

液态硅动力学性质的激活弛豫研究*

朱震刚, 刘长松

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

摘要: 利用激活弛豫技术研究了液态硅的激活能与温度之间的关系. 结果表明: 激活能在较高的温度区间为 0.2~0.3 eV, 几乎不随温度变化而变化; 而在靠近熔点处出现陡峭的增加, 增至 1.0 eV. 与此相应, 激活弛豫事件的大小随温度变化呈现相同的变化规律. 这一结果在一定程度上较好地解释了实验上观察到液态硅粘度随温度异常变化的现象, 同时它也表明液态硅的整体结构将在低温处出现异常变化.

关键词: 激活弛豫; 动力学; 液态硅

中图分类号: O522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0281-03

液态硅是最复杂的液态元素之一. 晶体硅和非晶硅均形成共价键而液态硅却具有金属的导电特征. 尽管液态硅的电导呈现金属的特征, 但低的配位数表明液态硅仍然部分地保留着其稳定金刚石结构的四面体键^[1]. 最近, 硅熔体的基本物理性质, 如密度^[2]、表面张力^[3]、粘度^[4]、电阻率^[5]、介点常数等实验结果清楚表明它们随温度变化出现一些新的现象. 从熔点到 1 600 °C 的温度范围内, 硅熔体粘度的测量结果表明: 在 1 430 °C 以上温区, 粘度随温度的变化基本满足关系式: $\eta = A \exp\left(\frac{\epsilon}{K_B T}\right)$, 这里 η 为粘度, ϵ 为激活能, K_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度; 而在 1 430 °C 以下温区内观察到粘度随温度的降低而异常增大现象 (如图 1). 深刻地理解液态硅的这一行为在技术上是十分重要, 因为反常的温度范围处在晶体硅生长的温度区间.

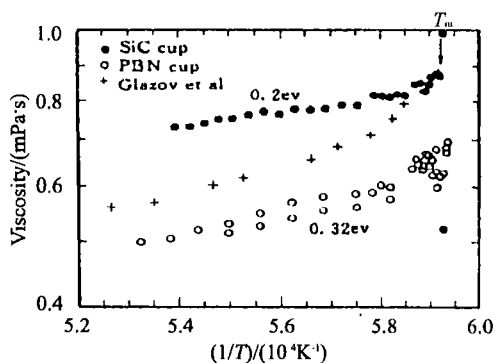


图 1 液态硅粘度与温度的关系

在过去的 10 多年里, 人们建立了许多用于

描述硅的原子相互作用势^[6]. 这些硅的原子相互作用势在某些方面可以很好地描述硅的性质. 近来, Ishimaru 及其合作者应用 Tersoff 势^[7]研究了液态硅的结构和动力学性质^[8], 我们也用该势研究了液态硅的固有结构性质^[9], 这些研究结果均表明 Tersoff 势能够非常好地描述液态硅的结构性质. 最近, Nousseau 和 Barkema 提出了运用激活弛豫技术 (the activation-relaxation technique, ART) 来研究非晶态的扩散和弛豫性质, 并成功地运用这一技术研究了非晶硅和金属玻璃的动力学性质^[10]. 它的一大优点是可以求出某一温度处的激活能. 因为材料的动力学性质, 从一级近似来讲, 是由激活能确定的, 故本文的主要目的是运用激活弛豫技术研究液态硅的动力学性质.

1 计算方法

采用 Tersoff 势描述硅原子间的相互作用, 运用等温、等容分子动力学方法, 我们取含有 512 个原子的立方晶胞作为计算单胞, 同时在单胞的 3 个方向上采用周期性边界条件. 牛顿方程用 Verlet 方法求解, 时间步长 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-3}$ ps. 系统从金刚石结构加热到所需的温度. 然后在该温度下等温运行 30 000 步. 再运行 12 000 步, 在此期间采样 60 次. 再运用激活弛豫技术研究其激活能.

激活弛豫技术详细的说明请参看文献 [11], 下面我们对其作一简单介绍: 在许多的材料中, 其动力学性质可以由一系列的亚稳态及亚稳态间的能垒精确地描述. 从一级近似的角度, 材料的

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 朱震刚 (1941-), 男, 研究员.

动力学性质由激活能确定, 即将组态从一局域极小值激发到近邻的鞍点所需要的能量. 目前的激活弛豫技术提供了一个局域的探测能量空间 (即从一个局域极小值跳跃到另一个局域极小值) 的方法. 激活弛豫技术由两步组成: 激活→由局域极小值到近邻鞍点; 弛豫→由鞍点弛豫到另一局域极小值. 这一过程常被称为一个 ART 事件, 该事件的大小可以由那些原子运动的距离小大某一值的原子总数目来确定. 在具体的算法中, 第二步有一些标准方法来实现, 如共轭梯度极小化方法. 正如我们所知, 在鞍点, 能量的一阶微商等于 0, 二阶微商 (即 Hessian 矩阵的本征矢量) 中一个为负值其余均为正值. 这一具有负的曲率的方向即为极小化的通道. 然而, 通过求 Hessian 矩阵来找到鞍点相当费时. 因此在目前的 ART 中, 具体的计算则是定义一个力

$$\mathbf{G}; \mathbf{G} = \mathbf{F} - [1 - (/(1 + \alpha x))](\mathbf{F} \cdot \Delta x) \Delta x$$

$\mathbf{F}$ 为通常的力 (势能的一阶微商), Δx 为相对于原极小处的位移矢量, α 为一控制到达鞍点快慢的参数. 这样原子反复地按 $\mathbf{G}$ 来运动, 直至 $\mathbf{G}$ 为 0 或者 $\mathbf{F} \cdot \Delta x$ 改变符号, 便到达了所找的鞍点.

2. 结果和讨论

我们采用激活弛豫技术 (通过确定 1 200 个 ART 事件的平均局域鞍点能和局域极小能的差值) 计算了六个不同温度下的激活能 (或能垒)^[12]. 这些结果如图 2 所示. 由该图可以很明显地看出, 温度为 2 800 K 时的激活能为 1.03 eV, 它比其它 5 个温度下的激活能 0.2 ~ 0.3 eV 大很多. 这结果表明随温度下降, 在比较高的温度区间激活能几乎不变, 而在较低的温度时激活能则出现一陡峭的上升. 为进一步证实激活能与温度这种关系的行为特征, 我们再分别计算了温度为 2 800、2 850、2 900 和 2 950 K 下的 1 200 个 ART 事件, 由此得到的激活能也在图 2 中给出. 进一步的计算结果清楚地表明激活能确实在低温即靠近熔点处出现陡峭的增加.

图 3 给出了上述所计算的 ART 事件的大小与温度的关系. ART 事件的大小与温度的关系行为和激活能与温度的关系相一致, 即 ART 事件的大小也随温度下降在较低的温度区域出现陡峭的增加. 由此我们可以知道低温处激活能的异常变化是由于 ART 事件中移动的原子总数目增加

所导致的.

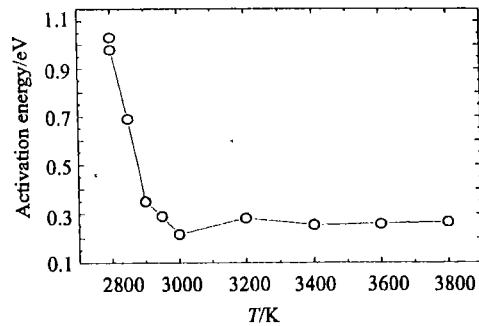


图 2 激活能与温度的关系

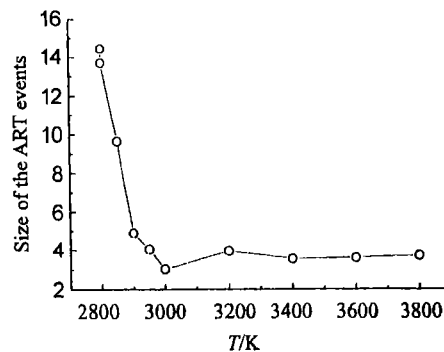


图 3 ART 事件大小与温度的关系

在文 [12] 中, 我们通过均方位移求出 5 个温度下扩散常数, 再用 Arrhenius 关系式拟合扩散常数与温度关系得到的激活能为 0.92 eV, 而本文中采用激活弛豫技术所得到的激活能为 0.20 ~ 1.03 eV, 二者之间存在差异. 我们认为以下两点是引起这种差异的主要原因: ① 由激活弛豫技术得到的激活能与所采用 Metropolis 拒绝-接收 (accept-reject) 准则有关, 本文我们选用的准则是 0.5 eV, 如果该值选大一些则激活能将增大; ② 用 Arrhenius 关系式拟合所得到的激活能是所拟合的温度范围的平均激活能.

根据以上所获得的结果, 我们来讨论分析液态硅的一些物理性质异常的原因. 在论文 [9] 我们给出, 键角分布函数中 52° 峰和共价键随温度的异常变化将导致传导电子的异常变化, 从而引起液态硅的电阻率出现异常行为. 然而这并不能使我们理解为何液态硅的粘度在低温处出现陡峭的增加 (如图 1 所示). 图 1 表明, 液态硅粘度的对数与温度的倒数在高温区基本满足线性关系, 而在低温靠近熔点处向上偏离线性关系. 正如大家所知, 熔体的粘度是推测熔体自身以及熔体内别的物体移动时受到的阻力, 微观上看, 它

反映了熔体内原子间的相互摩擦和相互作用。液态硅粘度的异常变化必然意味着液态硅的扩散性质也异常, 或者反之。液态硅粘度的异常行为可以由激活弛豫技术方法计算得到的激活能随温度的变化关系得到解释: 因为材料的动力学性质的第一级近似是由激活能确定的, 液态硅在高温处激活能几乎不变则意味着扩散常数的对数与温度的倒数之间满足线性关系, 它必然使得液态硅粘度的对数与温度的倒数也满足线性关系; 而低温处激活能的陡峭增大则将导致液态硅粘度与温度的线性关系发生较大偏离。

最后我们还需强调一点: 尽管液态硅的激活能随温度的异常变化可以解释液态硅的粘度随温度的不寻常的变化特征, 但是正如人们所知, 物质的性质通常是由其结构确定的, 然而我们所探测的液态硅的局域结构, 如键角分布函数中的 52° 、 60° 、 75° 峰以及与共价键有关的结构, 并没有出现类似于液态硅粘度那样的异常行为。因此, 我们初步推测, 与液态硅某些物理性质异常行为有关结构变化不是液态硅的局域结构发生变化, 而是液态硅的全局结构发生变化。根据我们对液态硅固有结构的研究结果: 液态硅中的漂浮键 (floating bonds) 和共价键的整体变化趋势分别是随温度下降而减少和随温度下降而增加, 因此在整体变化趋势上液态硅的粘度、表面张力和电阻率均随温度降低而增大。密度随温度下降而增大, 将会进一步增强液态硅的这些物理性质随温度的变化趋势。同时液态硅的这种局域结构的变化必然要引起液态硅的全局结构发生变化。根据我们得到液态硅的激活能和 ART 事件的大小随温度的关系与逾渗情形中的物理性质变化行为特征类似, 我们推测: 由于液态硅中漂浮键和共

价键随温度的变化可能导致在某一温度时液态硅中与共价键有关的结构将形成一个逾渗的网络, 于是在这一温度处某些物理性质将出现突然的变化。

参考文献:

- [1] GLAZOV V M, CHIZHEVSKAYA S N, GLAGOLEVA N. Liquid semiconductors. Plenum, New York, 1980.
- [2] SASAKIA H, TOKIZAKI E, TERASHIMA K, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 133: 3803;
SASAKI H, TOKIZAKI E, TAKEDA S, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 482.
- [3] SASAKI H, TOKIZAKI E, HUANG X, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 3432.
- [4] SASAKI H, ANZAI Y, HUANG X, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 414.
- [5] SASAKI H, IKARI A, TERASHIMA K, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 3426.
- [6] BALAMANE H, HALICIOGLU T, TILLER W A. Phys Rev, 1992, B46: 2250.
- [7] TERSOFF J. Phys Rev, 1988, B38: 9902; 1989, B39: 5566.
- [8] ISHIMARU M, YOSHIDA K, MOTOOKA T. Phys Rev, 1996, B53: 7176;
ISHIMARU M, YOSHIDA K, KUMAMOTO T. Phys Rev, 1996, B54: 4638.
- [9] LIU C S, ZHU Z G, XIE J, et al. Phys Rev, 1999, B60: 3194.
- [10] BARKEMA G T, MOUSSEAU N. Phys Rev Lett, 1996, 77: 4358; 1998, 81: 186;
MOUSSEAU N, LEWIS L J. Phys Rev Lett, 1997, 78: 1484; Phys Rev, 1997, B56: 9461.
- [11] MOUSSEAU N, BARKEMA G T. Phys Rev, 1998, E57: 2419.
- [12] ZHU Z G, LIU C S. Phys Rev, 2000, B61: 9322.