

Компьютерное изучение физических свойств наноразмерных кремниевых структур

© А.Е. Галашев[†], И.А. Измоденов*, А.Н. Новрузов*, О.А. Новрузова*

Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

* Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 31 мая 2006 г. Принята к печати 29 июня 2006 г.)

Методом молекулярной динамики изучено изменение физических свойств стеклообразных и аморфных наночастиц кремния, содержащих 300, 400 и 500 атомов, при их нагревании от 300 до 1700 К. Рассчитаны энергия и средняя длина связи Si-Si, определено среднее число связей, приходящихся на один атом. Температурные напряжения приводят к изменению распределения избыточной потенциальной энергии по концентрическим слоям наночастиц. Энергетически наиболее выгодным оказывается средний сферический слой „теплой“ наночастицы. Рассмотрено поведение радиальной и тангенциальной компонент коэффициента подвижности атомов в концентрических слоях с изменением температуры. Установлено наличие жидкого слоя на поверхности наночастиц в окрестности перехода к плавлению. Застеклованные наночастицы Si_n имеют более высокую кинетическую устойчивость, чем соответствующие им по размеру аморфные частицы.

PACS: 61.46.Bc

1. Введение

Аморфные твердые материалы являются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Наибольший интерес представляют аморфные тела с тетраэдрической упаковкой (*a*-Si, *a*-Ge), которые имеют широкое применение в микроэлектронике. Углерод, кремний и германий находятся в одной группе Периодической таблицы и в кристаллическом состоянии имеют одинаковую алмазоподобную структуру. Однако свойства этих макрокристаллов значительно различаются. Также сильно различается их поведение на наномасштабном уровне. Углерод образует фуллерены и нанотрубки, но такого типа структуры неустойчивы в случае кремния и германия [1]. Компьютерные эксперименты предсказывают существенно более низкую устойчивость фуллеренов кремния и германия. Согласно работе [2], разрушение фуллерена Si₆₀ начинается при 700 К, а Ge₆₀ при 200 К. Было показано, что плотно упакованные в нитриде кремния и диоксиде кремния нанокристаллы или аморфные нанобразования (квантовые точки) способны усиливать падающий на них свет [3,4]. Квантовые точки получили свое название благодаря тому, что их свойства во многом похожи на свойства отдельных атомов. Эти структуры можно рассматривать как нуль-мерные квантовые ямы. Для них характерно квантование энергии даже на расстояниях, в несколько сот раз больших постоянной решетки материала. Квантовую точку можно считать ловушкой для электронов. Электроны, однажды попавшие в „точку“, каждый в отдельности не обладают энергией, достаточной для того чтобы ее покинуть. Чем меньше квантовая точка, тем большая потенциальная энергия необходима электрону для выхода из созданной потенциальной

ямы. Квантовые точки используемых в настоящее время полупроводниковых кристаллов обычно имеют размер от 1 до 10 нм в диаметре, т.е. содержат от ~ 300 до 10⁵–10⁶ атомов.

Оптические свойства и электронная структура квантовых элементов (точек) сильно меняется с их размером и расположением атомов в наночастице. Например, можно настраивать местоположение пика люминесценции путем контроля за размером наночастицы [5], причем для аморфных квантовых точек интенсивность люминесценции оказывается выше, чем для кристаллических. Материалы, настраиваемые по размеру содержащихся в них квантовых точек, а также по размещению атомов в этих элементах и симметрии структуры нанобразований, могут использоваться в люминесцентных устройствах, лазерах, диодах, сенсорах и переключателях. С их помощью записывается или считывается оптическая информация.

Актуальным для теоретического изучения этих материалов является получение физически обоснованных аморфных структур, для которых получаемые результаты можно сопоставить с экспериментальными данными. Адекватное описание термодинамических, механических и структурных свойств аморфных материалов можно получить в компьютерных моделях метода Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Моделирование с использованием МД наночастиц германия размером 2–3 нм показало, что после выдержки в течение 1 пс при температуре $T = 1000$ К, последующего охлаждения до 300 К и релаксации (за время 2 пс) наночастица изменяет свою структуру от алмазоподобной с плавающими связями на поверхности до стеклообразной, в которой доминируют 5- и 6-звенные кольца [6]. Квантовые точки такого размера с кристаллической алмазоподобной структурой были получены в компьютерном эксперименте, когда поверхность наночастицы пассивировалась

[†] E-mail: galashev@ecko.uran.ru

водородом, в результате чего плавающие связи захватывались атомами водорода. Квантовым методом МК и молекулярной динамикой *ab initio* были обнаружены две устойчивые формы кластера кремния, содержащего 20 атомов [7]: продолговатый кластер, образованный сцеплением двух устойчивых кластеров Si₁₀, и сфероподобный кластер, представляющий искаженный додекаэдр. Среди более крупных кластеров подробно исследованы изомеры Si₄₅, полученные в расчетах *ab initio* методами МД [8]. Они выглядят подобно фуллерену, но имеют внутреннюю сердцевину. В области таких размеров структура кластеров с наименьшей энергией характеризуется хорошо координированной плотной упаковкой, тогда как кластеры размером в 10–30 атомов представляются вытянутыми структурами [9]. Спектры оптического поглощения кластеров кремния похожи на спектры массивного кристаллического кремния [10]. Однако предполагается, что переход к структуре макрокристалла для кластеров кремния появляется в области размеров 100 атомов и больше [11]. Исследование структурных и кинетических свойств наночастицы Si₄₈₀ выполнено методом молекулярной динамики в области температур 600 < *T* < 2000 К [12] с использованием потенциала Стиллинджера–Вебера (SW) [13]. Авторы этой работы полагают, что структура сердцевины наночастицы подобна структуре массивного стекла кремния, а коэффициент самодиффузии атомов в наночастице при высоких температурах соизмерим с аналогичной характеристикой жидкого кремния. Взаимодействие атомов Si посредством потенциала SW определяет температуру плавления кристаллического кремния как *T_m* = 1691 К [14]. Это значение *T_m* в большей степени согласуется с экспериментальной точкой плавления (1685 К), чем величина *T_m*, даваемая другими эмпирическими потенциалами, в том числе вычислениями *ab initio* [15]. Переход к исследованию свойств более крупных формирований из кремния важен как с точки зрения микроэлектроники, так и в плане развития методики получения неспекающихся сферических наночастиц путем химического осаждения из пара. Будем называть аморфным твердое состояние, достигнутое минуя жидкое состояние, в то время как стеклом будем считать твердое неравновесное состояние, полученное быстрым переохлаждением жидкости.

Цель настоящей работы — исследовать устойчивость стеклообразных и аморфных наночастиц кремния размером в 300–500 атомов, нагреваемых от температуры *T* = 300 до 1700 К, определить связанное с нагревом изменение их структурных и кинетических свойств.

2. Потенциальные функции для ковалентных связей

Так как электронные орбиты часто принадлежат сразу нескольким атомам, сила, действующая на каждый атом, является многочастичной силой. В работе [13] Стиллинджер и Вебер предложили полную потенциальную

энергию системы записывать в форме

$$U = \sum_{j < k} \Phi_{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \Phi_{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k), \quad (1)$$

где парный потенциал взаимодействия определяется как

$$\Phi_{(2)}(r_{ij}) = \left[\frac{A}{r_{ij}^p} \exp\left(\frac{C}{r_{ij} - a}\right) - \frac{B}{r_{ij}^q} \exp\left(\frac{D}{r_{ij} - a}\right) \right],$$

если $r_{ij} < a$, и $\Phi_{(2)}(r_{ij}) = 0$ в противном случае. Здесь $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ — расстояние между атомами *i* и *j*, находящимися в точках \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j ; *A*, *B*, *C*, *D*, *p*, *q* и *a* — параметры.

Трехчастичный потенциал в уравнении (1) можно записать в виде

$$\Phi_{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \Theta_{jik}) + h(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk}, \Theta_{ijk}) + h(\mathbf{r}_{ki}, \mathbf{r}_{kj}, \Theta_{ikj}),$$

где Θ_{jik} — угол, образуемый векторами $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_{ik} \equiv \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i$ в вершине \mathbf{r}_i . Обычно используемая функциональная форма *h* определяется как

$$h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \Theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a}\right) \left(\cos \Theta_{jik} + \frac{1}{3}\right), & r_{ij}, r_{ik} < a \\ 0 & r \geq a \end{cases},$$

где λ и γ — параметры. Положительные значения λ позволяют приводить систему атомов с тетраэдрической упаковкой к более стабильной форме. Параметр Θ дает информацию о наличии деформации связей. Функция $\Phi_{(3)} = 0$, когда имеется совершенный тетраэдрический угол: $\cos \Theta = -1/3$. Потенциал SW позволяет описать комплекс деформаций более точно, чем это можно сделать с помощью потенциалов, основанных только на двухатомных взаимодействиях. Результат сравнения парных взаимодействий ван-дер-ваальсовского типа с взаимодействиями, дающими ковалентную связь, свидетельствует о том, что последние оказываются от 10 до 100 раз более сильными, чем первые. Несмотря на значительную силу, парные взаимодействия не могут описать анизотропию материала. Гибридизация атома дает преимущественные направления связей. Связи *i*–*j* и *i*–*k* атома *i* формируют валентный угол φ . В случае кремния и углерода, которые имеют *sp*³-гибридизацию, $\varphi = 109.47^\circ$, в то время как для *sp*²-углерода угол составляет 120° . Адекватные потенциалы дают увеличение энергии, когда значения угла φ отклоняются от равновесного.

3. Методика проведения расчетов

Объектом моделирования являются наночастицы кремния, содержащие 300, 400 и 500 атомов. Моделирование выполнялось с использованием потенциала SW.

Предварительно в компьютерном эксперименте были получены два типа наночастиц Si_n с некристаллической упаковкой атомов [16,17]. К первому типу относится наночастица стекла, образовавшаяся при быстром охлаждении жидкой частицы кремния от температуры 3000 до 300 К, а ко второму — аморфная наночастица Si, исходная конфигурация для которой задавалась генератором случайных чисел, после чего проводилась структурная релаксация при $T = 300$ К. Настоящие расчеты начаты от температуры 300 К. Численное интегрирование уравнений движения проводилось по схеме Верле, одной из самых устойчивых и позволяющей достаточно точно контролировать температуру в модели. Временной шаг Δt составлял 10^{-16} с. После каждых $1.02 \cdot 10^6$ временных шагов температура наночастиц увеличивалась на 100 К путем соответствующего масштабирования скоростей атомов на интервале $2 \cdot 10^4 \Delta t$. Затем на временном интервале $10^6 \Delta t$ рассчитывались физико-химические характеристики наночастиц. Средняя длина связи Si–Si $\langle L_b \rangle$ и среднее число связей, приходящихся на один атом, $\langle n_b \rangle$ определялись на основе построения многогранников Вороного (МВ). Многогранники Вороного строились через каждую тысячу временных шагов для 200 атомов, находящихся ближе к центру масс наночастицы. Среди выявленных через МВ ближайших соседей отбирались такие, расстояние до которых не превышало 0.3 нм. Это значение близко к величине параметра потенциала Морзе [18], описывающего Si–Si-взаимодействия. Для детального исследования физических свойств наночастиц их объем аппроксимировался сферой, разделенной на концентрические слои равной толщины d . В качестве первого слоя рассматривалась сфера, радиус которой в 4 раза превышал значение d . Центры сфер и концентрических слоев совпадали с центром масс наночастицы. Число атомов в каждом сферическом слое определялось через каждые $10 \Delta t$. Через такие же промежутки времени рассчитывались потенциальная энергия и коэффициенты подвижности атомов каждого слоя. Различие между средним числом атомов в слоях было не более 40. Более ясную картину о состоянии слоев дает относительная избыточная потенциальная энергия, которая определяется как

$$\Delta U / \langle U \rangle = (U_n - \langle U \rangle) / \langle U \rangle,$$

где U_n — потенциальная энергия атомов, составляющих n -й слой, $\langle U \rangle$ — средняя потенциальная энергия наночастицы. Нумерация слоев начинается от центра наночастицы.

Полный коэффициент подвижности рассчитывали через средний квадрат смещения атомов согласно выражению [19]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t+t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2,$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ — радиус-вектор i -атома в момент времени t . Смещения атомов в сферической наночастице представимы [19] в виде двух составляющих: радиальной

$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_r$, которая характеризует перемещения атомов по направлению к центру (или от центра) частицы, и тангенциальной $\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_t$, отражающей смещения в направлениях, перпендикулярных радиальному, так что

$$D_r = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) + r^2(0) - 2r(t)r(0) \rangle}{t},$$

$$D_t = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r(t)r(0)[2 - 2\mathbf{u}(t)\mathbf{u}(0)] \rangle}{t},$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{r}(t)/|\mathbf{r}(t)|$ — единичный вектор. Коэффициенты D_r и D_t характеризуют радиальную и тангенциальную компоненты подвижности атомов в наночастицах. Рассчитывались радиальные распределения этих величин, усредненные по концентрическим слоям „сферической“ наночастицы. Так как $\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle = \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_r + \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_t$, коэффициенты подвижности связаны соотношением $D = D_r + D_t$.

4. Характеристики связи Si–Si

На рис. 1 сравниваются конфигурации застеклованной и аморфной наночастиц Si_{400} при температуре 1700 К. Наночастица Si-стекла имеет плотную сердцевину и рыхлый наружный слой, покрывающий ее большую часть. Аморфная наночастица обладает большим объемом, чем частица стекла соответствующего размера. В этом случае атомы распределены по объему наночастицы более равномерно, но и здесь плотность на периферии ниже, чем в сердцевине. Таким образом, в радиальном направлении от центра к поверхности в исследуемых наночастицах присутствует отрицательный градиент плотности.

Протяженность первого пика функции радиального распределения (ФРП) дает оценку диапазона изменения средней длины связи $\langle L \rangle$. Определенная таким образом величина $\langle L \rangle$ для внутренней части наночастицы Si_{480} при 2060 К лежит в интервале $0.210 < \langle L \rangle < 0.345$ нм [12]. Установленное через первый пик ФРП среднее координационное число $\langle n \rangle$ для внутренней части частицы Si_{480} при увеличении температуры от 650 до 2060 К изменяется с 4.6 до 8.5, а для поверхностных атомов — с 3.2 до 3.7. Более точно средняя длина связи определяется с помощью построения МВ. Проведем сопоставление полученных таким методом средней длины ковалентной связи $\langle L_b \rangle$ и среднего числа связей $\langle n_b \rangle$ одного атома для застеклованной и аморфной наночастицы кремния. В рассматриваемой области температур величина $\langle L_b \rangle$ для наночастиц Si-стекла не превышает 0.242 нм, а для аморфных наночастиц 0.247 нм. В случае макрокристалла кремния $\langle L_b \rangle$ составляет 0.235 нм [20]. Среднее по наночастицам стекла значение $\langle L_b \rangle$ сокращается на 0.5% при изменении температуры от 300 до 1700 К, а для аморфных наночастиц на 0.2%. В исследуемом температурном диапазоне величина $\langle n_b \rangle$ для рассматриваемых наночастиц стекла изменяется в диапазоне от 2.77 до 3.77, а для аморфных

наночастиц от 2.56 до 3.50. В совершенном макрокристалле кремния $\langle n_b \rangle = 4$. С ростом температуры среднее по частицам стекла значение $\langle n_b \rangle$ увеличивается быстрее, чем для аморфных наночастиц. В большей части рассматриваемого температурного интервала величина $\langle n_b \rangle$ для наночастицы Si_{500} превосходит соответствующую характеристику наночастиц Si_{300} и Si_{400} .

Рассмотрим подробнее температурное изменение $\langle L_b \rangle$ и $\langle n_b \rangle$ на примере частиц Si_{400} . Зависимость средней длины связей Si–Si в наночастицах от температуры имеет колебательный характер (рис. 2, *a*). В случае частицы стекла Si_{400} величина $\langle L_b \rangle$ увеличивается на 0.08%, а для соответствующей аморфной наночастицы на 0.58% при росте температуры от 300 до 1700 К. Наблюдается тенденция к увеличению среднего числа связей Si–Si, приходящихся на атом в наночастицах, с увеличением температуры (рис. 2, *b*). Для наночастицы стекла Si_{400} величина $\langle n_b \rangle$ возрастает на 17%, а для аналогичной

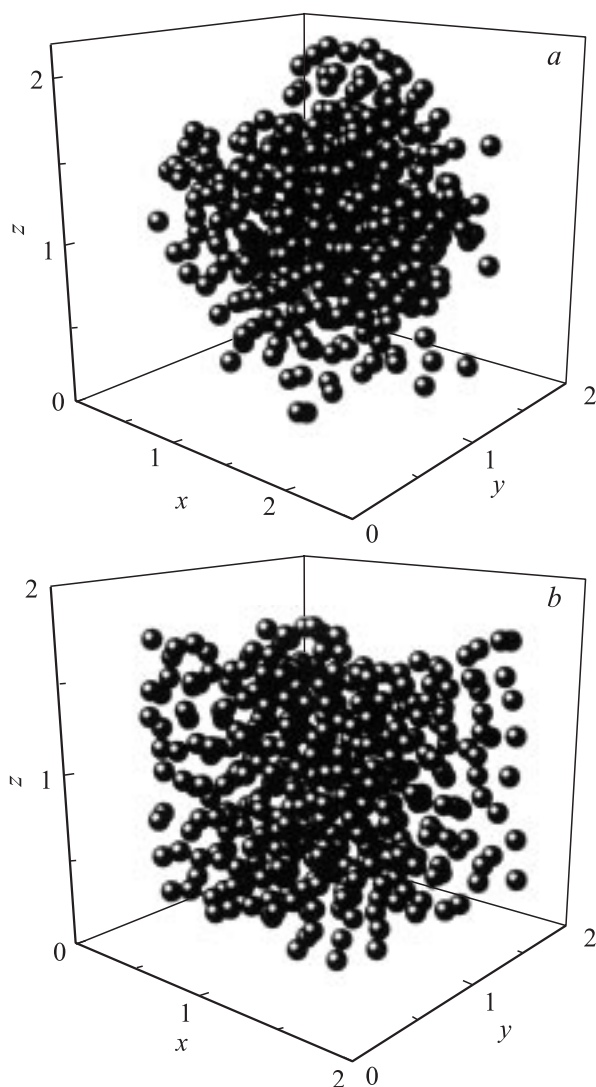


Рис. 1. Конфигурации наночастиц Si_{400} , соответствующие температуре 1700 К: *a* — стекло, *b* — аморфный кремний. Координаты атомов Si x, y, z представлены в нм.

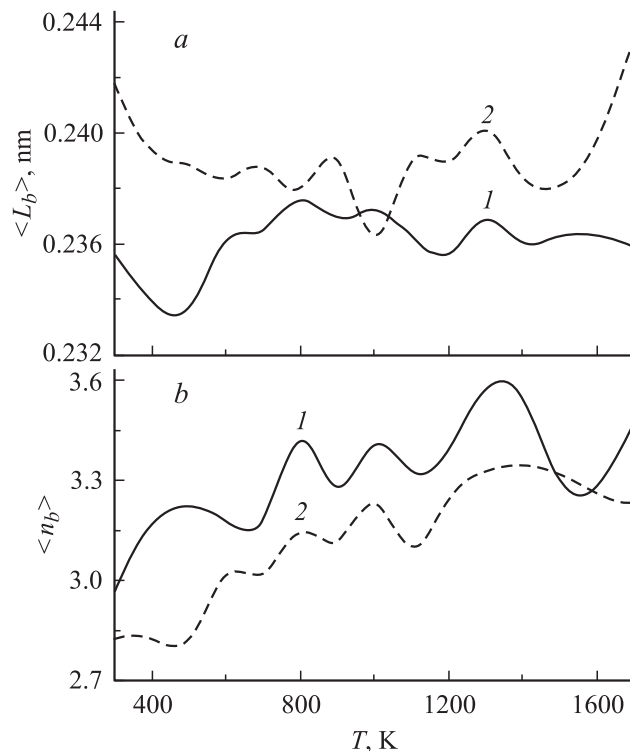


Рис. 2. Зависимость средней длины связи Si–Si (*a*) и среднего числа связей, приходящихся на атом, (*b*) от температуры для наночастицы Si_{400} : 1 — застеклованное состояние, 2 — аморфное состояние.

аморфной частицы на 14% при увеличении температуры от 300 до 1700 К. Заметим, что число связей, приходящихся на атом, в исследуемых здесь наночастицах Si-стекла практически во всей исследуемой области температур превосходит величину $\langle n_b \rangle$ для аморфных наночастиц соответствующего размера. Это предопределяет более высокую устойчивость застеклованных наночастиц при высоких температурах.

5. Энергонапряженность наночастиц

В целом энергия E_b , приходящаяся на связь, уменьшается с ростом температуры для всех рассматриваемых наночастиц. В случае наночастицы стекла Si_{300} E_b несколько ниже, чем для двух других наночастиц. Самое низкое значение E_b (–1.41 эВ) получено для наночастицы стекла Si_{300} при $T = 1100$ К, а самое высокое (–1.01 эВ) — для аморфной частицы Si_{500} при 300 К. Вычисления *ab initio* для димера Si_2 дают значение $E_b = -1.56$ эВ, а при $\langle n_b \rangle = 3$ для 10-атомного кластера Si_{10} $E_b = -1.27$ эВ [21].

Наиболее точно энергетическое состояние наночастицы отражает профиль относительной избыточной потенциальной энергии, который оказывается однотипным для аморфных наночастиц и частиц стекла. При температуре 300 К избыточная потенциальная энергия плавно переходит от отрицательных значений внутри наночастицы

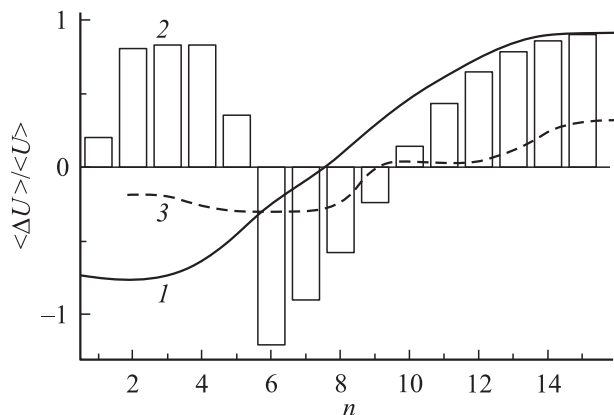


Рис. 3. Относительная избыточная потенциальная энергия концентрических слоев стеклообразной наночастицы Si₅₀₀ при температуре: 300 К (1), 1700 К (2) и нанокристалла Ni₁₈₈ при 300 К (3). n — номер концентрического слоя, нумерация слоев начинается от центра масс наночастицы.

к положительным значениям в ее наружной части. Кривая 1 на рис. 3 показывает зависимость $\Delta U / \langle U \rangle = f(n)$ для наночастицы стекла Si₅₀₀ при $T = 300$ К. Здесь же отражена аналогичная зависимость для нанокристалла никеля Ni₁₈₈ при 300 К [22], имеющего в центре сферическую полость (кривая 3). Исходный размер полости соответствовал объему 13-атомного фрагмента гранецентрированного кубического кристалла никеля. Внутренние слои, прилегающие к полости, имеют более высокие значения ΔU , чем смежные с ними слои, более удаленные от центра нанокристалла. Переход от внутренних слоев (с $\Delta U < 0$) к наружным (с $\Delta U > 0$) в частице никеля происходит более плавно, чем в наночастице кремния. Увеличение кинетической энергии наночастиц вызывает перераспределение потенциальной энергии в их концентрических слоях. Для исследуемых частиц число концентрических слоев с энергией U_n , более низкой, чем средняя энергия частицы $\langle U \rangle$, составило 8–9, а количество слоев с $U_n > \langle U \rangle$ изменялось от 6 до 7. Рассмотрим подробнее поведение функции $\Delta U / \langle U \rangle = f(n)$ для наночастиц стекла. В случае частицы Si₅₀₀ при $T = 1700$ К эта функция показана гистограммой 2 на рис. 3. Энергонапряженность появляется уже при $T = 500$ К. При этом первые 5 внутренних концентрических слоев наночастицы Si₅₀₀ приобретают энергию $U_n > \langle U \rangle$. Аналогичное соотношение энергий наблюдается для первых 6 слоев наночастиц Si₃₀₀ и Si₄₀₀. Следующие 4 концентрических слоя (средние слои) наночастиц имеют энергию более низкую, чем $\langle U \rangle$. 6 наружных слоев наночастицы Si₅₀₀ сохраняют энергию $U_n > \langle U \rangle$. Такое же соотношение энергий наблюдается для 5 наружных слоев наночастиц Si₃₀₀ и Si₄₀₀. Близкая к рассмотренной картина распределения величины $\Delta U / \langle U \rangle$ по концентрическим слоям кластеров остается и при $T = 1700$ К. Здесь для наночастицы Si₅₀₀ наиболее низкая энергия приходится на 6-й слой (рис. 3, гистограмма 2), а для наночастиц Si₃₀₀ и

Si₄₀₀ — на 8-й слой. Самую значительную разницу в энергии между смежными слоями для наночастицы Si₅₀₀ дают 5-й и 6-й концентрические слои. Самой высокой энергией обладает наружный 15-й слой. Таким образом, для нагретых до 500 К и выше наночастиц кремния энергетически наиболее выгодная область заключена в среднем сферическом слое наночастицы, содержащем 4 слоя используемой здесь разбивки.

6. Кинетические свойства

Для дисперсных частиц, находящихся в твердом состоянии, можно выделить три основных вида диффузии: поверхностная, объемная и по межзеренным границам. Теоретические расчеты показывают, что в отсутствие поверхностного оксидного слоя в области температур от 1273 до 1573 К поверхностная диффузия определяет механизм коалесценции наночастиц кремния [23]. Следующим наиболее активным механизмом этого процесса является диффузия по границам зерен, которая, однако, уступает поверхностной диффузии 8 порядков. Поверхностная диффузия стабильных наночастиц определяется величиной коэффициента D_t . Кинетически устойчивое состояние наночастицы определяется соотношением $D_t > D_r$, которое отражает преобладание сил, формирующих поверхностное натяжение, над силами, приводящими к разрушению наночастицы. При температуре 300 К радиальная компонента коэффициента подвижности атомов имеет более высокие значения для внутренних сферических слоев. Эта тенденция выражена наиболее четко для наночастиц стекла и тем сильнее, чем больше размер наночастицы. В случае аморфных наночастиц кремния уже при низких температурах ($T \leq 500$ К) компоненты D_r и D_t в концентрических слоях имеют сопоставимые значения. С ростом температуры наблюдается усиление подвижности атомов в радиальном направлении для наружных концентрических слоев и ослабление таких типов движений во внутренних слоях наночастиц. В случае частиц стекла при $T = 1000$ К самые большие значения D_r приходятся на 10–11-й слой для наночастиц Si₃₀₀ и Si₄₀₀ и на 13-й слой для частицы Si₅₀₀. Для аморфных наночастиц кремния при этой температуре компоненты D_r и D_t в сферических слоях начинают выравниваться. Обращает на себя внимание появление более высоких, чем для других слоев, значений D_r и D_t в поверхностной области этих наночастиц. В области температуры 1700 К происходят сильные изменения в распределениях $D_r(n)$ и $D_t(n)$ для наночастиц стекла, особенно для частицы Si₅₀₀ (рис. 4). Средняя величина радиальной компоненты D наружного (15-го) слоя увеличилась в 8.8 раз для наночастицы Si₃₀₀ и в 2.6 раз для частицы Si₄₀₀. Для наночастицы стекла Si₅₀₀, напротив, величина D_r 15-го слоя уменьшилась в 10 раз по сравнению с соответствующим значением при 1000 К, а максимальное значение D_r переместилось на 12-й слой (рис. 4, а). Четыре других наружных слоя (11–14) характеризуются величиной D_r ,

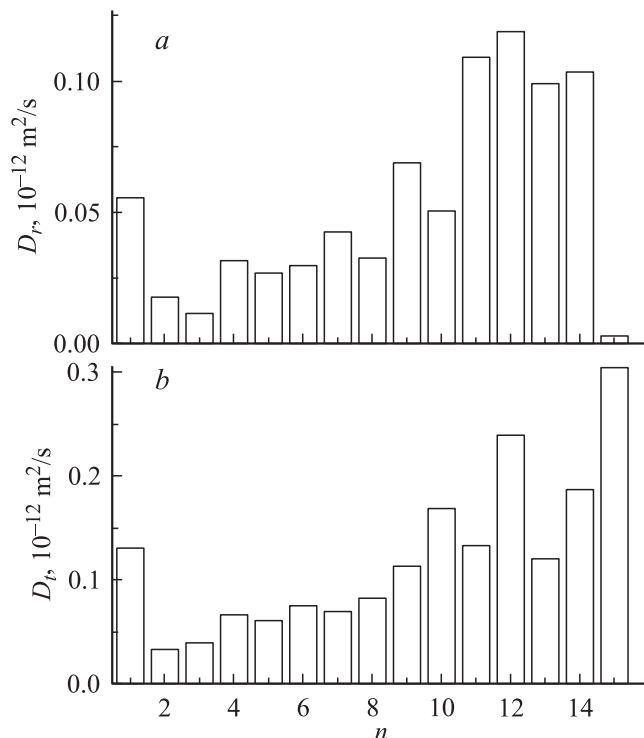


Рис. 4. Радиальная (a) и тангенциальная (b) компоненты коэффициента подвижности D атомов для концентрических слоев стеклообразной наночастицы Si_{500} при $T = 1700 \text{ K}$.

заметно большей, чем значения D_r остальных слоев. Тангенциальная компонента коэффициента подвижности изменяется с температурой во многом подобным образом. Особенностью является то, что увеличение D_t в наружных слоях при росте температуры сильнее проявляется для наночастиц стекла большего размера (Si_{400} и Si_{500}). Так, при $T = 1700 \text{ K}$ тангенциальная компонента D доминирует в 15-м концентрическом слое наночастиц Si_{400} и Si_{500} (рис. 4, b) и в 13-м слое для частицы Si_{300} . Однако и в самом внутреннем (1-м) слое рассматриваемых наночастиц стекла значение D_t при $T = 1700 \text{ K}$ увеличилось более чем в 3 раза по сравнению с соответствующим значением при $T = 300 \text{ K}$. Усредненное по частицам значение коэффициента подвижности D наружного слоя при $T = 1700 \text{ K}$ составляет $0.37 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Экспериментальное значение коэффициента самодиффузии жидкого кремния при этой температуре равно $0.64 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [24]. Существенное увеличение компонент D_r и D_t в наружных слоях наночастиц стекла свидетельствует об образовании жидкого поверхностного слоя при приближении к их температуре плавления. Такая же тенденция уже при $T = 1500 \text{ K}$ проявляется и для аморфных наночастиц, но здесь есть свои особенности. Величины D_r и D_t для внешнего слоя превосходят более чем в 2 раза соответствующие значения компонент D в других слоях. Высокое значение D_t 15-го слоя свидетельствует о появлении жидкого наружного слоя, а большое значение D_r этого слоя

говорит о кинетической неустойчивости аморфных наночастиц. Таким образом, в области температуры плавления наблюдается кинетическая неустойчивость в случае аморфных наночастиц кремния, тогда как наночастицы стекла имеют более устойчивый жидкий наружный слой.

7. Заключение

Результаты проведенного исследования показали, что физико-химические свойства наночастиц кремния, подверженных воздействию высоких температур, зависят от метода получения этих частиц. Поэтому в зависимости от области применения следует подбирать ту или иную технологию получения наноматериалов. Наночастицы Si-стекла могут использоваться в условиях воздействия высоких температур как термически более устойчивые образования, чем аморфные частицы соответствующего размера. В области перехода поведение средней длины связи $\langle L_b \rangle$ и среднего числа связей, отнесенных к одному атому $\langle n_b \rangle$, определяется как способом получения, так и размером наночастицы. Только при температурах ниже 500 K стеклообразные наночастицы кремния имеют плавное изменение радиального профиля избыточной потенциальной энергии от низких значений внутри наночастицы к высоким на ее поверхности. Температурные напряжения делают этот профиль v -образным. Состояние термонапряженных наночастиц характеризуется энергетически существенно различными сферическими слоями. Внутренний и наружный слои подогретой наночастицы имеют избыточную потенциальную энергию по отношению к $\langle U \rangle$. Средний сферический слой характеризуется очень низкими значениями потенциальной энергии. Для ряда атомов этого слоя энергия U в 2 раза меньше, чем $\langle U \rangle$.

Плавление для исследуемых стеклообразных наночастиц происходит в температурном интервале от 1500 до 1700 K . Этот переход идентифицируется по значительному увеличению коэффициента подвижности атомов D и приближению этой характеристики к величине D для жидкого кремния. Компьютерное моделирование стеклообразной наночастицы Si_{480} с использованием потенциала SW показало, что плавление в этом случае происходит в окрестности температуры $T^* = 1560 \text{ K}$ [12]. Величина T^* представляет среднюю температуру, характеризующую интервал плавления. В настоящей работе показано, что разбивка объема наночастицы на концентрические слои и определение компонент D_r и D_t коэффициента подвижности для каждого слоя позволяет более точно описать термическое разрушение наночастиц, в том числе зафиксировать начальную температуру для интервала плавления.

Начало плавления устанавливается по поведению кинетического критерия устойчивости, согласно которому наночастица приобретает „жидкоподобное“ поведение как только перемещения атомов в радиальном направлении начинают доминировать над соответствующими перемещениями в тангенциальном направлении. При росте

температуры, сопровождающемся увеличением плотности наночастицы, существенное увеличение радиальных смещений наблюдается только в наружных слоях (для аморфных наночастиц — в последнем слое). Детальный анализ распределений радиальной компоненты коэффициента подвижности атомов по концентрическим слоям показывает, что кинетическая неустойчивость наступает при температуре 1400 К для аморфных наночастиц кремния и при 1500 К для наночастиц Si-стекла.

Таким образом, получены сведения об устойчивости наночастиц кремния; установлено, что при высоких температурах различия между застеклованными и аморфными частицами проявляются в их структурных и особенно кинетических свойствах, что и определяет область их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума УрО РАН в рамках интеграционного проекта, выполняемого в УрО РАН и ДВО РАН.

Список литературы

- [1] Y. Zhao, Y.-H. Kim, M.-H. Du, S.B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 015 502 (2004).
- [2] Z. Chen, H. Jiao, G. Seifert et al. *J. Comput. Chem.*, **24**, 948 (2003).
- [3] K. Nishio, J. Koga, T. Yamaguchi, F. Yonezawa. *Phys. Rev. B*, **67**, 195 304 (2003).
- [4] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, S.-J. Park. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1355 (2001).
- [5] B.-H. Kim, C.-H. Cho, T.-W. Kim, N.-M. Park, G.Y. Sung, S.-J. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 091 908 (2005).
- [6] L. Pizzagalli, G. Galli, J.E. Klepeis, F. Gygi. *Phys. Rev. B*, **63**, 165 324 (2001).
- [7] L. Mitas, C. Grossman, I. Stich, J. Tobik. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1479 (2000).
- [8] U. Rothlisberger, W. Andreoni, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 665 (1994).
- [9] Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno. *Clusters and Nanomaterials. Theory and Experiment* (Berlin, Springer, 2002) ch. 2, p. 57.
- [10] K.-D. Rinnen, M.L. Mandich. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1823 (1992).
- [11] K. Efrajani, Y. Hashi, K. Shida, Y. Kawazoe. *Computational Modeling and Simulation of Materials*, ed. by P. Vincenzini, A. Degli Esposti (Tokyo, Techna Srl, 1999) ch. 1, p. 15.
- [12] M.R. Zachariah, M.J. Carrier, E. Blaisten-Barojas. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14 856 (1996).
- [13] F.H. Stillinger, T.A. Weber. *Phys. Rev. B*, **31**, 5262 (1985).
- [14] C.R. Miranda, A. Antonelli. *J. Chem. Phys.*, **120**, 11 672 (2004).
- [15] O. Sugino, R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1823 (1995).
- [16] А.Е. Галашев, В.А. Полухин, И.А. Измоденов, О.А. Галашева. *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.*, № 1, 41 (2006).
- [17] А.Е. Галашев, В.А. Полухин, И.А. Измоденов, О.Р. Рахманова. *Физика и химия стекла*, **32**, 99 (2006).
- [18] J.D. Kubicki, A.C. Lasaga. *American Mineralogist.*, **73**, 941 (1988).
- [19] C.L. Briant, J.J. Burton. *Nature Phys. Sci.*, **243**, 100 (1973).
- [20] Е.Ф. Шека, Е.А. Никитина. *ДАН. Химия*, **378**, 208 (2001).
- [21] M. Menon, K.R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B*, **47**, 12 754 (2002).
- [22] А.Е. Галашев. *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.*, № 1, 77 (2005).
- [23] S.H. Ehrman, M.I. Acuiño-Class, M.R. Zachariah. *J. Mater. Res.*, **14**, 1664 (1999).
- [24] W.M. Robertson. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, 9 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

A computer study of the physical properties of nanosize silicon structures

A.E. Galashev, I.A. Izmodenov*, A.N. Novruzov*, O.A. Novruzova*

Institute of Thermophysics,
Russian Academy of Sciences, Ural Branch
620016 Ekaterinburg, Russia
* Institute of Industrial Ecology,
Russian Academy of Sciences, Ural Branch
620219 Ekaterinburg, Russia

Abstract The change of the physical properties of vitreous and amorphous silicon nanoparticles, containing 300, 400, and 500 atoms, under their heating from 300 up to 1700 K is investigated by a molecular dynamics method. The energy and the mean length of Si–Si bond are calculated and the mean number of bonds per atom is determined. Temperature stresses result in changing the distribution of excess potential energy on concentric layers of the nanoparticles. The middle spherical layer of a „warm“ nanoparticle is the most favourable in terms of its energetic properties. We considered the behaviour with the temperature change in radial and tangential components of the atoms' mobility coefficient in concentric layers. We also established the presence of a liquid layer on the surface of nanoparticles in the vicinity of the melting transition. Vitreous nanoparticles have a higher kinetic stability than the appropriate size amorphous particles.