

## О ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ И ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ НАНОСИСТЕМ Au-Si

**А.Ю. Картошкин, В.М. Самсонов, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов**

*Тверской государственный университет, 170002, Россия, Тверь, ул. Садовый пер., 35*  
[samsonoff@inbox.ru](mailto:samsonoff@inbox.ru)

## CONCERNING THE SURFACE SEGREGATION AND PHASE DIAGRAMS OF Au-Si NANOSYSTEMS

**A.Yu. Kartoshkin, V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puitov**

*Tver State University, 35 Sadoviy lane, Tver, 170002 Russia*  
[samsonoff@inbox.ru](mailto:samsonoff@inbox.ru)

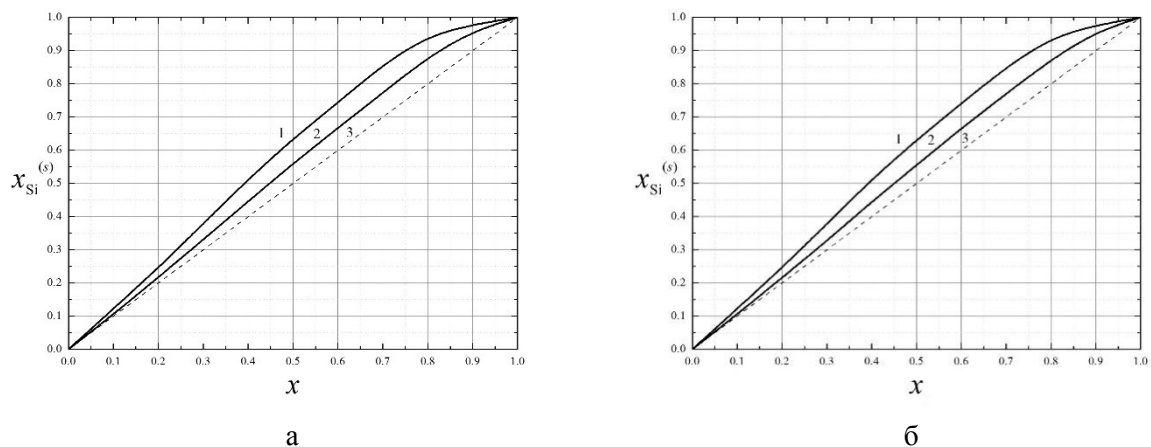
Обсуждаются взаимосвязанные проблемы сегрегации в бинарных наночастицах и фазовой диаграммы для наносистем. С использованием термодинамического и атомистического моделирования установлено, что в наносистемах Au-Si спонтанная поверхностная сегрегация пренебрежимо мала. Построены фазовые диаграммы для трёх типов наносистем Au-Si: сферическая наночастица Au-Si, системы «нанокляпка Au-Si – твёрдая наночастица Si (или Au)» и системы, отвечающей нанокляпке Au-Si на торце нановискера Si.

Two interrelated problems of the surface segregation in binary nanoparticles and of the phase diagram for the nanoscale systems are discussed. Employing the thermodynamic and atomistic simulations we have found that the spontaneous surface segregation in Au-Si nanosystems is negligibly small. Phase diagrams have been designed for three types of Au-Si eutectic nanosystems: (i) a spherical Au-Si nanoparticle; (ii) nanosystem «Au-Si nanodroplet – solid Si (or Au) nanoparticle»; (iii) nanosystem presented by an Au-Si nanodroplet on the butt of the Si nanowhisker.

Значение фазовых диаграмм трудно переоценить. Применительно к объёмным бинарным сплавам значение и типы фазовых диаграмм подробно обсуждаются в [1]. На современном уровне подходы к построению фазовых диаграмм объединяет методология CALPHAD (CALculation of PHASE Diagrams), сочетающая использование всех имеющихся экспериментальных данных и теоретических моделей, которые можно рассматривать как термодинамическое моделирование, поскольку имеются в виду не элементарные термодинамические расчёты, а разработка и применение некоторых численных алгоритмов к различным моделям рассматриваемых термодинамических систем. В настоящее время большие усилия исследователей направлены на распространение методологии CALPHAD на наносистемы. Проблемы разработки NANOCALPHAD детально обсуждаются в [2]. Однако, как будет показано ниже, даже само понятие фазовой диаграммы для наносистемы неоднозначно. Наносистемы Au-Si представляют особый интерес, поскольку Au используется в технологиях получения нанокристаллических наночастиц Si (нанокремния). В частности, нановискеры Si выращиваются по технологии Пар-Жидкость-Кристалл (ПЖК). Имеется в виду, что пары Si конденсируются на торце растущего нановискера Si не непосредственно, а через нанокляпку расплава Au-Si, находящуюся на торце вискера. Такая нанокляпка выступает в роли своеобразного катализатора, ускоряющего рост вискера.

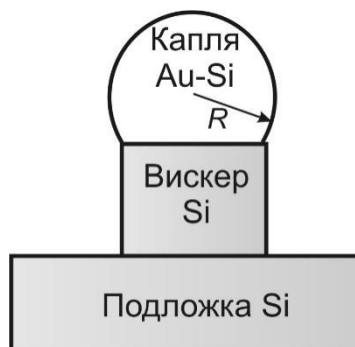
Проблема построения фазовых диаграмм для бинарных наносистем тесно связана с проблемой прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах.

Действительно, наночастицу, где число поверхностных атомов сопоставимо с общим числом содержащихся в ней атомов, нельзя рассматривать как термодинамическую фазу в обычном смысле. Соответственно, выраженная поверхностная сегрегация, т.е. формирование структур ядро-оболочка, затрудняет как построение фазовой диаграммы, так и её интерпретацию. Напротив, отсутствие заметной сегрегации существенно упрощает задачу. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование бинарных металл-полупроводниковых наночастиц Au-Si с использованием потенциала ADP, специально разработанного для системы Au-Si [3], не выявило каких-либо признаков сегрегации одного из компонентов. Термодинамическое моделирование сегрегации основывалось на решении уравнение Батлера. Энергия Гиббса смещения рассчитывалась с использованием уравнения Редлиха-Кистера, применение которого не требует введения в рассмотрение активностей компонентов, не имеющих, на наш взгляд, физического смысла. В целом алгоритм расчёта тот же, что и использованный нами ранее для бинарных металлических наночастиц [3]. На рис. 1 представлены зависимости мольной доли  $x_{Si}^{(s)}$  кремния в поверхностном слое бинарных наночастиц Au-Si размером примерно 4.0 нм (число атомов, содержащихся в частице,  $N = 2000$ ). Температура  $T = 1600$  К отвечает твёрдому состоянию, а  $T = 1700$  К – жидкоподобному (температура плавления объёмного кремния равна 1687 К, но с уменьшением размера частиц она уменьшается [4]). Видно, что в нанокляпях  $x_{Si}^{(s)}$  ближе к среднему значению  $x$ , характеризующему состав частиц, но в обоих случаях (см. рис 1а и рис. 1б) сегрегация незначительна. Следует также отметить, что приближение конечного источника сегрегирующего компонента (кривые 2) для наночастиц является, несомненно, более точным, тогда как приближение неограниченного источника более адекватно поверхности объёмного сплава.



**Рис. 1** - Зависимость мольной доли  $x_{Si}^{(s)}$  кремния в поверхностном слое наночастиц Au-Si, содержащих 2000 атомов от среднего значения  $x$ , мольной доли Si, содержащегося в частице: а –  $T = 1600$  К, б –  $T = 1700$  К. Кривые 1 отвечают модели неограниченного источника, кривые 2 – модели ограниченного источника сегрегирующего компонента, штриховая прямая 3 отвечает предельному случаю отсутствия сегрегации

Перейдём к проблеме построения фазовых диаграмм для наносистем Au-Si. В данной работе представлены результаты для трёх типов наносистем Au-Si: 1) сферическая бинарная наночастица Au-Si, содержащая 2000 атомов (радиус  $R \approx 2$  нм); 2) наносистема «сферическая капля Au-Si радиусом 5 нм, контактирующая с твёрдой наночастицей Au или Si того же радиуса»; 3) наносистема, представленная нанокляпелю Au-Si, находящейся на торце нановискера Si (рис. 2).



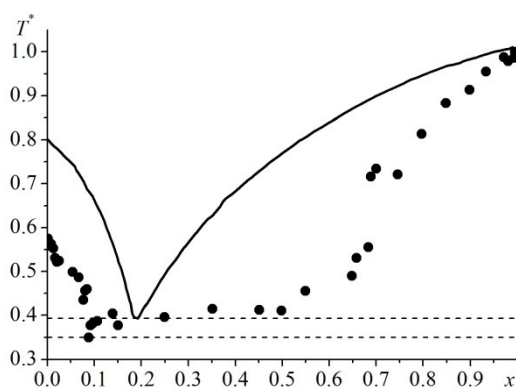
**Рис. 2** - Схематичное изображение наносистемы типа 3

Первая из трёх указанных систем исследовалась с использованием МД моделирования, а вторая и третья – с использованием термодинамического моделирования. Воспроизведение двух последних систем в МД экспериментах затруднительно. Вместе с тем, на сегодняшний день, по крайней мере, для наносистем эвтектического типа методологию CALPHAD распространяют не на отдельные наночастицы, а на системы из двух объектов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. В МД экспериментах (система типа 1) для получения точки на линии ликвидуса твёрдая наночастица Au-Si нагревалась до полного исчезновения признаков кристаллических включений. Обычно [1] фазовые диаграммы получают построением кривых охлаждения расплава, что позволяет, в принципе, обнаружить и идентифицировать все твердые включения, возникающие в процессе охлаждения. Однако в МД экспериментах наблюдение даже прекурсоров зародышей твёрдой фазы в квазиравновесно охлаждающихся нанокляпьях расплава потребовало бы времён наблюдения, недоступных для компьютерного эксперимента. Однако поскольку в нанокляпьях Au-Si не ожидается появление каких-либо иных кристаллических включений, кроме Au (ГЦК) и Si (diamond), переход от кривых охлаждения нанокляпель к кривым нагрева твердых наночастиц представляется вполне обоснованным. Наносистемы типов 1 и 2 уже рассматривались ранее в нашей недавней работе [5]. Учитывая это, ниже для них приводятся только результаты, а наносистема типа 3 обсуждается несколько детальнее. На рис. 3 представлены МД результаты для для наночастиц Au-Si (система типа 1). На оси ординат представлена приведённая температура  $T^*$ , т.е. отношение абсолютной температуры к температуре плавления Si (точка плавления объёмной фазы Si применительно к экспериментальной фазовой диаграмме и для наночастиц Si того же размера, что и бинарные наночастицы Au-Si, когда именно для них строится фазовая диаграмма). Видно, что при переходе к наночастицам эвтектическая температура уменьшается, а эвтектическая точка смещается в сторону меньшего значения  $x^e$ . Если пересчитать на температуры в Кельвинах, то уменьшение эвтектической температуры оказывается весьма значительным – примерно 250 К.

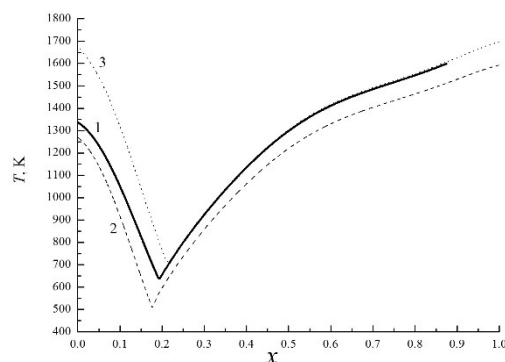
На рис. 4 представлены фазовые диаграммы, рассчитанные с использованием термодинамического моделирования для наносистем типов 2 и 3. Здесь же сплошной линией (кривая 1) представлена расчётная линия ликвидуса для объёмного сплава Au-Si, которая в точности совпадает с экспериментальной [6]. Следует пояснить, почему при описании системы типа 2 упоминаются твёрдые наночастицы Au или Si. Хорошо известно, что при  $x < x^e$  в двухфазной области из расплава выпадают твёрдые включения Au, а при  $x > x^e$  – твёрдые включения Si. Соответственно, при отсутствии специфических эффектов, например сегрегации, мы, следуя работе [7], полагаем, что при  $x < x^e$  реальные нанокляпья Au-Si могут находиться в равновесии с твёрдыми наночастицами Au, а при  $x > x^e$  – с твёрдыми наночастицами Si. Видно, что для наносистемы типа 2 (кривая 2) эвтектическая температура уменьшается примерно на 150 К по сравнению с её значением для объёмного сплава. Эвтектическая точка,

как и в МД экспериментах, смещается влево, но не столь значительно по сравнению с МД результатами (рис. 3). При  $x = 0$  температура на линии ликвидуса отвечает температуре плавления наночастиц золота того же размера, а при  $x = 1$  – температуре плавления наночастиц Si (см. [4]). Линии солидуса на рис. 4 не показаны: поскольку они отвечают горизонтальным прямым, проходящим через эвтектическую точку.

Наиболее интересна, на наш взгляд, кривая 3 на рис. 4, отвечающая фазовой диаграмме системы типа 3. В данном случае, т.е. для наносистемы «вискер Si – нанокляпа Au-Si», эвтектическая температура превышает эвтектическую температуру объёмного сплава примерно на 100 К, а эвтектическая точка несколько смещена вправо, т.е. отвечает более высокому содержанию Si в нанокляпе по сравнению с эвтектическим объёмным сплавом. Правая ветвь линии ликвидуса ( $x > x^e$ ) практически совпадает с кривой 1, отвечающей объёмному сплаву. Примерно такой же результат был получен в работе [7]. Однако в этой работе не объясняется, почему левая ветвь фазовой диаграммы 3 ( $x < x^e$ ) проходит заметно выше, чем левая ветвь фазовой диаграммы объёмного сплава. Наше объяснение заключается в следующем. Левая ветвь объёмной фазовой диаграммы отвечает переходу из области бинарного расплава в двухфазную область, где расплав Au-Si находится в термодинамическом равновесии с твёрдыми ГЦК-включениями Au. Соответственно, температура ликвидуса при  $x = 0$  отвечает точке плавления объёмной фазы Au. В системе 3 нанокляпе расплава Au-Si «навязано» равновесие с нановискером Si при всех значениях  $x$ . Соответственно, точки на линии ликвидуса при  $x = 0$  и при  $x = 1$  должны отвечать температуре плавления нановискера Si, приблизительно равной равновесной температуре плавления объёмной фазы кристаллического кремния. И эта закономерность вполне адекватно передаётся построенной нами фазовой диаграммой.



**Рис. 3** - Сравнение фазовой диаграммы, полученной по результатам МД экспериментов на наночастицах Au-Si, содержащих 2000 атомов (точки отвечают линии ликвидуса) с экспериментальной фазовой диаграммой объёмного сплава [6], показанной сплошной линией. Штриховые линии отвечают линиям солидуса



**Рис. 4** - Фазовые диаграммы для наносистем типов 2 (кривая 2) и 3 (кривая 3), рассчитанные с использованием термодинамического моделирования. Принято, что радиусы твердых сферических наночастиц, нанокляпель Au-Si и нановискера Si одинаковы и равны 5 нм. Линия ликвидуса 1 отвечает объёмному сплаву Au-Si

С практической точки зрения значение фазовой диаграммы для системы 3 заключается в том, что оптимальный режим технологии ПЖК должен отвечать  $x = x^{(e)}$  и температуре  $T$ , несколько превышающей эвтектическую температуру  $T^{(e)}$ . Действительно, при  $T \gg T^{(e)}$  кремний не будет осаждаться на торце нановискера, а при  $T < T^{(e)}$  нанокляпа затвердеет и не

будет выполнять роль катализатора роста нановискера. При отклонении от  $x^{(e)}$  в сторону меньших или больших значений  $x$  потребовалась бы более высокая температура выращивания нанокристалла.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).*

#### **Список использованных источников:**

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
2. Kartay G. // Journal of Materials Science. 2012. V. 47. P. 8320-8335.
3. Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 6. С. 630-636.
4. Талызин И.В., Самсонов М.В., Самсонов В.М., Пушкарь М.Ю., Дронников В.В. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 7. С. 964-970.
5. Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Самсонов М.В., Самсонов В.М. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 364-373.
6. Okamoto H., Massalki T.B. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. I. 2. P. 190-198.
7. Hourlier D., Perrot P. // Materials Science Forum. 2012. V. 653. P. 77-85.