

О размерной зависимости параметров плавления кремния

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2015 г.)

Используя результаты расчетов методом молекулярной динамики зависимостей температуры плавления T_m и температуры начала кристаллизации T_N от числа атомов (N) в сферическом нанокристалле кремния из [Zhao J., et al // Phys. Rev. B. 2015. V. 91, № 3. P. 035419], оценены значения: $N_0 = 22.8156$ — число атомов, при котором исчезает скрытая теплота фазового перехода кристалл-жидкость, $T_0 = T_m(N_0) = T_N(N_0) = 400.851$ К — температура, ниже которой твердеющие нанокластеры не имеют кристаллической структуры. Получены зависимости от N для следующих параметров плавления кремния: скачка энтропии плавления, скрытой теплоты плавления, наклона линии плавления, скачков объема и поверхностной энергии.

Как известно [1–6], при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или нанокластера) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) в ней изменяются. При уменьшении числа атомов (N) в наночастице уменьшаются как температура плавления (T_m), так и температура начала кристаллизации ($T_N < T_m$), уменьшаются скачок удельной (на атом) энтропии (Δs_m) и удельная скрытая теплота ФПК-Ж: $h_m = T_m \Delta s_m$. Причем нормированная зависимость $\Delta s^* = \Delta s_m(N) / \Delta s_m(\infty)$ уменьшается при уменьшении N намного заметнее, чем уменьшаются функции $T_m^* = T_m(N) / T_m(\infty)$ и $T_N^* = T_N(N) / T_N(\infty)$. Поэтому функция $h^* = h_m(N) / h_m(\infty)$ уменьшается заметнее, чем зависимость $\Delta s^*(N)$. Но при некотором значении числа атомов (N_0) обе эти функции становятся равными нулю: $\Delta s^*(N_0) = h^*(N_0) = 0$. Как было показано в [7–9], в наночастице такого (N_0) размера исчезает S-петля на изотерме уравнения состояния, исчезает скачок удельного объема ФПК-Ж: $\Delta v_m(N_0) = 0$, исчезает гистерезис ФПК-Ж: $T_N(N_0) = T_m(N_0) > 0$ К, и достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий твердой и жидкой фаз: $\Delta \sigma_m(N_0) = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$. При $N \leq N_0$ различие фаз исчезает и ФПК-Ж в таком кластере невозможен.

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (RP-модель), в работах [8,9] было показано, что чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина N_0 , и тем заметнее убывают при $N \rightarrow N_0$ функции: $T_m^*(N)$, $T_N^*(N)$, $h^*(N)$, и скачки свойств при ФПК-Ж: Δs^* , $\Delta v^* = \Delta v_m(N) / \Delta v_m(\infty)$ и $\Delta \sigma^* = \Delta \sigma_m(N) / \Delta \sigma_m(\infty)$.

Замечено [10], что для металлов и полупроводников хорошо выполняются следующие эмпирические закономерности:

1) соотношение между скачками удельной энтропии при ФП в твердой фазе (Δs_p), энтропией плавления (Δs_m) и энтропии сублимации (Δs_s) имеет вид:

$$\Delta s_p \leq 0.1 \Delta s_m \cong 0.01 \Delta s_s;$$

2) вещества с малым значением Δs_m имеют повышенную склонность к аморфизации и пониженную склонность к ограничению кристаллов при росте.

Если допустить, что данные закономерности соблюдаются и для наночастицы, то, исходя из факта уменьшения скачка энтропии ФПК-Ж с уменьшением размера, можно сделать следующие выводы [9]:

1) образующиеся твердые наночастицы при своем зарождении имеют аморфную (икосаэдрическую) структуру, и только начиная с определенного размера ($N_a > N_0$), структура начинает переходить в регулярную упаковку кристалла;

2) растущие нанокристаллы приобретают огранку, только начиная с некоторого размера: $N_g \geq N_a > N_0$;

3) полиморфные ФП, которые наблюдаются в макрокристалле, для нанокристалла начинают проявляться только при превышении определенного размера: $N_p \geq N_g \geq N_a > N_0$.

Таким образом, величины N_0 и $T_0 = T_m(N_0) = T_N(N_0)$ являются фундаментальными характеристиками вещества: только в нанокристаллах, где $N > N_0$ проявляются такие статистические эффекты как ФПК-Ж; при условии $T < T_0$ конденсирующиеся нанокластеры не образуют кристаллической структуры.

Величину N_0 можно оценить как по экстраполяции до пересечения функций $T_m(N)$ и $T_N(N)$, так и по экстраполяции на ноль зависимости $h_m(N)$, либо $\Delta s_m(N)$, либо зависимости от размера какого-либо другого свойства, которое изменяется скачком при ФПК-Ж. Если функции T_m , T_N и h_m уменьшаются при увеличении аргумента $1/N$ линейно (как это вытекает из результатов компьютерного моделирования [3,4,6,11], или из эвристических моделей [1,2,7,8]), то экстраполяция осуществляется легко. Таким способом в [8,9,11] были определены значения N_0 и $T_m(N_0)$ для ряда металлов Cu, Au, Al, Ni, Sn.

Здесь мы оценим величины N_0 и T_0 , а также получим размерные зависимости параметров плавления для кремния. Знание данных зависимостей необходимо для расчетов как термодинамики зародышеобразования, так

и для кинетики роста нанокристалла. Кремний является одним из основных элементов современной электроники, однако размерные зависимости его параметров плавления изучены намного меньше, чем для металлов.

Размерная зависимость некоторых параметров плавления кремния была изучена в работах [3,6] методом молекулярной динамики. В [3] методом молекулярной динамики был изучен сферический нанокристалл кремния со свободной поверхностью. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом Stillinger–Weber с девятью параметрами. Результаты, полученные в [3] для температуры плавления, удельных значений скрытой теплоты (h_m) и скачка энтропии (Δs_m) при плавлении кремния хорошо описываются линейными по аргументу $1/N$ функциями следующего вида:

$$T_m(N)/[K] = 1782.352[1 - (3.518/N)^{1/3}],$$

$$R_{cor} = 0.95677,$$

$$h_m/[kJ/mol] = 33.94623[1 - (125.696/N)^{1/3}],$$

$$R_{cor} = 0.98663,$$

$$\Delta s_m/[J/(mol \cdot K)] = 20.30331[1 - (99.309/N)^{1/3}],$$

$$R_{cor} = 0.99195. \quad (1)$$

Здесь R_{cor} — коэффициент корреляции для данной аппроксимации.

Исходя из представленных в (1) зависимостей для h_m и Δs_m , значение N_0 равно: $N_0 = 99.309 - 125.696$. Тогда из представленной в (1) зависимости для $T_m(N)$ следует $T_0 = 1197 - 1241$ К. Но это значение T_0 нереально большое, ибо близко к температуре начала кристаллизации макрокристалла кремния [6] $T_N(\infty) = 1050 - 1250$ К. Заметим также, что для макрокристалла кремния в [3] было получено $h_m(\infty) = 41.47$ кДж/моль и $\Delta s_m(\infty) = 17.72$ Дж/(моль·К). Эти значения плохо согласуются с экспериментальными данными [3] $h_m(\infty) = 50.55$ кДж/моль и $\Delta s_m(\infty) = 30.04$ Дж/(моль·К). Поэтому результаты работы [3] вызывают сомнение.

В работе [6] методом молекулярной динамики были рассчитаны размерные зависимости температур плавления и кристаллизации сферического нанокристалла кремния в атмосфере аргона. В [6] расчеты были проведены с двумя видами межатомного потенциала: с потенциалом Stillinger–Weber и с потенциалом Tersoff III. Расчеты температуры плавления для макрокристалла кремния показали [6] $T_m(\infty) = 2589$ К — для потенциала Tersoff III, $T_m(\infty) = 1691 - 1780$ К — для потенциала Stillinger–Weber. Так как расчеты с потенциалом Tersoff III показали намного худшее согласие с экспериментальной величиной температуры плавления макрокристалла кремния $T_m(\infty) = 1683$ [3], 1680 [6], 1685 К [12], то здесь мы используем только результаты, полученные в [6] с потенциалом Stillinger–Weber.

На рис. 1 показаны зависимости температуры плавления и температуры начала кристаллизации от $N^{-1/3}$ для нанокристалла кремния. Сплошные квадраты —

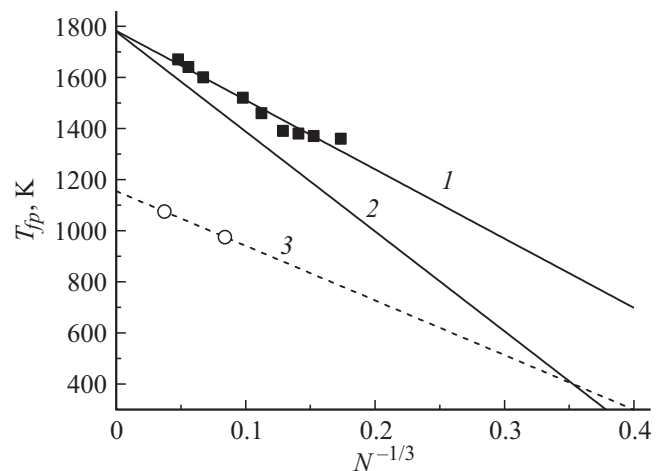


Рис. 1. Зависимости от $N^{-1/3}$ температур плавления и кристаллизации нанокристалла кремния, полученные в [3,6]: сплошные квадраты — результаты расчетов T_m из [3], открытые кружки — результаты расчетов T_N из [6]. Линии: 1 — аппроксимация результатов [3] зависимостью (1), 2 и 3 — аппроксимация результатов [6]: 2 — для $T_m(N)$, 3 — для $T_N(N)$.

результаты расчетов $T_m(N)$ из [3], открытые кружки — результаты расчетов $T_N(N)$ из [6]. Линия 1 — аппроксимация результатов [3] зависимостью (1), 2 — аппроксимация, полученная в [6] $T_m(N)/[K] = 1779[1 - (10.607/N)^{1/3}]$, 3 — зависимость, проходящая через две точки $T_N(N = 1677)/[K] = 975 \pm 25$ и $T_N(N = 19084)/[K] = 1075 \pm 25$, которые были получены в [6]: $T_N(N)/[K] = 1155.045[1 - (6.3516/N)^{1/3}]$.

Таким образом, из результатов [6] для нормированных зависимостей температуры плавления и температуры начала кристаллизации получим

$$T_m^*(N) = 1 - (10.607/N)^{1/3}, \quad (2)$$

$$T_N^*(N) = 1 - (6.3516/N)^{1/3}. \quad (3)$$

Из полученных аппроксимаций результатов [6] легко получить $N_0 = 22.8156$, $T_m^*(N_0) = 0.22532$ и $T_m(N_0) = 400.851$ К. Это несколько выше оценки, сделанной нами ранее для кремния в [9]: $N_0 = 12$.

Как было показано в [8,9], для размерной зависимости нормированных значений скачка энтропии и скрытой теплоты плавления можно принять

$$\Delta s^* = \frac{\Delta s(N)}{\Delta s_m(\infty)} = 1 - \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_B}{\Delta s_m(\infty)} \left\{ \frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_N^*} - \ln \left[\frac{T_m^*}{T_N^*} \right] \right\},$$

$$h^* = \frac{h_m(N)}{h_m(\infty)} = \Delta s^* T_m^*, \quad (4)$$

где $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, $\Delta s_m(\infty)/k_B = 3.613$ [3].

Как известно, удельная теплота плавления и скачок удельного объема при плавлении (Δv_m) связаны уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$\Delta v_m = \left(\frac{dT_m}{dP} \right) \frac{h_m}{T_m} = \left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right] h_m.$$

Используя модель кристалла Эйнштейна и критерий плавления Линдемманна, для температуры плавления можно получить соотношение [13]

$$k_B T_m = X_{LE}^2 m (c k_B \theta_E / \hbar)^2 / 3, \quad (5)$$

где m — масса атома, θ_E — температура Эйнштейна, $\hbar = 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ — постоянная Планка, $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, V и N — объем и число атомов в кристалле, k_p — коэффициент упаковки структуры, X_{LE} — параметр Линдемманна для модели Эйнштейна $X_{LE} = 0.1-0.15$.

Полагая, что параметр Линдемманна для нанокристалла не меняется с давлением, из (5) получим

$$\begin{aligned} \frac{d \ln(T_m)}{dP} &\cong 2 \frac{d \ln(c \theta_E)}{dP} = 2 \frac{d \ln(c \theta_E)}{d \ln(V)} \frac{d \ln(V)}{dP} \\ &= \frac{2}{B(s)} \left(\gamma(s) - \frac{1}{3} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\gamma(s) = -[\partial \ln(\theta_E) / \partial \ln(V)]_T$ — параметр Грюнайзена, $B(s) = -V(\partial P / \partial V)_T$ — модуль упругости нанокристалла.

Как было показано в [14], параметр Грюнайзена слабо зависит от размера нанокристалла кремния. Поэтому для нормированного значения функции (6) имеем

$$\left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \cong \frac{1}{B(s)^*}. \quad (7)$$

Так как для большинства простых веществ модуль упругости уменьшается при уменьшении размера нанокристалла [15], то функция (7) должна возрастать при уменьшении N . Но для нормированного значения наклона линии плавления получим иную зависимость:

$$\left(\frac{dT_m}{dP} \right)^* \cong \frac{T_m^*}{B(s)^*}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что зависимость температуры плавления T_m от давления P должна уменьшаться при уменьшении N .

Размерная зависимость модуля упругости для кремния была изучена в [16], где было показано, что величина $B(s)^*$ слабо зависит от температуры. Поэтому, используя результаты из [16], для зависимости $B(s)^*$ от $1/N^{1/3}$ можно получить

$$B^*(s) = 1 - (0.57562/N)^{1/3}, \quad R_{\text{cor}} = 1. \quad (9)$$

Тогда размерные зависимости для наклона линии плавления и для скачка объема при плавлении кремния определяются соотношениями

$$\frac{dT_m(N)}{dP} \cong \frac{dT_m(\infty)}{dP} \left[\frac{1 - (10.607/N)^{1/3}}{1 - (0.190725/N)^{1/3}} \right], \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta v_m(N) &= \Delta v_m(\infty) \left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* h^* \\ &= \Delta v_m(\infty) \cdot h^* / \left(1 - \frac{0.57562}{N^{1/3}} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где для макрокристалла кремния имеем $\Delta v_m(\infty) = -1.2753 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [12], $dT_m(\infty)/dP = -62.3 \text{ K/GPa}$ [17].

Отметим, что на уменьшение зависимости $T_m(N)$ от давления P при уменьшении размера нанокристалла кремния указывалось и другими авторами [18].

Как было установлено Тарнбуллом (Turnbull D. 1950), для многих макрокристаллов чистых металлов и германия [19,20] скачек поверхностной энергии при плавлении связан со скрытой теплотой плавления соотношением

$$\Delta \sigma_m(\infty) = \alpha_T h_m(\infty) (N/V_s)^{2/3}, \quad (12)$$

где V_s — объем кристалла при температуре плавления, α_T — коэффициент Тарнбулла.

Полагая, что величина $\alpha_T (N/V_s)^{2/3}$ при уменьшении размера нанокристалла не изменяется, из (12) получим

$$\Delta \sigma_m(N) = \Delta \sigma_m(\infty) h^*, \quad (13)$$

где для кремния можно использовать [21] $\Delta \sigma_m(\infty) = 416 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

С другой стороны для зависимости величины $\Delta \sigma_m$ от размера нанокристалла в работе [22] была предложена следующая формула:

$$\Delta \sigma_m(N) = 2c_s h_m(N) \Delta s_m(N) / [3k_B (V_s/N)]. \quad (14)$$

Исходя из (14), для функции $\Delta \sigma_m(N)$ получим отличную от (13) зависимость вида

$$\Delta \sigma_m(N) = \Delta \sigma_m(\infty) h^* \Delta s^*. \quad (15)$$

На рис. 2 показаны рассчитанные по полученным формулам зависимости от аргумента $N^{-1/3}$ следующих нормированных функций: скачка энтропии (4) — верхняя кривая 1, скачка объема (12) — кривая 2, скрытой теплоты плавления (4) — линия 3, скачка поверхностной энергии (15) — кривая 4. Пунктирная прямая показывает линейную функцию $1 - (21/N)^{1/3}$. Из рис. 2 видно, что рассчитанные для кремния параметры плавления зависят от аргумента $1/N^{1/3}$ нелинейно, но нормированные функции h^* и Δs^* из (4), (13) и (15) можно с хорошей точностью заменить линейной зависимостью $1 - (21/N)^{1/3}$.

Исходя из представленных в [6] результатов по зависимости диаметра сферического нанокристалла (d) от

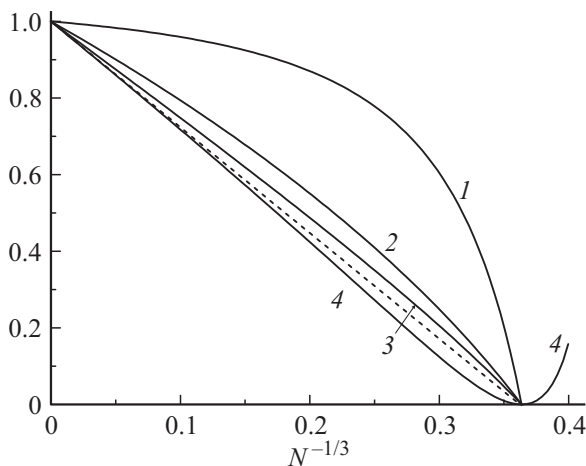


Рис. 2. Зависимость от $N^{-1/3}$ следующих нормированных функций: скачка энтропии (4) — верхняя кривая 1, скачка объема (12) — кривая 2, скрытой теплоты плавления (4) — линия 3, скачка поверхностной энергии (15) — кривая 4. Пунктирная прямая — линейная зависимость: $1 - (21/N)^{1/3}$.

числа атомов в нем (N), можно получить линейную (с $R_{\text{cor}} = 1$) аппроксимацию вида

$$d/[\text{nm}] = 8.18652 \times 10^{-4} + 0.3368N^{1/3} \cong 0.3368N^{1/3}.$$

Отсюда легко найти значение диаметра, соответствующее величине $N_0 = 22.8156$: $d_0 = 0.9552 \text{ nm}$. Так как расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле кремния равно $c = 0.285 \text{ nm}$ [6], то получим: $d_0/c = 3.35$. Таким образом, нанокластер из N_0 атомов состоит из 1–2 координационных сфер.

Как известно из [23], для макрокристаллов элементарных металлов и полупроводников отношение $\sigma(s)/\sigma(l)$ изменяется в интервале: 1.1–1.7. Так как при N_0 выполняется $\sigma(s) = \sigma(l)$, то отсюда следует, что функция $\sigma(s)$ для нанокристалла при ФПК-Ж убывает с уменьшением N сильнее, чем убывает функция $\sigma(l)$ для наноклапши при ФПК-Ж: $d\sigma(s)/dN > d\sigma(l)/dN$.

В заключение отметим, что здесь были использованы расчетные зависимости функций $T_m(N)$ и $T_N(N)$, полученные в [6] для нанокристалла и наноклапши кремния со сферической формой поверхности. Но если для наноклапши это допущение оправдано, то реальный нанокристалл кремния вероятнее всего имеет дендритную форму поверхности, что, конечно же, изменит зависимость $T_m(N)$. Но при уменьшении размера нанокристалла кремния до значения N_0 форма нанокристалла вероятнее всего будет приближаться к квазисферической форме нанокластера из N_0 атомов. Поэтому можно надеяться, что полученные как в работе [6], так и здесь результаты близки к реальности.

Автор выражает благодарность проф. А.А. Аливердиеву, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

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

Список литературы

- [1] Wautelet M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24. N 3. P. 343–346.
- [2] Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N. // Phys. Rev. A. 2002. Vol. 66. N 1. P. 013 208 (8).
- [3] Fang K.C., Weng C.I. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. N 2. P. 250–256.
- [4] Delogu F. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. N 1. P. 205 418 (9).
- [5] Zhao M., Jiang Q. // Key Engineer. Mater. 2010. Vol. 444. P. 189–217.
- [6] Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P., Cassidy C., Aranishi K., Sowwan M., Nordlund K., Djurabekova F. // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91. N 3. P. 035 419 (12).
- [7] Магомедов М.Н. // ТВТ. 1992. Т. 30. Вып. 3. С. 470–476.
- [8] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 57–62.
- [9] Магомедов М.Н. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Естественные науки. 2012. Вып. 1. С. 36–49.
- [10] Коржухов М.А. // Расплавы. 1991. Вып. 6. С. 105–107.
- [11] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 46–51.
- [12] Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. // ТВТ. 1999. Т. 37. Вып. 4. С. 559–564.
- [13] Магомедов М.Н. // ФММ. 2008. Т. 105. Вып. 2. С. 127–136.
- [14] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротр., и нейтрон. исслед. 2011. Вып. 7. С. 104–110.
- [15] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 9. С. 9–17.
- [16] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 80–90.
- [17] Kubo A., Wang Y., Runge C.E., Uchida T., Kiefer B., Nishiyama N., Duffy T.S. // J. Phys. Chem. Sol. 2008. Vol. 69. N 9. P. 2255–2260.
- [18] Deb S.K., Wilding M., Somayazulu M., McMillan P.F. // Nature. 2001. Vol. 414. N 6863. P. 528–530.
- [19] Turnbull D. // J. Appl. Phys. 1950. Vol. 21. N 10. P. 1022–1028.
- [20] Sun D.Y., Asta M., Hoyt J.J., Mendeleev M.I., Srolovitz D.J. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. N 2. P. 020 102 (4).
- [21] Pluis B., Frenkel D., van der Veen J.F. // Surf. Sci. 1990. Vol. 239. N 3. P. 282–300.
- [22] Zhang Z., Li J.C., Jiang Q. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. Vol. 19. N 21. P. 1893–1895.
- [23] Кулиш У.М. // В сб.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка, 1971. С. 46–51.