

Molecular Dynamics Study on the Thermal Expansion of Argon Nanocrystal Films

Jing Tang¹, Jianping Huang^{2*}

¹College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha Hunan

²College of Information Science and Technology, Hunan Normal University, Changsha Hunan

Email: jtang1688@163.com, *jphuang1688@163.com

Received: Sep. 9th, 2017; accepted: Sep. 23rd, 2017; published: Sep. 29th, 2017

Abstract

The lattice constants and thermal expansion coefficients of argon bulk crystal and nanocrystal films with different thicknesses under different temperatures are calculated with the aid of molecular dynamics, and their thermal expansion coefficients under different temperatures are obtained. By comparing the lattice constants and expansion coefficients between argon bulk crystal and nanocrystal films with different thicknesses, it is found that the lattice constant of nanocrystal film is smaller than that of argon bulk crystal and decreases as the thickness decreases, but the thermal expansion coefficient of nanocrystal film is larger than that of argon bulk crystal and increases as the thickness decreases.

Keywords

Nanocrystal Film, Thermal Expansion, Molecular Dynamics, Argon Crystal

氩纳米晶体薄膜热膨胀性质的分子动力学研究

唐 婧¹, 黄建平^{2*}

¹湖南师范大学物理与信息科学学院, 湖南 长沙

²湖南师范大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙

Email: jtang1688@163.com, *jphuang1688@163.com

收稿日期: 2017年9月9日; 录用日期: 2017年9月23日; 发布日期: 2017年9月29日

摘 要

运用分子动力学方法, 计算了不同温度下各种厚度的氩纳米晶体薄膜和块体氩晶体的晶格常数, 据此计

*通讯作者。

文章引用: 唐婧, 黄建平. 氩纳米晶体薄膜热膨胀性质的分子动力学研究[J]. 自然科学, 2017, 5(4): 410-416.

DOI: 10.12677/ojns.2017.54056

算它们的热膨胀系数, 并对它们的晶格常数和热膨胀系数进行比较。计算与分析的结果表明: 氙晶体纳米薄膜的晶格常数小于块体氙晶体的晶格常数, 且随薄膜厚度减小而减小; 氙晶体纳米薄膜的热膨胀系数大于块体氙晶体的热膨胀系数, 且随薄膜厚度减小而增加。

关键词

纳米晶体薄膜, 热膨胀, 分子动力学, 氙晶体

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

热膨胀与原子振动有关, 由于表面效应和尺寸效应, 纳米晶体薄膜构件的晶格振动是不同于块体晶体的, 因此可以推断纳米晶体薄膜构件的热膨胀性质会异于块体晶体材料, 并随其厚度的变化而作相应变化。纳米晶体薄膜作为纳米电子器件和纳米机电系统中最常用的构件, 其热膨胀性质的研究具有重要的意义。对纳米晶体薄膜热膨胀性质的研究, 将有助于对装配或使用过程中所产生热应力进行预测而防止这些热应力在一些极端条件下对纳米结构的破坏, 因此有必要研究纳米晶体薄膜的热膨胀性质随其厚度变化而变化的规律, 并用于指导纳米电子器件和纳米机电系统的设计、制造与应用实践。由于纳米晶体薄膜面向的热膨胀相比于法向的热膨胀远为重要, 因此本文主要研究纳米晶体薄膜面向的热膨胀。

由于纳米晶体薄膜的尺寸很小, 对其热膨胀性质进行实验测量将非常困难。运用分子动力学(MD), 可以通过数值求解牛顿运动方程得到原子位置和速度等随时间变化的信息, 在此基础上得到材料的热学性质。目前分子动力学已被他人成功地运用于纳米晶体薄膜的熔化性质[1]、比热[2]和热传导研究[3], 也被我们用于研究表面原子二聚对硅纳米晶体薄膜热膨胀性质的影响[4]。分子动力学是沟通微观与宏观的桥梁, 是研究纳米薄膜热学性质的一种非常有用的理论工具。

在低温下氙气体固化, 得到面心立方晶体。尽管氙晶体及其纳米薄膜缺乏实际应用价值, 但由于其晶体结构及原子间相互作用简单, 还是得到了深入研究, 用于揭示有关物理规律[5]。本文将用分子动力学方法, 计算不同温度下的各种厚度的氙晶体纳米薄膜的晶格常数和块体氙晶体的晶格常数, 据此计算它们的热膨胀系数, 并对这些晶格常数和热膨胀系数进行比较, 分析氙晶体纳米薄膜的热膨胀的尺寸效应。

2. 研究方法

氙晶体的原子间存在 van der Waals 相互作用。由于使用描述氙原子间相互作用的 Lennard-Jones 势能模型, 对氙晶体块体材料进行分子动力学模拟时, 能够得到与实验测量值较为吻合的熔点、热传导系数等热学参数, 因此, 在对氙晶体薄膜进行分子动力学模拟时, 人们也大多采用该势能模型。在本文中我们也选择采用 Lennard-Jones 势能模型, 对氙晶体薄膜的热膨胀性质进行分子动力学模拟。氙原子间相互作用的 Lennard-Jones 势能模型可用以下函数描述[5]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中, r 为原子间距, $\varepsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ 。

f 本文选用了由美国 Sandia 国家实验室开发的、开源免费的 LAMMPS 软件[6], 在八核计算机上对氩纳米晶体薄膜进行分子动力学的并行模拟计算。

氩纳米晶体薄膜中原子的初始位置按其晶体结构给出, 初始速度由设定温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布随机选取。在薄膜面向安排 10×10 个原胞, 采用周期性边界条件, 在薄膜法向安排 6 个和 12 层原胞。采用等温等压(NPT)系综、恒零压, 截断半径取 9.2574×10^{-10} m, 对不同温度下的氩纳米晶体薄膜进行分子动力学模拟, 时间步长为 10×10^{-15} s, 用 2 百万步分子动力学模拟, 其中前 1 百万步用于弛豫以使氩晶体薄膜达到热力学平衡, 达到热平衡后, 继续对氩晶体薄膜进行一百万步分子动力学模拟, 得到一百万个不同瞬间的各个原子的位置坐标。通过求平均, 可以计算得到氩晶体薄膜内各个原子的位置平均值。例如, 图 1 给出了 10 个原子层厚的氩晶体薄膜内的每个原子的平均位置沿薄膜平面方向的一个分布情况。根据这些平均值, 可以确定晶体薄膜的晶格常数, 并进而研究其热膨胀性质。为了将氩纳米晶体薄膜和块体材料的热膨胀性质进行比较, 在三维空间都用周期性边界条件, 安排 $10 \times 10 \times 10$ 个原胞, 模拟得到不同温度下块体氩晶体的晶格常数, 并得到其热膨胀性质结果。

3. 分子动力学模拟结果与分析

用分子动力学方法得到在 4 K、8 K、12 K……36 K 等不同温度下, 厚度 N 为 6 个和 12 个原胞的氩晶体薄膜晶格常数以及块体氩晶体的晶格常数的模拟结果, 如图 2 所示。对不同温度下氩晶体薄膜和块体氩晶体的晶格常数, 用最小二乘法按温度多项式进行拟合, 得这些晶格常数与温度关系 $a(T)$, 如图 2 中的曲线所示。

当温度为绝对零度时, 晶格是没有热膨胀的。在有限温度 T 下, 晶格常数可表示为:

$$a(T) = a_0 + \Delta a(T) \quad (2)$$

由于温度为 0 K 时没有热膨胀, 图 2 中曲线在纵轴上的截距对应于氩纳米晶体薄膜和氩块体材料的晶格在静态情况下的晶格常数, 称为静态晶格常数。(2) 式中 a_0 即为 0K 时的静态晶格常数, $\Delta a(T)$ 是温度 T 时晶格常数相对于 0 K 时的静态晶格常数的热膨胀。

由图 2 可知, 由于氩纳米晶体薄膜很薄, 其比表面积较大, 能提供表面张力的原子份额较多, 表面张力导致了明显的晶格收缩[7], 因此氩纳米晶体薄膜的静态晶格常数小于块体材料的晶格常数, 氩纳米晶体薄膜的表面效应不能忽略; 当氩纳米晶体薄膜厚度减小时, 比表面积更大, 能提供表面张力的原子份额更多, 表面张力导致的晶格收缩越是明显, 因此氩纳米晶体薄膜的静态晶格常数越小。根据静力学原理, 求零温度下各种不同膜厚的氩纳米晶体薄膜原子间相互作用总势能的极小值条件, 即可得零温度下氩纳米晶体薄膜的晶格常数与膜厚 N 之间的关系, 如图 3 所示, 从该图可清楚地看到氩纳米晶体薄膜中确实有晶格收缩的现象, 且薄膜越薄, 晶格收缩越明显。

由图 2 还可知, 不同厚度的氩纳米晶体薄膜的晶格常数和氩晶体块体材料的晶格常数都随着温度的增加而增加, 为了进一步看清楚其中的差别, 我们用图 4 展示了不同厚度的氩纳米晶体薄膜晶格常数与氩晶体块体材料晶格常数之差与温度之间的关系。由图 4 可知, 随着温度的增加, 氩纳米晶体薄膜晶格常数与氩晶体块体材料晶格常数之差代数值在增加, 而绝对值在减小, 表明氩纳米晶体薄膜的晶格常数的增加快于氩晶体块体材料的晶格常数的增加, 进而缩小了氩纳米晶体薄膜的晶格常数与氩晶体块体材料的晶格常数之间的差距。

热膨胀系数可以定义为:

$$\gamma(T) = \frac{d \ln a(T)}{dT} \quad (3)$$

其中, a 为晶格常数。

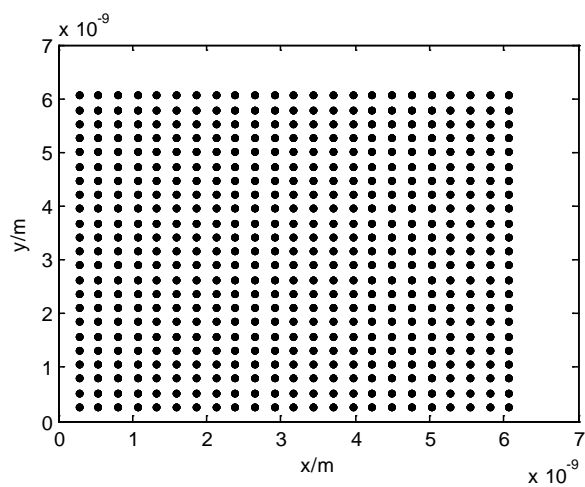


Figure 1. The distribution of atoms in argon nanocrystal film with 10 atomic layers along the film plane

图 1. 10 个原子层厚的氩晶体薄膜内的每个原子的平均位置沿薄膜平面方向的分布

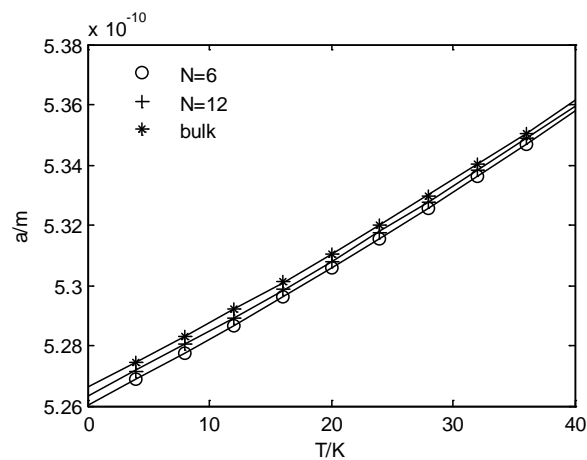


Figure 2. The lattice constants of argon nanocrystal films and bulk crystal vs temperatures

图 2. 氩纳米薄膜与块体氩晶体的晶格常数与温度之间的关系

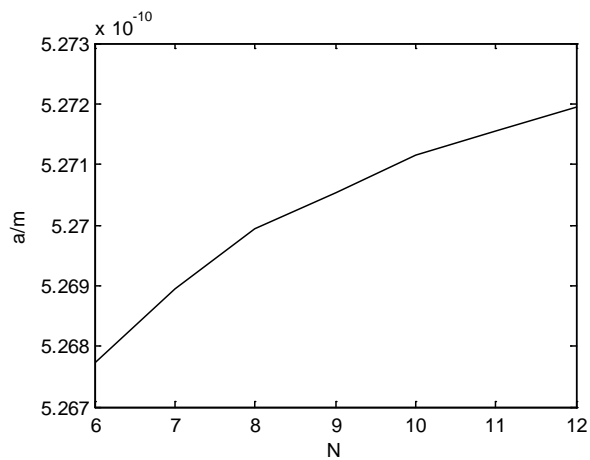


Figure 3. The lattice constants of argon nanocrystal films vs thicknesses at 0 K temperature

图 3. 0 K 温度下氩纳米薄膜晶格常数与膜厚之间的关系

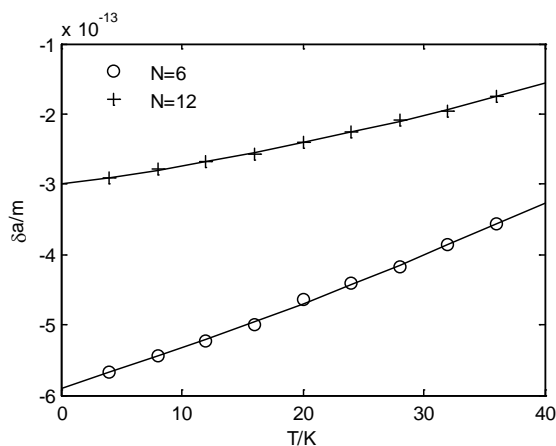


Figure 4. The differences between the lattice constant of argon nano-films and bulk vs temperature

图 4. 纳米薄膜晶格常数与氩晶体块体材料晶格常数之差与温度之间的关系

根据上式和如图 2 中用最小二乘法按温度多项式进行拟合得到的晶格常数与温度关系 $a(T)$ 进行计算, 得厚度为 6 个和 12 个原胞的氩纳米晶体薄膜热膨胀系数以及块体氩晶体的热膨胀系数与温度的关系曲线, 如图 5 所示。由图 5 可知, 由于表面效应, 氩纳米晶体薄膜热膨胀系数大于氩块体晶体材料的热膨胀系数, 并且薄膜越薄, 差异越明显。格律纳森定律告诉我们, 在温度升高时固体材料要发生热膨胀现象, 其热膨胀系数与其比热成正比[8], 这个结论也早被人们通过实验所验证[9]; 他人的研究结果也告诉我们, 纳米晶体薄膜的比热大于块体晶体材料的比热, 并且随其厚度的减小而增加[10]。因此, 根据格律纳森定律和纳米薄膜比热性质我们也能推断得到纳米晶体薄膜相对于块体晶体而言有更大的热膨胀系数, 且其热膨胀系数随膜厚的减小而增加的结论。这说明我们用分子动力学模拟得到的研究结果是合理的。

为了进一步看清楚图 5 中不同材料的热膨胀系数之间的差别, 我们用图 6 展示了厚度分别为 6 和 12 个原子层的氩纳米晶体薄膜热膨胀系数与氩晶体块体材料热膨胀系数之间差值 δ_γ 与温度之间的关系, 由于差值 δ_γ 反映了晶体薄膜热膨胀性质的尺寸效应的强弱, 因此该图也反映了晶体薄膜的热膨胀系数的尺寸效应受温度变化而变化的规律。由图 6 可知, 随着温度的增加, 氩纳米晶体薄膜的热膨胀系数的增加快于氩晶体块体材料的热膨胀系数的增加, 进而随着温度的增加进一步扩大了氩纳米晶体薄膜的热膨胀系数与氩晶体块体材料的热膨胀系数之间的差距, 从而使晶体薄膜热膨胀系数的尺寸效应得到增强。

4. 结论

通过分子动力学模拟对不同温度下的氩纳米晶体薄膜的晶格常数进行计算, 并对这些晶格常数按温度多项式拟合, 进而计算其热膨胀系数, 研究氩纳米晶体薄膜的热膨胀的尺寸效应。我们得到以下结论: 由于氩纳米晶体薄膜的有较大的比表面积, 存在较大的表面张力, 因而氩纳米晶体薄膜的晶格常数小于氩块体晶体的晶格常数, 即相对于氩块体晶体而言氩纳米晶体薄膜有较大的晶格收缩, 并且随着薄膜厚度的减小晶格收缩更为明显; 尽管氩纳米晶体薄膜的晶格常数小于氩块体晶体的晶格常数, 但氩纳米晶体薄膜的热膨胀系数大于氩块体晶体的热膨胀系数, 并且随着薄膜厚度的减小而增加, 这结论与通过格律乃森定律和纳米晶体薄膜的比热性质得到的结论是一致的。

5. 展望

本文采用了分子动力学软件 LAMMPS, 对氩纳米晶体薄膜进行分子动力学的并行模拟, 计算了不同温度下各种厚度的氩纳米晶体薄膜和块体氩晶体的晶格常数, 据此计算它们的热膨胀系数, 并对它们的

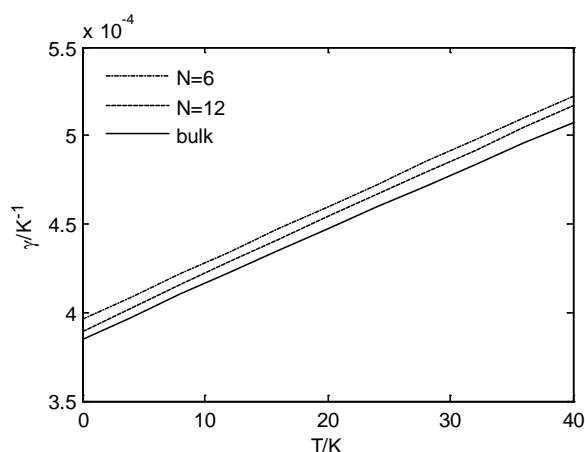


Figure 5. The thermal expansion coefficients of argon nanocrystal film and bulk crystal vs temperature T

图 5. 氩纳米晶体薄膜和块体氩晶体的热膨胀系数与温度之间的关系

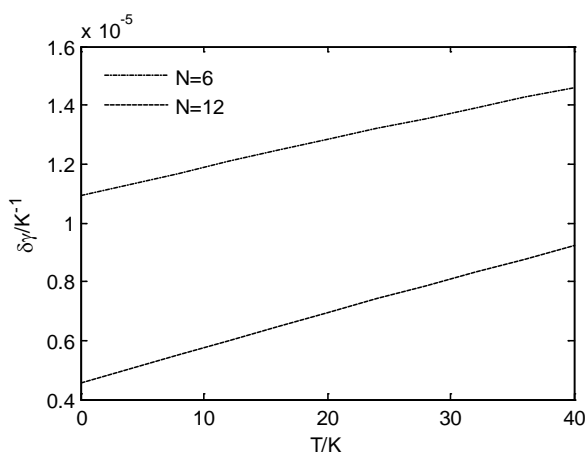


Figure 6. The differences between the thermal expansion coefficients of argon nanocrystal films and bulk crystal vs temperature

图 6. 氩纳米薄膜与晶体块体材料热膨胀系数之差与温度之间的关系

晶格常数和热膨胀系数进行比较。计算与分析的结果表明：氩晶体纳米薄膜的晶格常数小于块体氩晶体的晶格常数，且随薄膜厚度减小而减小；氩晶体纳米薄膜的热膨胀系数大于块体氩晶体的热膨胀系数，且随薄膜厚度减小而增加。本文提供的方法，还可运用于纳米线、纳米管等介观构件的热膨胀性质尺寸效应的研究，这将有助于对因这些构件的热膨胀所产生的热应力进行预测，并用于指导纳米电子器件和纳米机电系统的设计、制造与应用实践，我们将陆续报导有关研究成果。

参考文献 (References)

- [1] Yang, X. and Wu, D. (2010) The Melting Behaviors of the Nb(110) Nanofilm: A Molecular Dynamics Study. *Applied Surface Science*, **256**, 3197-3203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.005>
- [2] Adiga, S., Adiga, V.P., Carpick, R.W., et al. (2011) Vibrational Properties and Specific Heat of Ultrananocrystalline Diamond: Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 21691-21699. <https://doi.org/10.1021/jp207424m>
- [3] Ju, S. and Liang, X. (2012) An Atomic Level Study on the Out-of-Plane Thermal Conductivity of Polycrystalline Argon Nanofilm. *Chinese Science Bulletin*, **57**, 294-298. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4787-2>

-
- [4] 黄建平, 杨程, 胡诗一. 硅纳米晶体薄膜热膨胀性质的分子动力学研究[J]. 原子与分子物理学报, 2014(31): 639-642.
- [5] 鲍华. 固体氩的晶格热导率的非简谐晶格动力学计算[J]. 物理学报, 2013, 62(18): 1-7.
- [6] Plimpton, S. (1995) Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, **117**, 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- [7] Guo, J. and Zhao, Y. (2007) The Size-Dependent Bending Elastic Properties of Nanobeams with Surface Effects. *Nanotechnology*, **18**, 295701-295706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/29/295701>
- [8] Grüneisen, E. (1912) Theorie Des Festen Zustandes Einatomiger Element. [Theory of the Solid State of Monatomic Elements.] *Annalen der Physik*, **12**, 257-306. <https://doi.org/10.1002/andp.19123441202>
- [9] Siegel, S. and Quimby, S.L. (1938) The Thermal Expansion of Crystalline Sodium Between 80 K and 290 K. *Physical Review*, **54**, 76-78. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.76>
- [10] Yu, J., Tang, Z., Zhang, F., et al. (2005) Investigation of A Microcalorimeter for Thin-Film Heat Capacity Measurement. *Chinese Physics Letters*, **22**, 2429-2432. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/22/9/080>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ojs@hanspub.org