

01;08

Размерная зависимость формы нанокристалла кремния при плавлении

© М.Н. Магомедов

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

Поступило в Редакцию 13 октября 2015 г.

Исходя из экспериментальной зависимости температуры плавления от размера нанокристалла кремния показано, что форма нанокристалла с уменьшением его размера изменяется: большие нанокристаллы имеют либо стержневидную, либо пластинчатую форму, а при уменьшении размера форма нанокристаллов кремния трансформируется, приближаясь к форме куба.

Зависимость температуры плавления (T_m) от размера нанокристалла изучается давно, но до сих пор не был изучен вопрос: а одинакова ли форма нанокристаллов разного размера при плавлении? Все теоретические модели (как аналитические, так и компьютерные), изучавшие плавление нанокристаллов различного размера, полагали, что форма всех нанокристаллов при плавлении одинакова. В большинстве моделей полагается, что все плавящиеся нанокристаллы имеют форму сферы, в меньшей части моделей полагали другую фиксированную форму: куб, тетраэдр, пластина или др. Между тем в эксперименте форма нанокристалла может меняться при уменьшении его размера в области плавления, и это может повлиять на полученную размерную зависимость параметров плавления.

В данной работе будет теоретически изучен вопрос об изменении формы при уменьшении размера нанокристалла кремния в области плавления. Кремний широко используется в нанoeлектронике, однако размерная зависимость его параметров плавления изучена значительно меньше, чем у металлов.

Экспериментально зависимость температуры плавления от диаметра (d) нанокристалла кремния была изучена в работах [1,2], и, как видно из рис. 1, данные этих работ хорошо согласуются между собой.

Теоретически зависимость $T_m(d)$ для кремния была изучена как на основе эмпирических моделей [3–5], так и с помощью компьютерного

моделирования методом молекулярной динамики [6,7]. При этом, в работах [4,5] был изучен случай, когда геометрия нанокристалла могла быть не только сферической (рассматривались цилиндр, куб, пластина, тетраэдр), но при расчетах зависимости $T_m(d)$ форма нанокристалла в этих моделях была фиксирована.

Модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности была предложена нами в работе [8]. В данной модели предполагается, 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 стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равно: $N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах $2^3\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры, k_p — коэффициент упаковки структуры кристалла.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа необходимо брать среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы [8]. При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем RP-моделью.

Объем (V), площадь поверхности (Σ) и диаметр (расстояние между центрами наиболее удаленных атомов модели) для RP-модели равны

$$\begin{aligned} V &= N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \\ \Sigma &= 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \\ d &= N_{po} (2 + f^2)^{1/2} \alpha_d c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь c — среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов: $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$. Коэффициенты α_s и α_d учитывают плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$. Как видно из (1), объем RP-модели не зависит от ее формы, а значения Σ и d

Значения параметра d_{cr} , полученные различными авторами для нанокристалла кремния

Источник	Форма нанокристалла	d_{cr} , nm
Wautelet M. — 1991 [3]	Сфера	1.88
Nanda K.K. et al. — 2002 [4]	Сфера	0.8454
	Нить ($l \gg h$) ¹	0.5636
	Пластина ($l \ll h$) ¹	0.2818
Guisbiers G. et al. — 2008 [5]	Сфера	1.16
	Куб	2.009
	Тетраэдр	2.845
Zhao J. et al. — 2015 [7]	Сфера	0.74
Магомедов М.Н. — 2009 [9,10]	Куб: $f = 1, L_d(f = 1) = 1$	0.7239^2
	Прямоугольный параллелепипед: $f \neq 1, L_d(f \neq 1) > 1$	$0.7239L_d(f)^2$

¹ Для цилиндра длиной l и толщиной h .

² Для кремния: $k_p = 0.3401, \alpha = 1.5396, c = 0.2351$ nm [3].

зависят от параметра f . Функции формы для площади и для диаметра имеют вид

$$Z_s(f) = \frac{2f+1}{3f^{2/3}}, \quad Z_d(f) = \frac{1}{f^{1/3}} \left(\frac{2+f^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Обычно зависимость $T_m(d)$ описывают функцией вида [1–8]

$$T_m(d) = T_m(d = \infty) \left(1 - \frac{d_{cr}}{d} \right), \quad (3)$$

где d_{cr} — параметр с размерностью длины, определяемый как из физических свойств модели, так и из ее геометрии.

В рамках RP-модели зависимость функции d_{cr} от кристаллической структуры и формы нанокристалла имеет вид [9,10]

$$d_{cr} = 3^{1/2} \alpha \alpha_d c L_d(f), \quad (4)$$

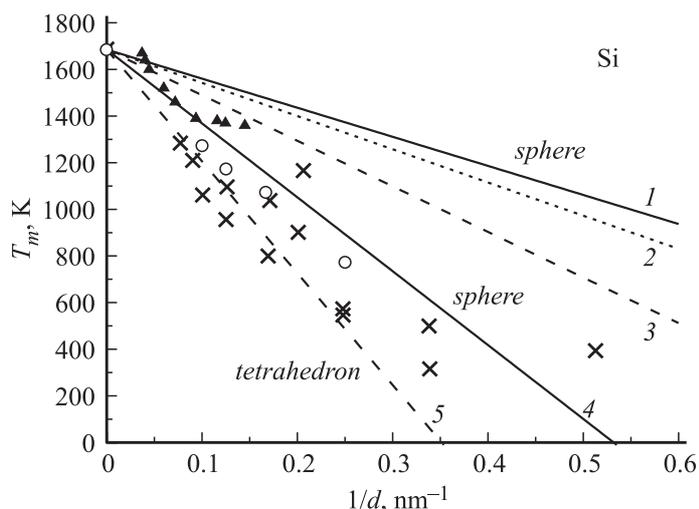


Рис. 1. Зависимость температуры плавления нанокристалла кремния от его диаметра. Символы: крестики и кружки — экспериментальные данные из [1,2], треугольники — расчеты методом молекулярной динамики с потенциалом Stillinger–Weber для сферы [6]. Линии: 1 — аппроксимация расчетов методом молекулярной динамики с потенциалом Stillinger–Weber для сферы из [7] $d_{cr} = 0.74$ nm, 2 — модель из [4] для сферы $d_{cr} = 0.8454$ nm, 3 — модель из [5] для сферы $d_{cr} = 1.16$ nm, 4 — модель из [3] для сферы $d_{cr} = 1.88$ nm, 5 — модель из [5] для тетраэдра $d_{cr} = 2.845$ nm.

где функция формы для зависимости (3) равна

$$L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f) = \frac{2f+1}{3f} \left(\frac{2+f^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

В таблице представлены значения параметра d_{cr} , полученные различными авторами для нанокристалла кремния, а на рис. 1 показаны как экспериментальные, так и теоретические зависимости функции $T_m(d)$ при использовании значения $T_m(d = \infty) = 1685$ K [11]. Из данных результатов легко видеть, что зависимость $T_m(d)$ для кремния нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при плавлении. Поэтому, используя формализм RP-модели и экспериментальные данные работы [1] (для нанокристаллов кремния, лежащих на

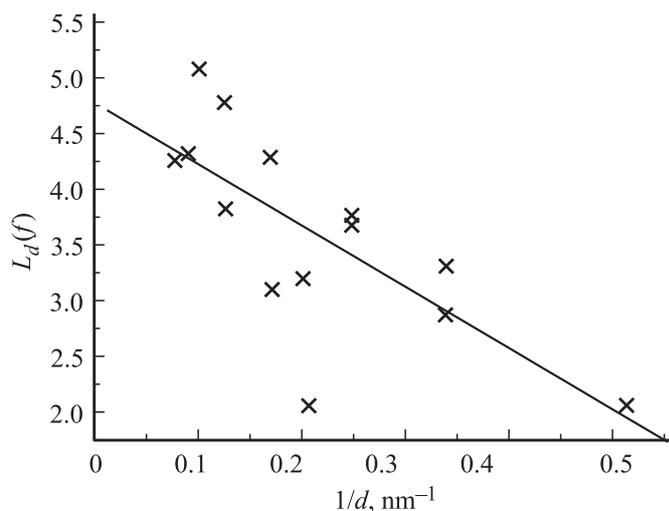


Рис. 2. Зависимость полученной по (6) и данным из [1] величины $L_d(f)$ от аргумента $1/d$. Линия — аппроксимация результатов линейной функцией (7).

аморфной углеродной подложке, при температуре плавления), была определена зависимость функции формы $L_d(f)$ от диаметра d . Для этого использовалось соотношение, которое следует из (3) и (4) при $\alpha = 1.5396$, $c = 0.2351$ nm [3]:

$$L_d(f) = \left(\frac{d_{cr}}{c} \right) \frac{1}{3^{1/2} \alpha \alpha_d} \cong \left[1 - \frac{T_m(d)}{T_m(d = \infty)} \right] \frac{d}{0.7239}. \quad (6)$$

На рис. 2 показана зависимость полученной по формуле (6) величины $L_d(f)$ от аргумента $1/d$. Данные результаты с коэффициентом корреляции $R_{cor} = 0.72687$ описываются линейной зависимостью вида

$$L_d(f) = 4.77311 - \frac{5.49714}{(d/\text{nm})}. \quad (7)$$

Отметим, что также нами была изучена и зависимость величины $L_d(f)$ от аргумента d , но аппроксимация данной зависимости квадратичным полиномом имела коэффициент корреляции меньше, чем аппроксимация (7). Поэтому в дальнейшем мы используем зависимость (7).

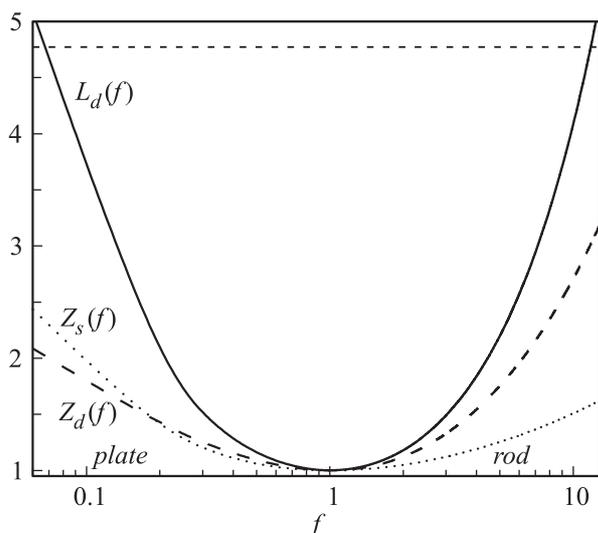


Рис. 3. Изменения функций формы от аргумента f . Верхняя горизонтальная пунктирная линия показывает значение 4.77311.

Из рис. 2 видно, что форма нанокристалла кремния в области плавления изменяется при уменьшении размера нанокристалла, и поэтому все попытки описать зависимость $T_m(d)$ в рамках модели с фиксированной формой нанокристалла (сфера, куб, пластина, тетраэдр или др.) не имели успеха.

На рис. 3 показана зависимость функций формы из (2) и (5) от величины параметра формы f . Функции формы достигают минимума, равного единице при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение функций формы больше единицы, как это и видно из рис. 3. Такая зависимость функций формы обуславливает эффект биморфизма RP-модели: нанокристаллы с пластинчатой и со стержневидной формой могут иметь одинаковую удельную (на атом) энергию [8,10]. Таким образом, из зависимости (7) следует:

1) при $d \rightarrow \infty$ имеем $L_d(f) = 4.77311$, что дает (рис. 3) $f(\text{plate}) = 0.1463$ — для пластинчатой формы и $f(\text{rod}) = 11.814$ — для стержневидных форм RP-модели;

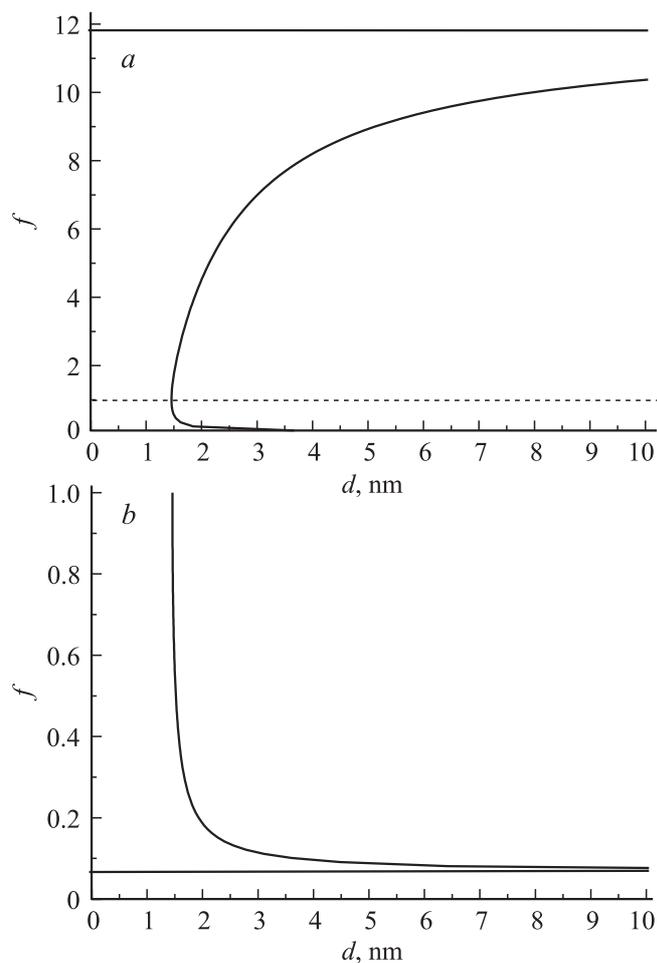


Рис. 4. Зависимость параметра формы от диаметра для нанокристаллов кремния, которая следует из данных работы [1]. *a* — общая зависимость, где горизонтальные линии показывают значения: $f(\text{rod}) = 11.814$ (верхняя сплошная линия) и $f(\text{cube}) = 1$ (нижняя пунктирная линия). *b* — в более подробном виде показана зависимость $f(d)$ для нанокристаллов с пластинчатой формой. Нижняя горизонтальная линия показывает значение $f(\text{plate}) = 0.1463$.

2) при уменьшении размера функция формы $L_d(f)$ уменьшается и достигает минимума $L_d(f = 1) = 1$ при диаметре $d = 1.457$ nm, т. е. при $d/c = 6.197$.

Из (7) можно в рамках RP-модели получить зависимость параметра формы от диаметра для нанокристаллов кремния, которая следует из экспериментальных данных работы [1]. Данная зависимость показана на рис. 4: a — общая зависимость, b — в более подробном виде показана зависимость для пластины.

Давно замечено, что растущие кристаллы кремния могут образовывать нитевидные и пластинчатые формы [12]. Поэтому можно полагать, что и в экспериментах [1,2] нанокристаллы кремния имели стержневидную или пластинчатую форму, что и повлияло на измеренную зависимость $T_m(d)$.

Таким образом, из экспериментальной зависимости температуры плавления от диаметра для нанокристаллов кремния из работы [1] и формализма RP-модели можно сделать следующие выводы:

1. Форма нанокристаллов кремния при плавлении с уменьшением их размера изменяется: функция формы $L_d(f)$ уменьшается почти линейно при росте аргумента $1/d$. Поэтому зависимость $T_m(d)$ для кремния нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при плавлении.

2. Большие нанокристаллы кремния при плавлении имеют либо стержневидную (отношение высоты к длине ребра квадратного основания стержня: $f(rod) = 11.814$), либо пластинчатую (отношение толщины к длине квадратного основания пластины: $f(plate) = 0.1463$) форму.

3. При уменьшении размера функция формы $L_d(f)$ уменьшается и достигает минимально возможной величины $L_d(f = 1) = 1$ при $d = 1.457$ nm, т. е. при $d/c = 6.197$. То есть при уменьшении размера пластинчатые и стержневидные нанокристаллы кремния трансформируются, приближаясь к наиболее оптимальной форме (для RP-модели — к форме куба, у которого параметр формы равен $f(cube) = 1$).

В заключение отметим, что зависимость $T_m(d)$ является одной из наиболее легко (а потому и наиболее точно) измеряемых размерных зависимостей. Поэтому, получив в эксперименте зависимость $T_m(d)$ и используя предложенный здесь формализм RP-модели, можно оценить, как менялась форма нанокристаллов исследуемого вещества при уменьшении его размера в условиях данного опыта.

Автор благодарен Э.Н. Ахмедову, Н.Ш. Газановой и З.М. Сурхаевой за помощь в работе и полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и программы президиума РАН (программа № I.11П(1)).

Список литературы

- [1] *Goldstein A.N.* // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. N 1. P. 33–37.
- [2] *Hirasawa M., Orii T., Seto T.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. N 9. P. 093 119(3).
- [3] *Wautelet M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. N 3. P. 343–346.
- [4] *Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N.* // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. N 1. P. 013 208 (8).
- [5] *Guisbiers G., Kazan M., Van Overschelde O., Wautelet M., Pereira S.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. N 11. P. 4097–4103.
- [6] *Fang K.C., Weng C.I.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. N 2. P. 250–256.
- [7] *Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. N 3. P. 035 419 (12).
- [8] *Магомедов М.Н.* // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 924–937.
- [9] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 5. С. 62–70.
- [10] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [11] *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.* // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. В. 4. С. 559–564.
- [12] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.