

不同冷速下 SiGe 纳米液滴快速凝固过程中的微观结构演变

肖 婷¹, 田泽安^{1†}, 高廷红¹, 郭笑天², 莫云飞³, 粮 林⁴, 周 尧¹, 梁永超¹

1. 贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州省公共大数据重点实验室, 贵阳 550025;

2. 安顺学院数理学院, 安顺 561000;

3. 长沙学院, 长沙 410000;

4. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410000

收稿日期: 2018-10-21; 接收日期: 2018-12-29

【摘要】 采用分子动力学方法模拟了 7 种不同冷速下 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴快速凝固过程, 利用双体分布函数、原子平均能量、最大标准团簇分析法、键角分布函数、二面角分布及可视化方法等对体系微观结构的演变进行了分析. 研究表明: 当冷速 $R \geq 1 \times 10^{10}$ K/s 时, 系统形成非晶态结构; $R \leq 5 \times 10^9$ K/s 时, 系统形成以闪锌矿和纤锌矿结构相互嵌套的近似球形的纳米晶体, 且纳米液滴起始结晶温度随冷速降低而降低.

关键词: SiGe 纳米液滴, 冷速, 微观结构, 分子动力学模拟, 凝固过程

PACS: 31.15.at, 81.30.Fb, 61.46.Df

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.008

Microstructural Evolution of SiGe Nano-droplet During Rapid Solidification Process at Different Cooling Rates

XIAO Ting¹, TIAN Zean^{1†}, GAO Tinghong¹, GUO Xiaotian²,
MO Yunfei³, LANG Lin⁴, ZHOU Yao¹, LIANG Yongchao¹

1. College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University,

Guizhou Provincial Key Laboratory of Big Data, Guiyang 550025, China;

2. Anshun College of Mathematics and Physics, Anshun, 561000;

3. Changsha College, Changsha, 410000;

4. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410000

Received date: 2018-10-21; accepted date: 2018-12-29

【Abstract】 A group of MD simulations were conducted at 7 cooling rates to study the evolution of microstructure during rapid solidification of SiGe nano-droplets containing 500 Si atoms and 500 Ge atoms. And the structural evolution of nano-droplets have been investigated by the pair distribution function (PDF), the energy-temperature ($E-T$) relation, the largest standard cluster analysis (LSCA), the angle distribution function (ADF), dihedral angle distribution function (DADF) and the visualization methods. The PDF curves at 300 K reveal that as $R \geq 1 \times 10^{10}$ K/s, a 1000-atom $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ nano-droplet can be vitrified; as $R \leq 5 \times 10^9$ K/s, it crystallizes. Therefore, the

* 国家自然科学基金 (51661005, U1612442-6-6, 61264004); 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2017]1025); 贵州省教育厅自然科学研究项目 ([2016]095 号)资助的课题.

† tianzean@126.com

critical cooling rate for vitrification of 1000-atom $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ nano-droplets is between 1×10^{10} K/s and 5×10^9 K/s; and E - T curves further indicates that for crystallization, the lower the cooling rate, the lower the onset temperature of crystallization.

Further analysis based on LSCA reveals that during crystallization processes, the kind number of LSCs decreases remarkably and the number of [4-000] cluster jump-up significantly; the bond angle distribution of the system gradually approaches 109° that is for perfect cells in sphalerite or wurtzite crystals; furthermore the peaks on dihedral angle distribution function curves locate at 0° , 60° , 120° , and 180° , dominated by 60° and 180° that are the characteristic for sphalerite crystals. As $R \leq 5 \times 10^9$ K/s, the system is composed of sphalerite atoms, less wurtzite atoms, and few others in the final state (300 K); and the slower the cooling rate, the more the number of sphalerite atoms. In the final solids, atoms comprise 6-atom or 5-atom rings with less irregular big loops.

Keywords: Si_{50} Ge_{50} Nano-droplet, Cooling Rate, Microstructure, Molecular dynamics simulation, solidification process

PACS: 31.15.at, 81.30.Fb, 61.46.Df

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.008

1 引言

SiGe 半导体材料因其优越的性能被广泛应用于深空探测、航海航空等领域. 随着科技的发展, 集成电路中电子元器件的尺寸逐渐接近其物理极限, 纳米级光电子器件的发展^[1]和摩尔定律的延续受到严重挑战. 早期关于 SiGe 材料理论的研究, 主要集中在 SiGe 合金块体材料的第一性原理计算和分子动力学模拟等方面^[2-6]. 近年来, Schmidt 等^[7]人利用分子束外延在 Si(001) 衬底上形成了直径在 50 nm ~ 530 nm 的 SiGe 纳米管线. Kling^[8]利用低压化学气相沉积得到非晶 SiGe 纳米颗粒/SiO₂ 层, 在 N₂ 环境中 900 °C 下退火 1 分钟得到直径为 4~7 nm 的 SiGe 纳米颗粒晶体. Joshi^[9,10]用原子束溅射得到包含 Si、Ge 和 SiO_x 元素的薄膜, 在 Ar+5% H₂ 环境中退火温度低于 800 °C 退火 30 分钟形成非晶 SiGe 纳米颗粒; 在 N₂ 环境温度分别为 900 °C 和 1000 °C 时, 快速退火 1 分钟形成富 Ge 的 Si_{0.12}Ge_{0.88} 纳米颗粒晶体. Upadhyay^[11]发现在 CrSi₂ 中掺入适量的 SiGe 纳米颗粒会显著降低其热导率. Ren^[12]和 Yang^[13]在对 SiGe 纳米颗粒的形状和声子特性的实验研究中发现 SiGe 纳米颗粒呈椭球形, 具有金刚石结构. 迄今为止, 虽有对 SiGe 纳米颗粒的相关实验研究, 但少有关于 SiGe 纳米液滴快速凝固过程中结构演变的报道. 材料的微观结构决定其宏观特性, 且冷速对材料的微观结构的演变具有重要作用; 但目前的实验技术, 很难实现对材料快速凝固过程中微观结构的实时追踪, 但利用计算机模拟技术可以获得体系任意时刻的结构信息. SiGe 纳米材料的微观结构特性是设计纳米光电子器件的基础, 因此利用计算机模拟技术研究 SiGe 纳米颗粒的微观结构特性对研制 SiGe 纳米光电子器件和延续摩尔定律均具有指导意义.

2 模拟参数设置

本工作利用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 开源软件^[14], 对 Si₅₀Ge₅₀ 纳米液滴的快速凝固过程进行了分子动力学模拟^[15-17]. 将 Si、Ge 原子各 500 个(共计 1000 个)随机置于一个立方体盒子中, 采用周期性边界条件以避免原子在计算过程中丢失, 并添加足够大的真空层(25.5 Å)以保持其颗粒的基本属性.

使用 NVT 系综, 时间步长为 1.0 fs, 采用 J. Tersoff 于 1989 年提出的势函数^[18-20].

首先在高于熔点温度的 1900 K (Kling^[8]等人研究表明, 在 1173 K 下退火 60 s, 足以使 SiGe 纳米颗粒结晶) 下, 系统等温弛豫 1 ns 以获得平衡液态, 然后以七种冷速(分别为 $R_1=1\times 10^{13}$ K/s, $R_2=1\times 10^{12}$ K/s, $R_3=1\times 10^{11}$ K/s, $R_4=1\times 10^{10}$ K/s, $R_5=5\times 10^9$ K/s, $R_6=2\times 10^9$ K/s, $R_7=1\times 10^9$ K/s) 将系统快速降温到室温 300 K, 间隔 5 K 记录一次数据.

3 结果与讨论

3.1 临界冷速

双体分布函数(Pair Distribution Function, PDF)^[21,22]反映体系的一维排列特征, 可初步判断体系的有序程度. 由图 1 可知, 当冷速 $R\geq R_4$ 时, $g(r)$ 曲线表现出明显的非晶态特征: 只有两个明显的峰值; 当冷速 $R\leq R_5$ 时, $g(r)$ 曲线出现许多不对称的峰, 并随着冷速的降低峰值更加尖锐. 系列峰值表明体系发生晶化, 原子排列有序度上升, 具有长程序.

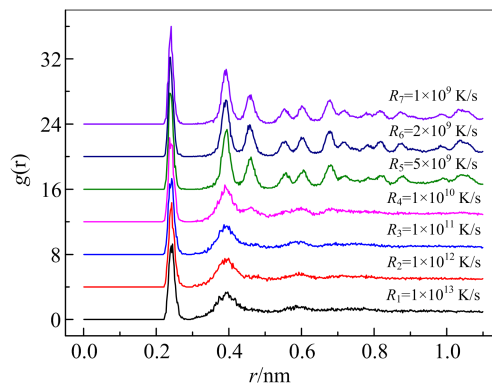


图 1 不同冷速得到的固体 Si₅₀Ge₅₀ 纳米颗粒在 300 K 时的 $g(r)$ 函数

Fig.1 Pair distribution function $g(r)$ of Si₅₀Ge₅₀ nanoparticles at 300 K obtained at different cooling rates

原子平均能量随温度的变化能够直接反映体系的结构变化, 例如熔化、结晶等. 如图 2.(a) 所示, 冷速 $R\geq R_4$ 时, 体系的原子平均能量曲线没有发生明显的突变, 即没有典型的一级相变(如结晶)发生. 当冷速 $R\leq R_5$ 时, 曲线出现明显的跃变. 由图 2.(b)~(d) 可知, 在 R_5 、 R_6 、 R_7 冷速下, 体系结晶的起始温度(定义为 T_c)分别为 1817 K, 1698 K 和 1650 K; 因此冷却速度越慢, 起始结晶温度越低. 同时可知, Si₅₀Ge₅₀ 纳米液滴形成非晶体的临界冷速在 $R_4=$

$1 \times 10^{10} \text{ K/s}$ 和 $R_5 = 5 \times 10^9 \text{ K/s}$ 之间.

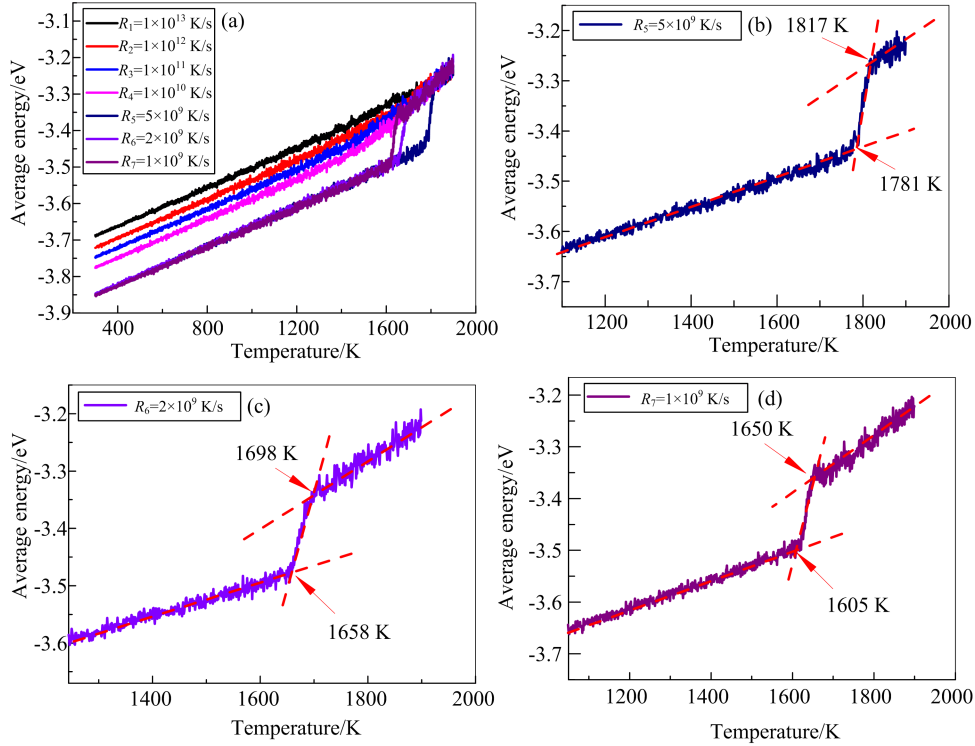


图 2 (a) 不同冷速下原子平均能量随温度的变化; (b)、(c) 和 (d) 分别为冷速 R_5 、 R_6 、 R_7 下的放大图

Fig.2 (a) The variation of atomic average energy with temperature at different cooling rates;

(b), (c) and (d) are enlarged views at R_5 , R_6 and R_7 , respectively

3.2 结构单元的演化

最大标准团簇分析法 (the largest standard cluster analysis, LSCA)^[23-25], 可以唯一地识别一个原子与其近邻原子之间的空间拓扑关系; 不依赖于预置参数, 科学有效地自动获取截断距离, 适合描述无序体系的局域原子结构. LSCA 识别出来的基本结构单元称为最大标准团簇 (LSC: the largest standard cluster. 本文中在不导致混淆的情况下, LSC 也简称为团簇), 由于以每个原子为中心都可以唯一确定一个 LSC, 因此可以用 LSC 的类型对原子进行分类. 如图 3.(a) 为标记为 [4-000] 的 LSC, 其中心原子就称为一个 [4-000] 原子. 图 3.(b) 为标记为 [3-000] 的 LSC, 其中心原子就称为一个 [3-000] 原子.

图 4.(a) 中给出了七种不同冷速凝固过程中 LSC 团簇类型随温度的变化. 当冷速 $R \geq R_4$ 时, 冷速越低, 相同温度下团簇类型越少; 冷速为 R_5 、 R_6 、 R_7 时, 体系结晶过程中团簇类型迅速减少, 原子排列有序度急剧上升. $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴结晶后, 冷速对原子排列的有序度影响并不明显. 300 K 时, R_5 、

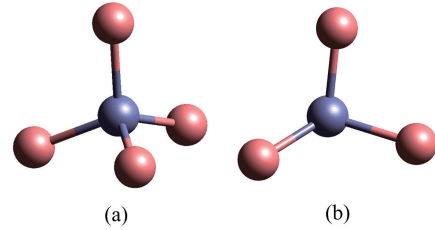


图 3 (a) [4-000] 团簇 (b) [3-000] 团簇

Fig.3 (a) [4-000] cluster (b) [3-000] cluster

R_6 、 R_7 冷速下的 LSC 团簇类型的数量分别为 105, 125, 117.

在图 4.(b) 中给出了不同冷速下 [4-000] 团簇数目随温度的变化情况. 当冷速 $R \geq R_4$ 时, [4-000] 团簇数目线性增加; 当冷速为 R_5 、 R_6 、 R_7 时, 体系发生晶化, [4-000] 团簇的数量在 T_c 处出现明显跃升. 这表明 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴的晶化与 [4-000] 团簇的形成密切相关. 在 R_5 、 R_6 、 R_7 三种冷速下, [4-000] 团簇最终 (300 K) 含量分别为 68.5%, 66.5%, 67.3%. 因此由图 4 可知, 结晶后的 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米颗粒体系中主要以 [4-000] 团簇结构为主.

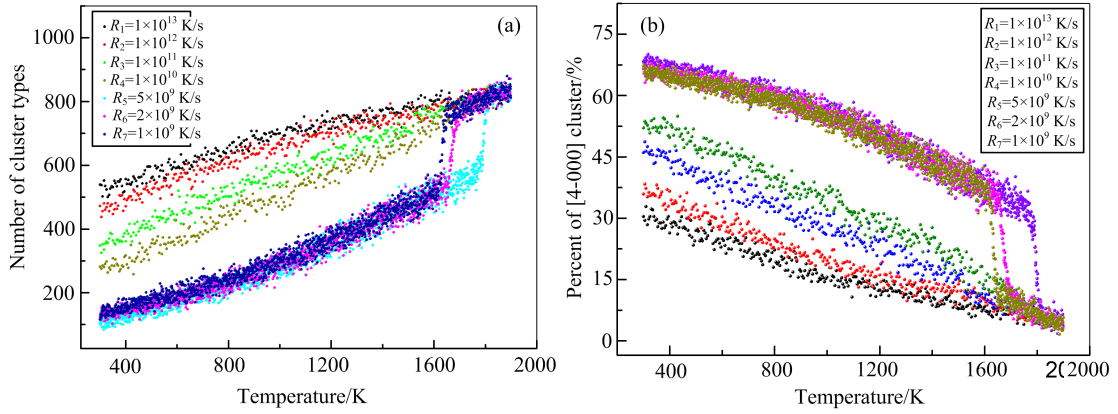


图 4 不同冷速下 LSC 团簇种类 (a) 和 [4-000] 团簇数目 (b) 随温度的变化

Fig.4 The variation of LSC kinds (a) and the number of [4-000] cluster with temperature at different cooling rates

[4-000] 团簇中的 4 个近邻原子在三维空间能形成多种可能的分布, 以任意原子为中心, 以 LSC 为单位, 计算体系的键角分布函数 (Angular Distribution Function, ADF)^[26], 分析其近邻原子相对于中心原子的旋转对称性. 当 [4-000] 团簇中任意两个近邻原子与中心原子形成的键角均为 $109^\circ 28'$ 时, 将其定义为拓扑金刚石 (topological Diamond, tDIA) 结构. 从图 5 中可知, ADF 曲线以 $109^\circ 28'$ 为中心对称分布, 且随着冷速的降低键角分布函数的峰值逐渐变高变窄; 当冷速 $R \leq R_5$ 时, 主峰显著升高, 因此 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴结晶后形成大量的 tDIA 结构.

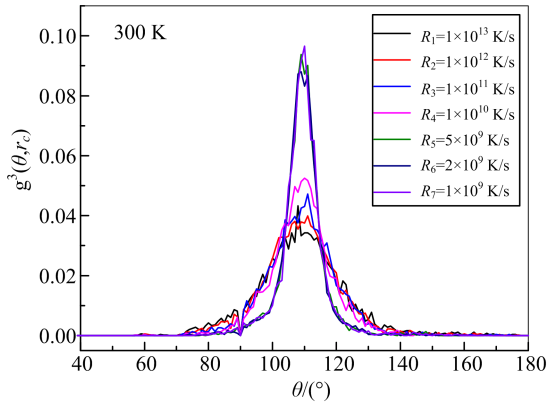


图 5 不同冷速得到的 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米颗粒在 300 K 时的键角分布

Fig.5 The angular distribution function of $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ nanoparticles at 300 K obtained at different cooling rates

tDIA 结构可构成两种不同的空间构型, 分别构成闪锌矿结构和纤锌矿结构. 要区分这两种晶体结构, 必须分析原子的次近邻原子的分布. 二面角 (Di-

hedral Angle Distribution Function, DADF)^[27] 分布函数是四个近邻原子组成的二面角的统计平均, 反映局域结构的三维旋转对称性. 这里我们以 LSC 团簇为基础, 计算依次具有近邻关系的四个原子构成的二面角的分布函数. 按此定义, 纤锌矿结构有四种二面角, 分别为 $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ 和 180° ^[28, 29], 闪锌矿结构有两种二面角, 分别为 60° 和 180° , 且数目比例为 1:1^[30]. 由图 6.(a) 可知, 在高冷速 (R_1, R_2, R_3) 下, 0° 到 180° 整个区域内二面角的分布均匀, 表明体系内部原子结构处于无序状态; 当 $R_4=1 \times 10^{10}$ K/s 时, 仅在 60° 和 180° 附近出现小峰, 表明此时体系内部存在少量的闪锌矿结构; 当冷速 $R \leq R_5$ 时, 二面角分布函数分别在 $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ 和 180° 附近取得极值. 0° 和 120° 二面角的存在, 表明体系中存在纤锌矿结构. 为进一步确定结晶后体系内部结构, 在图 6.(b) ~ (d) 中画出了 R_5, R_6 和 R_7 冷速下不同温度时体系二面角的分布情况. 可知, 随着温度的降低 R_5, R_6 和 R_7 冷速下 60° 与 180° 二面角峰值均逐渐升高, 但 0° 和 120° 二面角峰值均基本保持不变, 表明结晶后体系中有大部分 60° 与 180° 二面角是由闪锌矿结构提供的, 仅有少部分是由纤锌矿结构提供.

3.3 闪锌矿和纤锌矿结构

图 7.(a) 给出了不同冷速下 300 K 时体系中闪锌矿和纤锌矿原子数量的变化. 对于 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米颗粒表面上的原子, 由于表面缺陷的存在, 处于表面的大部分原子由于缺少近邻原子, 将不能形成一个完整的闪锌矿或者纤锌矿结构. 对于表面原子, 如果其近邻原子中的非表面原子以闪锌矿原子为主, 则定义为闪锌矿原子; 如果以纤锌矿原子为主, 则定义

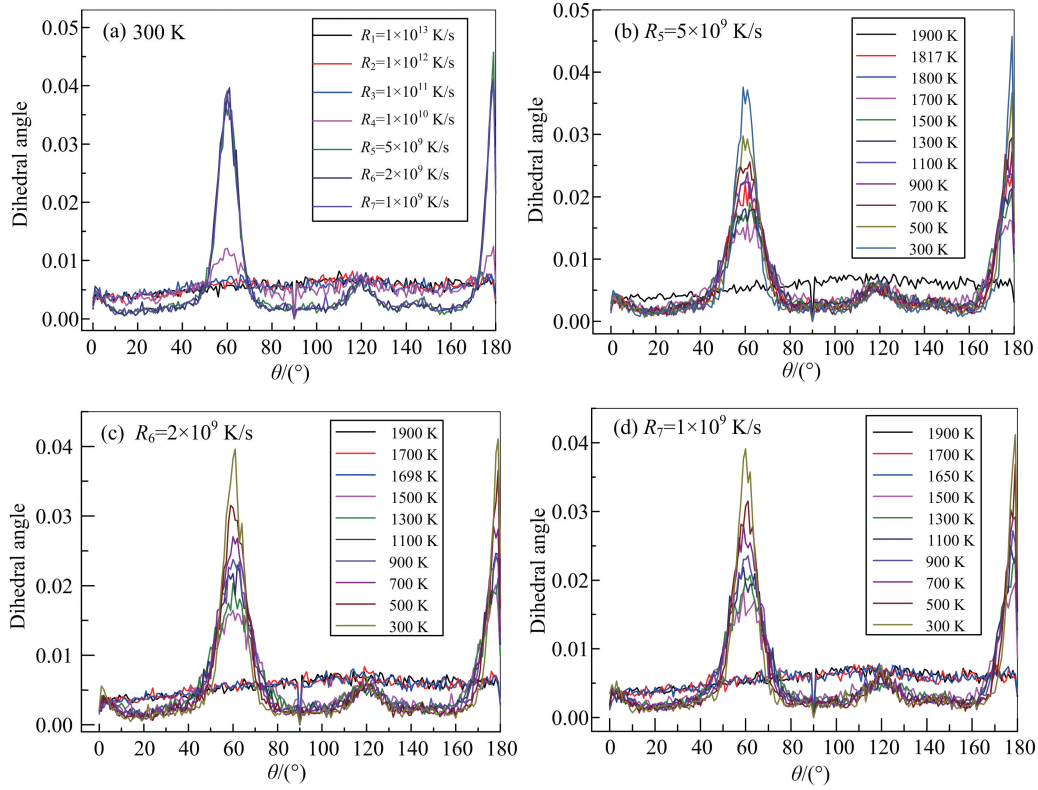


图 6 (a) 不同冷速下获得的 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米颗粒在 300 K 时的二面角分布；

(b)、(c) 和 (d) 分别为 R_5 、 R_6 和 R_7 冷速下不同温度时的二面角分布

Fig.6 (a) The distribution of dihedral angles in $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ nanoparticles at 300 K obtained at different cooling rates; (b), (c) and (d) are the distribution of dihedral angles at different temperatures obtained at R_5 , R_6 and R_7 , respectively

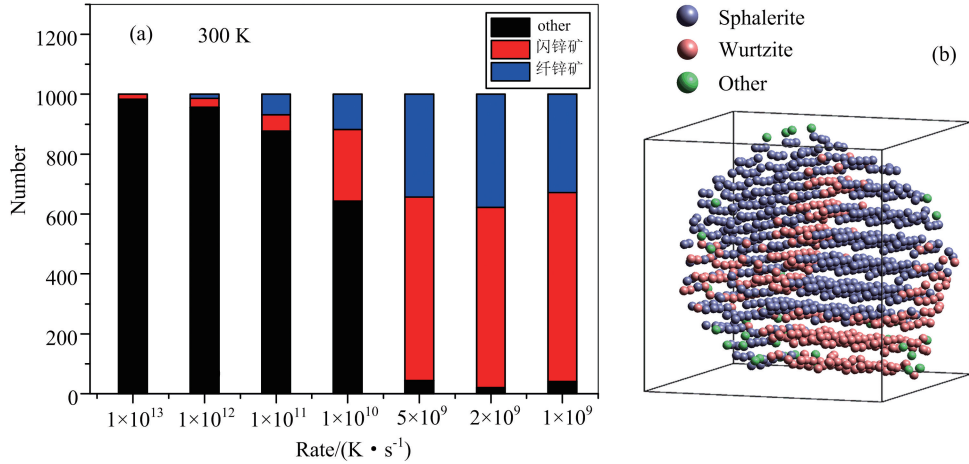


图 7 (a) 300 K 时体系中闪锌矿和纤锌矿原子数量与冷速的关系；

(b) 1×10^9 K/s 冷速下闪锌矿和纤锌矿结构原子 300 K 时的分布图

Fig.7 (a) The number variation of sphalerite and wurtzite atoms with cooling rates (b) The distribution of sphalerite and wurtzite atoms at 300 K obtained by cooling rate of 1×10^9 K/s

为纤锌矿原子；否则，将与颗粒内部的其他原子一起，定义为 other 类型的原子。由图 7 可知，随着冷速的降低 other 类型原子逐渐减少，闪锌矿和纤锌矿

结构原子逐渐增加，且闪锌矿原子总是多于纤锌矿原子。因此当冷速 $R \leq R_5$ 时，体系结晶后形成了闪锌矿和纤锌矿结构的混合纳米晶体颗粒，且形状近似

球形(如图 7.(b)所示),这与以前的实验结果相一致^[31].

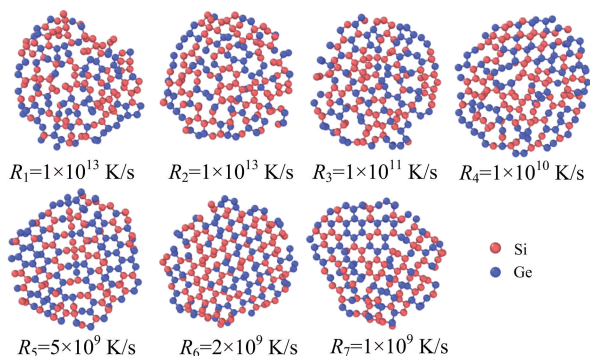


图 8 300 K 时不同冷速下的截面图

Fig.8 The section of $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ nanoparticles at 300 K obtained at different cooling rates

为了更加直观的观察冷速对 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴凝固过程中微观结构的影响,在图 8 中给出了 300 K 时不同冷速下系统的截面图,截面通过体系质心,厚度为 $4.0 \text{ \AA}$,方向 $[100]$ (将模拟体系看成虚拟

的简立方空间).当冷速 $R \geq R_4$ 时,体系最终形成无规则网络状的非晶结构,原子不存在周期性平移特性;当冷速 $R \leq R_5$ 时,体系形成有序的晶体结构,原子间相互连接成环状结构,主要由 6 环和 5 环结构连接而成,存在少量空洞.

4 结 论

七种不同冷速下 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴快速凝固过程中微观结构演变表明:当冷速 $R \geq R_4$ 时,体系形成无规则的非晶体结构;当冷速为 $R \leq R_5$ 时,形成晶体颗粒;且 1000 个原子的 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米液滴非晶形成的临界冷却速率在 $R_4 = 1 \times 10^{10} \text{ K/s}$ 与 $R_5 = 5 \times 10^9 \text{ K/s}$ 之间.低于结晶临界冷速时,冷速越低,体系的起始结晶温度越低.在结晶过程中,LSC 团簇类型显著减少, $[4-000]$ 团簇数目迅速增加,ADF 峰值逐渐逼近 109° ,DADF 在 $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ 和 180° 处形成峰值;因此最终形成以闪锌矿结构为主,纤锌矿结构为辅的混合晶体颗粒. $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ 纳米晶体颗粒内部原子主要以 6 环和少量 5 环结构相互连接而成.

参 考 文 献

- [1] W. T. Xu, H. L. Tu, D. Liu, Q. H. Xiao, Q. Chang, *Mater Lett*, **72**(2012), 39.
- [2] E. Ko, M. Jain, J. R. Chelikowsky, *J Chem Phys*, **117** (2002), 3476.
- [3] L. Wang, P. Clancy, *J Appl Phys*, **96**(2004), 1939.
- [4] X. T. Guo, Z. A. Tian, T. H. Gao, X. Quan, Y. C. Liang, Y. F. Mo, W. J. Yan, *Phys Chem Chem Phys*, **19**(2017).
- [5] K. Yeo, J. M. Hinckley, J. Singh, *J Appl Phys*, **80** (1996), 6773.
- [6] M. Ishimaru, M. Yamaguchi, Y. Hirotsu, *Phys Rev B*, **68** (2003), 235207.
- [7] O. G. Schmidt, N. Y. Jin - Phillipp, *Appl Phys Lett*, **78** (2001), 3310.
- [8] A. Kling, A. Rodríguez, J. Sangrador, M. I. Ortiz, C. Balles-teros, J. C. Soares, *Nucl Instrum Meth B*, **266**(2008), 1397.
- [9] K. U. Joshi, D. Kabiraj, A. M. Narsale, D. K. Avasthi, T. K. Gundurao, T. N. Warang, D. C. Kothari, *Surf Coat Tech*, **203**(2009), 2497.
- [10] K. U. Joshi, D. Kabiraj, A. M. Narsale, D. K. Avasthi, T. N. Warang, D. C. Kothari, *Surf Coat Tech*, **203**(2009), 2482.
- [11] N. K. Upadhyay, L. A. Kumaraswamidhas, B. Gahtori, S. Bathula, S. Muthiah, R. Shyam, N. S. Chauhan, R. Bhardwaj, A. Dhar, *J Alloy Compd*, 2018.
- [12] S. F. Ren, W. Cheng, P. Y. Yu, *Phys Rev B*, 2004, **69** (2004), 235327.
- [13] Y. M. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, D. S. Hu, G. G. Siu, *Phys Lett A*, **338**(2005), 379.
- [14] Plimpton, Steve, Thompson, Aidan, Crozier, Paul, 2011.
- [15] 陈正隆,徐为人,汤立达 2007 分子模拟的理论与实践(北京:化学工业出版社).
- [16] F. F. Chen, H. F. Zhang, F. X. Qin, Z. Q. Hu, *J Chem Phys*, **120**(2004), 1826.
- [17] B. W. Dodson, *Phys Rev B*, **35**(1987), 2795.
- [18] J. Tersoff, *Phys Rev B*, **39**(1989), 5566.
- [19] M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright, *Phys Rev B*, **40** (1989), 6085.
- [20] 郭笑天,闫万珩,高廷红,谢卓成,谢泉,原子与分子物理学报, **31**(2014), 838.
- [21] R. Y. Yang, R. P. Zou, A. B. Yu, *Phys Rev E*, **62** (2000), 3900.
- [22] 张立德,牟季美 1994 纳米材料科学(沈阳:辽宁科学技术出版社).
- [23] Z. A. Tian, R. S. Liu, K. J. Dong, A. B. Yu, *EPL*, **96** (2011), 36001.
- [24] Z. A. Tian, K. J. Dong, A. B. Yu, *AIP*, **1542**(2013), 373.
- [25] Z. A. Tian, K. J. Dong, A. B. Yu, *Ann Phys New York*, **354**

- (20015), 499.
- [26] D. H. Li, R. A. Moore, S. Wang, *J Chem Phys*, **89** (1988), 4309.
- [27] A. Altis, P. H. Nguyen, R. Hegger, R. Hegger, G. Stock, *J Chem Phys*, **126**(2007), 244111.
- [28] 陈庆, 陈茜, 梁永超, 高廷红, 田泽安, 谢泉, 科学通报, **13** (2017), 1386.
- [29] 陈茜, 陈庆, 梁永超, 高廷红, 郭笑天, 田泽安, 谢泉, 何帆, 材料导报 B:研究篇, **32**(2018), 2351.
- [30] M. A. Abdulsattar, B. B. Kadhim, H. M. Jawad, *Nanomater Nanotechno*, **5**(2015), 1.
- [31] 杨益民 2005 博士学位论文(南京:南京大学).