

Размерная зависимость температуры плавления наночастиц кремния: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование

© И.В. Талызин, М.В. Самсонов В.М. Самсонов[¶], М.Ю. Пушкарь, В.В. Дронников

Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия

[¶] E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2018 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2019 г.

Принята к публикации 28 февраля 2019 г.

Размерная зависимость температуры плавления наночастиц Si исследовалась с использованием как молекулярно-динамического, так и термодинамического моделирования, основывающегося на применении формулы Томсона. Результаты атомистического моделирования, полученные с использованием потенциала Стиллинджера-Вебера, согласуются с результатами других авторов, а также с результатами термодинамического моделирования и предсказывают уменьшение температуры плавления T_m наночастиц Si с увеличением их обратного радиуса R^{-1} по линейному закону. Имеющиеся экспериментальные данные предсказывают более низкие значения T_m , включая предельное значение $T_m^{(\infty)}$, отвечающее линейной экстраполяции экспериментальных точек к $R^{-1} \rightarrow 0$ (т.е. к радиусу $R \rightarrow \infty$), причем занижение составляет 200–300 К по сравнению с табличным значением температуры плавления кремния (1688 К). Учитывая это, сделан вывод о том, что молекулярно-динамические результаты для $T_m(R^{-1})$, полученные с использованием потенциала Стиллинджера-Вебера, являются более адекватными, чем имеющиеся экспериментальные данные.

Ключевые слова: нанокремний, температура плавления, размерная зависимость, молекулярная динамика, термическое моделирование.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47875.8927

1. Введение

К настоящему времени кристаллический кремний является базовым материалом для современных полупроводниковых приборов, причем тонкие пластины („wafers“), являющиеся основой для изготовления полупроводниковых микросхем, получают распиливанием на тонкие слои макроскопических монокристаллов. Проблему прямого получения тонких кристаллических слоев кремния, пригодных для применения в электронике, например методом молекулярно-лучевой эпитаксии, так и не удалось разрешить. Вместе с тем в последнее десятилетие большой интерес проявляется к нанокремнию, т.е. к наночастицам Si и иным низкоразмерным структурам на основе Si [1]. Следуя работе Фейнмана [2], методы получения наночастиц Si можно подразделить на подходы „сверху вниз“, к которым относится метод измельчения (помола) макроскопических частиц, и подход „снизу вверх“, отвечающий зарождению кристаллических наночастиц Si из жидкой и газовой фаз. Однако, как отмечается в работе [3], пригодные для применения в электронике наночастицы Si, т.е. наночастицы с требуемой морфологией и кристаллическостью, к настоящему времени так и не удалось получить.

Очевидно, контролируемые внешние воздействия, включая термическое воздействие, также могут оказывать существенное влияние на свойства уже полученных наночастиц Si. Соответственно, представляется интересным исследовать влияния температуры на структуру и

свойства наночастиц Si, а также на структурные переходы, индуцированные изменением температуры, т.е. нагревом и охлаждением наночастиц. К таким переходам относятся, в частности, плавление и кристаллизация наночастиц, экспериментальное изучение которых связано с рядом трудностей. С этой точки зрения представляется целесообразным применение методов атомистического моделирования и прежде всего метода молекулярной динамики (МД) для изучения структурных превращений в наночастицах, включая их плавление и кристаллизацию.

Применительно к металлическим наночастицам размерная зависимость температуры плавления изучалась в ряде работ, включая наши работы, связанные с применением как метода МД [4,5], так и термодинамического подхода, включая термодинамическую теорию подобия [6]. Размерная зависимость температуры кристаллизации металлических наночастиц изучалась в гораздо меньшей степени, хотя такая зависимость была обнаружена экспериментально Ждановым еще в 70-х гг. [7], а позднее изучалась Кофманом применительно к наночастицам свинца [8]. Что же касается МД моделирования, то, очевидно, впервые проблема размерной зависимости температуры кристаллизации T_c затрагивалась в работе [9], а ее первое более детальное исследование связано с нашей работой [10]. И как это ни странно, имеются лишь единичные работы, посвященные МД моделированию размерной зависимости температуры плавления T_m наночастиц Si. В частности, в работе [11] с использованием потенциала Стиллинджера-Вебера (SW) [12] находились температуры плавления

наночастиц кремния трех размеров, содержащих 10557, 20521 и 32768 атомов. Детальное МД исследование зависимости $T_m(N)$ в более широком интервале значений N (N — число атомов, содержащихся в частице) было проведено в работе [3] с использованием как потенциала [12], так и более сложного потенциала REAX-ND [13,14]. В результате было установлено, что недавно предложенный потенциал REAX-ND дает явно завышенные значения T_m . Соответственно, количественное сравнение с имеющимися экспериментальными данными [3] проводилось только для МД результатов, полученных с использованием потенциала SW.

В данной работе для изучения размерных зависимостей T_m и T_c мы также пытались воспользоваться несколькими потенциалами, предложенными для описания межатомного взаимодействия в Si, включая потенциалы SW, Терсоффа [15], а также потенциал ADP с параметризацией [16], полученной с использованием результатов первопринципного моделирования. Однако нами также был сделан вывод, что потенциал SW дает более адекватные результаты для T_m . Вместе с тем, в отличие от металлических наночастиц, наночастицы Si при охлаждении не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние. Соответственно, размерную зависимость T_c исследовать не удалось.

2. О подходах к атомистическому и термодинамическому моделированию плавления наночастиц кремния

Для МД моделирования плавления нанокластеров Si нами использовалась известная компьютерная программа LAMMPS и отмеченные выше потенциалы SW, Терсоффа и ADP. Термостатирование осуществлялось по методу Нозе-Гувера. Для моделирования структурных переходов в наночастице ее начальная конфигурация выбиралась в виде сферы, вырезанной из соответствующего монокристалла, и помещалась в ячейку моделирования при начальной температуре $T = 300$ К. Далее воспроизводился цикл постепенного нагрева и охлаждения частицы. Начало нагревания сопровождалось релаксацией исходной кристаллической структуры, причем нагревание производилось до заранее заданной температуры $T = 2300$ К, заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления $T_0 = 1688$ К [17], но тем не менее не настолько высокой, чтобы вызвать заметное испарение частицы и ее дестабилизацию. При последующем охлаждении конечное состояние частицы отвечало исходной температуре $T = 300$ К, заведомо более низкой, чем макроскопическая температура плавления. Как и в наших предыдущих работах [4,5], температура плавления определялась по скачку на температурной зависимости потенциальной (когезионной) части u удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии (см. рис. 1). Применительно к металлическим наночастицам, мы наблюдали также скачок, отвечающий температуре кристаллизации $T_c < T_m$ при охлаждении

частицы [4,5,10]. Иными словами, для металлических нанокластеров наблюдалась петля гистерезиса плавления-кристаллизации. Однако для нанокластеров Si даже при скорости охлаждения $\dot{T} = 0.2$ ТК/с, которая на порядок меньше скорости изменения температуры, которая обычно используется при моделировании плавления и кристаллизации металлических нанокластеров, капли Si не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние. Вместе с тем для наночастиц Si небольшого размера, содержащих 525 атомов, наблюдается некоторая петля гистерезиса (рис. 1, *a*), которая не образуется при больших размерах наночастиц (начиная с $N \geq 1000$). В частности, нами моделировались наночастицы Si, содержащие до 100153 атомов (рис. 1, *b*). В работах [3,11] максимальное число атомов в моделируемых наночастицах Si составляло примерно 34000 и 33000 соответственно. Расширение диапазона размеров моделируемых частиц оказалось возможным благодаря использованию параллельных вычислений на современных видеокартах.

Начало термодинамическому моделированию плавления наночастиц было положено еще Томсоном, который еще в 1870 г. получил свою известную формулу [18]:

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s, \quad (1)$$

где R — радиус частицы, λ_0 — макроскопическое значение теплоты плавления, σ_{sl} — межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом, v_s — удельный объем твердой (кристаллической) фазы. С одной стороны, формула (1) приводится почти во всех монографиях, посвященных физико-химическим основам нанотехнологии, в частности в монографии [19], и может сложиться впечатление, что проблема размерной зависимости температуры плавления наночастиц давно уже полностью решена. С другой стороны, согласно [20], соотношение Томсона (1) не может удовлетворительно описать процесс плавления малых частиц. По мнению авторов монографии [20], согласно (1) „малая частица должна расплавиться при более низкой температуре, чем появится сам расплав“. Далее, в работе [20] отмечается, что так как рассматривается термодинамически равновесное состояние системы, то не могут привлекаться явления переохлаждения и перегрева для интерпретации этих результатов. Такого рода критику едва ли можно считать вполне убедительной. Действительно, вывод формулы (1) и ее аналогов [21–23] основывается на рассмотрении термодинамического равновесия между кристаллическим ядром и покрывающей его оболочкой расплава, которую не следует отождествлять с массивной фазой расплава. Иными словами, вывод формулы (1) основывается на условии равенства химических потенциалов кристаллического ядра и покрывающей его оболочки расплава. Аналогичным образом, уравнение Томсона для давления насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости вовсе не описывает равновесие с макроскопической фазой насыщенного пара, образующегося над плоской поверхностью жидкости.

Таким образом, формула Томсона (1) предсказывает линейную зависимость между температурой плавления

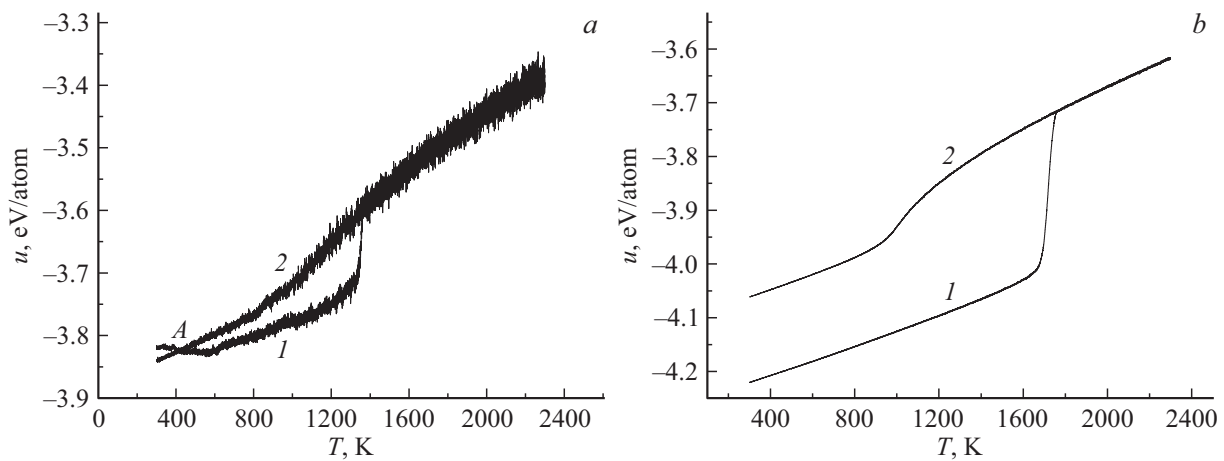


Рис. 1. Температурные зависимости удельной когезионной энергии наночастиц Si: *a* — для наночастицы, содержащей 525 атомов; *b* — для наночастицы, состоящей из 100153 атомов (*1* — кривые нагрева, *2* — кривые охлаждения).

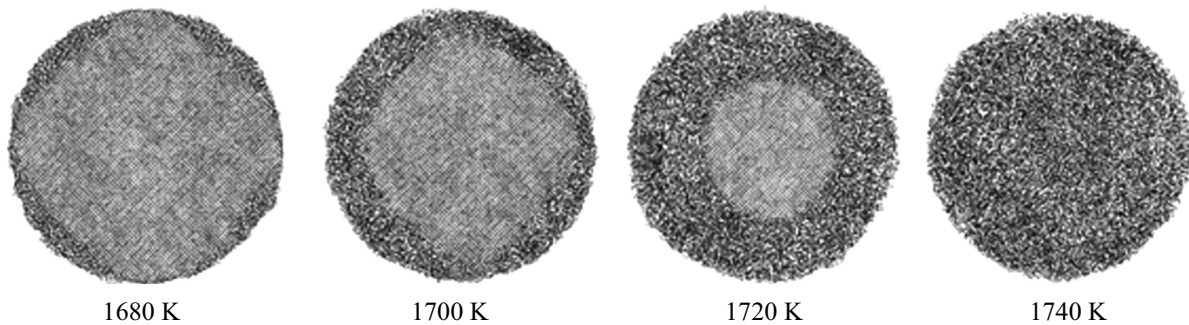


Рис. 2. Экваториальные сечения наночастицы Si, содержащей 100153 атомов для различных температур. Выбранный температурный интервал включает температуру плавления частиц данного размера $T_m = 1710$ К.

наночастицы T_m и ее обратным радиусом R^{-1} . Учитывая это, экспериментальные и теоретические результаты для T_m обычно представляют в виде зависимости $T_m(R^{-1})$ или $T_m(N^{-1/3})$. Хотя, как уже отмечалось выше, вывод формулы (1) является вполне адекватным, эта формула не является точной, т. е. не в полной мере соответствует реальным системам. В частности, при ее выводе предполагается, что толщина оболочки расплава, покрывающего ядро частицы, стремится к нулю, хотя в этой же формуле фигурирует межфазное натяжение σ_{sl} границы кристалл-расплав. Этот параметр довольно трудно определяется как экспериментально, так и расчетным путем. Однако к настоящему времени имеются экспериментальные данные и МД результаты для межфазного натяжения на границе между кристаллом Si и его расплавом (ссылки приведены в следующем разделе), и эти данные позволяют воспользоваться формулой Томсона для нахождения размерной зависимости температуры плавления наночастиц Si.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, температура плавления T_m , определялась по скачку удель-

ной когезионной энергии частицы u (рис. 1). Как и следовало ожидать, для малых наночастиц ($N = 525$) наблюдаются заметные флуктуации энергии u , но при этом имеет место четко выраженный скачок u при температуре $T = 1325$ К, которая и интерпретируется как температура плавления частицы T_m . Однако для мезоскопических по размеру наночастиц, содержащих от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч атомов, проявляется эффект поверхностного плавления, который приводит к некоторому различию температурами начала и завершения плавления. В качестве примера на рис. 2 представлены центральные сечения одной из наночастиц Si ($N = 100153$), отвечающие четырем различным температурам от $T = 1680$ К (начало плавления) до $T = 1740$ К (завершение плавления). Видно, что плавление действительно начинается с поверхности частицы, и при температуре 1720 К формируется выраженная структура кристаллическое ядро — оболочка расплава, толщина которой сравнима с размером кристаллического ядра. В качестве температуры плавления мезоскопических наночастиц Si принималось значение, отвечающее середине интервала между температурами начала и завершения плавления. В данном случае температура плавления T_m полагалась равной 1710 К. Это значение температуры плавления практически совпадает

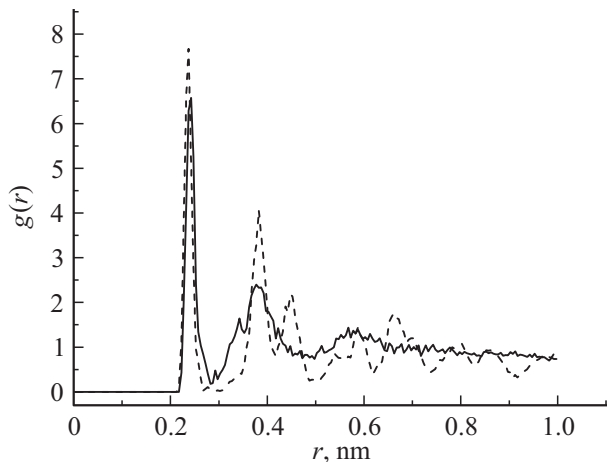


Рис. 3. Радиальные функции распределения атомов в наночастице Si, состоящей из 525 атомов для двух различных состояний, представленных на рис. 1 точкой A: сплошная линия отвечает состоянию, полученному охлаждением наноклапши, штриховая линия — состоянию, полученному нагревом исходной кристаллической конфигурации от 300 до 400 К.

с макроскопической температурой плавления кремния $T_0 = 1688$ К [17]. Согласно работе [24], причиной поверхностного плавления является то обстоятельство, что поверхностное натяжение жидкости (расплава) σ_l меньше поверхностного натяжения σ_s соответствующей твердой поверхности. Эффект поверхностного плавления для мезоскопических металлических наночастиц детально обсуждался нами в работе [25].

Отсутствие скачков на кривых охлаждения, представленных на рис. 1, *a* и *b* означает, что при охлаждении наноклапши Si фазовый переход кристаллизации отсутствует, т.е. при $T < T_m$ частицы постепенно переходят в аморфное состояние. Вместе с тем, как уже отмечалось в разд. 2, для малых наночастиц Si, содержащих 525 атомов, петля гистерезиса все же замыкается, т.е. при охлаждении частицы возвращаются в состояние с тем же значением удельной когезионной энергии $u = -3.83$ эВ при $T = 400$ К. Тем не менее этому значению когезионной энергии отвечают совершенно разные структуры: исходная структура является кристаллической, а результатом охлаждения наноклапши до 400 К является аморфная частица, что подтверждается видом радиальных функций распределения, представленных на рис. 3. Кристаллическая структура характеризуется наличием нескольких хорошо разрешенных максимумов, а аморфная — единственным хорошо разрешенным максимумом, что, согласно Кобеко [26], и является критерием, позволяющим различать кристаллическое и аморфное состояния. Что же касается мезоскопических наночастиц Si, содержащих более тысячи атомов, то при скорости охлаждения, равной 0.2 ТК/с, и даже при меньших скоростях (0.02 ТК/с) они остаются в аморфном состоянии вплоть до $T = 300$ –400 К, хотя степень аморфности уменьшается при уменьшении скорости охлаждения.

Металлические же наночастицы кристаллизуются в МД экспериментах даже при $\dot{T} = 1$ ТК/с и при более высоких скоростях охлаждения [4,5].

Отличие от случая металлических наноклапши, которые переходят в аморфное состояние только при очень высоких скоростях охлаждения 10–12 ТК/с [4], является вполне адекватным и согласуется с имеющимися расчетными данными [27] для критических скоростей охлаждения объемных расплавов никеля и германия: $10^{10.5}$ и $10^{5.7}$ К/с соответственно. Таким образом, в компьютерных экспериментах кристаллизацию можно обеспечить только в том случае, если скорости охлаждения наноклапши Si, входящего, как и Ge, в подгруппу углерода, не превосходят соответствующее критическое значение \dot{T}_{cr} , которое должно, очевидно, иметь тот же порядок величины, что и для Ge. Невозможность получения кристаллических наночастиц Si прямым путем, т.е. путем охлаждения наноклапши или аморфных частиц, согласуется с тем, что кристаллизацию пленок аморфного кремния можно обеспечить только с использованием особых приемов и подходов. Например, в работе [28] с этой целью было использовано воздействие на аморфные пленки Si фемтосекундными лазерными импульсами.

На рис. 4 наши МД результаты для $T_m(N^{-1/3})$, полученные с использованием потенциала SW и представленные прямой 1, сравниваются как с МД результатами

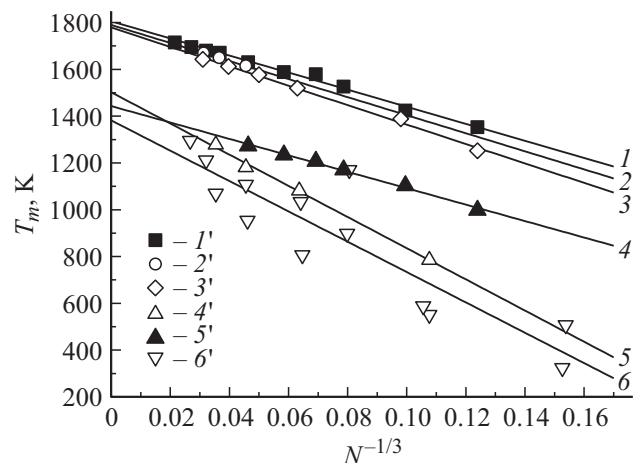


Рис. 4. Сравнение зависимостей $T_m(N^{-1/3})$ для наночастиц Si, полученных в МД (прямые) и лабораторных экспериментах (значки): прямая 1 и значки 1' — наши МД результаты, полученные с использованием потенциала SW ($T_m^{(\infty)} = 1805$ К); прямая 2 и значки 2' — МД результаты [11], полученные с использованием того же потенциала ($T_m^{(\infty)} = 1790$ К); зависимость 3 и значки 3' — МД результаты [3], также полученные с использованием потенциала SW ($T_m^{(\infty)} = 1779$ К); прямая 4 и значки 4' — наши МД результаты, полученные с использованием потенциала ADP ($T_m^{(\infty)} = 1406$ К); зависимость 5 отвечает экспериментальным точкам 5' [29] ($T_m^{(\infty)} = 1502$ К); прямая 6 отвечает экспериментальным точкам 6' [30] ($T_m^{(\infty)} = 1382$ К). Табличное значение температуры плавления кремния $T_0 = 1688$ К [17].

других авторов, полученными с использованием того же потенциала (прямые 2 и 3), так и с имеющимися экспериментальными данными (прямые 5 и 6). Из рисунка видно, что МД результаты предсказывают линейную зависимость T_m от $N^{-1/3}$. Экспериментальные данные из работ [29,30] хотя и характеризуются большим разбросом значений T_m , но также предсказывают линейную корреляцию между T_m и $N^{-1/3}$ (прямые 4 и 5). Однако эти экспериментальные данные отвечают гораздо более низким значениям T_m , чем отмеченные выше МД результаты. Вместе с тем примечательно, что МД зависимости 1–3 и экспериментальные зависимости 4, 5 характеризуются близкими коэффициентами наклона.

Обычно принято в большей степени доверять экспериментальным данным чем теоретическим результатам и результатам компьютерных экспериментов. Однако в ряде случаев экспериментальные исследования наночастиц сопряжены с целым рядом трудностей. В частности, значения температуры, интерпретируемые как температура плавления свободных наночастиц, обычно получают для наночастиц в некоторой матрице или для наночастиц, помещенных на твердую поверхность. Учитывая это, а также ряд других трудностей, связанных с экспериментальным изучением размерной зависимости температуры плавления, представляется вполне возможным, что значение температуры T , регистрируемое экспериментально как температура плавления частицы T_m , не соответствует в полной мере истинной температуре плавления. Иными словами, необходимы дополнительные подтверждения достоверности результатов не только компьютерных, но и прямых экспериментов. Одним из способов подтверждения адекватности зависимости $T_m(N^{-1/3})$ или $T_m(R^{-1})$ является ее линейная экстраполяция к $N^{-1/3} = 0$, т.е. к $N \rightarrow \infty$ ($R \rightarrow \infty$). Результат такой экстраполяции должен, в некотором приближении, соответствовать макроскопической температуре плавления кремния T_0 . Как видно из рис. 4, наши МД результаты и МД результаты других авторов, полученные с использованием потенциала SW, дают значения $T_m^{(\infty)}$ на ~ 100 К, т.е. на 6% превышающие T_0 , тогда как экспериментальным данным соответствуют значения $T_m^{(\infty)}$, заниженные по сравнению с T_0 на 200–300 К. Примечательно также, что экспериментальные данные из работ [29,30] отвечают гораздо более низким значениям T_m по сравнению с МД результатами, представленными на рис. 4 прямыми 1–3.

Нами была также предпринята попытка МД моделирования наночастиц Si с использованием потенциалов Терсоффа [15] и ADP с параметризацией [16]. Однако выяснилось, что наночастицы Si, описываемые потенциалом Терсоффа, демонстрируют тенденцию к спонтанному распаду, что, очевидно, физически неадекватно для частиц с ковалентной природой химической связи. Что же касается потенциала ADP, то полученные с его помощью результаты для $T_m(N^{-1/3})$, представленные на рис. 4 прямой 6, более близки к эксперименталь-

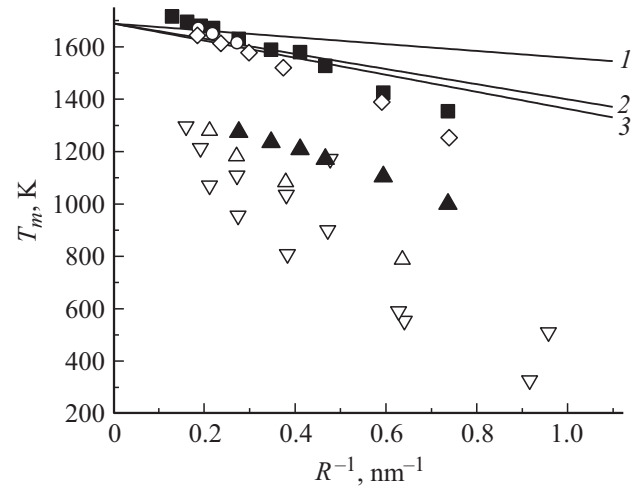


Рис. 5. Сравнение размерных зависимостей температуры плавления наночастиц Si, рассчитанных по формуле Томсона, с результатами компьютерных и лабораторных экспериментов. Обозначения точек те же, что и на рис. 4. Прямая 1 отвечает теоретическому значению $\sigma_{sl} = 0.16$ Дж/м² [32], прямая 2 — экспериментальному значению $\sigma_{sl} = 0.355$ Дж/м² [33], прямая 3 — экспериментальному значению $\sigma_{sl} = 0.4$ Дж/м² [34].

ным зависимостям 4 и 5, чем прямые 1–3, отвечающие потенциалу SW. Однако прямой 6 соответствует $T_m^{(\infty)} = 1406$ К, что на ~ 300 К ниже табличного значения температуры плавления кремния $T_0 = 1688$ К. Кроме того, зависимость 6, отвечающая потенциалу ADP, значительно отличается от всех остальных зависимостей, представленных на рис. 4, коэффициентом наклона. Таким образом, как и авторы работ [3,11], мы приходим к выводу, что, хотя потенциал SW был предложен ранее, чем все другие упомянутые выше потенциалы, он наиболее адекватно описывает размерную зависимость температуры плавления наночастиц кремния и дает наиболее адекватное предельное значение $T_m^{(\infty)}$, отвечающее макроскопической фазе Si.

Перейдем к рассмотрению результатов термодинамического моделирования. Как уже отмечалось в разд. 2, межфазное натяжение σ_{sl} на границе между кристаллом s и расплавом l того же вещества является параметром, который сложно определяется как экспериментально, так и расчетным путем. Однако интерес к межфазному натяжению Si проявляется уже давно, и он существенно возрос в 2000-х гг., хотя этот интерес обусловлен не тем, что σ_{sl} фигурирует в формуле Томсона (1), а тем, что межфазная энергия определяет многие закономерности роста кристаллов из расплава [31]. Очевидно, первая теоретическая оценка $\sigma_{sl} = 0.167$ Дж/м², отвечающая $T = T_0$, была сделана в работе [32] с использованием теории Гинзбурга–Ландау. Однако экспериментальные данные 0.355 Дж/м² [33] ($T = 1335$ К) и 0.400 Дж/м² [34] ($T = 1355$ К) отличаются от теоретической оценки примерно в 2 раза. Вместе с тем приведенные выше экспериментальные значения

хорошо согласуются с МД результатами, полученными с использованием потенциалов SW и Терсоффа [35], а также с результатами работы [36], полученными с использованием решеточной модели. Рассматриваемые экспериментальные данные относятся к температурам, несколько меньшим, чем температура плавления Si, что связано со сложностью наблюдения границы sl при $T = T_0$. Однако эти различия незначительно сказываются на величине σ_{sl} . Разумеется, все отмеченные выше значения σ_{sl} не относятся к конкретным граням кристалла, т. е. отвечают некоторым усредненным по граням величинам. Результаты расчетов зависимости $T_m(R^{-1})$ с использованием формулы Томсона (1) и имеющихся экспериментальных значений межфазного натяжения σ_{sl} представлены на рис. 5. Значения макроскопической теплоты плавления λ_0 и плотности кристаллического кремния ρ_s , необходимой для оценки удельного или молярного объема v_s , были взяты из справочника [17] (в формулу (1) можно подставить как величины молярной теплоты плавления и молярного объема, так и соответствующие удельные величины). Видно, что экспериментальные значения σ_{sl} приводят к гораздо лучшему согласию зависимостей $T_m(R^{-1})$ с МД результатами, чем теоретическое значение $\sigma_{sl} = 0.16$ Дж/м². Примечательно также, что для $R^{-1} \geq 0.5$ нм⁻¹ ($R \geq 2$ нм) согласие между оценками T_m по формуле Томсона и результатами МД моделирования с использованием потенциала SW является практически идеальным. Однако для $R^{-1} > 0.5$ нм⁻¹ ($R < 2$ нм) МД предсказывает несколько меньшие значения T_m .

4. Заключение

Таким образом, наши МД результаты, полученные с использованием потенциала SW, хорошо согласуются с МД результатами других авторов, полученными с использованием того же потенциала, и предсказывают уменьшение температуры плавления T_m наночастиц Si с уменьшением их размера по линейному закону, т. е. линейную зависимость T_m от обратного радиуса частицы R^{-1} . Такая зависимость согласуется с формулой Томсона (1). Очевидно, эта формула была впервые использована нами для прогнозирования размерной зависимости температуры плавления наночастиц Si, и результаты, основывающиеся на ее применении, хорошо согласуются с нашими МД результатами и МД результатами других авторов, полученными с использованием потенциала SW. Для расчетов по формуле (1) нами использованы имеющиеся экспериментальные значения межфазного натяжения σ_{sl} на границе между кристаллическим кремнием и его расплавом [32,33]. Примечательно также, что линейная экстраполяция значений $T_m(N^{-1/3})$, полученных в МД экспериментах с использованием потенциала SW, к $N \rightarrow \infty$ дает значения макроскопической температуры плавления $T_m^{(\infty)}$, на ~ 100 К отличающиеся от табличного значения температуры плавления кремния

$T_0 = 1688$ К, тогда как имеющимся экспериментальным данным для температуры плавления наночастиц Si отвечают значения $T_m^{(\infty)}$, отличающиеся от T_0 на 200–300 К. Учитывая отмеченное выше, мы полагаем, что МД результаты для температуры плавления T_m наночастиц Si, полученные в МД экспериментах с использованием потенциала SW, являются более адекватными, чем имеющиеся экспериментальные данные из работ [29,30], которые, очевидно, являются заниженными. Разумеется, сделанный вывод нуждается в дальнейшей верификации, так как атомистическое моделирование не может претендовать на учет всех специфических особенностей структуры и структурных превращений в наночастицах Si, включая реконструкцию их поверхностного слоя [1]. Соответственно, мы полагаем, что наша работа послужит стимулом для дальнейших исследований плавления и других структурных превращений в наночастицах Si, в том числе для экспериментальных исследований в этой области.

Можно также сделать вывод о том, что потенциал SW наиболее адекватно описывает размерную зависимость температуры плавления наночастиц Si. В то же время применение потенциала Терсоффа приводит к неадекватной, на наш взгляд, нестабильности наночастицы, а достаточно новый потенциал ADP, параметризация которого производилась с использованием некоторых результатов первопринципного моделирования [16], дает заниженные значения T_m , включая $T_m^{(\infty)}$. Авторы работы [16] сами отмечают, что предложенная ими параметризация более адекватно описывает свойства бинарных систем Si-Au, чем свойства ее компонентов. Нестабильность наночастиц Si, описываемых потенциалом Терсоффа, обуславливается, очевидно, тем, что этот потенциал более жестко, чем потенциал SW, предписывает локальную структуру типа структуры алмаза, что физически не вполне адекватно для наночастиц Si, особенно для их поверхностного слоя. Что же касается попытки применения более современного, чем потенциал SW, потенциала READ-ND в работе [3], то эти попытки также не увенчались успехом: оказалось, что этот потенциал приводит к заметному завышению температуры плавления наночастиц Si. Соответственно, авторы работы [3] приводят и детально анализируют только зависимость $T_m(N)$, полученную с использованием потенциала SW.

Можно также сделать вывод о необходимости разработки новых многочастичных потенциалов, адекватно описывающих как термодинамические, так и структурные характеристики наночастиц Si, включая структуру их поверхностных слоев. Разумеется, решение этой задачи выходит за рамки данной работы. Остается открытым и вопрос о том, почему наиболее простой потенциал SW, впервые предложенный для описания межатомного взаимодействия в Si, дает, судя по нашим МД результатам и результатам работы [3], наиболее адекватные результаты для размерной зависимости температуры плавления.

Финансирование работы

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-43-690001) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М., Физматлит, 2011).
- [2] R.P. Feynman. *Engin. Sci.*, **Feb**, 22 (1960).
- [3] L. Sementa, G. Barcaro S. Monti, V. Carravetta. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (3), 1707 (2018).
- [4] В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков. *Письма ЖЭТФ*, **103** (2), 100 (2016).
- [5] В.М. Самсонов, В.М. Талызин, М.В. Самсонов. *ЖТФ*, **86** (6), 149 (2016).
- [6] В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель. *ФММ*, **117** (8), 775 (2016).
- [7] Г.С. Жданов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **41** (5), 1004 (1977).
- [8] R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella. *Eur. Phys. J. D*, **9**, 441 (1999).
- [9] Yu. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard. *J. Chem. Phys.*, **114**, 385, (2001).
- [10] В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. *Кристаллография*, **54** (3), 530 (2009).
- [11] N.T.T. Hang. *Commun. Phys.*, **24** (3), 207 (2014).
- [12] F.H. Stillinger, T.A. Weber. *Phys. Rev. B*, **31**, 5262 (1985).
- [13] G. Barcaro, S. Monti, L. Sementa, V. Carravetta. *J. Chem. Theory Comput.*, **13**, 3854 (2017).
- [14] G. Barcaro, S. Monti, L. Sementa, V. Carravetta. *Crystals*, **7**, 54 (2017).
- [15] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, **37**, 6991 (1988).
- [16] S.V. Starikov, N.Yu. Lopanitsyna, D.E. Smirnova, S.V. Makarov. *Comput. Mater. Sci.*, **142**, 303 (2018).
- [17] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, В.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [18] W. Thomson. *Philosoph. Mag.*, **42**, 448 (1871).
- [19] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматлит, 2005).
- [20] Н.Л. Левшин, Е.А. Крылова. *Поверхностные явления в физике фазовых переходов в твердых телах* (М., Физ. факультет МГУ, 2008).
- [21] В.П. Скрипов В.П. Коверда. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (М., Наука, 1984).
- [22] В.М. Самсонов, О.А. Мальков. *Расплавы*, **2**, 71 (2005).
- [23] Ph. Buffat, J.-P. Borel. *Phys. Rev. A*, **13**, 2287 (1976).
- [24] В.П. Скрипов В.П. Коверда. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (М., Наука, 1984).
- [25] В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, А.Ю. Картошкин. В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова (Тверь, Твер. гос. ун-т, 2017) вып. 9, с. 411.
- [26] П.П. Кобеко. *Аморфные вещества: Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел* (М.; Л., изд-во АН СССР, 1952).
- [27] К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы* (М.: Металлургия, 1987). [Пер. с яп.].
- [28] В.А. Володин, А.С. Качко. *ФТП*, **45** (2), 268 (2011).
- [29] M. Hirasawa, T. Orii, T. Seto. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093119 (2006).
- [30] A. Goldstein. *Appl. Phys. A — Mater.*, **62**, 33 (1996).
- [31] Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Н.Ф. Григоренко. *Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов* (Киев, Наук. думка, 1983).
- [32] X.C. Zeng, D. Stroud. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 1779 (1989).
- [33] Y. Shao, F. Spaepen. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2981 (1996).
- [34] R.P. Liu, T. Volkman, D.M. Herlach. *Acta Mater*, **49**, 439 (2001).
- [35] Y.W. Tang, J. Wang, X.C. Zeng. *J. Chem. Phys.*, **124**, 236103 (2006).
- [36] T. Ujihara, G. Sazaki, K. Fujiwara, N. Usami, K. Nakajima. *J. Appl. Phys.*, **90**, 750 (2001).

Редактор А.Н. Смирнов

Size dependence of the melting temperature of silicon nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulation

I.V. Talyzin, M.V. Samsonov, V.M. Samsonov, M.Yu. Pushkar, V.V. Dronnikov

Tver State University,
170100 Tver, Russia

Abstract Size dependence of the melting temperature of Si nanoparticles has been investigated combining molecular dynamics and thermodynamic simulation based on Thomson's formula. The results of the atomistic simulation obtained by using the Stillinger-Weber potential agree with the results of other authors and with the thermodynamic simulation results predicting that the melting temperature T_m of Si nanoparticles diminishes under increasing their reciprocal radius R^{-1} following to the linear law. The available experimental data predict much lower values of T_m , including underestimated values of the limiting value $T_m^{(\infty)}$ found by means of the linear extrapolation of experimental dots to $R^{-1} \rightarrow 0$ (i.e. to the particle radius $R \rightarrow \infty$), and the underestimation of $T_m^{(\infty)}$ ranges from 200 to 300 K in comparison with the melting point 1688 K of the bulk crystalline Si. Taking into account the results obtained and their comparison with available results of other authors, a conclusion is made that molecular dynamics results, obtained by using the Stillinger-Weber potential, should be more adequate than the available experimental data on the melting temperature of Si nanoparticles.