

分子动力学模拟液态硅的扩散性质*

刘长松, 朱震刚

(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: 运用分子动力学方法模拟液态硅的扩散性质, 结果表明: 液态硅中密度的变化并未引起液态硅扩散常数明显规律变化; 液态硅扩散常数随温度的变化则可以用 Arrhenius 经验式较好地拟合, 由此得到的扩散指数前因子为 $30.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 激活能为 0.92 eV, 二者的数值与其它方法的结果相比均偏大, 表明由 Tersoff 势得到的原子间相互作用大于真实系统中硅原子间的相互作用.

关键词: 分子动力学模拟; 液态硅; 扩散

中图分类号: O572.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0279-02

液态硅是最复杂的元素液态之一. 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. 硅熔化时其密度增加 $\sim 10\%$ ^[1], 液态硅的平均近邻配位数由晶体中的 4 个增加 6 个多^[2]. 实验测定的液态硅的结构因子展现出独特的特征, 极不同于简单金属. 最近, 对硅熔体的基本物理性质, 如密度、表面张力、粘度、电阻率、介电常数的实验结果出现一些新的现象^[3]. 如, 随着温度降低, 在 1 430 °C 至熔点 1 414 °C 附近, 观察到了熔体密度的异常增大.

分子动力学模拟是分析液态结构和动力学性质的一种非常有用的技术. 尽管从头计算方法分析原子结构方法已取得了很大进展, 但它仍然很难应用到大的系统. 因此采用经验势的常规分子动力学方法仍是必要的. 在过去的十多年里, 人们建立了许多用于描述硅的原子相互作用势^[4]. 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. 最近, Ishimaru 及其合作者应用 Tersoff 势^[5]研究了液态硅的结构和动力学性质^[6], 我们也用该势研究了液态硅的固有结构性, 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^[7]. 本文的主要目的是运用分子动力学方法研究液态硅扩散性质与温度和密度的关系.

采用 Tersoff 势^[5]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 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-3} \text{ ps}$. 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. 通过原子的均方位移求得扩散常数. 当讨论温度的影响时, 选取了 6 个温度: 2 800, 3 000, 3 200, 3 400, 3 600, 3 800 K, 密度均为 2.57 g/cm^3 . 当讨论密度的影响时, 选取了 5 个密度: 2.53, 2.55, 2.57, 2.59, 2.61 g/cm^3 , 温度均为 3 000 K^[7].

扩散系数通过 Einstein 关系式获得:

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t}$$

其中,

$$\langle R^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i [R_i(t+s) - R_i(s)]^2 \right\rangle$$

$R_i(s)$ 是第 i 个原子在 s 时刻的位置. 表 1 和表 2 分别给出了不同温度和不同密度下的扩散常数.

由表 1 和表 2 可以看出, 扩散常数比用从头计算^[8]或用半经验、经验势计算^[9]得到的结果 ($1.0 \times 10^{-4} \sim 2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 大. 密度的变化并没有导致扩散常数明显地变化. 然而, 一般

表 1 不同密度下的扩散常数¹⁾

$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.53	2.55	2.57	2.59	2.61
Diffusion coefficient / ($10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	8.8	8.3	9.0	9.5	8.7

1) $T = 3\,000 \text{ K}$

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 刘长松 (1966-), 男, 副研究员.

表 2 不同温度下的扩散常数¹⁾

T/K	2800	3000	3200	3400	3600	3800
Diffusion coefficient/ ($10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	6.5	9.0	10.5	13.1	15.5	18.3

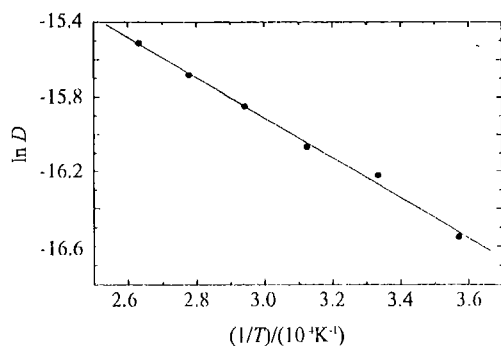
1) $D = 2.57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 

图 1 扩散常数随温度的变化, 实线是根据 Arrhenius 关系式作的拟合

来讲, 密度的增加将导致扩散常数减少. 我们认为这是因为密度的变化比较小, 同时扩散指数前因子比较大.

表 2 表明, 扩散常数随温度的增加而明显增大. 图 1 给出了扩散常数的自然对数与温度的倒数的关系, 并给出了用 Arrhenius 关系式得到的拟合线. 由该图可以看出, 液态硅的扩散常数可以用 Arrhenius 关系式拟合. 由此得到的原子扩散的激活能为 0.92 eV , 扩散指数前因子为 $30.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 我们得到的激活能大于 Stillinger 和 Weber 求得的激活能 0.56 eV ; 指数前因子远远大于 Stillinger 和 Weber 求得的结果 $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10]. 非常大的指数前因子和比较大的激活能表明, 由 Tersoff 势求得的原子间相互作用力比真实系统中原子间相互作用力大, 这一点与 Tersoff 势得到的高熔点相一致^[11]. 如果我们将 Tersoff 势得到的高熔点与硅的真实熔点对比并进行修正 (即 $D = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT'}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT} \frac{T'}{T}\right)$), 这样我们得到的激活能约为 0.46 eV , 它与 Stillinger 和 Weber 求得的激活能非常接近. 另

外, 非常大的指数前因子使得我们得到的扩散常数大于从头计算及用其它经验势求得的结果, 同时它也说明了为什么小的密度变化并未引起扩散常数规律地变化.

参考文献:

- [1] GABATHULER J P, STEEB S. Naturforsch A, 1979, 34: 1314.
- [2] SASAKI H, TOKIZAKI E, TERASHIMA K, et al. Jpn J Appl Phys, 1994, 33: 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; SASAKI H, ANZAI Y, HUANG X, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 414; SASAKI H, IKARI A, TERASHIMA K, et al. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 3426.
- [4] BALAMANE H, HALICIOGLU T, TILLER W A. Phys Rev, 1992, B46: 2250.
- [5] TERSOFF J. Phys Rev, 1988, B38: 9902; Phys Rev, 1989, 39: 5566.
- [6] ISHIMARU M, YOSHIDA K, MOTOOKA T. Phys Rev, 1996, B53: 7176; ISHIMARU M, YOSHIDA K, KUMAMOTO T, et al. Phys Rev, 1996, 54: 4638.
- [7] LIU C S, ZHU Z G, XIA J, et al. Phys Rev, 1999, B60: 3194; ZHU Z G, LIU C S. Phys Rev, 2000, 61: 9322.
- [8] STICH I, CAR R, PARRINELLO M. Phys Rev Lett, 1989, 63: 2240; Phys Rev 1991, B44: 4262; CHELIKOWSKY J R, TROULLIER N, BINGGELI N. Phys Rev, 1994, 49: 114.
- [9] SERVALLI G, COLOMBO L. Europhys Lett, 1993, 22: 107; WANG C Z, CHAN C T, HO K M. Phys Rev Lett, 1991, 66: 189; VIRKKUMEN R, LAASONEN K, NIEMINEN R M. J Phys Condens Matter, 1991, 3: 7455; ALLEN P, BROUGHTON J. J Phys Chem, 1987, 91: 4964.
- [10] COOK S J, CLANCY P. Phys Rev, 1993, B47: 7686.
- [11] MORIGUCHI K, SHINTANI A. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 414.