

УДК 539.22

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ: ПОЛУЧЕНИЕ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2019 г. А. В. Номоев^{1,2, *}, Н. В. Юмोजапова^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова”, Улан-Удэ, Россия

*E-mail: nomoevav@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Проведены оценка парциального давления паров кремния и металлов: серебра, меди и тантала, термодинамическое моделирование систем Ag–Si, Ta–Si. Экспериментально, методом высокотемпературного газофазного синтеза получены наночастицы двух типов: ядро-оболочка и янус-подобные с использованием электронного ускорителя прямого действия. На основе модифицированных потенциалов погруженного атома молекулярно-динамическим методом выявлены особенности процессов структурообразования композитных наночастиц.

DOI: 10.1134/S036767651911019X

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к наноструктурированным материалам обусловлен как с фундаментальной точки зрения, так и в силу многочисленных приложений. Особенный интерес вызывают композитные наночастицы металл/полупроводник с янус-подобной структурой. Во-первых, созданные газофазным методом янус-подобные наночастицы металл/полупроводник сами по себе уже являются электронным прибором – наноразмерными диодами в силу контакта между ее компонентами, образованного при создании частицы [1, 2]. Во-вторых, наноразмерные диоды, например, в виде нанопорошков или в суспензии, могут обладать высокой концентрацией в единице объема, что перспективно для создания новых микроэлектронных устройств с рекордно высокой пространственной плотностью размещения компонентов.

Важным свойством янус-подобных наночастиц является анизотропия их объемных и поверхностных свойств. По этой причине они будут вести себя особым образом во внешних полях и при прочих направленных внешних воздействиях (оптических, электрических, магнитных), на межфазных границах, а также в процессах, подразумевающих сборку и образование упорядоченных структур. В частности, присутствие золота, серебра или меди в составе композитных частиц обеспечивает им плазмонные свойства,

которые связаны с поглощением и рассеянием света в металлических наноструктурах [3]. Электрофизические свойства жидких кристаллов изменяются при внедрении в них янус-подобных наночастиц [4]. В этой же работе [4] определено, что янус-подобные наночастицы обладают значительным дипольным моментом. Это способствует дополнительному увеличению диэлектрической анизотропии жидких кристаллов по сравнению с не композитными оксидными и металлическими наночастицами и приводит к уменьшению времени включения. Прикладываемое к жидкокристаллической ячейке электрическое поле разворачивает эти частицы в соответствии с их дипольным моментом, тем самым ускоряя поворот молекул нематических жидких кристаллов. На электрофизические свойства янус-подобной наночастицы будут сильно влиять ее состав, интерфейс, структура, форма и размер, а также диэлектрические свойства полупроводниковой ее части и окружения. Механизм образования структуры композитных наночастиц, компоненты (химические элементы) которых полностью нерастворимы в твердом состоянии объяснен на основе химического взаимодействия компонентов на основе фазовых диаграмм состояния 2-компонентных систем с эвтектикой [5], в которых учтены термодинамические параметры кристаллизации фазовых и структурных составляющих. Однако создание наночастиц

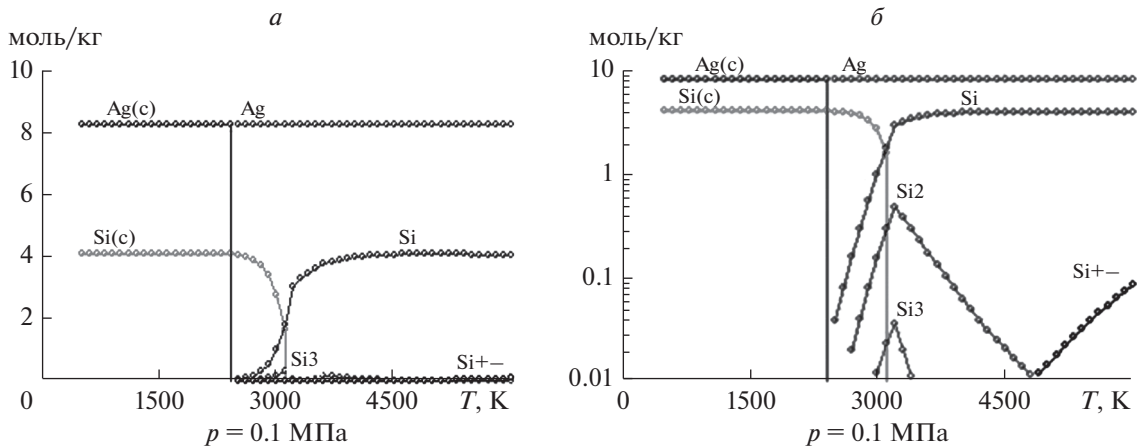


Рис. 1. а) Зависимость состава компонентов системы Ag–Si от температуры, б) та же зависимость в полулогарифмических координатах. Давление $p = 0.1$ МПа.

методом газофазного синтеза под действием в качестве источника нагрева мощного электронного пучка, происходит в условиях, далеких от равновесных, с высокими скоростями охлаждения испаренных веществ. Поэтому создание новых типов материалов на основе композитных наночастиц, требует, в свою очередь, разработки теоретических моделей с учетом кинетических характеристик процессов при создании наночастиц, расчетов для выявления их структурно-зависимых свойств и условий получения в эксперименте.

ОЦЕНКА ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ КРЕМНИЯ И МЕТАЛЛОВ: СЕРЕБРА, МЕДИ И ТАНТАЛА

Давление насыщенных паров испаряемых веществ во многом определяет процесс образования наночастиц газофазным методом в случае двух совместно испаряемых веществ, так как соотношение давления паров определяет образование композитных наночастиц с необходимым содержанием компонентов. Поэтому необходимо рассчитать давления паров кремния и металлов в зависимости от температуры. Из уравнения Клапейрона–Клаузиуса для малых изменений температуры:

$$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right). \quad (1)$$

Как следует из формулы (1), для нахождения давления пара P_2 при температуре T_2 необходимо знать давление пара P_1 при температуре T_1 и энтальпию испарения $\Delta H_{\text{исп}}$. В пределах одного фазового состояния изменение энтальпии при изменении температуры невелико. Погрешность расчета давления насыщенных паров по формуле (1) для большинства веществ не превышает 10%. С целью уточнения зависимости используют ап-

проксимирующие полиномы различного порядка с подгоночными коэффициентами, вычисленными путем их сравнения с экспериментальными данными. Например, расчет давления насыщенных паров тантала производился со следующими значениями: $\Delta H_{\text{исп}} = 758$ кДж/моль, давление $P_1 = 5 \cdot 10^{-6}$ атм при $T = 3300$ К, с учетом коррекции в соответствии с аппроксимирующими полиномами и экспериментальными данными. Зависимость P_2 от T_2 находилась по выражению (1) с использованием компьютерной программы, методом последовательных итераций с малым, менее 1 градуса, шагом по температуре. Проведенные аналогичные расчеты зависимости давления от температуры для Ag, Cu и Si позволяют оценить необходимое соотношение компонентов и мощность электронного пучка в облучаемом расплаве.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ Ag–Si И Ta–Si

Проведено термодинамическое моделирование систем по принципу максимума энтропии Ag–Si и Ta–Si с целью определения соединений, создающихся при разной температуре. Для расчетов использовали программу Terra [5]. Как следует из результатов моделирования (рис. 1), содержание серебра не изменяется с температурой, из жидкого состояния образуется паробразное в тех же количествах. Возможно образование соединений кремния Si₂, Si₃ в незначительных количествах в паробразном состоянии, меньше 1 моль/кг, в области высоких температур 2500–4500 К. Можно предположить, что в эксперименте под электронным пучком будут в основном синтезироваться композитные наночастицы Ag/Si с контактами металл/полупроводник.

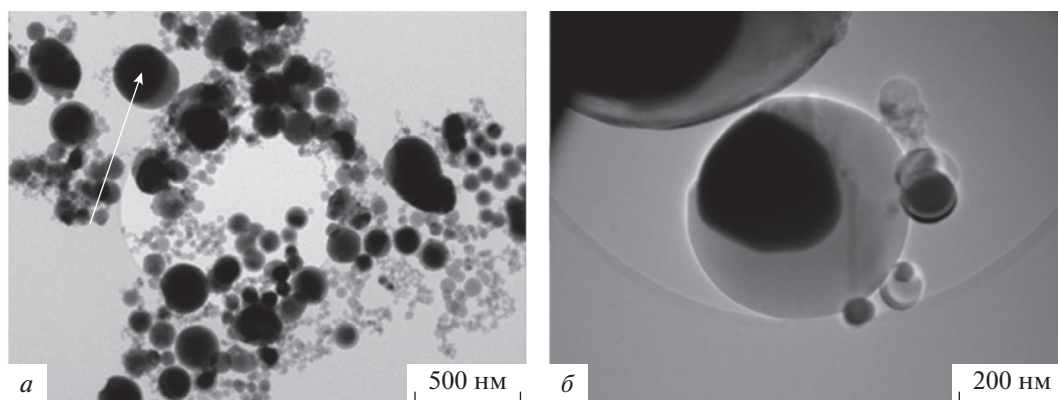


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия янус-подобных наночастиц: а) Cu/SiO_x – отмечена белой стрелкой; б) TaSi_2/Si .

Так как в электронных базах данных по свойствам веществ и справочниках по молекулярным данным газообразных соединений отсутствуют термодинамические данные газообразных силицидов тантала, моделирование проведено по данным силицидов тантала в конденсированном состоянии. Подобное упрощение, как показывают результаты моделирования [6], обосновано тем, что процессы формирования янус-подобных и оболочечных частиц происходят в жидком состоянии. В соответствии с фазовой диаграммой системы Ta–Si возможно образование четырех соединений силицида тантала Ta_5Si_3 , TaSi_2 , Ta_3Si , Ta_2Si . Наиболее вероятно, скорость образования Ta_3Si значительно меньше скорости образования Ta_5Si_3 , TaSi_2 , как следует из работы [7], авторы которой нагревали до температуры 1250–1350°C два соединенных слоя чистых тантала и кремния. В результате в месте соприкосновения образуются Ta_5Si_3 , TaSi_2 , другие силициды не создаются. Кроме того, в соответствии с вычисленной зависимостью давления насыщенных паров P_2 от температуры T_2 , содержание тантала в тигле до испарения электронным пучком должно быть ниже по сравнению с кремнием. Поэтому, не будет значительным упущением для целей настоящей работы, если отсутствующие в свободном доступе теплофизические данные для редко встречающегося в природе и технике соединения Ta_3Si , обладающего высоким содержанием тантала, не будут введены в программу Тегга для расчета. Для системы Ta (50 мас. %)–Si (50 мас. %) получена зависимость содержания различных компонентов от температуры. В диапазоне температур 2100–5500 К возможно образование силицидов тантала Ta_5Si_3 , TaSi_2 , Ta_2Si и кремния. До температуры 2400 К образуются два вещества Si и Ta_2Si . Можно предположить, что в эксперименте под электронным пучком будут создаваться композитные наночастицы TaSi_2/Si и Si по следующим соображениям. Эвтектическая смесь

TaSi_2 и Si образуется по реакции $L \rightarrow E(\text{TaSi}_2 + \text{Si})$, где L – обозначение жидкого состояния, E – эвтектики, в соответствии с фазовой диаграммой Ta–Si, когда содержание тантала не превышает ~32 ат. %. Создаваемые наночастицы будут доэвтектическими, с высоким содержанием кремния, образующиеся при кристаллизации большого количества первичного TaSi_2/Si с температуры кристаллизации ~2340 К до температуры эвтектики 1700 К, а оставшаяся жидкая фаза будет претерпевать эвтектический распад $E(\text{TaSi}_2/\text{Si} + \text{Si})$ при $T_{\text{const}} = 1700$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения янус-подобных наночастиц использовали установку с применением в качестве источника нагрева релятивистского ускорителя электронов с энергией 1.4 МэВ и током в интервале 5–25 мА [8]. Аргон использовали в качестве охлаждающего транспортного газа. На первом этапе под действием пучка электронов на образец, расположенный в графитовом тигле, с малым значением силы тока ускорителя происходит его превращение в жидкое состояние. В тигле размещали кусочки двух твердых веществ. Так как серебро и медь обладают подобными свойствами, в экспериментах использовалась медь. В первом эксперименте: медь и кремний, во втором: тантал и кремний. Далее сила тока ускорителя повышается и его значение подбирается в зависимости от соотношения давлений насыщенных паров металлов и кремния, вычисленных по формуле (1).

На изображениях просвечивающей электронной микроскопии созданных наночастиц наряду с наночастицами ядро-оболочка с повышением скорости охлаждения наблюдаются наночастицы Cu/SiO_x , $1 < x < 2$ (рис. 2а). Окисление кремния, очевидно, происходит вследствие наличия кислорода в слитке меди. На рис. 2б представлены изоб-

ражения просвечивающей электронной микроскопии янус-подобных наночастиц TaSi_2/Si , созданных под действием электронного пучка.

Под действием электронного пучка в потлоке транспортного газа аргона созданы янус-подобные наночастицы Cu/SiO_x и TaSi_2/Si с разным содержанием компонентов, как показывают результаты проведенных рентгенофазового и рентгено-флюоресцентного анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве метода моделирования был выбран метод молекулярной динамики, в котором, вещество рассматривается на атомном уровне без явного учета электронной подсистемы, а взаимодействие между атомами задается некоторыми параметрическими функциями, называемыми эмпирическими потенциалами.

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial r_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где N – число частиц, U – потенциальная функция взаимодействия, t – время, r_i и m_i – радиус-вектор и масса i -й частицы, соответственно.

Одними из наиболее распространенных потенциалов для моделирования свойств металлов и сплавов, являются полуэмпирические потенциалы теории модифицированного метода погруженного атома (МЕАМ – modified embedded-atom method) на основе метода погруженного атома (ЕАМ–потенциалы), сформулированный с применением теории функционала электронной плотности (DFT) [9]. Полная энергия в этом потенциале определяется как

$$E = \sum_i \left(F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \right), \quad (3)$$

где F_i – функция погружения для атома в точке i ; ρ_i – электронная плотность в точке i . Функция Φ_{ij} – функция парного взаимодействия между атомами i и j на расстоянии r_{ij} . Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле, временной шаг составлял 1 фс. Такая величина шага позволила адекватно отразить поведение самых быстрых и легких атомов. Моделирование было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [10]. В качестве начального объекта был взят свободный сферический кластер сплава меди и кремния, с различной концентрацией кремния, полученный при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. Первоначально кластер находится в жидком состоянии. Задача моделирования формирования композитного нанокластера решалась в несколько этапов. Начало процесса охлаждения сопровождалось релаксацией исходной фазы при

температуре $T = 1800$ К. Охлаждение кластера проводилось в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе–Гувера. Он не приводит к переходу поступательных движений во вращательные, как, например, случается при использовании термостата Берендсена. Для визуализации и анализа результатов моделирования была использована программа OVITO [11].

Моделируемая система стремится минимизировать поверхностную свободную энергию. Следует отметить, что величина поверхностной энергии меди больше поверхностной энергии кремния как в жидком, так и твердом состояниях при любых температурах, поэтому происходит сегрегация атомов кремния к поверхности кластера, формируя таким образом структуру ядро–оболочка. Образованное ядро представляет собой смесь атомов меди и кремния. Иногда могут отделяться атомы или небольшие кластеры чистого кремния, что наблюдается в эксперименте.

Было замечено, при небольшом содержании кремния сегрегация атомов кремния на поверхность кластера происходит практически сразу после начала охлаждения, и в дальнейшем кластер не меняет структуру ядро–оболочка. При низких скоростях отвода тепла (порядка 0.001 К/пс) медь и кремний из структуры ядро/оболочка начинают расслаиваться, стремясь образовать тем самым янус-подобный нанокластер. На рис. 3а–3г показано последовательное изменение в различные моменты времени структуры нанокластера. Из него видна постепенная модификация из однородного распределения атомов в расплаве в янус-подобную структуру. Эксперименты согласуются с результатами моделирования процесса образования наночастиц, когда исходные жидкие объекты перед образованием композитных наночастиц – наноразмерные капли кремния и меди. Янус-подобные Cu/SiO_x создаются при более высокой скорости охлаждения по сравнению с наночастицами ядро–оболочка. Заметим, что для системы $\text{Ta}-\text{Si}$, в отличие от процесса образования Cu/SiO_x , дополнительно происходит химическая реакция Ta и Si в жидкой фазе при слиянии двух капель тантала и кремния с образованием силицида тантала TaSi_2 , а стехиометрический избыток кремния образует кремниевую часть янус-подобной частицы TaSi_2/Si . Таким образом, регулируя скорость охлаждения паров композитных наночастиц можно изменять их тип. Описывая данный процесс с энергетической позиции, приходим к заключению, что разница в поверхностных энергиях компонентов не всегда приводит к образованию частиц ядро–оболочка при высоких скоростях охлаждения.

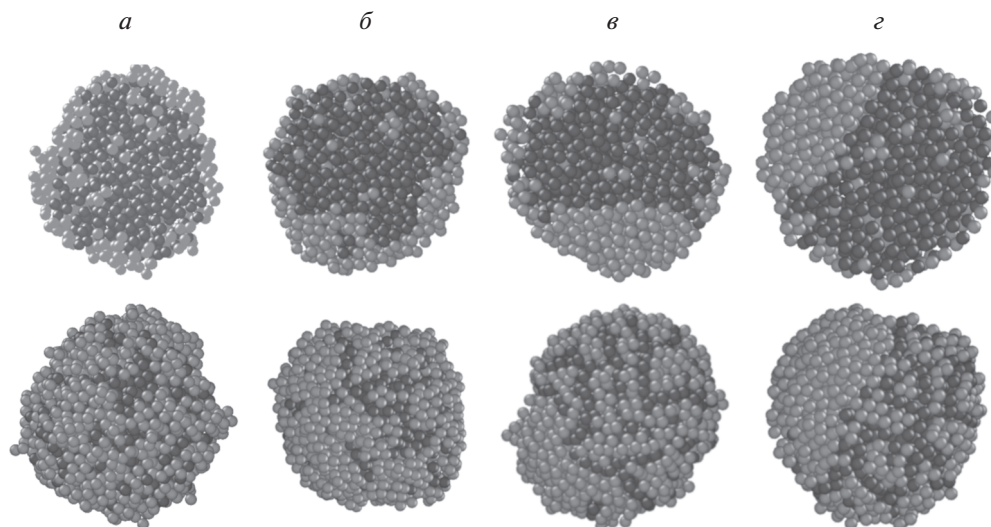


Рис. 3. Структура нанокластера Cu/Si в различные моменты охлаждения после образования частицы ядро-оболочка (вверху – в разрезе, внизу – внешний вид): а) 0.75; б) 7.5; в) 75; г) 750 нс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Под облучением релятивистским электронным пучком с энергией 1.4 МэВ и токами от 5 до 25 мА создаются янус-подобные наночастицы Cu/SiO_x и TaSi₂/Si. Обнаружено, что наночастицы разного типа могут создаваться при изменении условий эксперимента. По результатам проведенных экспериментов и компьютерного моделирования процесса формирования нанокластера Cu–Si можно сделать вывод, что морфология кластера, состав отдельных наночастиц зависит от вида начальных объектов, давления насыщенных паров каждого компонента, концентрации кремния в сплаве и скорости охлаждения наночастицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10143).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nomoev A.V., Torkhov N.A., Khartaeva E.Ch. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 720. P. 113.
2. *Torkhov N.A.* // Semiconductors. 2018. V. 52. № 10. P. 1269.
3. *Liz-Marzán L.M.* // Langmuir 2006. V. 22. № 1. P. 32.
4. *Kalashnikov S.V., Romanov N.A., Nomoev A.V.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. № 9. Art. № 094304.
5. *Трусов Б.Г.* // Мат. III Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. (Плес, 2002). С. 217.
6. *Radnaev A.R., Kalashnikov S.V., Nomoev A.V.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 651. P. 274.
7. *Yumozhapova N.V., Nomoev A.V., Gafner Y.Y.* // Sol. St. Phenom. 2018. V. 271. P. 47.
8. *Milanesi C., Buscaglia V., Maglia F. et al.* // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. ¹ 23. P. 5859.
9. *Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др.* // ДАН. 2006. Т. 409. № 3. С. 320.
10. *Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Т. 85. № 24. Art. № 245102.
11. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
12. *Stukowski A.* // Model. Simul. Mater. Sci. Engin. 2009. V. 18. № 1. Art. № 015012.