

纳米粒子碰撞下的单晶硅表面非晶相变^{*}

段芳莉^{1)†} 王家序¹⁾ 雒建斌²⁾ 温诗铸²⁾

1) 重庆大学机械传动国家重点实验室 重庆 400030)

2) 清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084)

(2007 年 1 月 26 日收到, 2007 年 3 月 23 日收到修改稿)

应用分子动力学模拟研究了在纳米粒子的碰撞作用下, 单晶硅表面局部区域的物相转变和结构演变. 模拟表明在碰撞过程中, 基体表面碰撞区域从初始的单晶体转变为熔融态, 经历过冷液体状态之后凝固成为了非晶态. 模拟揭示的凝固转变温度与硅玻璃化温度很接近. 在颗粒反弹阶段, 与发生的冷却过程和压力去除过程相一致, 碰撞区域从瞬态的、高度无序、高度致密的过冷状态开始, 经历了结构有序度的增加和向相对疏松状态的转变. 碰撞之后所得非晶硅的平均配位数为 5.27, 其中配位数 5-6 原子构成了碰撞区域原子总数的 61.5%.

关键词: 单晶硅表面, 非晶相变, 分子动力学模拟

PACC: 6470, 6185

1. 引言

硅是一种多晶型材料, 迄今已发现了不同于金刚石结构的 11 种高压相^[1]. 在单晶硅片的微纳力学测试和微纳制造过程中, 如微纳压痕试验、纳米切削与磨削加工、以及化学机械抛光工艺等, 材料内部形成的复杂温度、应力条件导致了材料结构和形态的转变. 这些结构和形态的转变决定了材料的微纳力学特性, 决定了制造过程中的材料加工和去除机理, 并最终影响到加工后的表面性能.

在单晶硅片的微纳压痕过程中, 与试验中的加载、卸载速度和最大施加载荷等因素相关, 硅基片可能发生经历金属相的结构转变: 从金刚石结构(Si-I)转变为金属相(Si-II), 再从金属相转变为非晶硅或 Si-III 与 Si-IV 组成的混合相. 通过应用试验手段, 如探头下方基片电导率的测试、以及应用 Raman 光谱仪、透射电子显微镜的结构测试等, 微纳压痕过程中单晶硅片的相变规律已获得有效地揭示^[2-4]. 另一方面, 分子动力学方法——通过跟踪原子位置而能提供关于结构转变的直观图像——被应用于研究相变过程的原子机理^[5-7]. Cheong 和 Zhang^[5]应用分子动力学模拟得到了纳米探头作用下的单晶硅

经历金属相、转变为非晶态的相变过程; 而 Sanz-Navarro 和 Kenny^[6]的模拟研究发现压痕区域转变为多种微结构的混杂, 而不是一种单一晶相.

在单晶硅片的纳米切削、纳米磨削加工过程中, 存在着与微纳压痕过程中相类似的物相转变, 其相变过程与加工参数紧密相关^[8-10]. 在化学机械抛光中, 抛光液中的纳米颗粒对加工硅片的碰撞作用是材料机械去除的主要方式之一^[11]. 关于颗粒碰撞导致的单晶硅表面结构和形态的转变, 尚未得到深入研究^[12-13]. 本文应用分子动力学方法, 模拟了纳米颗粒入射单晶硅表面、并从表面反弹飞离的碰撞过程, 通过考察碰撞所致基体表面无序区域的局部温度、微结构稳定性、径向分布函数, 以及配位数分布等, 研究了单晶硅表面碰撞区域的物相转变和结构演变.

2. 模拟方法

在纳米粒子与单晶硅表面碰撞过程的分子动力学模拟中, 采用 Lennard-Jones 势函数^[14]描述入射颗粒的原子之间、以及颗粒原子与基体原子之间的相互作用. 为了模拟现实存在的入射颗粒与基体碰撞后

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2003CB716201)、国家自然科学基金重大项目(批准号: 50390062)和重庆市科委自然科学基金(批准号: 2006BB3203)资助的课题.

[†] 联系人. E-mail: flduan@cqu.edu.cn

反弹、飞离的现象 将 Lennard-Jones 势参数设定如下：
 $\epsilon_{pp} = 0.86 \text{ eV}$ $\sigma_{pp} = 2.27 \text{ \AA}$ $\epsilon_{ps} = 0.43 \text{ eV}$ $\sigma_{ps} = 3.0 \text{ \AA}$ ，
其中下标 pp 表示颗粒原子之间，下标 ps 表示颗粒
原子与基体原子之间。单晶 Si 基体应用经典的
Tersoff 势函数^[15]。

入射颗粒由 864 个原子组成，应用模拟退火法——从 5000K 高温缓慢冷却到 50 K——制备而成，
直径约 20 \AA 。基体的初始构形由 $26 \times 22 \times 10$ 个金刚
石晶胞构成，在 x, y, z 方向上分别为 141.2, 119.5，
54.3 \AA ，共 45760 个 Si 原子。对于颗粒和基体的入射
表面，不加边界条件限制。在基体的 $\pm x, \pm y$ 方向
上采用周期性边界条件，而在基体的 $-z$ 方向上采
用固定边界条件，即使基体底部最外围 2 层原子的
位置固定。在模拟碰撞过程之前，从 Boltzmann 分
布设定系统（颗粒和基体）原子的初始速度，使系统
温度为 300 K。让颗粒距离基体表面 $2a_0$ ，使系统弛豫
5000 fs 达到平衡态。然后，颗粒以 3000 m/s 的速度
沿 $-z$ 方向、垂直入射单晶硅基体。

环境温度设为 300 K。为了模拟系统与环境之
间的热耗散，对基体原子，除了固定位置的，进行
了速度修正，其中的修正系数由系统瞬时温度和环
境温度决定。为了考察热耗散速度对模拟结果的影
响，我们尝试了只对部分基体原子进行温度控制。
将与底部固定原子相接的 4 层原子设为温控层，只
对温控层原子进行速度修正。相比于第一种温控方

法，第二种方法使系统与环境之间具有较小的热耗
散速度。但对于本文的研究主题，两种温控方法的
分子模拟得出了相同的结论。

在分子动力学模拟所得的原子速度、位置分布
的基础上，还需计算表征基体表面无序区域物相和
结构转变的特征量。在碰撞过程中，基体表面无序
区域的范围在不断地发生着演变，因而解决无序区
域的界定问题是各种特征量计算的前提。由于碰撞
所致的重配位数原子弥散地分布于无序区域内，所
以可用重配位数原子的分布区域来大致界定基体表
面的无序区域。

3. 结果与讨论

3.1. 碰撞区域内的熔融、凝固过程

纳米颗粒与单晶硅表面的碰撞过程示于图 1，
图中仅显示了 y 方向上厚度为颗粒直径大小的系
统构形。碰撞使基体形成凹陷变形，并使凹坑周围
原子无序化，图中灰度较深的球壳状部分即为无序
区域。在颗粒入射过程中，无序区域的厚度随着颗
粒嵌入深度的增大而增大；在颗粒反弹、飞离过程
中，无序区域也显示出一定程度的形态演变。将这
一由碰撞所致的、形态和结构不断演变的无序区
域称为碰撞区域。

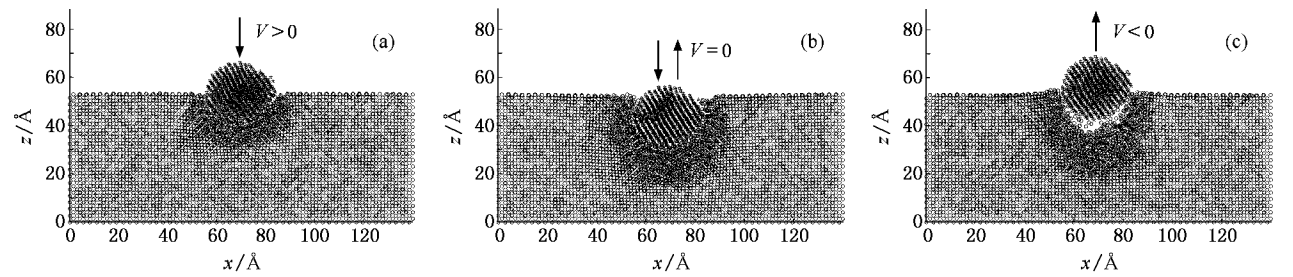


图 1 单晶硅表面碰撞区域的形成与演变 (a) 800 fs (b) 1700 fs (c) 4100 fs

相变是指在温度和压力等条件发生变化的过程
中，物相于某一特定条件下时发生的突变。为了揭
示碰撞过程中的物相转变，图 2 给出了碰撞区域局
部温度随时间的变化。随着颗粒嵌入基体，基体表
面碰撞区域的局部温度迅速升高，在 500 fs 时上升
到了最高温度 6425 K。之后，局部温度开始降低。大
约以颗粒嵌入到基体最低点时(1700 fs)为分界点，
碰撞区域温度经历了快速下降和缓慢下降两个阶
段，其冷却速度分别为 10^{14} K/s 和 10^{15} K/s 量级。在

图 2 所示终止时刻(10000 fs)局部温度为 440 K。因
此，碰撞能量首先使单晶硅表面局部发生熔化，形
成熔融态。在经历了一个以变化冷却速度发生的冷
却过程之后，碰撞区域转变为凝固态。

在从熔融态转变为凝固态的过程中，到底是在
什么时刻碰撞区域内发生了凝固转变？通过考察碰
撞区域的微结构稳定性，可以说明这一点。入射颗
粒的挤压导致了大量重配位数原子的形成，它们集
中分布于碰撞区域内。在颗粒的反弹、飞离阶段，这

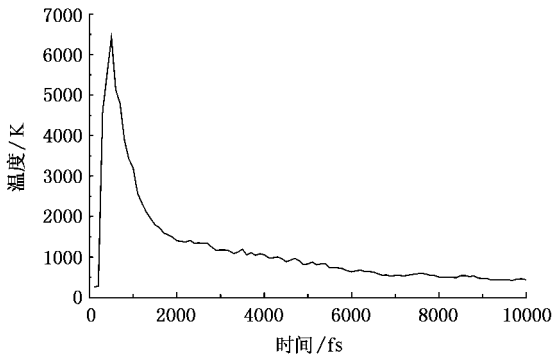


图2 碰撞区域局部温度随时间的变化

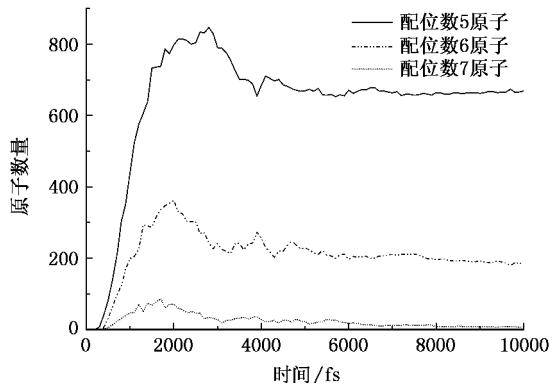


图3 碰撞区域内重配位数原子数量随时间的变化

些重配位数结构又将向较低配位数结构发生转变. 因而, 重配位数原子的数量变化能够反映出碰撞区域内结构的稳定程度. 图3是碰撞区域内重配位数原子数量随时间的变化. 在1700 fs时局部温度已降到硅熔点(1687 K)附近, 但重配位数原子数量还在发生大幅度变化, 直到6000 fs时局部温度降低到了硅玻璃化温度(~ 700 K)^[16]附近, 重配位数原子数量才趋于稳定. 表明当温度降低到熔点时, 碰撞区域没有立即发生凝固, 而是处于过冷状态, 直到温度降低到玻璃化温度附近时, 碰撞区域才发生凝固而形成玻璃态. 因此, 在碰撞过程中, 碰撞区域经历了一

个从熔融态、经历过冷状态、转变为玻璃态的凝固过程. 可以看到, 模拟得到的凝固转变温度与硅玻璃化温度很好地一致.

3.2. 碰撞区域的非晶相变

在碰撞过程初期, 形成的碰撞区域范围很小, 不便于应用统计方法分析其结构. 因此, 在这一节里从颗粒嵌入到基体最低点时(1700 fs)开始分析碰撞区域的结构演变. 如上所述, 在颗粒反弹阶段碰撞区域经历了一个快速冷却过程, 从过冷状态开始, 在玻璃化温度附近发生凝固形成固态硅. 同时, 在反弹阶段碰撞区域经历了一个压力去除过程, 在1700 fs时基体受到的颗粒施加压力最大, 随着颗粒反弹施加压力逐渐减小直至为零. 这些温度和压力条件的变化决定了碰撞区域内的结构演变.

以1700 fs, 4100 fs, 20000 fs三个时刻为代表, 演示反弹过程中碰撞区域的结构演变. 图4是碰撞区域在三个时刻的径向分布函数. 在1700 fs时(图4(a)), 碰撞区域内的原子存在范围清晰的第一配位层, 第一配位层峰值位于 2.43 \AA , 第一壳层终止于 2.83 \AA . 第一配位层之后径向分布函数呈振荡式变化, 即原子分布呈完全的无序状态. 在图4(b)中碰撞区域的原子逐渐形成第二配位层, 其峰值位于 3.78 \AA , 并且第一壳层和第二壳层之间的分界逐渐分明. 到20000 fs时(图4(c))在第一壳层和第二壳层之间已形成一个无原子半径区域.

初始的瞬态过冷液体处于高度无序状态, 其第一壳层所代表的短程序, 由原子间的基本相互关联作用导致形成. 在反弹过程中, 逐渐形成的第二壳层反映了碰撞区域内结构有序度的增加. 这主要是由于在反弹阶段经历了一个冷却过程, 碰撞区域发生弛豫, 导致了有序度的增大. 但由于冷却速度太快, 弛豫过程来不及形成结晶体, 因而碰撞区域凝固成为亚稳态的非晶硅.

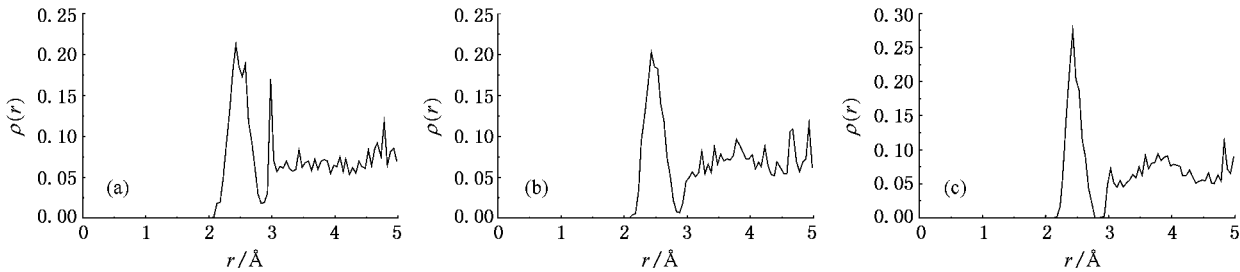


图4 碰撞区域的径向分布函数 (a)1700 fs (b)4100 fs (c)20000 fs

反弹阶段中压力去除过程对碰撞区域结构的影响,通过平均配位数表现出来.以第一壳层的终止位置为上限,对径向分布函数进行积分,得到第一壳层平均配位数.对应于图 4 中三个时刻(1700 fs, 4100 fs 和 20000 fs)的第一壳层平均配位数依次递减,分别为 6.05、5.46 和 5.27.理想单晶硅的配位数为 4,平衡态液体硅和从液态开始经由缓慢退火处理而得非晶硅的平均配位数在 4—5 之间^[17].与之相比较可知,在反弹阶段初期,碰撞区域形成了高压下的压缩、致密微结构.平均配位数递减反映了从高度致密结构向相对疏松结构的转变,但凝固而成的非晶硅仍具有比经由退火处理所得非晶硅更为致密的微结构.

径向分布函数和平均配位数均是从统计平均角

度来描述系统特征,它们只能反映碰撞区域结构的总体演变趋势.为了揭示碰撞区域内各种微结构的构成和演变,图 5 给出了碰撞区域内原子配位数的数量分布.在 1700 fs 时(图 5(a)),碰撞区域内形成了大量的重配位数原子(配位数 5、6、7 原子),在碰撞区域的全部原子中,它们所占数量比例分别为 40.5%、28.9%和 8.2%,因而重配位数原子构成了碰撞区域的 77.6%.在颗粒反弹过程中,重配位数结构向较低配位数结构转变,导致了配位数 6、7 原子的减少和配位数 4、5 原子的增多.在凝固而成的非晶硅中(图 5(c)),配位数 5 原子仍占最大比例(44.8%),还存在少量的配位数 6 原子(16.2%),几乎不存在配位数 7 原子(0.5%),这时重配位数原子占碰撞区域的 61.5%.

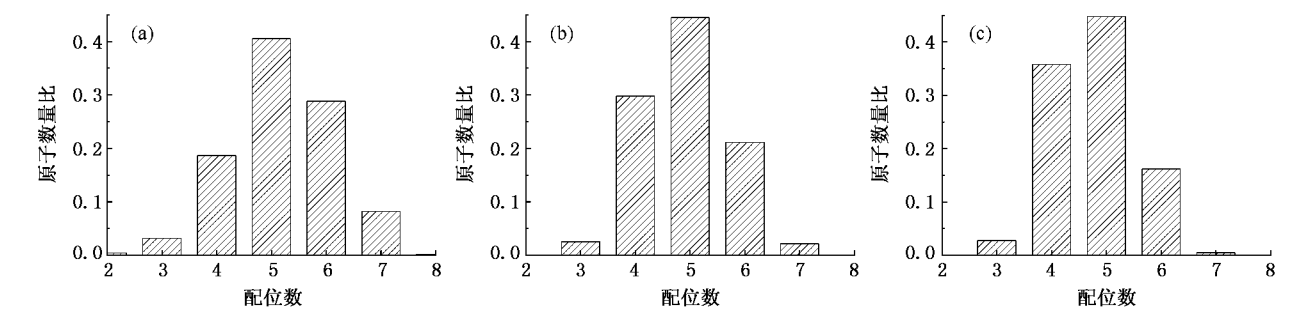


图 5 碰撞区域内原子配位数的数量分布 (a)1700 fs (b)4100 fs (c)20000 fs

4. 结 论

本文应用分子动力学方法模拟了纳米颗粒垂直入射单晶硅表面,并从表面反弹飞离的碰撞过程,通过考察碰撞所致基体表面无序区域的局部温度、微结构稳定性、径向分布函数,以及原子配位数分布等,研究了单晶硅表面碰撞区域的物相转变和结构演变,得到以下结论:

1.在碰撞过程中,碰撞区域从初始的单晶体、转变为熔融态、经历过冷状态、最后凝固形成了玻璃态.颗粒入射能量首先使碰撞区域发生熔融化.在其后的冷却过程中,当温度降低到硅熔点时,碰撞区域没有发生凝固,而是以过冷液体的形式存在,直到

温度降低到硅玻璃化温度附近时,碰撞区域才凝固成为玻璃态.模拟结果揭示的凝固转变温度与硅玻璃化温度很好地一致.

2.在颗粒反弹阶段,碰撞区域从瞬态的、高度无序、高度致密的过冷状态开始,经历了以第二壳层形成为代表的有序度增加,经历了从高度致密状态向相对疏松状态的转变,最后凝固形成了亚稳态非晶硅.这些结构演变趋势,由反弹阶段发生的冷却过程和压力去除过程所决定.

3.颗粒碰撞使基体表面局部区域转变为非晶硅.非晶结构的平均配位数为 5.27,其中重配位数原子(配位数 5、6 原子)构成了碰撞区域原子总数的 61.5%.

[1] Piltz R O , Maclean J R , Clark S J , Ackland G J , Hatton P D , Crain J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4072

[2] Kailer A , Gogotsi Y G , Nickel K G 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3057

[3] Mann A B , van Heerden D , Pethica J B 2002 *Phil. Mag.* **A 82** 1921

[4] Jang J I , Lance M , Wen S Q 2005 *Acta Mater.* **53** 1759

- [5] Cheong W C D , Zhang L C 2000 *Nanotechnology* **11** 173 Chinese)[张朝辉、雒建斌、温诗铸 2005 物理学报 **54** 2123]
- [6] Sanz-Navarro C F , Kenny S D , Smith R 2004 *Nanotechnology* **15** 692 [12] Duan F L , Luo J B , Wen S Z , Wang J X 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1661
- [7] Kim D E , Oh S I 2006 *Nanotechnology* **17** 2259 [13] Duan F L , Luo J B , Wen S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2832 (in Chinese)[段芳莉、雒建斌、温诗铸 2005 物理学报 **54** 2832]
- [8] Komanduri R , Chandrasekaran N , Raff L M 2001 *Phil. Mag. B* **81** 1989 [14] Leach A R 1996 *Molecular Modelling : Principles and Applications* (England : Longman) p174
- [9] Zarudi I , Cheong W C D , Zou J , Zhang L C 2004 *Nanotechnology* **15** 104 [15] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [10] Tang Q , Chen F 2006 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39** 3674 [16] Kelires P C , Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 562
- [11] Zhang C H , Luo J B , Wen S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2123 (in [17] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9902

Phase transformations of monocrystalline silicon surface under nanoparticle collision *

Duan Fang-Li¹⁾ Wang Jia-Xu¹⁾ Luo Jian-Bin²⁾ Wen Shi-Zhu²⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of Mechanical Transmissions , Chongqing University , Chongqing 400030 , China*

²⁾ *State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*

(Received 26 January 2007 ; revised manuscript received 23 March 2007)

Abstract

The phase transformation and the structure change of the silicon surface are investigated by molecular dynamics simulation of the incidence and recoil of a nanoparticle at the monocrystalline silicon surface. The simulation shows that during the collision process , the impacted region on the silicon surface transforms from diamond structure to a molten state , then goes through the state of supercooled liquid , and finally solidifies into an amorphous phase. Furthermore , the temperature of solidification transformation calculated from the simulation is very close to the glass transition temperature of silicon. The structure changes taking place during the nanoparticle's recoiling process are also revealed. Beginning with an instantaneous , highly disordered , and badly depressed supercooled state , the impacted region evolves along the direction to a more ordered and less depressed state. These evolutionary tendencies are determined by the cooling and unloading process the impacted region undergoes. The amorphous silicon formed after the collision has the average coordination of 5.27 , and the fivefold and sixfold coordinated atoms accounts for 61.5% of the whole atoms in the impacted region.

Keywords : monocrystalline silicon surface , phase transformations , molecular dynamics simulation

PACC : 6470 , 6185

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB716201) , the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390062) , and the Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (Grant No. 2006BB3203) .