

05.00.00 Engineering science

05.00.00 Технические науки

UDC 621.315.582:537.311.33:548.4:536.75

Possible Synergetic Approaches to the Explanation of Nanomaterials High Properties

¹Yurii F. Kozlov²Yuri A. Chaplygin³Sergei P. Timoshenkov⁴Viktor I. Grafutin⁵Eugene P. Prokopev

¹Institute for Theoretical and Experimental Physics, Russia
25, B. Cheremushkinskaya street, Moscow, 117218

Dr. (Technical), Professor

²National Research University of Electronic Technology, Russia
Solnechnaya alleia, Moscow, Zelenograd, 124498

Dr. (Technical), Professor, Corr. Russian Academy of Sciences

³National Research University of Electronic Technology, Russia
Solnechnaya alleia, Moscow, Zelenograd, 124498

Dr. (Technical), Professor

⁴Institute for Theoretical and Experimental Physics, Russia
25, B. Cheremushkinskaya street, Moscow, 117218

PhD (Phys.-Mathematical), Senior Research Fellow

⁵National Research University of Electronic Technology, Russia
Solnechnaya alleia, Moscow, Zelenograd, 124498

PhD (Phys.-Mathematical), Senior Research Fellow

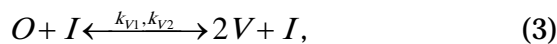
Abstract. The article is concerned with the atmospheric changes of silicon intrinsic point defects, testifies that C_I concentration of silicon interstitial atoms (I) and C_V concentration of (V) vacancies in silicon defects atmosphere are bi-state, transitions between which can be determined quasichemical reactions of Schlegel. Bi-state enables to control the existence of silicon interstitial atoms in certain conditions (for instance, creation of divacancy C_{bV} (traps (I) and (V)) in the course of bombardement). Thereby, the author develops the hypothesis of nanomaterials high properties in terms of synergetic approach, explaining nanomaterials high properties on the basis of silicon in terms of synergetic approaches (for instance, layers of flexible silicon of nanometric size). In this case the surface of flexible silicon is the trap for silicon interstitial atoms and vacancies. In terms of nanomaterials, interfaces, pinholes, interstices, vacancies, etc. of nanometric size can serve as traps for interstitial atoms. The amount of such nanoobjects C_{nD} in nanomaterials is very high. That's why mainly $C_{nD} \gg C_{bV}^{kp}$ (C_{bV}^{kp} - critical value C_{bV} , wherein $C_I = 0$, $C_V = 0$) is used. It may prevent nanomaterials from dislocation of generation, disordered regions and pinholes, originated from interstitial atoms and vacancies, formed in the process of nanomaterials work (especially under extreme conditions), which is one of the reasons of it high properties if compared to the properties of common materials.

Keywords: synergy; nanotechnologies; nanoobjects; quasichemical reactions of Schlegel; bi-stable; unbalanced phase changes.

Введение. Как известно, нарушение высоких эксплуатационных характеристик и свойств технически важных материалов на атомарном уровне связаны с генерацией на начальном этапе собственных френкелевских междоузельных пар (атомов и вакансий). Эти

междоузельные атомы и вакансии в процессе работы материалов в свою очередь взаимодействуют между собой весьма сложным образом, в результате чего создаются дефекты или комплексы дефектов сложного состава, которые могут давать в конечном счете дислокации и разупорядоченные области (РО) и поры. Такого рода нанодефекты и дефекты могут играть роль активных центров нарушения основных характеристик материала, например, к механическим и радиационным воздействиям. Предохранение основных эксплуатационных характеристик несомненно связано с необходимостью наличия в материале неких ловушек междоузельных атомов и вакансий. Эти нанобъекты в больших количествах наблюдаются в наноматериалах. В объеме наноматериала в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии и т.д. нанометровых размеров. Эти высказанные соображения на качественном уровне в свою очередь могут быть подкреплены элементарными расчетами, основанными на расчетах с использованием простейших синергетических моделей.

Рассмотрим для этого наиболее вероятные квазихимические реакции в атмосфере точечных дефектов в кремнии, ориентируясь на исследования Шлегля и Шелля [1, 2] неравновесных генерационно-рекомбинационных (ГР) процессов в полупроводниках (имеются в виду ГР – процессы электронно-дырочных пар). В системе, конечно, не исключено также протекание квазихимических реакций типа Брюсселятора, Орегонатора, Лоттки-Вольтерра [1-4] и многих других реакций, известных и неизвестных в настоящее время. Здесь ограничиваемся случаем квазихимических реакций Шлегля [1], как наиболее простых и поэтому, по-видимому, наиболее вероятных в системе собственных точечных дефектов. Исследования этих реакций [5] позволили выбрать наиболее вероятную реакционную схему из многих возможных взаимодействий I и V между собой и с бивакансиями V_2 в атмосфере собственных дефектов.



где O - символ узла идеальной решетки кремния, прямая реакция (1) представляет собой реакцию рекомбинации I и V , а обратная ей – реакцию генерации I и V под действием потока энергии. Прямые реакции (2), (3) представляют собой реакции ударной генерации I и V , а обратные им реакции являются реакциями оже-рекомбинации I и V , k_{r1} - константа скорости рекомбинации I и V , k_{r2} - генерации I и V , k_{l1}, k_{l2} - ударной генерации I и V , k_{v1}, k_{v2} - оже-рекомбинации I и V , а k_{l1}, k_{l2} - константы скоростей захвата I и V , линейного по их концентрациям (т.е. захват I бивакансией и конденсация V в V_2 с образованием бивакансии, который не нарушает равновесия в системе [6])

$$C_I \approx C_V \quad (6)$$

Скорости квазихимических реакций по C_I с учетом (5) согласно схемам (1)-(5) имеют вид

$$r_1 = -k_{r1} C_I^2 + k_{r2}, \quad (7)$$

$$r_2 = -k_{l1} C_I - k_{r2} C_I^3, \quad (8)$$

$$r_3 = -k_{v1}C_I - k_{v2}C_I^3, \quad (9)$$

$$r_4 = -k_{l1}C_I, \quad (10)$$

$$r_5 = -k_{l2}C_I. \quad (11)$$

Согласно стандартным подходам [1-4]

$$\begin{aligned} \dot{C}_I = dC_I / dt = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 = k_{f2} + [(k_{l1} + k_{v1}) - k_{l1}]C_I - \\ - (k_{f1} + k_{l2})C_I^2 - (k_{l2} + k_{v2})C_I^3 \end{aligned} \quad (12)$$

Очевидно, что изменение концентрации C_V со временем дается выражением, аналогичным (12).

Нетрудно видеть, что при $k_{f2} > 0$ уравнение (12) имеет всегда единственное стационарное решение $C_I > 0$. При $k_{f2} = 0$ («низкие» температуры и прекращение облучения, когда практически отсутствуют процессы генерации I и V), как следует из (12), появляется возможность неравновесного перехода Шлегля концентрации собственных точечных дефектов кремния C_I .

Действительно, в случае стационарного состояния $\dot{C}_I = 0$ при $k_{f2} = 0$ уравнение (12) дает

$$-(k_{l2} + k_{v2})C_I^2 - (k_{f1} + k_{l2})C_I + [(k_{l1} + k_{v1}) - k_{l1}] = 0 \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что устойчивыми стационарными решениями будут (см., например, [3,4])

$$C_I = \begin{cases} 0, & \text{if } (k_{l1} + k_{v1}) \leq k_{f1} \\ C_S, & \text{if } (k_{l1} + k_{v1}) \geq k_{f1} \end{cases}, \quad (14)$$

где

$$C_S = \frac{(k_{f1} + k_{l2})}{2(k_{l2} + k_{v2})} \cdot \left\{ \left[1 + 4(k_{l2} + k_{v2})((k_{l1} + k_{v1}) - k_{f1}) / (k_{f1} + k_{l2}) \right]^{1/2} - 1 \right\}$$

Отсюда видим, что уравнение (14) показывает возможность перехода C_I от значения $C_I = C_S \neq 0$ к некоторому значению $C_I = 0$ в случае, если параметр генерации собственных междоузельных атомов кремния становится равным параметру их потерь, т.е. $(k_{l1} + k_{v1}) = k_{f1}$. Скорость такого перехода изменяется скачкообразно и очень велика.

Отметим, что если пренебречь в реакционной схеме (1)-(5) процессами оже-рекомбинации ($k_{f2} = 0, k_{v2} = 0$), то порог такого перехода не изменится

$$C_I = \begin{cases} 0, & \text{if } (k_{l1} + k_{v1}) \leq k_{f1} \\ \left\{ \frac{((k_{l1} + k_{v1}) - k_{l1})}{(k_{f1} + k_{l2})} \right\}, & \text{if } (k_{l1} + k_{v1}) \geq k_{f1} \end{cases} \quad (15)$$

Порядки величин эффективных констант k_{ij} , входящих в (15), могут быть оценены на основании данных термодинамических расчетов в системе $I-V-O$ [7,8]: $k_{f1} = 4\pi r_{IV}(D_I + D_V)$, $k_{f2} = k_{f1}C_{IO}C_{VO}$, $k_{l2} = 4\pi r_{IV}(D_I + D_V) / C_{VO}$, $k_{l1} = k_{l2}C_{IO}C_{VO}$, $k_{v2} = 4\pi r_{IV}(D_I + D_V) / C_{IO}$, $k_{v1} = k_{v2}C_{IO}C_{VO}$, $k_{l1} \approx 4\pi r_{IV}D_I C_{bV}$, $k_{l2} \approx 4\pi r_{VV}D_V$. Здесь D_j и C_{jO} -

коэффициенты диффузии и концентрации I , V и бивакансий в состоянии термического равновесия (bV - символ бивакансии), а $r_{IV} \cong r_{IV_2} \cong r_{VV} \cong 2,35 \cdot 10^{-8}$ см, как и в работах [6-8].

Рассчитаем по этим значения k_{jj} с тем, чтобы оценить условия наблюдения неравновесных переходов типа (15). При 1100 °С согласно [6-12] $D_I = 3,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_V = D_I/5$, $C_{VO} = 8 \cdot 10^{15}$ см⁻³, $C_{IO} = 1,6 \cdot 10^{14}$ см⁻³. С этими значениями $k_{I1} = 1,06 \cdot 10^{-14}$ см³/с, $k_{I2} = 1,36 \cdot 10^{16}$ см³/с, $k_{I1} = 1,7$ с⁻¹, $k_{I2} = 2,125 \cdot 10^{-30}$ см⁶/с, $k_{V1} = 84,922$ с⁻¹, $k_{V2} = 6,64 \cdot 10^{-29}$ см⁶/с, $k_{I1} \approx 1,06 \cdot 10^{-14} C_{bV}$ с⁻¹, $k_{I2} \approx 2,12 \cdot 10^{-15}$ см³/с.

Эти результаты позволяют дать некоторые оценки критических величин значений концентраций бивакансий C_{bV}^{kp} и постоянных значений C_I , определяемых выражением (15). Согласно (15) имеем

$$C_{bV}^{kp} = \frac{k_{I1} + k_{V1}}{4\pi r_{IV} D_I} \quad (16)$$

Подставляя значения величин, входящих в (16), получаем критическое значение концентраций бивакансий $C_{bV}^{kp} = 8,2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Таким образом, при $C_{bV} > C_{bV}^{kp}$ величина $C_I = 0$, а при $C_{bV} < C_{bV}^{kp}$ величина $C_I = [(k_{I1} + k_{V1}) - k_{I1}]/(k_{I1} + k_{I2})$. Например, при $C_{bV} = 10^{15}$ см⁻³ величина $C_I = 6 \cdot 10^{15}$ см⁻³, а при $C_{bV} = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³: $C_I = 2,4 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

На основании проведенных расчетов можно сделать практически важные комментарии. В образцах кремния, содержащих большие концентрации C_I собственных междоузельных атомов кремния, при термообработках и наличии определенного рода ловушек (в нашем случае бивакансий) C_{bV} величина C_I может претерпевать неравновесный переход Шлегля: $C_I = 0$ при $C_{bV} \geq C_{bV}^{kp}$ и $C_I = C_I$ (конечное значение) при $C_{bV} \leq C_{bV}^{kp}$. Скорость такого перехода изменяется скачкообразным образом и вероятно очень велика. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (например, создание бивакансий в процессе облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. Отметим, что квазихимический подход Шлегля может с успехом применяться и при рассмотрении поведения в кремнии легирующих примесей III и V групп. Полученные результаты имеют определенный научный и практический интерес вообще для понимания сущности различных энергетических воздействий на материалы электронной техники в процессе их получения и эксплуатации.

. Особо важную роль представляет важный случай эволюции атмосферы собственных точечных дефектов в наноматериалах (например, нанокремнии) при получении и эксплуатации. В этом случае, как и для случая обычных образцов кремния, концентрациям C_I собственных междоузельных атомов кремния (I) и концентрациям C_V вакансий (V) в атмосфере собственных дефектов кремния возможно присуще наличие бистабильных состояний, переход между которыми может быть описан квазихимическими реакциями Шлегля. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (создание ловушек, например, бивакансий C_{bV} в процессе эксплуатации и облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. В связи с этим в рамках синергетического подхода выдвинута гипотеза о высоких эксплуатационных характеристиках наноматериалов, объясняющая на основе синергетических подходов высокие эксплуатационные характеристики наноматериалов на основе кремния (например, слои гибкого кремния нанометровых размеров). Здесь ловушками собственных междоузельных атомов кремния и вакансий является поверхность гибкого кремния. В объеме наноматериала, как уже упоминалось, в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии и т.д. нанометровых размеров. Причем суммарная концентрация C_{nD} ловушек

нанообъектов в наноматериалах очень велика. Поэтому в наноматериалах, по-видимому, реализуется преимущественно случай $C_{nD} \gg C_{bV}^{kp}$ (C_{bV}^{kp} - критическое значение C_{bV} , при котором наблюдаются переходы $C_I \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$, так что $C_I = 0$, $C_V = 0$). Это возможно предохраняет наноматериалы от образования дислокаций, РО и пор, источником которых могут служить собственные междоузельные атомы и вакансии, образующиеся в процессе работы наноматериала (особенно в экстремальных условиях), что и объясняет его высокие эксплуатационные свойства (например, механические и радиационные свойства) по сравнению со свойствами обычных материалов.

Заключение. Проведенное в работе рассмотрение эволюции свойств материалов атомной и электронной техники на примере кремния на основании простых моделей Шлегля, подтверждает утверждение о том, что свойства наноматериалов и обычных материалов невозможно рассматривать на чисто механической основе. Их следует рассматривать как часть общей проблематики нелинейных динамических систем, работающих вдали от равновесия (постулат И.Р.Пригожина). Полученные результаты имеют определенный научный и практический интерес вообще для понимания сущности различных энергетических воздействий на наноматериалы электронной техники в процессе их получения и эксплуатации. Особое значение приобретают в связи с этим экспериментальные исследования синергетических эффектов при синтезе и эксплуатации этих наноматериалов самыми различными физическими и химическими методами. Это возможно позволит установить, какие из сценариев синергетических моделей при определенных задаваемых параметрах внешней среды реализуются в процессе эволюции атмосферы собственных дефектов наноматериалов, например, кремния.

Примечания:

1. Schlögl F. // Zs. Phys. 1972. V.253. № 1. P.147-161.
2. Шелль Э. Самоорганизация в полупроводниках. М.: Мир, 1991. 459 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 517 с.
4. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
5. Прокопьев Е.П. Возможные синергетические подходы к проблемам радиационной физики материалов. 4 Международная конференция «Ядерная и радиационная физика», Алматы, 15-17 сент., 2003: ICNP'03. Т.2. Радиационная физика твердого тела и проблемы материаловедения. Алматы: Изд-во ИЯФ НЯЦ Р.К. 2004, с.103-133. Библиогр. 65. (см. также <http://www.prokopov.narod.ru>).
6. Баранов А.И., Васильев А.В., Коноплева Н.И. и др. // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. № 12. С. 2127.
7. Marooka M., Yoshida M. // J. Appl. Phys. 1989. V.29. №3. P. 457.
8. Okino T., Yoshida M. // J. Appl. Phys. 1989. V.28. №1. P. 86.
9. Прокопьев Е.П. // ФХОМ. 1992. № 4. С. 107-111.
10. Прокопьев Е.П. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, вып. 21. С. 80-84.
11. Прокопьев Е.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36, № 9. С. 22-25.
12. Прокопьев Е.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1994. Т. 37, № 7-9. С. 18-22.

УДК 621.315.582:537.311.33:548.4:536.75

Возможные синергетические подходы к объяснению высоких эксплуатационных характеристик наноматериалов

¹ Юрий Федорович Козлов

² Юрий Александрович Чаплыгин

³ Сергей Петрович Тимошенко

⁴ Виктор Иванович Графутин

⁵ Евгений Петрович Прокопьев

¹ Институт теоретической и экспериментальной физики, Россия
ул. Б.Черемушкинская, 25, Москва, Россия, 117218

Доктор технических наук, профессор

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Россия
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

Доктор технических наук, профессор, чл.-корр. Российской АН

³ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Россия
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

Доктор технических наук, профессор

⁴ Институт теоретической и экспериментальной физики, Россия
ул. Б.Черемушкинская, 25, Москва, Россия, 117218

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

⁵ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Россия
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

E-mail: erprokopiev@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен важный случай эволюции атмосферы собственных точечных дефектов кремния. Показано, что концентрациям C_I собственных междоузельных атомов кремния (I) и концентрациям C_V вакансий (V) в атмосфере собственных дефектов кремния возможно присуще наличие бистабильных состояний, переход между которыми может быть описан квазихимическими реакциями Шлегля. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (например, создание бивакансий C_{bV} (ловушки (I) и (V)) в процессе облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. В связи с этим в рамках синергетического подхода выдвинута гипотеза о высоких эксплуатационных характеристиках наноматериалов, объясняющая на основе синергетических подходов высокие эксплуатационные характеристики наноматериалов на основе кремния (например, слои гибкого кремния нанометровых размеров). Здесь ловушками собственных междоузельных атомов кремния и вакансий является поверхность гибкого кремния. В объеме наноматериала в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии и т.д. нанометровых размеров. Содержание таких нанообъектов C_{nD} в наноматериалах очень высоко. Поэтому в наноматериалах по-видимому, реализуется преимущественно случай $C_{nD} \gg C_{bV}^{kp}$ (C_{bV}^{kp} - критическое значение C_{bV} , при котором $C_I = 0$, $C_V = 0$). Это возможно предохраняет наноматериалы от образования дислокаций и разупорядоченных областей (РО) и пор, источником которых могут служить собственные междоузельные атомы и вакансии, образующиеся в процессе работы наноматериала (особенно в экстремальных условиях), что и является одной из причин его высоких эксплуатационных свойств по сравнению со свойствами обычных материалов.

Ключевые слова: Синергетика; нанотехнологии; нанообъекты; квазихимические реакции Шлегля; бистабильные состояния; неравновесные фазовые переходы.