

НАНОРОЗМІРНІ ЧАСТИНКИ КРЕМНІЮ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

За допомогою параметризованого методу функціонала електронної густини проведені модельні дослідження нанорозмірних кластерних сполук кремнію. У запропонованому методі ПФЕГ застосовуються кілька емпіричних параметрів. Така розрахункова схема дає змогу провести дослідження реальних кластерних сполук кремнію з гарантованою точністю результатів. Метод функціонала електронної густини дозволяє вивчити "еволюцію" кластерних сполук, використовуючи стандартну молекулярно-динамічну процедуру.

Using the parametrical method of density functional theory (DFT) the researches of atomic and electronic structure of the nanodimensional cluster structures are carried out. In the offered method some empirical parameters are applied. Such settlement circuit, allows to lead researches real CS of silicon with guaranteed accuracy of results. The DFT method allows to study of the CS's "evolution", using standard molecular-dynamics (MD) procedure.

Реальність сьогодення полягає у тому, що мінімальні розміри приладів електронної техніки наближаються до масштабу нанометрових атомних кластерів [1]. Атомні кластери (далі – кластерні сполуки КС) мають відмінні від макроскопічної речовини властивості, зумовлені їх малим фізичним розміром. Тому виникає закономірний інтерес у визначенні того, скільки ж необхідно атомів, щоб виявити об'ємні властивості речовини. У деяких випадках кількість атомів виявляється виключно малою, тобто КС являють собою квазімолекулярні структури.

Атомна структура молекул традиційно визначається молекулярною спектроскопією або дифракційними методами – основними підходами у дослідженні об'ємних властивостей речовини [2]. Si-КС (й не лише) з кількістю атомів від 10 до 60 належать до тієї розмірної частини природи, де обидва підходи мають серйозні проблеми. Тут досить важко сконцентрувати високу густину КС заданих розмірів та симетрії, що необхідно для проведення експериментів за зазначеними методиками.

Фізико-хімічний аналіз нанометрових процесів, тобто співрозмірних з геометричними розмірами Si-КС, засвідчує існування якісного збігу в поведінці поверхні напівпровідника й поверхонь, що знаходяться в об'ємі (наприклад, пори) [3,4]. Такі дослідження дозволяють просуватися далі щодо розуміння складних фізико-хімічних про-

цесів, які мають місце на поверхні кристалічної речовини або пористої структури. З іншого боку, нанорозмірні поверхні атомних КС виявляють хімічні властивості, відмінні від макроскопічних.

Зважаючи на велике значення величини $\Omega = N_{\text{пов}}/N_{\text{об}}$, де $N_{\text{пов}}$ – кількість поверхневих атомів, $N_{\text{об}}$ – кількість атомів, розташованих в об'ємі, а також великий ступінь дефектності КС, передбачається, що атомні КС – високо активні структури. Але недавні дослідження показують, що КС не всіх речовин виступають як хімічно активні. Наприклад, Si-КС, які містять до 70 атомів, хімічно менш активні, ніж поверхня кристалічної речовини (c-Si) [5-7].

Запропонована стаття присвячена моделюванню атомних кластерів кремнію, що експериментально досліджувалися авторами робіт [8-11] за допомогою параметризованого методу функціонала електронної густини (ПФЕГ) [12]. Цей метод ґрунтується на наближенні молекулярних орбіталей (МО) у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО), тобто повна хвильова функція (ХФ) КС Ψ має вигляд:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu} \zeta_{\mu}(\vec{r}_j), \quad (1)$$

де C_{μ} – коефіцієнти розкладу АО, μ – індекс суми усіх АО модельної КС, $\zeta_{\mu} = N_{\mu} r^{\mu^* - 1} e^{-\alpha_{\mu} r} Y_{lm}$ – базисні ХФ, тобто АО, які центровані в межах точки \vec{R}_j , \vec{R}_j – радіус-вектор j -го ядра, \vec{r} – ра-

діус-вектор електрона, $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j$, N_μ – нормувальна стала, α_μ – параметри, що визначаються за алгоритмом [13], Y_{lm} – сферичні гармоніки, n^* , l , m – ефективне, орбітальне та магнітне квантові числа відповідно.

У методі ПФЕГ [12] матричні елементи (МЕ) гамільтоніана $H_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \hat{H} | \zeta_\nu \rangle$ та матриці перекриття $S_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \zeta_\nu \rangle$ розраховуються власноузгоджено і точно, в чому й полягає істотна перевага запропонованого підходу. Розраховані МЕ $H_{\mu\nu}$ та $S_{\mu\nu}$ дозволяють визначити ХФ та енергетичні терми досліджуваної КС. Згідно з нашими наближеннями усі ці МЕ залежать від міжядерних відстаней $\vec{R}_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$. Тому для кожної пари взаємодіючих атомів КС МЕ обчислюються один раз з кроком у $0,1 \cdot a_B$, де a_B – радіус Бора.

Точність розрахунків може бути поліпшена, якщо використовувати базисні ХФ та потенціали взаємодії, які відповідають ледь "стиснутим", а не вільним атомам. Таке "стискання" можна досягнути шляхом введення додаткового відштовхувального потенціалу $(|\vec{r}|/r_0)^p$ у гамільтоніан системи, де r_0 – рівноважна міжатомна відстань, p – варіаційна величина, за допомогою якої проводиться оптимізація параметрів, що входять у метод ПФЕГ при проведенні тестових обчислень зонної структури кристалів [14-16]. Основний ефект потенціальної добавки зазначеного типу полягає з одного боку, у демпфуванні довгохвильової частини базисних ХФ, з іншого, – у зберіганні ХФ поблизу положення r_0 . Зокрема, для кластерної моделі вуглецю та кремнію використовувалося значення $p=2$. Варіація параметра p несуттєво змінює енергетичні та геометричні характеристики модельної системи.

Рівноважні міжатомні відстані r_0 порівнювалися з даними, розрахованими методом МІЕНТ- α [17]. Тестові результати показали, що для напівпровідникових моделей досить оптимальним є наближення $r_0 = r_{\text{ков}}$, де $r_{\text{ков}}$ – ковалентний радіус атома. Крім того, проведений кількісний аналіз дозволив також одержати значення α_μ для різних величин ефективного квантового числа n^* . Таке порівняння оптимізувало набір базисних ХФ ζ_μ .

У методі ПФЕГ замість обчислення енергії хімічного зв'язку (ХЗ) $\varepsilon_{\text{ХЗ}}$ через повну енергію

$E[\rho(\vec{r})]$ КС, пропонується використати співвідношення [15]:

$$E_{\text{ХЗ}}^{\text{прибл}} \approx \varepsilon_{\text{ХЗ}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \Delta E_{jj'}, \quad (2)$$

де $\Delta E_{jj'} \equiv \varepsilon_{\text{ХЗ}} - E_{\text{ХЗ}}^{\text{ФЕГ}}$ визначається для відповідних величин двоатомних молекул. Параметри короткодіючої відштовхувальної потенціальної енергії $\Delta E_{jj'}$ залежать від різниці між енергіями ХЗ $\varepsilon_{\text{ХЗ}}$ та $E_{\text{ХЗ}}^{\text{ФЕГ}}$. Зауважимо, що поправка $\Delta E_{jj'}$ відповідає короткодіючому діапазону енергій, тобто там, де емпіричні оцінки, які використовуються у методі сильного зв'язку [16], неефективні. З урахуванням ПФЕГ підходу, а також використовуючи коефіцієнти розкладу МО ЛКАО C_μ та похідні від МЕ $\partial H_{\mu\nu} / \partial x_j$, $\partial S_{\mu\nu} / \partial x_j$, визначаються динамічні характеристики, зокрема сила, що діє на m -й атом КС:

$$F_m = \sum_i^{\text{за усіма МО}} \sum_{\mu \nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \left[-\frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial x_j} + E_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_j} \right] + \sum_{i \neq j} \frac{\Delta E_{jj'}}{\partial x_k}. \quad (3)$$

Це дозволяє здійснити молекулярно-динамічне (МД) дослідження конкретних КС.

Магічні числа (МЧ), що виявлені експериментально [8-11], також відбивають розбіжності у фізико-хімічних властивостях Si-КС. Розрахунки електронних станів Si-КС методом ПФЕГ дозволяють провести інтерпретацію МЧ з позицій геометричного розташування атомів у КС з кількістю атомів від 3 до 60 ($n=3 \div 60$).

За допомогою МД розрахунку розглянуто три важливих кроки при "конструюванні" нанорозмірної структури (НС) кремнію: 1) ізольована циклічна Si-КС складається з 5, 6 та 7-атомів кремнію, (планарні 5, 6 та 7-атомні кластерні кільця, позначимо їх як 5-АКК, 6-АКК, 7-АКК), 2) Si-поліедр складається з Si-АКК, 3) НС побудована з подібною до об'ємної КС, аналогічної до Si₁₀-КС.

Добре відомо, що при кімнатній температурі об'ємний Si має діамантову структуру з тетраедричним розташуванням атомів у просторі [5,18]. Розглянемо як приклад Si-КС, що має десять атомів кремнію – Si₁₀. На рис.1. зліва зображено об'ємний фрагмент, що ілюструє частину сполуки, котру ніби "відщипнули" від кристалічної ґратки речовини.

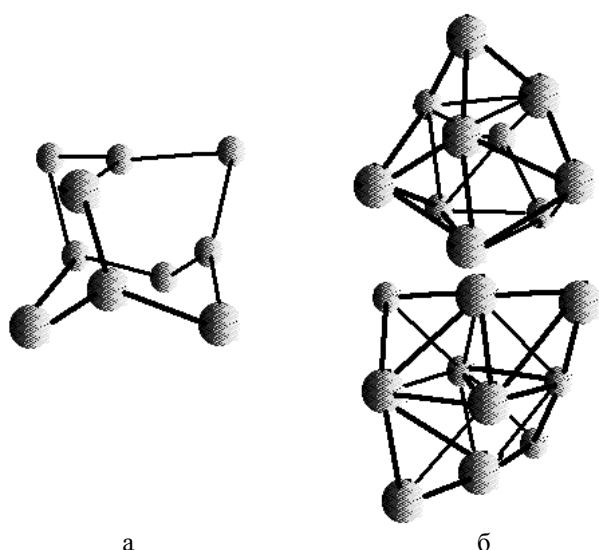


Рис.1. Схематичне зображення Si₁₀-КК: метастабільна (а), стабільні (б)

Структура	Геометрія	Розрахункова схема
НС частинка		Потенціали взаємодії
НС поверхня		
ПЕКП КК 7-ААК 6-АКК 5-АКК		МД ПФЕГ МІЕНТ-α

Рис.2. Схема моделювання Si-НС

Теоретичні дослідження [5,6] Si₁₀-КК свідчать про те, що така просторова конфігурація не дуже стійка. Атоми кремнію в Si₁₀-КК (ліворуч) зв'язані лише з двома або з трьома іншими атомами, тобто тут має місце утворення великої кількості "обірваних" хімічних зв'язків (ХЗ). "Обірвані" ХЗ існують також на чистих поверхнях об'ємного кремнію. Тому енергія утворених "обірваних" ХЗ може зумовити реконструкцію поверхні. Наприклад, (7×7)-реконструкція поверхні Si(111) зменшує кількість "обірваних" ХЗ більш ніж на 60% [3,4]. На рис.2 схематично проілюстровано можливі етапи розбудови НС.

Відповідно до наших теоретичних розрахунків реконструкція Si₁₀-КК "пасивує" "обірвані"

ХЗ також. Дві найбільш вигідні з енергетичної точки зору конфігурації Si₁₀-КК показані праворуч на рис.1. Стабільність зазначеної геометричної конфігурації пов'язана з оптимальною просторовою симетрією – тетраедричною. Структури, показані праворуч (рис.1), суттєво відрізняються від діамантової структури об'ємного кремнію (с-Si).

Слід підкреслити, що КК, схематично зображені на рис.1, мають достатньо близькі енергетичні характеристики. Тому можливість існування цих кластерів у ізолюваному вигляді досить висока.

Si₁₀-КК властива висока щільність пакування, при цьому деякі з атомів мають координаційне число $k > 4$. За своїми характеристиками такі КК "ближчі" до металеві фази об'ємного кремнію високого тиску, тобто до структури типу олова, ніж до діамантової.

Теоретичні оцінки показують, що для "створення" щільно упакованої Si₁₀-КК необхідна енергія $E_a \approx 5,0$ еВ. Окрім того, при переході до щільно упакованої структури Si₁₀-КК істотно збільшується кількість ХЗ від 12 (кластерний фрагмент, подібний до об'ємного) до 24. Отже, у результаті реконструкції виникають додаткові "обірвані" ХЗ, які досить "слабкі". Причина цього – напруга ХЗ. Реконструкція КК викликає зміну тетраедричної конфігурації атомів кремнію.

Просторове розташування атомів у КК типу Si_n (де $10 \leq n \leq 60$) визначалося за допомогою молекулярної динаміки та методом Монте-Карло (МК) із застосуванням алгоритму Метрополісу [18]. МД підхід ефективно оптимізувався з використанням досить простих потенціалів [19] так, щоб верхня границя для n була набагато більшою від 10. Виділимо такі геометричні діапазони: 1) $3 \leq n \leq 10$; 2) $10 \leq n \leq 23$; 3) $23 \leq n \leq 60$.

Ми провели теоретичний аналіз того, як змінюється енергетичний спектр КК при зміні не лише міжатомних відстаней, але й кутів між векторами, що з'єднують сусідні атоми КК (далі позначимо кути між ХЗ сусідніх атомів КК через θ_{ij}). Сила хімічної взаємодії зростає при зменшенні кутів θ_{ij} водночас зі звичайним радіальним скороченням ХЗ r_{ij} (це робить радіальні сили суттєвими лише для найближчих "сусідів"). Зміна кутів θ_{ij} у Si-КК відповідає переходу фази від металеві (донорної) з $\theta = 60^\circ$ до ковалентної з $\theta \approx 110^\circ$.

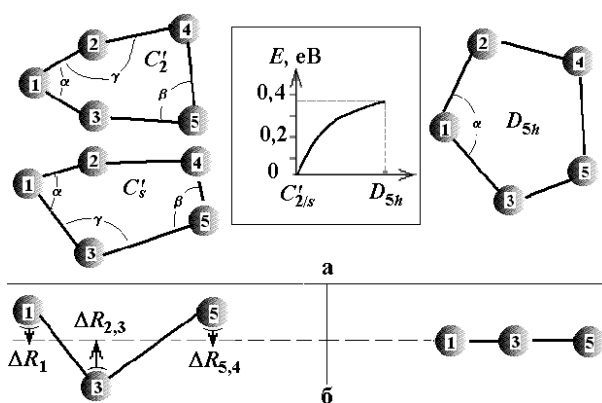


Рис.3. Схема будови планарного циклічного Si-кільця: зверху (а), збоку (б).

У роботі [6] проводився аналіз Si-КС і показано, що для $n > 10$ існують просторові конфігурації КС з різною симетрією. Звичайно, це позначається на фізико-хімічних властивостях КС. Так, Si-КС з $n=13$ – ікосаедр з розташованим у центрі атомом. Така структура складається з двох пентагональних прошарків, з'єднаних між собою одним атомом, тобто утворює конфігурацію типу 1-5-1-5-1. Цей кластер аналогічний до Si-КС з $n=7$ (1-5-1), просторова інтерполяція якого призводить до КС з $n=19$ (1-5-1-5-1-5-1). Така ікосаедрично-пентагональна послідовність штучного МД-нарощування КС дозволяє отримати певний набір МЧ $n=13, 19, 23, 25, \dots, 55$, який спостерігався експериментально [8-11].

Аналогічні теоретичні дослідження Si_n -КС з $n=11, 12, 16, 17, 18$ показують, що такі КС – кластери донорного типу з характерною призматичною структурою. Остання ж є складовою одного з ізомерів Si_{10} -КС (рис.1), який має тригонально-призматичну структуру (3-3-3-1). Також визначено, що донорному Si-КС з $n=16$ відповідає просторова конфігурація 1-6-1-6-2.

Методом ПФЕГ досліджувалися ізольовані 5-АКК, 6-АКК, 7-АКК кремнію як фрагменти поверхні Si(111) 2×1 . На рис.3 наведений приклад моделювання з 5-АКК. Ми досліджували можливість отримання планарної циклічної структури (праворуч). Зсув 1-го, 4-го та 5-го атомів дорівнює $\Delta R_{kj}=0,11 \text{ \AA}$; 2-го та 3-го – $\Delta R_{kj}=0,18 \text{ \AA}$. Зазначимо, що оскільки поверхневий Si-атом зміщується всередину, гібридизація локальних АО на поверхневому атомі змінюється, щоб зберегалася їх ортогональність. Визначення ступеня дегібридизації Si-АО, тобто переходу $sp^3 \rightarrow sp^x$, де $2 \leq x < 3$, проводилося за алгоритмом, описаним

у роботах [11,12,18]. На рис.3 наведено енергетичний міжструктурний бар'єр E у еВ.

Методи ПФЕГ та МІЕНТ- α [17] використані нами для аналізу атомної структури поліедричних кулеподібних КС кремнію (Si-ПЕКП КС), оскільки, на наш погляд, ПЕКП є складовими нанорозмірної структури. Енергетичні та геометричні характеристики ПЕКП КС визначаються базисними ХФ (БХФ). При проведенні ПФЕГ МД-моделювання використовувався *STO-3G* та *HF/3-21G* базис. Довжини ХЗ та кути між ними отримані з похибкою, меншою 5 %.

Отримано геометричні характеристики Si-ПЕКП КС Si_{60} , що має симетрію I_h . Si-ПЕКП КС побудована з 12, 5 та 20-шестичленних кілець (5-ААК і 6-ААК). Розраховано діаметр d Si_{60} -структури і міжатомні відстані в 5 та 6-ААК: $r_{66} \equiv r(Si_6-Si_6)$ та $r_{65} \equiv r(Si_6-Si_5)$ відповідно (різниця між r_{66} та r_{65} позначена як $\Delta r = |r_{66} - r_{65}|$). Результати оцінок міжатомних відстаней r_{66} , r_{65} залежать від типу використаних наборів БХФ *STO-3G* та *HF/3-21G* (таблиця 1).

Таблиця 1. Геометричні характеристики поліедричної кулеподібної кластерної структури Si_{60}

Базисні хвильові функції	r_{66} , Å	r_{65} , Å	Δr , Å	d , Å
МІЕНТ- α [17]	2,189	2,226	0,037	12,7
<i>STO-3G</i> ПФЕГ	2,067	2,152	0,085	11,8
<i>HF/3-21G</i> ПФЕГ	2,213	2,301	0,088	11,6

МД-моделювання методом ПФЕГ ПЕКП Si-КС доводить, що "злипання" плоских пентагональних структур (тобто 5-АКК) – енергетично не вигідний процес, тому що при цьому зростає деформаційна напруга КС. Збільшення кількості сусідніх 5-АКК при незмінній кількості 6-АКК призводить до стиску структури, при цьому стабільність її зменшується. Це підтверджують розрахунки ПЕКП Si-КС, які мають значно менший діаметр, та, відповідно, містять меншу кількість атомів, ніж КС типу Si_{60} , що має симетрію I_h .

Розрахунки доводять, що ПЕКП Si_{50} -КС з симетрією D_{5h} менш стабільна, ніж Si_{60} , їх різниця енергій складає $\Delta E=0,0868$ еВ. Аналогічний ефект отримано і для кластерних поліедрів Si_{30} з симетрією C_{2v} ($\Delta E=0,252$ еВ) та Si_{24} з D_3 ($\Delta E=0,404$ еВ). Отже, результати розрахунків, проведених методом ПФЕГ, свідчать про досить високу ймовірність синтезу ПЕКП КС типу Si_{60} з симетрією I_h .

Отже, запропонований метод ПФЕГ розгляда-

ється як "гібрид" застосування методу ФЕГ [20] та емпіричних потенціалів [16,19] і має перевагу щодо вирішення проблеми "перенесення" на досить великі КС. Тут можливе усунення серйозних розрахункових недоліків, властивих "чистому" неемпіричному розрахунку [21].

Автор вдячний проф. М.В.Ткачу за змістовну дискусію стосовно результатів роботи.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов // ФТП. - 1998. - **32**, №5. - С.513-522.
2. Physics and chemistry of finite systems: from clusters to crystals / Eds. P.Jena, B.Rao, S.Khanna. - Amsterdam: Kluwer Academic Publ., 1992.
3. Grillet Y., Llewellyn P.L. Adsorption Properties of the silica surface / The surface Properties of Silicas. Ed. A.P.Legrand. Chichester. - N.Y.: J.Willey and Sons, 1998. - P.23-81.
4. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. Characterisation and chemical modification of silica surface. - Amsterdam: Elsevier, 1995.
5. Jarrold M.F. Nanosurface Chemistry on Size-Selected Silicon Clusters // Science. - 1991. - **252**. - P.1085-1092.
6. Chelikowsky J.R., Phillips J.C. Chemical reactivity and covalent-metallic bonding of Si_n^+ ($n=11-25$) Clusters // Phys. Rev. Lett. - 1989. - **63**. - P.1655-1656.
7. Theoretical aspects and computer modelling of the molecular solid state / Ed. A. Gavezzotti. - N.Y.: Wiley, 1997. - P.33-61.
8. Watanabe M., Murakami H., Miyazaki T., Kanayama T. Three types of stable structures of hydrogenated silicon clusters // Appl.Phys.Lett. - 1997. - **71**, No.9. - P.1207-1209.
9. Kanzawa Y., Kageyama, Takeoka S., Fujii M., Hayashi S, Yamamoto K. Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystal embedded in SiO_2 matrices // Sol.St.Com. - 1997. - **102**. - P.533-537.
10. Chen X., Zhao J., Wang G., Shen X. The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters // Phys.Lett. A. - 1996. - **212**. - P.285-289.
11. Rinnen K., Mandich M. Spectroscopy of neutral silicon clusters, $Si_{18}-Si_{41}$: spectra are remarkably size independent // Phys.Rev.Lett. - 1992. - **69**. - P.1823-1826.
12. Ковальчук В.В., Буряк Д.В., Крапива Н.В. Молекулярно-динамическое исследование полиэдрических структур // Труды Одесского политехнического университета. - 2000. - **11**, №2. - С.182-187.
13. Ковальчук В.В. ІЕНТ- α дослідження поверхні кремнію // УФЖ. - 1995. - №7. - С.716-719.
14. Тележкин В.А. Теория радиационных дефектов в полупроводниках. - К.: Наукова думка, 1988.
15. Eschrig H., Bergert I. The optimized LCAO Method and Electronic structure of extended systems. - Berlin: Akademieverlag, 1988.
16. Хакимов З.М. Метод атом-атомных потенциалов в описании химической связи и структуры дефектов в твердых телах // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. - 1990. - №2. - С.62-66.
17. Ковальчук В.В. Модельний аналіз деяких кластерних систем // Науковий вісник ЧДУ. Вип.50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.8-12.
18. Nomura S., Zhao X., Aoyagi Y., Sugano T. Electronic structure of a model nanocrystalline/amorphous mixed-phase silicon // Phys. Rev. B. - 1996. - **54**, No.19. - P.13974-13979.
19. Халдеев Г.В., Петров С.Н. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на границе фаз // Успехи химии. - 1998. - **67**. - P.107-124.
20. Blaudeck P. and others. Calculation of Molecules, Clusters and Solids with DFT-LDA Scheme // J.Phys.: Condensed Matter. - 1992. - **4**. - P.6368-6371.
21. Schmidt M. and others General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comp. Chem. - 1993. - No.14. - P.1347-1363.