

非晶氮化硅纳米粒子 I: 连续 无规网络模型

左都罗* 李道火 夏宇兴

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031)

摘要 报道了计算机组建的非晶氮化硅纳米粒子的连续无规网络模型, 较好的一种外貌接近球形, 原子数 320, 给出了这一模型的键长、键角、二面角、环和径向分布函数的统计结果, 并把径向分布函数与 X 射线衍射结果进行了比较. 文章证明计算机组建的连续无规网络模型适于描述理想的非晶氮化硅纳米粒子.

PACC: 6110, 6140D, 7340L

1 引言

量子点是当前凝聚态物理研究的热点之一. 量子点的电子结构及光学特性理论研究大多采用有效质量近似^[1]. 我们发现非晶氮化硅($a\text{-Si}_3\text{N}_4$)纳米粒子具有量子限制效应, 是一种非晶量子点^[2]. 从能带理论导出来的有效质量近似对非晶量子点是无效的, 非晶量子点只能用实空间的理论方法. 建立一个尺寸较大的非晶纳米粒子结构模型就成为研究非晶量子点的关键.

最早的 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 模型是 Ohdomari 等人在 1987 年报道的用塑料球和棒建立的原子数 223(Si:101, N:122)的连续无规网络(CRN)模型^[3]. 他们利用计算机对模型弛豫, 改良模型结构. 1991 年, Umesaki 等人报道了 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的分子动力学模型^[4]. 这两种模型的径向分布函数(RDF)都能较好地符合体相 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 X 射线衍射、中子衍射实验结果. 前者内部不含缺陷, 键长键角分布窄; 后者内部含有缺陷, 键角分布较宽.

$a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的缺陷(如硅悬挂键 Si_3^+ 、 Si_3^0 、 Si_3^- 及氮悬挂键 N_2^-)形成带隙态^[5,6], 为清楚地显示尺寸对 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 电子结构的影响, 最好使用原子数较大的 CRN 模型. 我们采用原子逐个累加的计算机组建方法, 建立了原子数目较多、结构参数可调的球形 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米

* 现在通信地址: 华中理工大学激光工程中心 武汉 430074

左都罗 男, 1966 年生, 博士, 现在华中理工大学激光加工工程研究中心从事激光加工及纳米材料等研究

李道火 男, 1942 年生, 研究员, 现从事激光制粉及纳米材料等研究

夏宇兴 男, 1941 年生, 研究员, 博士生导师, 现从事激光光谱及纳米粒子光学特性等研究

1993 年 5 月 28 日收到初稿, 1993 年 11 月 9 日收到修改稿

粒子模型. 建立模型时, 直接应用共价键非晶固体键长、键角基本不变和二面角随机分布的特点, 引导模型向 CRN 发展.

2 模型

我们参照 Duffy 等人用计算机组建的非晶硅模型^[7], 借助计算机模拟手工建模过程, 建立了 α - Si_3N_4 纳米粒子的 CRN 模型.

模型从一个位于坐标原点的原子开始, 第二个原子填充在 $(0, 0, 1)$ 位置上. 建立模型的过程中, 每次只添加一个原子. 添加原子的方法是: 首先找出模型中空键端点离质心(即原点)最近的原子, 然后判断该原子能否和周围的原子成键. 如能成键, 将这两个原子连接起来. 如不能成键, 则在这个端点上添加一个新原子. 如添加了新原子, 我们还须判断这个新原子能否和周围的原子成键, 如能成键, 同样进行连接. 为得到一个接近化学计量比的模型, 我们对填充原子的类型作了一个限制: 硅的最近邻只填充氮原子, 氮的最近邻只填充硅原子. 每连接一次或每连续添加五个以上的新原子, 对模型弛豫一次, 以保证模型内部应力分布均匀. 重复以上步骤使模型长大.

我们重点考虑了原子填充位置的确立方法、模型中已有原子之间是否成键的判据及模型的弛豫. 这三者决定了模型质量的优劣. 下面分别阐述这三个要素:

2.1 空键端点(即后续原子可能填充位置)的确立法则 当一原子已和两个以上原子相连时, 空键端点确立方法和 Duffy 等人^[7]一致. 当一原子只和一个原子相连时(前者记为 A, 后者记为 B), 若采用 Duffy 等人的方法^[7], 很容易造成网络重叠(这可能与没有预先建立合适的非晶核心有关). 我们使用这样的方法: 在以 A 为中心, $2d_0$ 为半径的球内(不包括 A、B), 寻找一个离质心最远的饱和原子 C(三连通的氮原子或四连通的硅原子), 后续原子 D 填充在 ABC 平面内满足键角条件并且离 C 最远的位置上. 如果没有这个饱和原子 C, D 的填充位置可以有一个绕 AB 轴旋转的自由度(通过调用随机函数确定具体角度), 这种旋转自由度对应于一个随机分布的二面角. 二面角定义为顺序相连的四个原子 i, j, k, l 中 r_{ji} 和 r_{kl} 在与 r_{jk} 垂直的平面内的投影相交而成的角. 其中 $r_{\alpha\beta}$ 是 α 、 β 原子之间的位矢.

当空键端点较它所在的原子距质心近, 空键与模型表面的夹角大于 30° , 且空键所在原子的连通数大于 1 时, 把这个键反向. 计算连通数时不包括空键. 键反演是避免网络重叠的重要手段, 但它使模型的应力增大.

2.2 原子之间成键的判断法则 两个不同类型的原子距离小于 $\gamma_1 d_0$ ($\gamma_1 = 1.5 - 2.0$; β - Si_3N_4 晶体第三近邻不同类型原子相距在 $1.83d_0$ 至 $2.58d_0$ 之间)时有可能成键. 成键时形成闭合环的原子数应不少于 6. 同时, 弛豫后每个原子的平均能量不大于最近一次弛豫原子能量的 K 倍. 我们选择 $K = 2$. 模型原子数小于 100 时, 结构对 K 值相当敏感. 当原子数大于 200 以上时, 凡属满足距离判据的原子连接, 其原子平均能量增长幅度在 20% 以内.

2.3 模型弛豫 模型弛豫是指扰动原子坐标, 使势能(或称应变能: strain energy)取极小值. 我们使用 Ohdomari 等人给出的 Keating 形式的势函数^[3]. 每一次连接或每连

添加 5 个新原子后的弛豫, 采用最速下降法, 同时变化所有原子的坐标^[7]. 模型长大后到一定规模之后, 如果畸变较大, 则进行一次额外的弛豫. 这次弛豫采用远程收敛法逐个扰动原子坐标^[7,8]. 如果扰动引起的势能增量 $\Delta V > 0$, 扰动被接收的几率是 $\exp(-\frac{\Delta V}{kT})$ (T 与温度相当).

3 模型结构分析

按上述方法, 改变起始原子类型和 γ_1 的值, 得到了多种不同模型. 原子数最高达 650. 我们求出了模型的 $J_{ij}(r)$ 及键长键角分布. $J_{ij}(r)dr$ 表示对模型所有 i 类原子平均, 以 i 类原子为中心, r 为半径的壳层内, j 类原子的数目. i 或 j 等于 1 表示 Si 原子, 等于 2 表示 N 原子. 在 $r < d_0$ 范围内 J_{12} 的分布与键长分布类似, 说明这些模型都没有出现网络重叠. 以 Si 原子为起始原子 $\gamma_1 = 1.7$ 的含 650 个原子的 CRN 模型, 键长 d 、N—Si—N 键角 θ 及 Si—N—Si 键角 ϵ 分别为 $1.72 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $109.18 \pm 10.45^\circ$ 、 $116.95 \pm 8.57^\circ$. 以 N 原子为起始原子的模型键长键角分布更宽一些. 以 Si 原子为起始原子 $\gamma_1 = 1.7$ 原子数 320 的 CRN (记为 SN320. 其中 Si:134, N:186. 平均直径约 2 nm) 尺寸适中, 键长键角畸变较小. 图 1 是 SN320 在 yz 平面的投影图. 原子分布均匀, 外形接近球形. 图 2、图 3 和图 4 分别是该模型的键长键角分布图. 与 Ohdomari 等人的模型^[3] 相比, 这一模型键长键角分布仍较弥散.

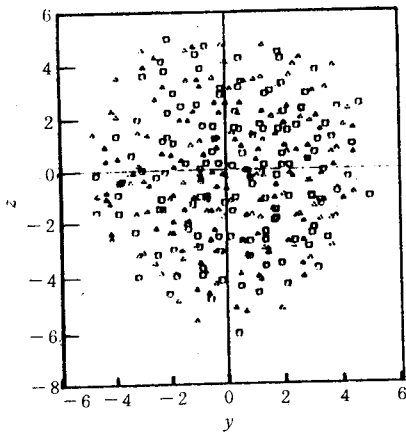


图 1 模型 SN320 的 yz 平面投影图
□: Si 原子, △: N 原子 坐标单位: d_0

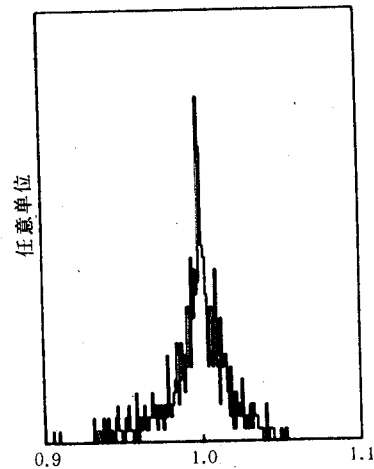


图 2 模型 SN320 的键长分布图
键长 d , 单位: d_0

为避免过多的键反演, 我们对模型的原子填充次序作了修改: 原子按层填充, 填满一层之后, 再填另一层 (以相连通的化学键为路径, 一原子到达第一个原子需经过的最少化学键数加 1, 即为该原子所处的层). 在同一层中, 优先填充悬挂键最多的原子; 如果层数和悬挂键数目都相同, 则填充悬挂键离质心最近的原子. 采用这种方案, 可以得

到一个 300 原子的模型(记为 SN300; 建模时 $\gamma_1=1.7$, Si 原子为起始原子). 原子数增大到 350 时, 网络出现重叠. SN300 表面有凹陷, 凹陷是原子数目难以扩大的原因. 凹陷中离质心最近的非饱和连通原子距质心仅 $2.5d_0$ (模型的外缘平均直径约 $5d_0$).

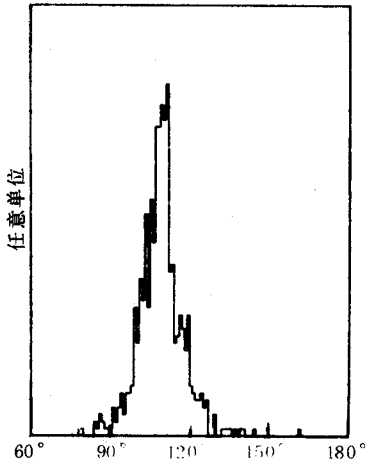


图3 模型 SN320 的 N-Si-N
键角 θ 分布图

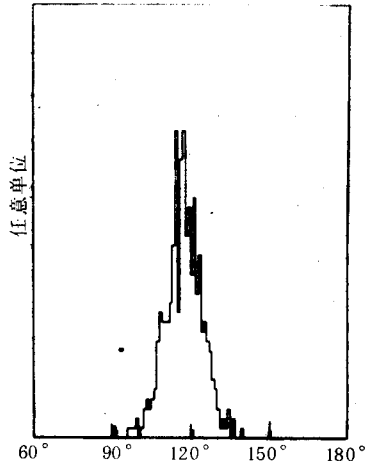


图4 模型 SN320 的 Si-N-Si
键角 ϵ 分布图

表 1 列出了我们对模型 SN320、SN300 及周期边界条件 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 模型的部分统计结果. SN300 形状不规则, 没有对它进行环、原子数密度和二面角分布的统计. 它的键长键角分布与 Ohdomari 等人的结果^[3]接近. 统计环时, 要求同一环中的任两个原子, 除该环所属路径外, 不再有更短的路径相连. SN320 的环统计是在以坐标原点为中心、 $4.5d_0$ 为半径的球内进行的, 统计结果没有作表面修正.

图 5 给出了 SN320 及 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的二面角分布. 若 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 由理想的正四面体和正平

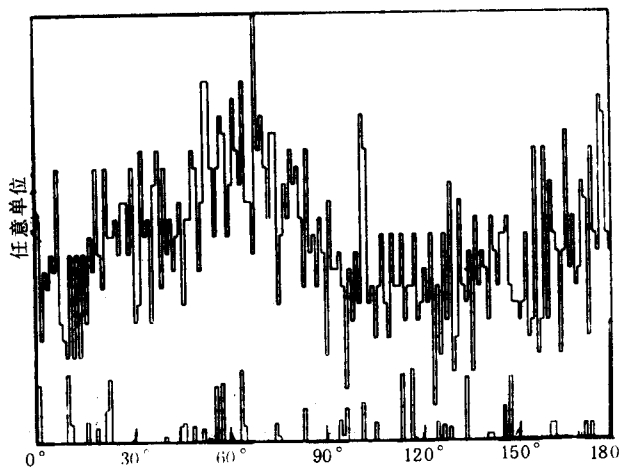


图5 模型 SN320 及 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶体的二面角分布图.
自下而上, 分别对应于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 SN320

面三角形构成, 二面角为 30° 的倍数. 实际上 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 除 σ_h 平面内以 N 原子为中心的正三角形没有变形外, 其它都发生了畸变, 因此晶体的二面角分布亦有一定的弥散. SN320 的二面角分布与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 类似, 这说明它基本保持了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的连接方式.

我们在统计键长时发现, 模型表面的键较长, 内部的键较短. 以质心为中心、半径为 R 的球内的平均键长 \bar{d} 随 R 的减小而减小, 且小于预先给定的 d_0 值. 图 6 是对模型 SN320 的统计结果. 这一现象是由表面张力引起的, 正好符合纳米粒子的情形. 晶态量子点 CdS 的 XRD 谱表明, 晶格常数随粒度变小而缩短^[9]. 红外光谱研究发现, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粒子具有内部键长被压缩, 表面键长大于内部键长的结构^[10].

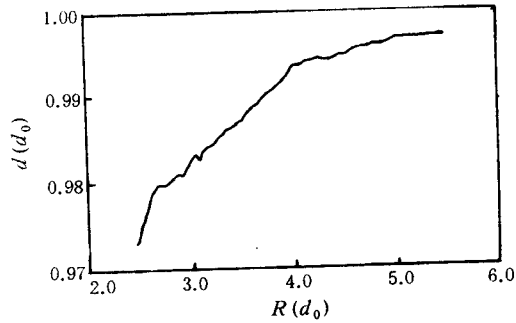


图 6 以模型 SN320 质心为中心、 R 为半径的球内的平均键长 \bar{d} 和 R 的关系

表 1 模型的结构参数

	SN320	SN300	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
键长 d	$1.72 \pm 0.04 \text{ \AA}$	$1.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$1.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$
键角 $\theta(\text{N}-\text{Si}-\text{N})$	$109.19 \pm 8.42^\circ$	$109.33 \pm 6.09^\circ$	$109.43 \pm 2.76^\circ$
键角 $\epsilon(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$	$117.43 \pm 6.94^\circ$	$118.01 \pm 6.47^\circ$	$119.85 \pm 3.28^\circ$
6 环/8 环	1.0		0.5
原子数密度	$(0.507 \pm 0.016)\bar{d}^{-3}$		$0.503\bar{d}^{-3}$

4 与 X 射线衍射结果的比较

我们得到的模型是有限大小的球形 CRN. 和体相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 XRD 结果比较时, 需用经有限尺寸修正 (finite-size-corrected) 的径向分布函数 (RDF) $J(r)$. 和纳米粒子压块比较时, 无需进行有限尺寸修正. 单个纳米粒子可用一 CRN 模型表示, 纳米粒子压块可由模型的 0—3 维密堆结构的组合描述. 在构造 1—3 维密堆结构时, 各个模型随机取向, 模型间的最小空隙为 d_0 . 图 7 给出了模型 SN320 经有限尺寸修正的 RDF 及 0—3 维密堆结构的 RDF. 0—3 维密堆结构, 模型之间为点接触, RDF 的差别在 r 较大时才表现出来.

图 8 给出了热振动展开后的经有限尺寸修正的 RDF 及单个模型的 RDF. 经有限尺寸修正的 RDF 和 Aiyama 等人体相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 X 射线 RDF 实验曲线^[11] 的符合程度优于 Ohdomari 等人的模型^[3]. 图 8 还给出了平均粒径 6 nm 的纳米粒子压块的 X 射线 RDF 实验曲线^[12]. 理论曲线的峰值位置和实验曲线的相同: 第一主峰对应于 Si—N 键, 第二主峰对应于第二近邻的 N—N 对和 Si—Si 对, 第三主峰对应于第三近邻的 Si—N 对. 峰位相同, 说明 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粒子仍保持以 Si 为中心的四面体结构和以 N 为中心的近平面

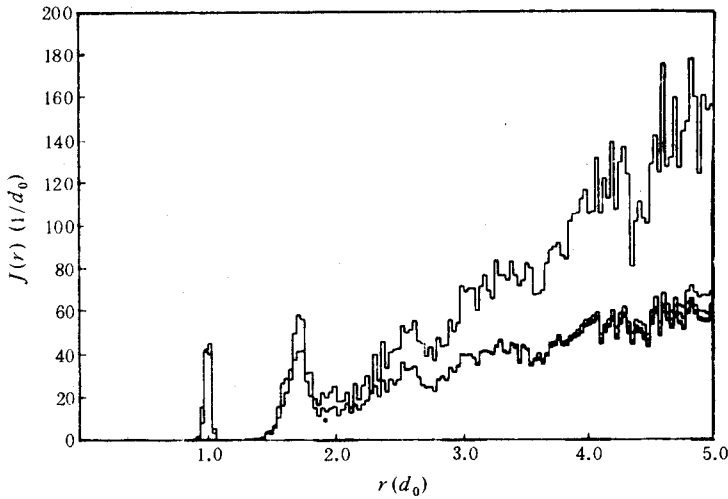


图7 模型 SN320 的 X 射线衍射 RDF 曲线 自下而上, 分别对应于模型 0—3 维密堆结构及经有限尺寸修正的结果

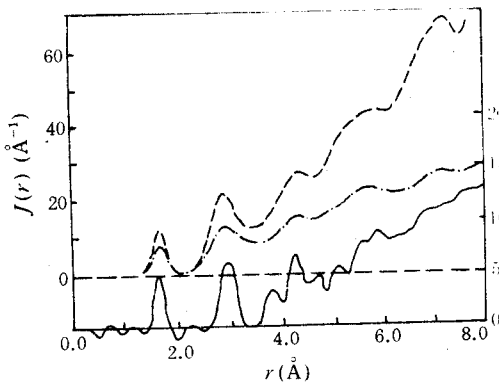


图8 点画线和虚线分别表示热振动展开后的单个模型 SN320 及模型 SN320 经有限尺寸修正的 RDF 曲线, 实线表示由 α - Si_3N_4 纳米粒子压块 XRD 实验结果得到的 RDF^[12]

三角形结构. 从图 5 的二面角分布也得出了这一结论. 但即使是单个模型, 并且模型的平均直径约 2 nm, 小于实验中纳米粒子的 6 nm, RDF 的幅值也高于实验曲线. 这是因为实验中的纳米粒子内部包含较多缺陷、微孔隙和 H 原子, 密度较低, 而我们的模型是理想的 CRN, 并且密度略高于 β - Si_3N_4 .

5 结论

我们采用计算机组建的方法建立了最大原子数达 650 的一系列 α - Si_3N_4 纳米粒子的 CRN 模型. 以

SN320 为例, 给出了模型的键长、键角、二面角、环以及径向分布函数的统计结果. 模型 SN320 经有限尺寸修正的 RDF 和体相 α - Si_3N_4 的实验结果符合得相当好. 密堆结构的 RDF 和 α - Si_3N_4 纳米粒子压块的实验结果接近, 但幅值比实验曲线高. 这主要是因为 α - Si_3N_4 纳米粒子内部包含较多的缺陷、微孔隙和 H 原子. 由于在建立模型的同时进行了 Keating 势弛豫, 模型的键长分布特征与纳米粒子一致. 因此, 该模型能较好地描绘理想 α - Si_3N_4 纳米粒子的结构. 下一步, 我们将利用这种模型研究 α - Si_3N_4 纳米粒子的电子结构, 以了解 0 维时非晶材料的表现.

参 考 文 献

- [1] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**: 477.
- [2] 李道火, 左都罗, *科学通报*, 1983, **38**: 1055.
- [3] I. Ohdomari, Y. Yamakoshi, T. Kameyama and H. Akatsu, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **89**: 303.
- [4] N. Umesaki, *Trans. JWRI*, 1991, **21**: 41.
- [5] J. Robertson, *Phil. Mag.*, 1981, **B44**: 215.
- [6] J. Robertson, *Phil. Mag.*, 1991, **B63**: 47.
- [7] M. G. Duffy, D. S. Boudreaux and D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids*, 1974, **15**: 435.
- [8] L. Guttman, *Phys. Rev.*, 1981, **B23**: 1866.
- [9] Y. Wang and N. Herron, *Phys. Rev.*, 1990, **B42**: 7253.
- [10] 王涛, 纳米非晶氮化硅固体的微结构研究, 硕士论文, 中国科学院固体物理研究所, 1992年.
- [11] T. Aiyama, T. Fukunaya, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki, *J. Non-Crystalline Solids*, 1979, **33**: 131.
- [12] 蔡树芝, 牟季美, 张立德, 程本培, *物理学报*, 1992, **41**: 1620.

Amorphous Silicon Nitride Nanoparticles I: Continuous Random Network

Zuo Duluo, Li Daohuo and Xia Yuxing

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

Received 28 May 1993, revised manuscript received 9 September 1993

Abstract Computer generated continuous random networks of amorphous silicon nitride nanoparticles are reported. The better one consists of 320 atoms and has a spherical shape. Statistical results of bond length, bond angle, ring, and radial distribution function are given, and the RDFs have been compared with the experimental results. These show that the computer generated CRNs are suitable to describe ideal amorphous Si_3N_4 nanoparticles.

PACC: 6110, 6140D, 7340L