

УДК 530.145 + 678.9

В.В. Ковальчук, д.ф.-м. н.  
О.Н. Маслий, к.п. н.  
В.А. Рац, В.А. ГромовТОПОЛОГО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКЛАСТЕРНОЙ  
ПОДСИСТЕМЫ

Одесская государственная военная академия, Одесса, lslvv@rambler.ru

*В статье приведена упрощенная схема проведения молекулярно-динамического (МД) моделирования нанокластеров в рамках метода функционала электронной плотности (ФЭП). Точность метода проиллюстрирована результатами вычислений для ряда нанокластерных полиэдрических структур.*

**Ключевые слова:** моделирование, нанокластеры, расчет

**Введение и постановка задачи.** Исследования, проводимые в последнее время в области нанотехнологий [1], направлены на выяснение фундаментальных свойств нанобъектов таких как квантовые нити, квантовые проволоки, квантовые точки. Последние, сегодня, зачастую, рассматриваются в форме нанокластеров (НК) [2-4]. Весьма эффективной представляется идея формирования из НК кластеризованной фазы (КФ), которая не только способна функционально модифицировать свойства вещества [5], но и входит в состав приборов нанoeлектронной техники [6,7]. В таком контексте особый интерес представляется задача, направленная на разработку эффективных методов молекулярно-динамического моделирования (МДМ) свойств НК, формирующих КФ на границе гетероперехода (ГП) [8]. Рассмотрению этого вопроса посвящена данная статья.

**Изложение основного материала.** Представим эффективный метод модельного изучения атомной, электронной и фононной структуры кластерных систем (КС), основанный на методе функционала электронной плотности (ФЭП) [9]. В процессе моделирования учитывается градиентное разложение в рамках приближения локальной электронной плотности (ЛЭП) [10]. В предлагаемом параметризованном методе ФЭП (ПФЭП) применяется несколько эмпирических параметров. Такая расчетная схема, позволяет провести изучение довольно больших атомных систем с весьма хорошей точностью результатов. Кроме того, ПФЭП позволяет изучить динамические процессы, используя стандартную молекулярно-динамическую (МД) процедуру [11].

ПФЭП подход основан на приближении молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО), т.е. в представлении волновых функций  $\Psi$  в виде:  $\Psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu} \zeta_{\mu}(\vec{r}_j)$ , где  $C_{\mu}$  — коэффициенты разложения АО,  $\mu$  — индекс суммирования по всем АО модельной системы,  $\zeta_{\mu} = N_{\mu} r^{n^* - 1} e^{-\alpha_{\mu} r} Y_{lm}$  — базисные волновые функции, т.е. АО, центрированные в окрестности  $\vec{R}_j$ ,  $\vec{r}$  — радиус-вектор электрона,  $\vec{r}_j \equiv \vec{r} - \vec{R}_j$ ,  $N_{\mu}$  — нормировочная константа,  $\vec{R}_j$  — радиус-вектор  $j$ -го ядра,  $\alpha_{\mu}$  — параметр, определяемый по алгоритму [12],  $Y_{lm}$  — сферические гармоники,  $n^*$ ,  $l$ ,  $m$  — эффективное, орбитальное и магнитное квантовые числа, соответственно.

Применение метода МО ЛКАО приводит к стандартным уравнениям [13], в которых определены матричные элементы гамильтониана  $H_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_{\mu} | \hat{H} | \zeta_{\nu} \rangle$  матрицы перекрывания  $S_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_{\mu} | \zeta_{\nu} \rangle$

Предлагаем метод ПФЭП, в котором гамильтониан модельной системы имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{\text{эфф}}(\vec{r}), \quad (1)$$

где  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии.  $V_{\text{эфф}}(\vec{r})$  — эффективный потенциал, определяющий движение электронов модельной атомной системы.

Представим  $V_{\text{эфф}}(\vec{r})$  в виде суперпозиции потенциалов изолированных атомов ( $v_j^0$ ):

$$V_{\text{эфф}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N V_j^0(\vec{r}_j), \quad (2)$$

где  $N$  — количество ядер модельной атомной системы.

Как показано в [12], аппроксимация потенциала в виде (2) согласуется с выражениями для матричных элементов гамильтониана

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \zeta_\mu | \hat{T} + V_j^0 + V_k | \zeta_\nu \rangle, & \mu \cap \nu \in \{j, k\}, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}$$

где  $V_k$  — потенциал, учитывающий электрон - ядерное взаимодействие.

В гамильтонovu матрицу входят двух частичные матричные элементы  $(H_{\mu\nu}, S_{\mu\nu})$ , которые рассчитываются самосогласованно и точно, в чем состоит важное преимущество подхода ПФЭП. Матричные элементы гамильтониана  $H_{\mu\nu}$  и матрицы перекрывания  $S_{\mu\nu}$  позволяют определить вид волновых функций и энергетические термы исследуемой модельной системы. Согласно аппроксимациям все матричные элементы зависят от межъядерных расстояний. Поэтому для каждой пары атомов модели матричные элементы вычисляются всего один раз с шагом в  $0,1 a_B$ , где  $a_B$  — радиус Бора.

Используя аналитические формулы численного интегрирования, можно провести интерполяцию расчетных величин для преобразования интегралов в реальной системе координат исследуемой модели. Основное время расчетов идет на проведение процедуры диагонализации матрицы. Сформулированные приближения, приводят к характеристическим уравнениям [11,13].

Точность результатов может быть улучшена при использовании базисных волновых функций и потенциалов, которые соответствуют слегка “сжатым”, а не свободным атомам. Такое “сжатие” может быть достигнуто путем введения дополнительного отталкивательного потенциала в виде  $(|\vec{r}|/r_0)^p$ , где  $r_0$  — равновесное межатомное расстояние,  $\vec{r}_j \equiv |\vec{r} - \vec{R}_j|$ ,  $p$  — вариационный параметр, в потенциальную энергию гамильтониана (1), для оптимизации параметров, входящих в метод ПФЭП при проведении тестовых вычислениях зонной структуры кристаллов [5]. Основным эффектом потенциальной добавки указанного типа состоит, с одной стороны, в демпфировании длинноволновой части базисных волновых функций, с другой — в сохранении вида этой функции вблизи точки равновесия  $r_0$ .

В частности, для атомной модели углерода и кремния использовалось значение  $p=2$ . Вариация параметра  $p$  незначительно изменяет энергетические и геометрические характеристики модельной системы. Равновесные межатомные расстояния  $r_0$  сравнивались с расчетными данными, полученными методом МПЕНТ- $\alpha$  [5]. Расчеты показали, что для полупроводниковых моделей достаточно хорошим является приближение  $r_0 = r_{\text{ков}}$ , где  $r_{\text{ков}}$  — ковалентный радиус атома. Кроме того, проведенный численный анализ, позволил также получить значения  $\alpha_\mu$  для различных  $n^*$ . Такое сопоставление позволило получить оптимизированный набор базисных волновых функций  $\zeta_\mu$ .

Запишем выражение для полной энергии модельной системы [9]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \left[ \int d^3r V_{\text{эфф}} \rho - \int d^3r V_{\text{внш}} \rho \right] + E_{\text{ок}} - \frac{1}{2} \int d^3r V_{\text{ок}} \rho + E_N,$$

где  $V_{\text{внш}}$  — внешний потенциал (потенциал электрон ядерного взаимодействия),  $\varepsilon_i$  — одноэлектронный спектр энергий,  $\rho = |\Psi|^2$  — электронная плотность,  $E_{\text{ок}}$  — потенциальная обменно-корреляционная энергия,  $V_{\text{ок}}$  — обменно-корреляционный потенциал,  $E_N$  — потенциальная энергия отталкивания ядер.

Представление электронной плотности и потенциала как суперпозиции атомно-подобных слагаемых:  $\rho = \sum_j \rho_j$ ,  $V = \sum_j V_j$ , позволяет записать полную энергию в следующем виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int d^3r V_j \rho_{j'} - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int d^3r \frac{Z_j \rho_{j'}}{r_j} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int d^3r \tilde{V}_{ок} \rho_{j'} + E_N, \quad (3)$$

где  $Z_j$  — заряд ядра  $j$ -го атома,  $\tilde{V}_{ок}$  — обменно-корреляционная поправка для соответствующей атомно-подобной аппроксимации,  $\rho_j$  — электронная плотность, локализованная на  $j$ -м атоме,

Для представления  $\tilde{V}_{ок}$  в терминах  $E_{ок}$  и  $V_{ок}$  использовалась методика, предложенная [5].

Рассмотрим случай больших межъядерных расстояний. Тогда энергия электрон ядерного взаимодействия вносит большой вклад в сумму (3), чем сильное межъядерное отталкивание. За счет экранирующего потенциала, двуцентровые члены обращаются в нуль. Поэтому,  $\int d^3r V_j \rho_{j'} = 0$ ,  $j \neq j'$ . Дополнительно предположим, что  $\int d^3r \tilde{V}_{ок} \rho_{j'} = 0$ . С учетом этих приближений, оценивается энергия  $E[\rho(\vec{r})]$  по формуле (3). С другой стороны, энергия  $E_j$  изолированного  $j$ -го атома рассчитывается методом ФЭП (например, используя алгоритм предложенный в [11]). Тогда энергия отдельной химической связи (ХС) между атомами модельной системы оценивается по формуле:  $\varepsilon_{xc} \equiv E - \sum_j E_j$ , (4)

где  $\varepsilon_{xc}$  — энергия химической связи,  $E \equiv E[\rho(\vec{r})]$ .

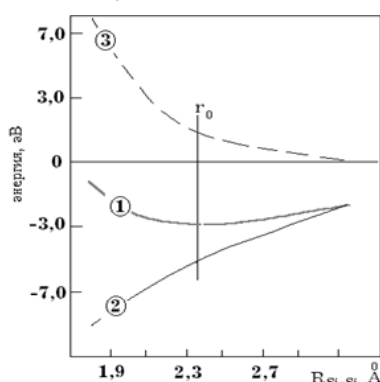


Рис. 1. Зависимость энергии связи  $E_B$  двухатомной квазимолекулы Si от расстояния между атомами

Принимая во внимание соотношения для оценки  $E_j$  из [5], а также выражение (3) для вычисления  $E$ , соотношение (4) переписывается через одноэлектронный спектр энергий:

$$\varepsilon_{xc} \equiv \sum_i \varepsilon_i - \sum_j \sum_{n_j} \varepsilon_{n_j}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_{n_j}$  — одноэлектронные энергии, оцененные в методе ФЭП.

Заметим, что выражение (5) является строгим лишь для больших межатомных расстояний.

Полученные кривые (рис.1) иллюстрируют зависимость энергии ХС для двухатомной квазимолекулы кремния от межатомного расстояния  $R_{Si-Si}$ : 1 — энергия ХС  $E_{xc}^{ФЭП}$ , полученная с применением корректной процедуры ФЭП в

рамках алгоритма ФЭП [5]; 2 — энергия ХС  $\varepsilon_{xc}$ , рассчитанная по формуле (4); 3 — разность значений энергий  $\varepsilon_{xc}$  и  $E_{xc}^{ФЭП}$ .

Расхождение в значениях величин  $E_{xc}^{ФЭП}$  и  $\varepsilon_{xc}$  возрастает с уменьшением межъядерного расстояния. Однако, это увеличение является довольно “гладким”, и такая разница при  $R_{Si-Si} \rightarrow \infty$  фактически обращается в нуль очень быстро (уже на “расстоянии”  $\frac{2}{3} \cdot r_0$  от равновесия).

В методе ПФЭП вместо вычисления энергии ХС  $\varepsilon_{xc}$  через полную энергию  $E[\rho(\vec{r})]$  модели по формуле (4), можно использовать аппроксимирующее соотношение:  $E_{xc}^{прибл} \approx \varepsilon_{xc} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \Delta E_{jj'}$ ,

где  $\Delta E_{jj'} \equiv \varepsilon_{xc} - E_{xc}^{ФЭП}$  для соответствующих значений двухатомных молекул. Параметры короткодействующего отталкивательного парного потенциального термина  $\Delta E_{jj'}$  зависят от разности между энергиями химических связей  $\varepsilon_{xc}$  и  $E_{xc}^{ФЭП}$ . Предлагаемая схема оценки энергии химических связей используется в традиционных схемах метода сильной связи, например

[9,13,15]. Однако, в методе ПФЭП поправка  $\Delta E_{jj'}$  соответствует короткодействующему диапазону энергий, т.е. там, где эмпирические оценки, используемые в методе сильной связи, неэффективны.

Интегрирование соответствующих уравнений движения атомов можно провести например, методом центральных разностей [14]. Используем достаточно корректный метод численного решения уравнений движения атомов [13]. С учетом ПФЭП подхода, а также коэффициентов разложения МО ЛКАО  $C_{\mu}$  и производных  $\frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial x_j}$ ,  $\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_j}$ , определим силу, действующую

$$\text{на } m\text{-й атом: } F_m = \sum_i^{\text{по всем МО}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \left[ -\frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial x_j} + E_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_j} \right] + \sum_{i \neq j} \frac{\Delta E_{jj'}}{\partial x_k},$$

Зная силу  $F_m$ , действующую на атом, можно легко осуществить молекулярно-динамическое (МД) исследование конкретных моделей.

В процессе МДМ учитывались также релаксационные эффекты. Вначале вводилась исходная пространственная конфигурация атомов. Далее задавались граничные условия, т.е. способ расчета энергии атомов вблизи границы раздела атомный кластер — окружающая матрица. Здесь возможно несколько подходов: периодические граничные условия, введение псевдоатомов и др. Собственно процедура релаксации включает в себя три способа изменения атомной конфигурации в объеме кластерной структуры: жесткий сдвиг атома (атомов); введение дополнительных атомов или образование вакансий (дефектные конфигурации); атомная релаксация. Жесткий сдвиг заключается в смещении атомов друг относительно друга без изменения координат отдельных атомов, в результате чего определяется взаимное расположение атомов, соответствующее минимуму энергии и их взаимодействия.

Атомная релаксация заключается в индивидуальном смещении атомов. “История” некоторых моделей полупроводниковых кластерных конфигураций соответствовала 1 пикосекунд (при проведении сотен тысяч итераций на ПЭВМ).

Для кластерных структур (КС) кремния  $Si_{46}$  — 46 атомов кремния, германия  $Ge_{46}$  — 46 атомов германия, и углерода  $C_{46}$  — 46 атомов углерода получены  $B$  — модуль всестороннего сжатия,  $C_L$  — коэффициент линейного расширения и  $r_0$  — равновесное межатомное расстояние (табл. 1). Как видим, имеется хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 1

Характеристики кластерных структур  $Si_{46}$   $Ge_{46}$   $C_{46}$ , полученных методом ПФЭП

Кластерная структура	$B \times 10^{12}$ , эрг/см <sup>3</sup>		$C_L \times 10^{-6}$ , град <sup>-1</sup>		$r_0$ , Å
	ПФЭП	эсп.	ПФЭП	эсп.	ПФЭП
$Si_{46}$	1,00	0,988	0,41	0,233	2,34
$Ge_{46}$	0,753	0,772	5,07	6,0	2,83
$C_{46}$	5,35	5,45	1,43	1,20	1,785

С помощью описанного МД подхода в рамках метода ПФЭП особенно корректно проведены оценки изменения длин межатомных ХС, в представленных КС. Изменение длины химических связей определяется изменением степени гибридизации атомов IV группы.

Методы ПФЭП и МІЕНТ [5] использованы для анализа атомной структуры полиэдрических сферически - подобных КС (Si-ПЭСП КС) кремния. Рассчитанные энергетические и геометрические характеристики таких КС определяются базисными волновыми функциями (БВФ). Оптимизируя вид БВФ, в рамках ПФЭП МД – моделирования использовался STO-3G и HF/3-21G базис. Получены геометрические характеристики Si-ПЭСП КС  $Si_{60}$ , имеющей симметрию  $I_h$  (табл. 2).

Si-ПЭСП КС построена из двенадцати пяти- и двадцати шестичленных колец (5-ЧК и 6-ЧК). Рассчитаны диаметр  $d$  всей структуры, межатомные расстояния в 5-ЧК и 6-ЧК. Результаты оценок межатомных расстояний  $r_{66}$ ,  $r_{65}$  зависят от типа использованных наборов БВФ. Показано, что при моделировании ПЭСП КС, “слипание” планарных пентагональных структур (5-ЧК), является энергетически невыгодным процессом, т.к. при этом возрастает деформационное напряжение кластера. Увеличение количества соседних 5-ЧК при неизменном количестве 6-ЧК приводит к сжатию структуры, при этом стабильность её уменьшается. Это подтверждают расчеты ПЭСП КС меньших в диаметре и содержащих меньшее количество атомов, чем КС типа  $Si_{60}$ , имеющая симметрию  $I_h$ .

Таблиця 2

Геометрические характеристики полиэдрической сферически – подобной кластерной структуры  $Si_{60}$ , симметрии  $I_h$

Используемые базисные волновые функции	$r_{66}, \text{Å}$	$r_{56}, \text{Å}$	$\Delta r, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
МІЕНТ	2,189	2,226	0,037	12,7
STO-3G ПФЭП	2,067	2,152	0,085	11,8
HF/3-21G ПФЭП	2,213	2,301	0,088	11,6

Например, ПЭСП КС  $Si_{50}$  симметрии  $D_{5h}$  менее стабильна, чем  $Si_{60}$ : разница в энергии составляет 0,0868 эВ. Аналогичный эффект получен и для полиэдра  $Si_{30}$  с симметрией  $C_{2v}$ : 0,252 эВ, а также  $Si_{24}-D_3$ : 0,404 эВ. Результаты расчетов свидетельствуют о большой вероятности синтеза ПЭСП КС типа  $Si_{60}$  ( $I_h$ ).

**Выводы.** Таким образом, предложенный метод ПФЭП рассматривается как некий “гибрид” применения метода ФЭП [1,11] и эмпирических потенциалов [15]. Предложенный подход имеет преимущества в разрешении проблемы “переносимости” на большие КС. Здесь возможно преодоление серьезных вычислительных трудностей, которые свойственны “чистому” неэмпирическому расчету.

Преимущество процедуры проведения МДМ атомов в НК методом ПФЭП состоит в следующем. Первое. Учитывается характер перегибридизации АО в процессе атомных перестроек (в частности, релаксации). Второе. Непрерывно производится учет потенциала взаимодействия атомов применительно к достигнутому мгновенному расположению; появляется возможность учета электронного возбуждения (ЭВ) в процессах смещения атомов (СА) и исследования механизмов смещений атомов под действием ЭВ [15].

Использование небольшого количества параметров минимизирует усилия в определении конкретных физико-химических характеристик атомно-молекулярных систем, что делает вычислительную процедуру чрезвычайно быстрой.

#### Список литературных источников

1. Ковальчук В.В., Долінська Л.В. Принципи дослідження апаратного забезпечення нановимірювань // Метрологія та прилади. - 2010. - №4(24).-С.49-59
2. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. and others. // J. Comp. Chem. — 2003. — № 14. — P. 1347 — 1363.
3. Calculation of Molecules, Clusters and Solids with DFT-LDA Scheme / Blaudeck P., Freuenheim Th., Seifert G. and others. // J. Phys.: Condensed Matter. — 2012. — vol. 4. — P. 6368 — 6371.
4. Marsen B., Lonfat M., Scheier P., Sattler K. The energy gap of pristine silicon clusters // J.Electr.Spectr.Rel.Phenom.- 2008. - v. 109. - p.157-168
5. Ковальчук В.В. Кластерная модификация полупроводниковых гетероструктур. Наукове видання К.: Ні-Тех., 2007.- 309 с.
6. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС.- М.:Техносфера, 2009. – 367 с.
7. Дроздов В.А., Ковальчук В.В. Електронні процеси в наноструктурах с субфазим кремнієм // Журнал фізичних досліджень.-2003.- № 4.- С.25-32
8. Ковальчук В.В. Оптические и электрические свойства гетероперехода, содержащего пленочную подсистему // Вісник інженерної академії України.-№2.-2010.-С.12-16
9. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. — 1965. — № 4. — P. 1133 — 1138
10. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатковская Г.В. Статистическая модель вещества // Успехи физических наук — 1975. — № 1. — С. 3 — 47.
11. Агранович В.М., Кирсанов В.В. Машинное моделирование дефектов в кристаллах // Успехи физических наук. — 1976. — № 1. — С. 3 — 14.
12. Ковальчук В.В. ІЕНТ-альфа дослідження поверхні кремнію // Український фізичний журнал. — 1995. — № 7. — С. 716 — 719
13. Дункен Д., Лыгин И. Квантовая химия адсорбции: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.-211 с.
14. Немошкालенко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. — К.: Наукова думка, 1986.-411 с.
15. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1982.-309 с.