и

$k_n(N, f) = k_n(\infty)$, то формализм из (2)-(10) позволяет рассчитать как уравнение состояния, так барические зависимости решеточных свойств макрокристалла. Этот метод был успешно применен при расчете свойств макрокристаллов железа, алмаза, кремния, германия [7] и молибдена [8].

Для определения функции $k_n(N, f)$ мы используем RP-модель нанокристалла [4, гл. 6; 9], суть которой в следующем. Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для нанокристалла с пластинчатой формой $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, которое равно: $N = f \cdot N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi / (6 \cdot k_p)$ – параметр структуры.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа $k_n(\infty)$ необходимо брать $k_n(N, f)$ – среднее (по нанокристаллу) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от N , так и от f [4, гл. 6; 9]. При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом упаковки k_p) полагаем неизменной: $k_p = const$.

В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от размера (N) и формы нанокристалла имеет вид [4, гл. 6; 9]:

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

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

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (12)$$

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 оптимальной – кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 \cdot f \cdot c^3 = N \cdot \alpha \cdot c^3, \quad \Sigma = 6c^2 \cdot \alpha_s \cdot (N\alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

где α_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 не зависит от формы системы, т.е. от величины f .

В рамках RP-модели для $\sigma(N, f)$ – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) нанокристалла, ее изохорной и изобарной производных по температуре и для P_{sf} – поверхностного давления можно получить [4, гл. 6; 9]:

$$\sigma(N, f) = \frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r_o^2} L_E(N, f), \quad (13)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{c, N, f} = - \frac{3k_B R^2 \gamma(N, f)}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_o^2 k_n^*(N, f)} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (14)$$

$$\sigma'(T)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P, N, f} = \sigma'(T)_v + v \cdot \alpha_p \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{T, N, f} = \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \cdot \alpha_p \cdot \Delta_p, \quad (15)$$

$$P_{sf} = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls} (1 - \Delta_p), \quad (16)$$

где давление Лапласа P_{ls} и введенные функции имеют вид:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c} \sigma, \quad (17)$$

$$L_E(N, f) = U(R) + \frac{18\gamma(N, f)}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (18)$$

$$\Delta_p = - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma \cdot t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (19)$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}. \quad (20)$$

Очевидно, что в «термодинамическом пределе» (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) функции P_{ls} из (17) и P_{sf} из (16) исчезают, ибо в этом случае: $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$, а выражения из (13)-(15) переходят в формулы для макрокристалла. При $T \rightarrow 0K$ функции из (14) и (15) стремятся к нулю при любом N , что согласуется с третьим началом термодинамики в «сильной» формулировке Планка. Отметим, что поверхностное давление также можно найти и из выражения (5), как разницу между давлениями, рассчитанными для макро- и нано-кристалла:

$$P_{sf} = P(T, v, N = \infty) - P(T, v, N). \quad (21)$$

Таким образом, полученная в рамках RP-модели зависимость $k_n(N, f)$ вместе с формализмом из (2)-(10) позволяют рассчитать зависимость всех решеточных параметров от размера и формы

нанокристалла при заданных значениях v и T . Кроме того выражения (11)-(20) позволяют рассчитать поверхностные свойства нанокристалла при заданных значениях v , T , N , f .

Для расчетов был выбран кремний ($m(\text{Si})=28,09$ а.е.м.), имеющий структуру алмаза: $k_n(\infty)=4$, $k_p=0,3401$. Параметры парного межатомного потенциала (1) были определены нами в [4, 10] и апробированы в [7, 9, 10]: $r_o=0,2351$ нм, $b=4$, $a=2,48$, $D_b/k_B=64286,16\text{K}$, $D_s/k_B=26921,28\text{K}$. Здесь D_b – глубина потенциала, который работает при упругой (обратимой) деформации ковалентного кристалла Si , а D_s – глубина потенциала для расчета свойств кристалла при его пластической (необратимой) деформации.

На рис. 1 показаны рассчитанные с помощью потенциала упругого типа (т.е. с глубиной D_b) и выражения (5) две изотермические зависимости давления от нормированного объема (v/v_o) для кремния при различных температурах. Линии 1 и 3 получены для макрокристалла, линии 2 и 4 – это изоморфно-изомерные зависимости для нанокристалла из $N=223$ атомов с кубической формой поверхности Гиббса, т.е. при $N_{po}=7$ и $f=1$.

Рис. 1. Зависимость давления от нормированного объема (v/v_o) для кремния: линии 1 и 2 – изотермы $T=300\text{K}$; линии 3 и 4 – изотермы $T=1000\text{K}$.

Сравнение рассчитанной таким путем зависимости $P(v/v_o, T, N=\infty)$ с экспериментальными данными для макрокристалла кремния было проведено нами в [7], поэтому здесь мы этого делать не будем. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нано-кристаллу

указывает на уменьшение модуля упругости: $B = -v(\partial P / \partial v)_T$, с уменьшением размера, как это и было показано другими методами в работах [2, 9, 11-14]. Отметим, что поверхностное давление, рассчитанное по формуле (16) с точностью до третьего знака совпало с результатом, полученным из выражения (21). Это также подтверждает корректность данного метода расчета уравнения состояния нанокристалла.

Из рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема $(v/v_o)_0$ изотермические зависимости $P(v/v_o)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, при $(v/v_o)_0$ поверхностное давление становится равным нулю: $P_{sf}(v/v_o)_0 = P(Macro) - P(N = 223, f = 1) = 0$, следовательно: $\Delta_p(v/v_o)_0 = 1$. При $v/v_o < (v/v_o)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v/v_o > (v/v_o)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$.

В Таблице 1 представлены координаты точки «нулевого поверхностного давления», полученные с потенциалом упругого типа (т.е. с глубиной D_b). Величина $(v/v_o)_0$ уменьшается как при изоморфно-изомерном росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении N , или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

Таблица 1. Координаты точки «нулевого поверхностного давления», полученные для кубического нанокристалла Si из $N = 223$ атомов с потенциалом упругого типа.

T, K	$R_0 = r_o/c_0$	$(v/v_o)_0$	$v(P_{sf} = 0)$, см ³ /моль	P_0 , ГПа
300	0,9993	1,0021	12,073	0,6289
1000	0,9998	1,0007	12,056	2,0622

Из рис. 1 также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значении v/v_o большем, чем для макрокристалла, т.е. при изобарическом (при $P = 0$) уменьшении числа атомов нанокристалл становится более растянутым отрицательным поверхностным давлением. Поэтому полагать, что при изобарическом уменьшении числа атомов плотность нанокристалла сохраняется некорректно. При этом чем дальше от точки нулевого поверхностного давления лежит значение давления изобары, тем больше будет меняться плотность нанокристалла при изотермо-изоморфном уменьшении в нем числа атомов.

В Таблицах 2 и 3 представлены рассчитанные по вышеописанной методике значения решеточных и поверхностных свойств (они указаны в первом столбце) для Si при $T = 300K$ и $T = 1000K$. Во втором и третьем столбцах показаны абсолютные значения свойств макрокристалла для

изохоры $v/v_o = 1$ и для изобары $P = 0$, соответственно. В четвертом и пятом столбцах показаны относительные (к соответствующим значениям для макрокристалла) значения свойств для нанокристалла кубической формы из $N = 223$ атомов, как для изохоры $v/v_o = 1$, так и для изобары $P(N) = 0$.

Таблица 2. Рассчитанные при $T = 300K$ значения решеточных свойств для кремния.

Размер	Макро: $N = \infty$		Нано: $N = 223$ ($N_{po} = 7, f = 1$)	
Свойство [единица измерения]	$R = r_o / c = 1$ $P = 0,836$ ГПа	$P = 0$ $R = 0,9972$	$X(N, R=1) / X(\infty)$ $P(N) = 0,791$ ГПа $P_{sf} = 0,045$ ГПа	$X(N, P(N)=0) / X(\infty)$ $R = 0,9965$ $P_{sf} = -0,175$ ГПа
Θ [K]	850,185	842,942	0,8836	0,8820
γ	0,99627	0,99630	1,000438	1,000440
$q \cdot 10^3$	3,74736	3,71520	0,8828	0,8812
z	1,00371	1,00367	0,9996	0,9996
B_T [ГПа]	99,0400	95,5728	0,7816	0,7758
$B'(P)$	4,13139	4,16755	0,9987	1,0005
α_p [$10^{-6} K^{-1}$]	7,46572	7,71647	1,3832	1,3906
$\alpha_p B_T$ [10^{-3} ГПа/К]	0,73941	0,73749	1,0810	1,0788
$C_v / (Nk_B)$	2,08628	2,09874	1,0806	1,0803
$C_p / (Nk_B)$	2,09093	2,10358	1,0815	1,0813
$\Theta'(P)$ [К/ГПа]	8,55191	8,78507	1,1308	1,1369
$C_v'(P) / (Nk_B)$ [10^{-3} /ГПа]	-14,7053	-15,1073	1,0973	1,0997
$\alpha_p'(P)$ $10^{-8}/(K \cdot ГПа)$	-28,8883	-31,1470	1,7005	1,7260
$C_p'(P) / (Nk_B)$ [10^{-3} /ГПа]	-14,9185	-15,3377	1,1072	1,1105
$\sigma(100)$ [10^{-3} Дж/м ²] ¹⁾	1665,18	1655,64	0,9976	0,9964
$\sigma'(T)_v$ [10^{-6} Дж/(м ² ·К)] ¹⁾	-39,8972	-39,7739	1,3264	1,3247
$\sigma'(T)_p$ [10^{-6} Дж/(м ² ·К)] ¹⁾	-63,9262	-64,7312	1,3231	1,3256
$\sigma'(P)_T$ [10^{-3} Дж/(м ² ·ГПа)] ¹⁾	26,4255	27,6113	1,2734	1,2850

¹⁾ Данные параметры рассчитаны при указанных значениях R , но при использовании межатомного потенциала пластичного типа, т.е. с глубиной D_s .

Корректирующий множитель k_a был определен путем сопоставления расчётного $\alpha_p(calc)$ и экспериментального $\alpha_p(exp)$ значений коэффициента теплового объемного расширения макрокристалла кремния при $T = 300K$ и $P = 0$: $k_a = \alpha_p(calc) / \alpha_p(exp)$. Используя данные из работы [15]: $\alpha_p(exp) = 7,6683 \times 10^{-6} 1/K$, было получено: $k_a = 1,94$. Расчеты поверхностной энергии и ее производных были проведены на основе потенциала пластичного типа, т.е. с глубиной D_s . Это обусловлено тем, что, как это

было указано в [4, 7, 9, 10], при измерении поверхностной энергии кристалла происходит необратимый разрыв ковалентных связей. Производные по давлению были рассчитаны путем численного дифференцирования данного параметра по давлению вдоль изотермы.

Как видно из Таблиц 2 и 3, свойства нанокристалла *Si* меняются при изотермо-изоморфном уменьшении размера по-разному. Слабо изменяются как при изохорическом $v/v_o=1$, так и при изобарическом $P=0$ уменьшении N следующие параметры: γ , z , $B'(P)$, $\alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_v$, C_v , $C'_v(P)$, C_p . Заметное изменение наблюдается для параметров: Θ , q , B_T , α_p , $\alpha'_p(P)$, $\Theta'(P)$, $C'_p(P)$, $\sigma'(T)_v$, $\sigma'(T)_p$, $\sigma'(P)_T$.

Таблица 3. Рассчитанные при $T = 1000K$ значения решеточных свойств для кремния.

Размер	Макро: $N = \infty$		Нано: $N = 223$ ($N_{po} = 7$, $f = 1$)	
Свойство [единица измерения]	$R = r_o / c = 1$ $P = 2,132 \text{ ГПа}$	$P = 0$ $R = 0,9926$	$X(N, R=1) / X(\infty)$ $P(N) = 2,118 \text{ ГПа}$ $P_{sf} = 0,014 \text{ ГПа}$	$X(N, P(N)=0) / X(\infty)$ $R = 0,9905$ $P_{sf} = -0,566 \text{ ГПа}$
Θ [К]	850,185	831,572	0,8836	0,8781
γ	0,99627	0,99635	1,0004	1,0005
$q \cdot 10^3$	3,74736	3,66472	0,8828	0,8772
z	1,00371	1,00362	0,99957	0,99956
B_T [ГПа]	100,065	91,2757	0,7846	0,7644
$B'(P)$	4,09232	4,18437	0,9956	1,0018
α_p [10^{-6} K^{-1}]	10,2727	11,0314	1,2845	1,3102
$\alpha_p B_T$ [10^{-3} ГПа/К]	1,02794	1,00690	1,0079	1,0015
$C_v / (Nk_B)$	2,90039	2,90462	1,0074	1,0074
$C_p / (Nk_B)$	2,93007	2,93654	1,0103	1,0108
$\Theta'(P)$ [К/ГПа]	8,46441	9,06993	1,1264	1,1500
$C'_v(P) / (Nk_B)$ [$10^{-3} / \text{ГПа}$]	-1,95336	-2,02579	1,0103	1,0216
$\alpha'_p(P)$ [$10^{-8} / (\text{К} \cdot \text{ГПа})$]	-32,4691	-39,2845	1,6202	1,7101
$C'_p(P) / (Nk_B)$ [$10^{-3} / \text{ГПа}$]	-2,91279	-3,18621	1,2130	1,2744
$\sigma(100)$ [10^{-3} Дж/м^2] ¹⁾	1634,05	1609,61	0,9919	0,9876
$\sigma'(T)_v$ [$10^{-6} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$] ¹⁾	-45,9160	-45,2743	1,2868	1,2814
$\sigma'(T)_p$ [$10^{-6} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$] ¹⁾	-72,3402	-74,1784	1,2768	1,2849
$\sigma'(P)_T$ [$10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ГПа})$] ¹⁾	25,2503	28,2197	1,2548	1,2938

¹⁾ Данные параметры рассчитаны при указанных значениях R , но при использовании межатомного потенциала пластичного типа, т.е. с глубиной D_s .

Отметим, что, как было показано нами в [4, 9, 11] на основе

RP-модели, при отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб) размерные зависимости свойств усиливаются. Поэтому представленные в Таблицах 2 и 3 размерные изменения свойств – это минимально возможные для указанных термодинамических условий, ибо они рассчитаны для кубической формы нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00041_а, № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

Библиографический список:

1. **Mei, Q.S.** Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – I. 8. – P. 1175-1262.
2. **Liang, L.** Temperature effect on elastic modulus of thin films and nanocrystals / L. Liang, M. Li, F. Qin, Y. Wei // Philosophical Magazine. – 2013. – V. 93. – I. 6. – P. 574-583.
3. **Wang, T.** Size dependent structural stability of *Mo, Ru, Y* and *Sc* nanoparticles / T. Wang, W. Qi, K. Tang, H. Peng // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – V. 108. – P. 1-8.
4. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
5. **Магомедов, М.Н.** О температуре Дебая и параметрах Грюнайзена для ГПУ кристаллов из молекул $p-H_2$ и $o-D_2$ / М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – № 9. – С. 56-62.
6. **Жирифалько, Л.** Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько – М.: Мир, 1975. – 383 с.
7. **Магомедов, М.Н.** Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 6. – С. 1065-1072.
8. **Akhmedov, E.N.** Molybdenum lattice properties at high pressure / E.N. Akhmedov // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 121. – P. 62-66.
9. **Магомедов, М.Н.** Зависимость упругих свойств от размера и формы нанокристаллов алмаза, кремния и германия / М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 11. – С. 80-90.
10. **Магомедов, М.Н.** О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода / М.Н. Магомедов // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2057-2067.
11. **Магомедов, М.Н.** Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 9. – С. 9-17.
12. **Sharma, P.** On the grain-size-dependent elastic modulus of nanocrystalline materials with and without grain-boundary sliding / P. Sharma, S. Ganti // Journal of Materials Research. – 2003. – V. 18. – I. 8. – P. 1823-1826.
13. **Huxter, V.M.** *CdSe* nanoparticle elasticity and surface energy / V.M. Huxter, A. Lee, S.S. Lo, G.D. Scholes // Nano Letters. – 2008. – V. 9. – I. 1. – P. 405-409.

14. **Bhatt, C.J.** Effect of size on the elastic and thermodynamic properties of nanomaterials / C.J. Bhatt, K. Kholiya // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2014. – V. 52. – I. 9. – P. 604-608.
15. **Middelmann, T.** Thermal expansion coefficient of single-crystal silicon from 7 K to 293 K / T. Middelmann, A. Walkov, G. Bartl, R. Schodel // *Physical Review B*. – 2015. – V. 92. – I. 17. – P. 174113-1-174113-7.

References:

1. **Mei, Q.S.** Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – I. 8. – P. 1175-1262.
2. **Liang, L.** Temperature effect on elastic modulus of thin films and nanocrystals / L. Liang, M. Li, F. Qin, Y. Wei // *Philosophical Magazine*. – 2013. – V. 93. – I. 6. – P. 574-583.
3. **Wang, T.** Size dependent structural stability of *Mo, Ru, Y* and *Sc* nanoparticles / T. Wang, W. Qi, K. Tang, H. Peng // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – V. 108. – P. 1-8.
4. **Magomedov, M.N.** Izuchenie mezhatomnogo vzaimodejstviya, obrazovaniya vakansij i samodiffuzii v kristallah / M.N. Magomedov – M.: Fizmatlit, 2010. – 544 p.
5. **Magomedov, M.N.** O temperature Debaya i parametrah Gryunajzena dlya GPU kristallov iz molekul $p-H_2$ i $o-D_2$ / M.N. Magomedov // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. – 2013. – V. 83. – no 9. – P. 56-62.
6. **Zhirifal'ko, L.** Statisticheskaya fizika tverdogo tela / L. Zhirifal'ko – M.: Mir, 1975. – 383 p.
7. **Magomedov, M.N.** Ob uravnenii sostoyaniya i svojstvakh razlichnykh polimorfnykh modifikacij kremniya i germaniya / M.N. Magomedov // *Fizika tverdogo tela*. – 2017. – V. 59. – no. 6. – P. 1065-1072.
8. **Akhmedov, E.N.** Molybdenum lattice properties at high pressure / E.N. Akhmedov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – V. 121. – P. 62-66.
9. **Magomedov, M.N.** Zavisimost' uprugih svojstv ot razmera i formy nanokristallov almaza, kremniya i germaniya / M.N. Magomedov // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. – 2014. – V. 84. – no. 11. – P. 80-90.
10. **Magomedov, M.N.** O prirode kovalentnoj svyazi v kristallah podgruppy ugleroda / M.N. Magomedov // *Zhurnal neorganicheskoy himii*. – 2004. – V. 49. – I 12. – P. 2057-2067.
11. **Magomedov, M.N.** Ob izmenenii modulya uprugosti pri umen'shenii razmera nanokristalla / M.N. Magomedov // *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. – 2013. – V. 39. – no. 9. – P. 9-17.
12. **Sharma, P.** On the grain-size-dependent elastic modulus of nanocrystalline materials with and without grain-boundary sliding / P. Sharma, S. Ganti // *Journal of Materials Research*. – 2003. – V. 18. – I. 8. – P. 1823-1826.
13. **Huxter, V.M.** *CdSe* nanoparticle elasticity and surface energy / V.M. Huxter, A. Lee, S.S. Lo, G.D. Scholes // *Nano Letters*. – 2008. – V. 9. – I. 1. – P. 405-409.
14. **Bhatt, C.J.** Effect of size on the elastic and thermodynamic properties of nanomaterials / C.J. Bhatt, K. Kholiya // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2014. – V. 52. – I. 9. – P. 604-608.
15. **Middelmann, T.** Thermal expansion coefficient of single-crystal silicon from 7 K to 293 K / T. Middelmann, A. Walkov, G. Bartl, R. Schodel // *Physical Review B*. – 2015. – V. 92. – I. 17. – P. 174113-1-174113-7.

**ON THE VARIATION OF THE BARIC PROPERTIES WITH A DECREASE IN THE SIZE
OF A SILICON NANOCRYSTAL**

M.N. Magomedov

Institute for Geothermal Research of the Dagestan Scientific Center of RAS

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.434

Abstract: Properties of a nanocrystal are calculated by means of the Mie-Lennard-Jones pair interatomic potential and the RP-model of the nanocrystal. The state equation $P(v/v_0, T)$ and the baric dependences for the lattice and for the surface properties both for macro- and for nano-crystals of silicon are found. A changes in the properties both at isochoric ($v/v_0 = 1$) and at isobaric ($P = 0$) decrease in the number of atoms in a cubic nanocrystal at the different temperatures were studied.

Keywords: nanocrystal, the state equation, isochoric, isobaric, silicon.

Магомедов Махач Насрутдинович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук»

Mahach N. Magomedov – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute for Geothermal Research of the Daghestan Scientific Center RAS.