

文章编号: 1000-5471(2008)02-0010-04

形状和原子数对纳米晶粒铟热力学性质的影响^①

张翠玲, 郑瑞伦

重庆工商大学 计算机科学与信息工程学院, 重庆 400067; 西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 应用热力学和固体物理的理论, 从微观角度得到纳米晶德拜温度的变化规律及热容与表面原子数、体内原子数、形状因子、温度等的关系. 以铟纳米晶为例, 研究了形状、原子数对纳米晶热容的影响. 结果表明: 纳米晶德拜温度与原子相互作用和结构、原子数、形状有关. 研究纳米晶热容时, 表面效应和形状因子不能忽略. 铟纳米晶的热容随温度升高而增大, 其中表面热容受形状的影响较大, 而体内热容与形状无关. 在各种形状的纳米晶粒中, 立方形纳米晶粒热容最大. 表面热容和体内热容均随原子数增加而增大.

关键词: 铟纳米晶; 形状和原子数; 热容; 温度

中图分类号: O414

文献标识码: A

铟(In)是一种稀有贵金属, 在半导体器件上有非常广泛的应用. 文献[1]表明, 铟的德拜温度随温度变化很显著, 而目前许多文献在研究晶体热力学性质特别是研究它的热容时, 都把德拜温度视为常数^[2-4], 因而理论结果与实验偏差较大. 文献[5]依据热力学第三定律和杜隆-珀替定律, 从热力学角度得到德拜温度随温度的变化关系; 文献[6]又在此基础上, 讨论了低温情况德拜温度随温度和压强的关系; 最近文献[7]探讨了相互作用势和块状晶体德拜温度的关系以及形状和粒子数对纳米晶表面能的影响. 这些均未讨论纳米晶的德拜温度及热容. 由于纳米晶在理论和应用上的重要性, 因此确定纳米晶德拜温度与粒子相互作用势的关系和它随温度变化规律, 探讨纳米晶形状和原子数对纳米晶热力学性质的影响, 是十分重要的问题.

1 德拜温度与原子相互作用势的相互关系

任何原子相互作用势都可以写为引力势与斥力势之和, 适当选择参量, 可写为

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right] \quad (1)$$

其中: D 为阱深; r_0 为 $f(r) = 0$ 时两原子间距离; a, b, r_0, D 可由具体势能曲线来确定. 文献[7]给出相互作用势与块状晶体德拜温度的关系为

$$\theta(T) = A' \xi_0 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{8D}{k_B A \xi_0^2} \left(1 - \frac{k_B T}{4D} S_3(T) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

$$\xi_0 = \frac{9}{K_3(N = \infty)}, S_3(T) = -\xi_0 \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v + \frac{24}{K_3} \left[1 - \frac{T}{\theta} \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v \right] D_3 \left(\frac{\theta}{T} \right)$$

$$A' = \frac{5}{3} K_R \frac{K_3}{16} \frac{ab(b+1)}{(b-a)} \left(\frac{r_0}{l} \right)^{b+2} \quad K_R = \frac{\hbar^2}{K_B m r_0^2}$$

其中 $K_3(N = \infty)$ 和 K_3 分别为无限大和有限大块状晶体原子配位数(在文献[7]中被视为常数).

2 铟纳米晶的表面原子数和晶体内原子数与形状因子的关系

对由 N 个原子组成的四方形直角点阵, 设有 N_{PO} 个处于底边, N_{PS} 个处于侧棱, $f = N_{PS}/N_{PO}$ 称为形

① 收稿日期: 2007-03-20

基金项目: 重庆工商大学青年科学基金资助项目(031202); 教育部工程研究中心重大项目(07011302).

作者简介: 张翠玲(1978-), 女, 山东莱芜人, 助教, 主要从事凝聚态物理研究.

状因子. 几种形状纳米晶的形状因子如图1所示. 令 $N = fN_{po}^3/\alpha_3$, 称 α_3 为微结构参数, 可验证 α_3 与3维致密度 K_y 之间满足 $\alpha_3 = \pi/6K_y$. N 个钢原子组成的纳米晶粒中, N_1, N_2 个原子数分别处于晶粒的底边, 且 $N_1 = N_2$, N_3 个原子处在纳米晶粒的棱上, 则总原子数为 $N_{\text{总}} = N_1 N_2 N_3 = fN_1^3$, 体内原子数为 $N_{\text{内}} = (fN_1 - 6)(N_1 - 6)^2 = fN_1^3 - 6(2f+1)N_1^2 - 216$, 表面原子数为

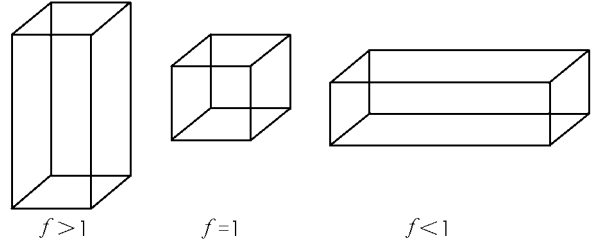


图1 几种形状纳米晶粒的形状因子

$N_{\text{表}} = N_{\text{总}} - N_{\text{内}} = 6(2f+1)N_1^2 - 36(f+2)N_1 + 216$, 三维纳米晶体的配位数为^[6]

$$K_3^*(N, f) = \frac{\langle K_3 \rangle}{K_3(N = \infty)} = 1 - \left(\frac{\alpha_3}{f}\right)^{2/3} \frac{(2f+1)}{3N^{1/3}} \quad (3)$$

α_3 与致密度 η_3 的关系为 $\alpha_3 = \pi/6\eta_3$. 对钢, $\eta_3 = \pi/9.12$, 求得 $\alpha_3 = 1.52$.

3 纳米晶德拜温度随温度的变化

a, b, r_0, D 可由钢的原子相互作用势和具体结构, 通过解方程求得. 照文献[8]

$$u(r) = \frac{g e^{r/r_0}}{r} [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] \quad (4)$$

其中 λ_D 为平均德拜波长. λ_D 与结构常数 F_c 和点阵常数 a' 的关系为: $\lambda_D = 4a'(\pi F_c/6)^{1/2}$. 按照定义, F_c 为每个原子所占的结晶学原胞数. 对钢, $F_c = 1$, 而 $a' = 3.25 \times 10^{-10}$ m, 由此求得 $\lambda_D = 9.404 \times 10^{-10}$ m. r_0 为 $U(r) = 0$ 时的 r 值. g 为与成键相关参量, 由文献[9]给出, 这里取 $g = 3.502 \times 10^{-29}$ J·m. n 与材料有关, 对金属, n 取值为1.4. 考虑到它的具体结构, 由(4)式可求出1个原子相互作用势随原子间距离的变化曲线. 取曲线上3个点的值, 将它代入(1)式, 得到关于 D, a, b 的方程组, 解出近似值. 结果是 $r_0 = 2.43 \times 10^{-10}$ m, $a = 4.5$, $b = 8.5$, $D = 3.884 \times 10^{-20}$ J.

为了得到 $\theta(T)$, 首先要确定(2)式中的 $A^1, \xi_0, S_3(T)$ 等量. 钢配位数 $K_3(N = \infty) = 4$, 因此 $\xi_0 = 2.25$. 纳米晶原子配位数 K_3 与原子数 N 、形状因子 f 、结构参数 α 的关系为^[6]

$$K_3 = \left[1 - \left(\frac{\alpha_3}{f}\right)^{2/3} \frac{(2f+1)}{3N^{1/3}}\right] K_3(N = \infty) \quad (5)$$

为求出 $S_3(T)$, 应知道 $(d\theta/dT)_v$. 文献[5]给出

$$\left(\frac{d\theta}{dT}\right)_v = -kx \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^{k-1} - 0.163\theta_{\infty} T e^{-0.163\theta_{\infty}/T} \quad (6)$$

其中: θ_0 是 $T = 0$ K 时德拜温度; k 和 χ 为唯象参数, $k = 4$, 而 χ 由实验数据确定.

将低温时三维德拜函数 $D_3\left(\frac{\theta}{T}\right)$ 的表示式和 $\xi_0 = 2.25$, $K_3 = 4$ 代入 $S_3(T)$, 得到

$$S_3(T) = -2.25 \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_v + \frac{8}{5}\pi^4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 - \frac{8}{5}\pi^4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_v \quad (7)$$

可采用迭代法求式中 $\theta(T)$ 的解. 作为零级近似, 认为 $S_3(T)$ 中分母的 θ 与块状晶体类似. 根据文献[10], 可设(7)式分母的 $\theta(T)$ 有幂函数组合的形式, 即令 $\theta = \theta_0 \left[1 + q\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^p\right]$. 其中 q, p 为可调参量, 其值由与实验值比较确定. 这时

$$S_3(T) \approx -2.25 \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_v + \frac{8}{5}\pi^4 \left\{ \frac{T}{\theta_0 [1 + q(T/\theta_0)^p]} \right\}^3 - \frac{8}{5}\pi^4 \left\{ \frac{T}{\theta_0 [1 + q(T/\theta_0)^p]} \right\}^4 \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_v \left[1 - \left(\frac{d}{f}\right)^{2/3} \frac{2f+1}{3N}\right]^{-1} \quad (8)$$

将(6)式代入(8)式, 得

$$S_3(T) = \frac{8}{5}\pi^4 \left\{ \frac{T}{\theta_0 [1 + q(T/\theta_0)^p]} \right\}^3 - \left\{ 2.25 + \frac{8}{5}\pi^4 \left(\frac{T}{\theta_0 [1 + q(T/\theta_0)^p]} \right)^4 \left[1 - \left(\frac{\alpha}{f}\right)^{2/3} \frac{2f+1}{3N^{1/3}}\right]^{-1} - kx \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^{k-1} - 0.163\theta_{\infty} T e^{-0.163\theta_{\infty}/T} \right\} \quad (9)$$

将(9)式代入(2)式, 则得到纳米晶德拜温度 $\theta(T)$. 块状晶体的德拜温度是纳米粒子在 $N \rightarrow \infty$ 时的

值,为了确定 x, q, p , 可在(9)式中,令 $N \rightarrow \infty$, 得到块状晶体德拜温度. 由文献[3]给出的实验曲线, 分别取 $T = 5, 10, 15$ K 时的值 θ , 代入由(9)式得到的块状晶体德拜温度表示式, 得到 x, q, p 满足的方程. 解之得 $p = 2.001, x = -7.8809 \times 10^4, q = 6.573$.

晶体钢的原子质量 m 以及由此算出的 K_R, A' 的数据见表 1.

表 1 晶体钢的有关参量

| $m/10^{-25}$ kg | $K_R(k)$ | $A'(k)$ | $\theta_0(k)$ | $\theta'(k)$ | $\theta_D(k)$ | $l/\times 10^{-10}$ m | $r_0/\times 10^{-10}$ m |
|-----------------|----------------------|---------|---------------|--------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| 1.894 | 3.6×10^{-2} | 0.892 6 | 104 | 101 | 108 | 3.25 | 2.432 4 |

4 纳米晶的热容量

文献给出在(2)式所示相互作用势作用下直角形纳米晶的自由能为^[7]

$$\frac{F}{Nk_B K_3(N = \infty)} = \frac{K_3^*(N_{\text{表}}, f)}{2} \frac{D}{k_B} U(R) + 3 \frac{\theta}{K_3(N = \infty)} \left\{ 0.5 + \frac{T}{\theta} \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right\} \quad (10)$$

$$U(R) = \frac{(aR^b - bR^q)}{b - a}, R = \frac{r_0}{l}$$

由热力学公式和(2)、(9)、(10)得到纳米晶的表面热容

$$C_{\text{表面}} = -\frac{3}{2} TN_{\text{表}} k_B \frac{d^2\theta}{dT^2} + 6N_{\text{表}} k_B T \frac{d \ln(1 - e^{-\theta/T})}{dT} + 3N_{\text{表}} k_B T^2 \frac{d^2 \ln(1 - e^{-\theta/T})}{dT^2} \quad (11)$$

低温下纳米晶的内部热容要考虑电子的贡献, 即 $C_{\text{内}} = C_{\text{内晶格}} + C_{\text{内电子}}$. 根据德拜理论, 低温时晶格热容为

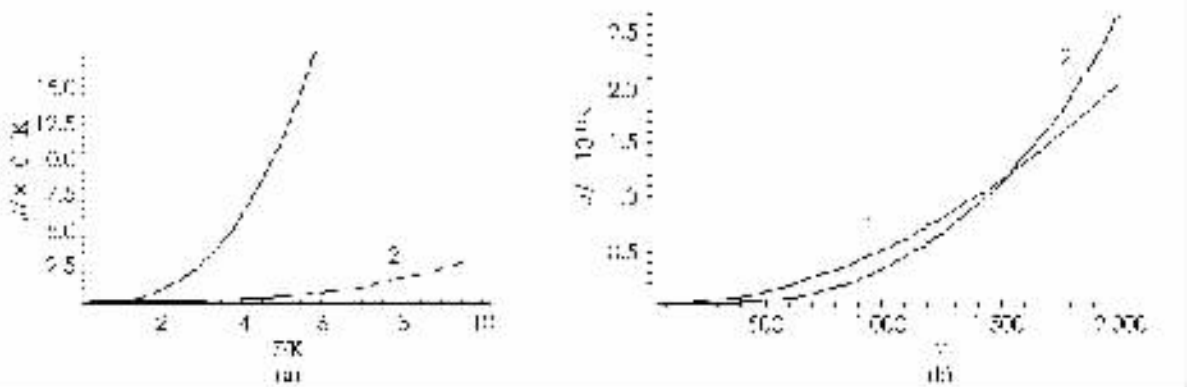
$$C_{\text{内晶格}} = \frac{12\pi^4}{5} N_{\text{内}} k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (12)$$

根据费米统计理论, 近自由电子的热容量为

$$C_{\text{内电子}} = \frac{\pi^2}{2} N_{\text{电子}} K_B \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) = \frac{\pi^2}{2} Z N_{\text{内}} k_B \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) \quad (13)$$

其中: $N_{\text{电子}}$ 为电子数; Z 为化学价; $N_{\text{电子}} = ZN_{\text{内}}$; E_F^0 为 0 K 的费米能, $E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}$; m_e 为电子质量; n 为电子数密度; 纳米晶体积 $V = 1.52Nr^3$. 故可知 $n = Z/1.52r^3$. 由(12)、(13)式得出钢纳米晶内部热容.

图 2(a) 给出钢纳米晶 $N_1 = 50, f = 1$ (立方形状) 时, 它的表面热容(曲线 1) 和内部热容(曲线 2) 随温度的变化. 由图可知, 低温下, 它的表面热容及内部热容均随温度升高而增加, 其中表面热容增加较快. 图 2(b) 给出 $T = 5$ K、 $f = 1$ 时钢纳米晶的表面热容与内部热容随棱上原子数的变化. 由图 2 可知, 纳米晶粒的表面热容(曲线 1) 与内部热容(曲线 2) 均随表面原子数增加而增大, 但当棱上原子数少于 1 500 时, 由于纳米晶表面积较大, 受表面效应的影响, 表面热容要大于晶粒内部热容. 当立方结构的钢纳米晶的棱上原子数继续增加时, 即晶粒尺寸变为微米级时, 晶粒内部的原子数快速增加, 表面效应影响减弱, 钢晶粒内部的原子热容大于表面热容. 由此可知, 当研究粒子的线度为纳米量级时, 不能忽略表面效应的影响.



1. 表面热容; 2. 内部热容

图 2 钢纳米晶表面热容与内部热容随温度(a)、棱上原子数(b)的变化

图3给出 $T = 5\text{ K}$ 、表面总原子数为 5×10^7 时,纳米晶表面热容(曲线1)与内部热容(曲线2)随形状因子 f 的变化. 由图3可知内部热容与形状因子无关,而表面热容受形状因子影响较大. 立方体形状(即 $f = 1$)的纳米晶表面热容要大于针状($f > 1$)或者扁平状($f < 1$)纳米晶粒的值. 当形状因子 $0.6 < f < 2.2$ 时,表面热容大于内部热容; $f < 0.6$ 和 $f > 2.2$ 时,内部热容大于表面热容.

5 结 论

1) 纳米晶德拜温度随温度的变化由(2)、(9)式确定,它与原子相互作用势、晶体结构、原子数和形状有关;

2) 纳米晶表面热容与体内热容均随温度升高和原子数增加而增大,表面热容大于晶粒内部热容,受温度影响较大;

3) 纳米晶表面热容受形状影响较大而内部热容与形状无关;原子数一定时,立方形的表面热容最大.

参考文献:

- [1] 黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 125 - 132.
- [2] 顾秉林. 固体物理学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 242 - 243.
- [3] C 基特尔. 固体物理导论[M]. 杨顺华译. 北京: 科学出版社: 153 - 160.
- [4] 李白海, 陈 洪. 尖晶石结构氮化物 $\gamma\text{-GeSi}_2\text{N}_4$ 的稳定性、电子结构和光学性质 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(5): 13 - 17.
- [5] 唐焕芳. 德拜温度不为常数情况下晶体的热力学函数[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2004, 29(3): 394 - 399.
- [6] 陶 冶, 郑瑞伦. 德拜温度随压强变化时晶体钢热力学性质研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2005, 30(5): 883 - 887.
- [7] 郑瑞伦, 陶 冶. 形状和原子数对纳米晶表面能的影响[J]. 物理学报, 2006, 55(4): 1942 - 1946.
- [8] 万纾民. 固体中原子间相互作用势能函数与碱金属、碱土金属弹性的电子理论[J]. 中国科学(A辑), 1987(2): 170 - 174.
- [9] 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算[J]. 中国科学(A辑), 1988(3): 323 - 330.
- [10] Магомедов М Н. О выисдении темттературы дебая ипарамеры грюнаизенаю[J]. журнал физинеской химии, 1987, 15 (4): 1003 - 1009.

The Influence of Shape and Atomicity on the Thermodynamics of Nanocrystal In

ZHANG Cui-ling¹, ZHENG Rui-lun²

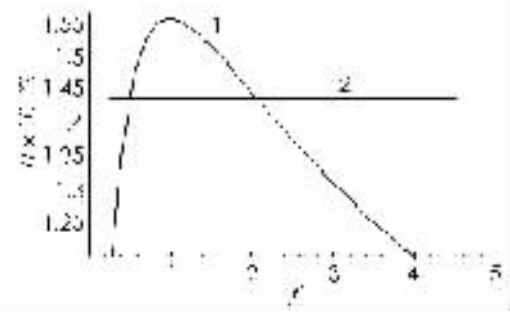
1. Computer Science and Information Engineering College, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The variation of Debye temperature on the temperature and the dependence of thermal capacity on the surface atomicity, inner atomicity, shape factor and temperature are studied on the microcosmic view by the thermodynamics and solid physics. The authors found that the reciprocity potential and structure influence the Debye temperature and the surface effect and shape factor have an important influence on the nanocrystal thermal capacity. The thermal capacity increases with the temperature. The shape factor fearfully effects the surface thermal capacity, but the inner thermal capacity. The cubic nanocrystal thermal capacity is maxima in all kinds of structure. The inner thermal capacity and surface thermal capacity increase with the atomicity.

Key words: nanocrystal In; shape and atom's number; thermal capacity; temperature

责任编辑 潘春燕



1. 表面热容; 2. 内部热容
图3 钢纳米晶的表面热容与内部热容随形状因子 f 的变化