

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНОЙ НАНОСТРУКТУРНОЙ РЕШЁТКИ ИЗ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Дмитрий КРЫШМАРЬ

Молдавский государственный университет

PROPRIETĂȚILE VIBRAȚIONALE ALE REȚELEI CVASIUNIDIMENSIONALE NANOSTRUCTURATE DIN SILICIU AMORF

În lucrare sunt efectuate cercetări teoretice privind determinarea stării cuantelor mișcării de vibrație a atomilor în nanofirele din siliciu amorf. Au fost calculate relațiile de dispersie la diferite grade de amorfizare a acestor structuri nanometrice cu dimensiuni de doar câteva monostraturi. Se arată că curbele densităților fononice, fiind în acord cu rezultatele experimentale, se schimbă semnificativ în nanofirele amorse comparativ cu nanofirele cristaline. Se observă efectul micșorării puternice a vitezelor medii de grup ale transportului fononilor în nanofirele din siliciu amorf, fapt explicat prin cuantificarea dimensională a spectrului fononic din cauza dezordonării legăturilor atomice, care formează nanostructurile cvasiunidimensionale.

Cuvinte-cheie: nanostructuri cvasiunidimensionale amorse, modelul Valence Force Field, transport fononic.

VIBRATIONAL PROPERTIES OF THE QUASI-ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURED LATTICE OF AMORPHOUS SILICON

In this paper, a theoretical study has been conducted to determine the quantum states of the vibration motion of atoms in amorphous silicon nanowires. Dispersion dependencies were calculated at various degrees of amorphization of such nanometer structures with dimensions of only a few monolayers. It is shown that the curves of phonon densities are in agreement with experimental results and change significantly in amorphous nanowires as compared with crystalline nanowires. The effect of a strong drop in average group velocities of the phonon transport is observed in silicon amorphous nanowires, explained by size quantization of the phonon spectrum due to a disordering of atomic bonds that form quasi-one-dimensional nanostructures.

Keywords: quasi-one-dimensional amorphous nanostructures, Valence Force Field model, phonon transport.

Введение

Среди перспективных направлений исследований в современной физике важную роль играет изучение аморфных наноструктур [1-3]. Эффект падения решёточной теплопроводности в таких соединениях может быть использован в термоэлектрических применениях [4,5]. На деле как теоретически, так и практически трудно выявить различие между истинно аморфными телами и кристаллическими твёрдыми телами, если размеры кристаллов очень малы [6]. Даже у аморфных материалов есть некоторый ближний порядок в атомном масштабе длины из-за природы химической связи. Кроме того, в очень маленьких кристаллах большая часть атомов находятся на поверхности кристалла или вблизи неё; релаксация поверхности и межфазные эффекты искажают атомные местоположения, уменьшая структурную упорядоченность. Для практических применений помимо манипулирования теплопроводностью можно также использовать и то, что аморфная форма имеет более высокую скорость роста по сравнению с любой другой формой. Однако даже при самых передовых методах определения структурных характеристик, таких как дифракция рентгеновских лучей и просвечивающая электронная микроскопия, возникают трудности в различении аморфных и кристаллических структур на этих масштабах.

Аморфному состоянию вещества в целом свойственна атомарная структура, имеющая ближний порядок, а характерный для кристаллических структур дальний порядок отсутствует [7-10]. Один из самых доступных материалов – аморфный кремний (a-Si). Он является некристаллической аллотропной формой кремния [11]. Он может существовать в тонких плёнках при низких температурах на различных подложках, а также, например, в форме нанонитей, преоставляя ряд уникальных возможностей для разнообразных применений в электронике и фофонике. Кремний является четырёхкратно скоординированным атомом, который, как правило, тетраэдрически связан с четырьмя соседними атомами кремния. В кристаллическом кремнии (c-Si) эта тетраэдрическая структура продолжается в широком

диапазоне, образуя хорошо упорядоченную кристаллическую решётку. В аморфном кремнии этого дальнего порядка нет. Скорее всего, атомы образуют непрерывную случайную сетку. Кроме того, не все атомы в аморфном кремнии четырехжды скоординированы. В связи с неупорядоченной природой материала некоторые атомы имеют оборванные связи. Физически эти оборванные связи представляют собой дефекты в непрерывной случайной сетке и могут вызывать аномальные электрический и тепловой режимы.

Метод расчёта энергетических спектров в кремниевых аморфных квазиодномерных структурах

Нами проведены теоретические исследования фононного транспорта в аморфных кремниевых нанонитях. Рассчитаны дисперсионные зависимости (см. рис.1) при различных степенях аморфизации таких наноразмерных структур с размерами всего в несколько монослоёв (ML). Аморфизация кристаллических квазиодномерных соединений достигалась за счёт вариации параметров межатомных взаимодействий, входящих в модель Valence Force Field (VFF) колебаний кристаллической решётки [12,13]. При расчёте энергетического спектра аморфных нанонитей были учтены следующие механизмы межатомных взаимодействий: двухчастичные “stretching”, трёхчастичные “bending”, “stretching-stretching”, “stretching-bending” и четырёхчастичные “bending-bending”.

Система уравнений движения для атома i может быть записана в гармоническом приближении как:

$$M(i)\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, i) = -\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(i, i) u_\beta(\vec{q}, i) + \sum_{j, \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, i, j) u_\beta(\vec{q}, j), \quad (1)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$. В уравнении (1) \vec{q} – волновой вектор, ω^2 и \vec{u} – собственные значения и векторы (фононные частоты в квадрате и смещения атомов размерно-ограниченной разупорядоченной системы, соответственно), $M(i)$ – масса атома i , D – элементы динамической матрицы:

$$D_{\alpha\beta}(i, i) \equiv \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(i, j); \quad D_{\alpha\beta}(\vec{q}, i, j) \equiv \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(i, j) e^{i\vec{q}\vec{n}(j, i)}, \quad (2)$$

где $\Phi_{\alpha\beta}(i, j)$ – силовые константы межатомных взаимодействий, $\vec{n}(i, j) = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ – разность радиус-векторов двух атомов i и j .

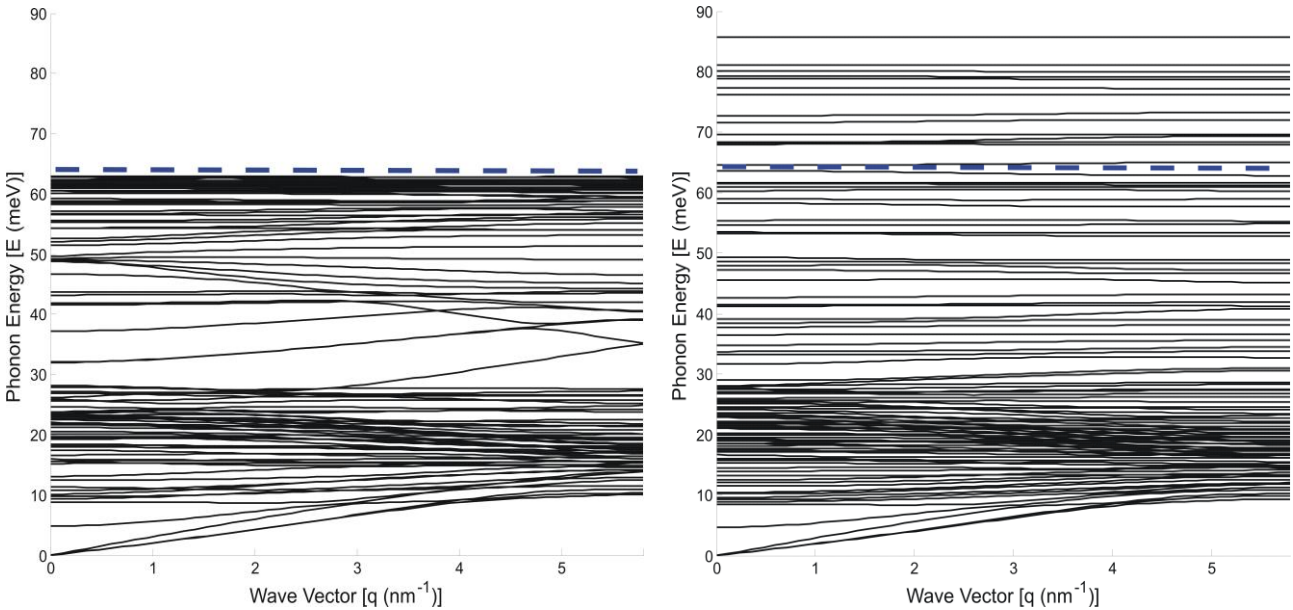


Рис.1. Фононные энергетические спектры кристаллической кремниевой нанонити 8MLx8ML (см. график слева) и такой же аморфной нанонити (см. график справа) с 90%-ной вариацией случайного распределения сил в кристаллографическом направлении [100] в рамках модели VFF.

Исходя из данных рисунка 1 можно отметить, что максимальная энергия оптических фононов увеличивается примерно от 64 мэВ в случае кристаллической нанонити до более чем 85 мэВ для аморфной наноструктуры с 90% разупорядочиванием независимо друг от друга силовых параметров межатомных взаимодействий. Т.о. в исследуемых квазиодномерных наноструктурах возрастает число т.н. «тяжёлых» малоскоростных квантов колебательного движения атомов. При более детальном рассмотрении также видно, что если в нанонити (см. рис. 1, график слева) даже фононы с энергиями в районе 53 мэВ обладают весьма заметной групповой скоростью, то для аморфного наноэлемента (см. рис. 1, график справа) практически бездисперсен весь диапазон спектра, примерно от 35 мэВ и выше, что ведёт к снижению средних групповых скоростей фононов и, соответственно, к падению решёточной теплопроводности в аморфных размерно-ограниченных наноразмерных структурах.

Для визуального представления степени влияния разупорядочения исследуемой наноструктуры на движение атомов, приведены (см. рис. 2) относительные смещения атомов кристаллической и сильно аморфизированной квантовых нитей для конкретной колебательной моды с нулевыми частотой и волновым вектором.

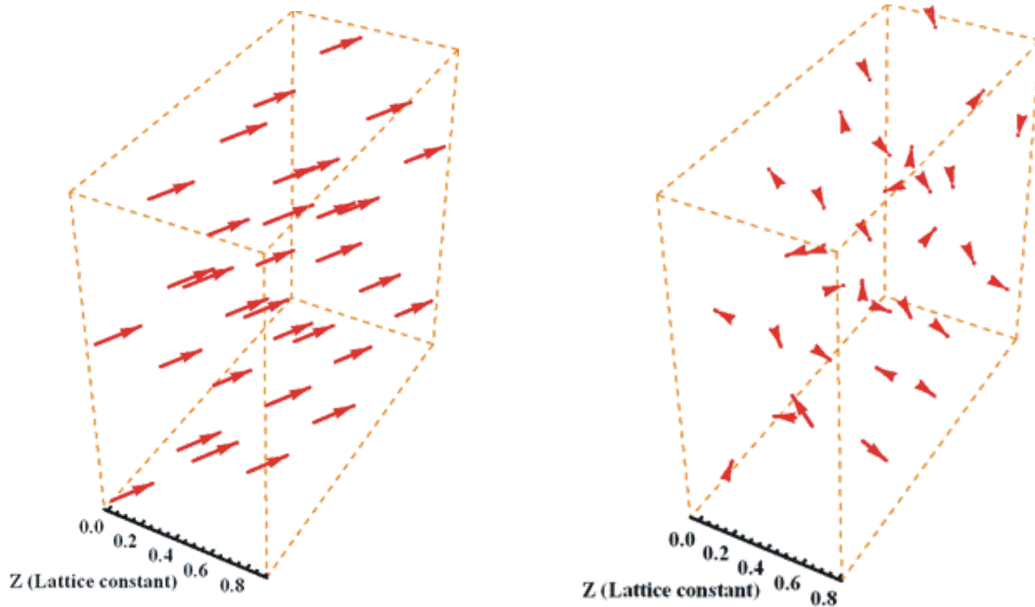


Рис.2. Собственные векторы смещений атомов в сечении кристаллической и аморфной квазиодномерных наноструктур из рис. 1, соответствующие акустической моде в длинноволновом приближении.

Фононные свойства аморфных кремниевых нанонитей

Проведенные нами расчёты показали, что для исследованных наноструктур могут быть записаны следующие формульное (3) и численное (4) представления пределов повторений (*rep*) для достоверного определения фононных плотностей состояний (обозначение нижним индексом *DOS*, рис. 3,4) и средних групповых скоростей фононов (индекс $\langle v_g \rangle$, рис. 5) аморфных нанонитей при самом высоком исследованном разбросе в значениях силовых параметров межатомных взаимодействий (*amorph* \rightarrow 90%). При других степенях аморфизации с более слабым разупорядочением динамической матрицы, очевидно более чем достаточны указанные повторения в определении исследуемых физических величин.

$$\lim_{amorph \rightarrow 0\%} rep_{DOS}^{for\ all\ nanostructures} (amorph) = \lim_{amorph \rightarrow 0\%} rep_{\langle v_g \rangle}^{for\ all\ nanostructures} (amorph) \equiv 1; \quad (3)$$

$$\lim_{amorph \rightarrow 90\%} rep_{DOS}^{NW\ 8 \times 8\ MLs} (amorph) = \lim_{amorph \rightarrow 90\%} rep_{\langle v_g \rangle}^{NW\ 8 \times 8\ MLs} (amorph) \approx 120. \quad (4)$$

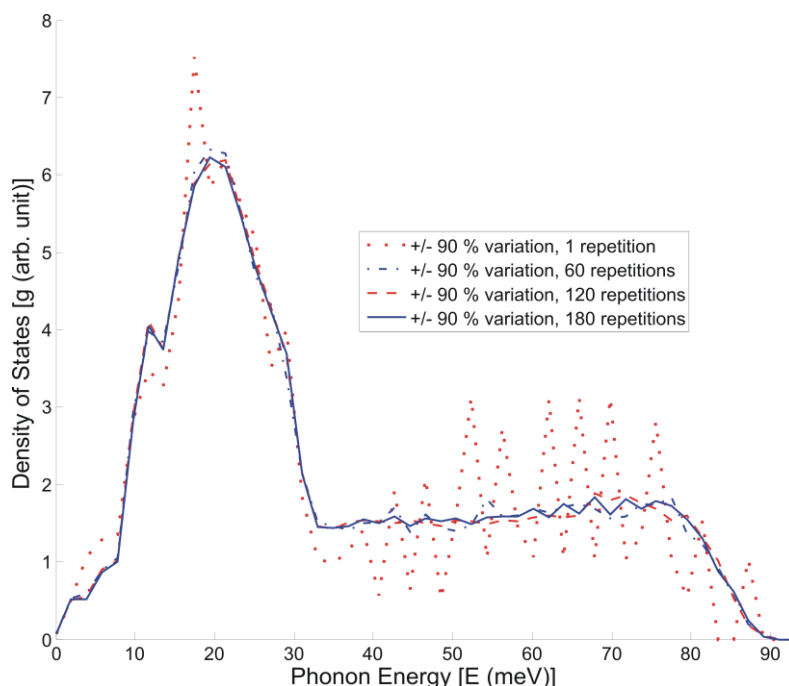


Рис.3. Сравнение кривых фоновых плотностей состояний при случайных выборках из 1, 60, 120 и 180 попыток к аморфизации кремниевой нанонити 8x8 MLs посредством +/- 90 % вариации констант взаимодействия.

При расчётах фоновых плотностей состояний необходимо для более сглаженного и точного хода плотностных зависимостей увеличивать разбиение шкалы фоновой энергии и повторные вычисления в случае аморфных нанонитей. Показано (см. рис. 4), что кривые фоновых плотностей существенно меняются в аморфных нанонитях по сравнению с кристаллическими нанонитями и приобретают более плавный ход. Акустический диапазон плотностей слабо меняется при увеличении степени аморфизации, образуя так называемый бозонный пик при сильном разупорядочении динамических матриц [1-3], в то время как оптическая часть зависимости уплощается и уширяется в сторону больших энергий.

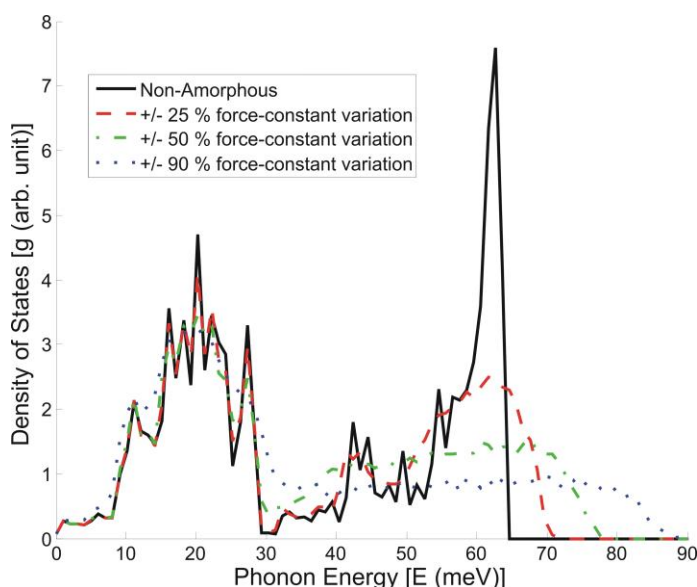


Рис.4. Плотности фоновых состояний для кремниевых аморфных нанонитей с различными степенями разупорядочения в распределении силовых констант.

Существенно влияние описанного метода аморфизирования наноструктур на средние групповые скорости фононов (см. рис. 5). Начиная с малых вариаций динамических матриц, нарушаются оптические свойства фононов кристаллической нанонити, с монотонной тенденцией к подавлению скоростей в аморфизированных структурах. В свою очередь, акустические характеристики фононов даже

в нанонити с 50% вариацией силовых параметров взаимодействий обладают идентичными неаморфизированной нанонити средними групповыми скоростями акустических фононов в длинноволновом приближении. При более сильных нарушениях взаимодействий наблюдается резкий спад соответствующей скорости, т.о. происходит нарушение уже не только дальнего, что отражено на видоизменении оптического диапазона энергетических спектров, но и ближнего порядка взаимодействий в атомарной структуре.

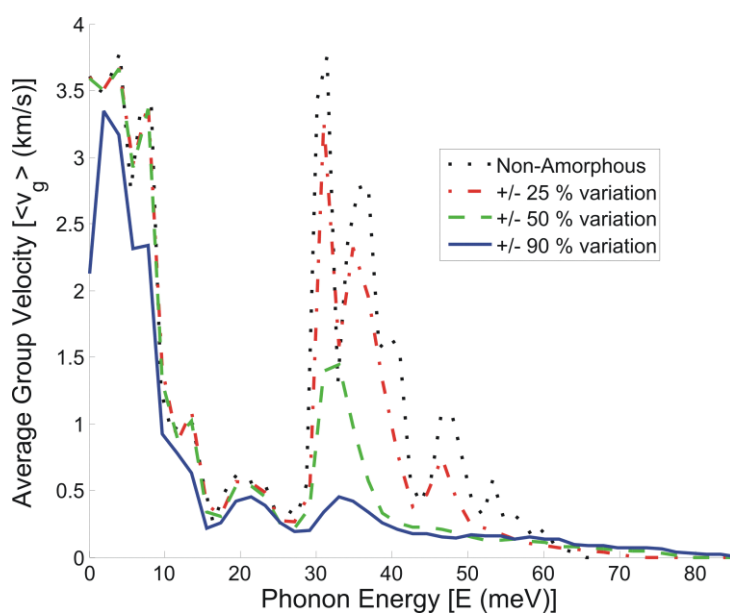


Рис.5. Средние групповые скорости фононов исследуемых кристаллической Si нанонити и некристаллических нанонитей с тремя степенями аморфизации ковалентных взаимодействий.

Выводы

Существенная перестройка плотностей фононных состояний и эффект сильного падения средних групповых скоростей транспорта фононов в кремниевых аморфных нанонитях объясняются размерным квантованием фононного спектра за счёт разупорядочения атомных связей, формирующих квазиодномерные наноструктуры. Управление степенью аморфизирования наносоединений позволяет устанавливать контроль над регулированием модифицирования фононных свойств теоретически рассматриваемых кремниевых аморфных нанонитей с разупорядоченными силами связей. Т.о. представленное в работе направление исследований выглядит перспективным с точки зрения теоретического отбора наноразмерных структур с подходящими тепловыми и электрическими свойствами для дальнейшего их внедрения в нанотехнологические устройства. В контексте фундаментальных теоретико-экспериментальных теоретических исследований следует отметить, что нами получены результаты, находящиеся в согласии с экспериментально определяемыми колебательными плотностями состояний неупорядоченных систем, проявляющих низкочастотный избыток, т.н. бозонные пики.

Литература:

1. ZORN, R. Boson peak in confined disordered systems. В: *Phys. Rev. B.*, 2010, vol.81, p.054208-1-054208-10.
2. SCHIRMACHER, W., DIEZEMANN, G., GANTER, C. Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the "Boson Peak". В: *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol.81, p.136-139.
3. FINKEMEIER, F., von NIESSEN, W. Boson peak in amorphous silicon: A numerical study. В: *Phys. Rev. B.*, 2001, vol.63, p.235204-1-p.235204-6.
4. WADA, H., KAMIJOH, T. Thermal Conductivity of Amorphous Silicon. В: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, vol.35, p.L648- L650.
5. LEE, Y.H., BISWAS, R., SOUKOULIS, C.M., WANG, C.Z., CHAN, C.T., HO, K.M. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. В: *Phys. Rev. B.*, 1991. vol.43, p.6573-6580.
6. INOUE, A., HASHIMOTO, K. *Advances in Materials Research: Amorphous and Nanocrystalline Materials*. Berlin: Springer, 2001.

7. ФЕЛЬЦ, А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Москва: Мир, 1986. 558 с.
8. БРОДСКИ, М., КАРЛСОН, Д., КОННЕЛ, Дж. *Проблемы прикладной физики: Аморфные полупроводники*. Москва: Мир, 1982. 419 с.
9. LIU, X., FELDMAN, J.L., CAHILL, D.G., CRANDALL, R.S., BERNSTEIN, N., PHOTIADIS, D.M., MEHL, M.J., PAPACONSTANTOPOULOS, D.A. High Thermal Conductivity of a Hydrogenated Amorphous Silicon Film. В: *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol.102, p.035901-1-035901-4.
10. FREEMAN, J.J., ANDERSON, A.C. Thermal conductivity of amorphous solids. В: *Phys. Rev. B.*, 1986, vol.34, p.5684-5690.
11. ZALLEN, R. *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley InterScience, 1998.
12. SAMACHO, D., NIQUET, Y.M. Application of Keating's valence force field model to non-ideal wurtzite materials. В: *Physica E.*, 2010, vol.42, p.1361-1364.
13. TUBINO, R., PISERI, L., ZERBI, G. Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potentials of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn. В: *J. Chem. Phys.*, 1972, vol.56, p.1022-1039.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках проекта для молодых учёных 12.819.05.18F и институционального проекта 11.817.05.10F.

Prezentat la 20.02.2013