

УДК 539.19:541.621:546.26

В.П. МЕЛЕШКО, Ю.Н. МОРОКОВ, В.А. ШВЕЙГЕРТ

**СТРУКТУРА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ.
МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ**

На основе численного моделирования получены структуры основных состояний кремневодородных кластеров Si_nH_m , содержащих до 12 атомов кремния. С использованием MINDO/3 приближения для описания межатомного взаимодействия методом Монте-Карло проведена оптимизация геометрии кластеров для широкого набора исходных структур. Исследована зависимость энергии кластера от содержания водорода и показано, что энергия Si—H и Si—Si связей слабо зависит от размеров кластера.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные гидрированные кремниевые пленки используют для производства целого ряда электронных и оптоэлектронных устройств. Предлагаемые концепции кинетики осаждения кремния [1, 2] оперируют параметрами кремневодородных структур, получаемых в результате промежуточных реакций в силановой плазме. В настоящее время изучены лишь простейшие из этих структур. Выяснение условий и скоростей реакций, сопровождающих процесс осаждения, требует знания параметров основных состояний для комплексов типа Si_nH_m .

Численное моделирование структуры чисто кремниевых кластеров представлено во многих работах. Проводились расчеты отжига структуры методом молекулярной динамики с учетом межатомного взаимодействия в форме классических потенциалов [3]. Делались попытки учета квантовых эффектов в классическом описании [4, 5]. В квантовохимическом приближении проводились расчеты некоторых выбранных молекулярных структур до ближайшего энергетического минимума [4 — 6]. Существует сравнительно небольшое количество работ, где квантовохимические модели учета взаимодействия атомов использовали при глобальной оптимизации геометрии кластера. Основные состояния кластеров с числом атомов кремния $n_{\text{Si}} \leq 7$ получены в [7] методом молекулярной динамики. Результаты первых работ по кремниевым структурам существенно отличались друг от друга. Авторы этих работ приводят конфигурации основных состояний кремниевых кластеров (для $n \leq 7—10$) с принципиально различной геометрией. Например, полученные в [5] кремниевые кластеры имеют в основном ковалентные связи. В [6], напротив, в качестве основных состояний приведены компактные металлические структуры. В [7] расчеты глобальной оптимизации структуры Si_7 дали геометрию, принципиально отличную от [5] и [6].

Поскольку в указанных работах, за исключением [7], глобальная оптимизация структуры не проводилась, значительной перестройки исходной заданной структуры в процессе оптимизации не происходило. Даже в тех случаях, когда

использовался метод оптимизации более сложный, чем нахождение ближайшего локального энергетического минимума, полученные структуры существенно определялись исходными конфигурациями.

Глобальная оптимизация геометрии кремниевых кластеров наряду с квантовохимическим описанием взаимодействия атомов кремния проводилась в [8, 9]. Несмотря на то что в некоторых случаях найденные авторами указанных работ геометрии различаются, вопрос о нахождении структур основных состояний малых кластеров кремния (до 10 атомов) достаточно изучен.

Кремниевые кластеры, содержащие атомы водорода, изучаются сравнительно недавно. В известных работах по численному моделированию рассматривались в основном отдельные априори задаваемые конфигурации. Например, гидрированные фрагменты кубической и алмазной решетки [10], гидрированная полость кристаллической решетки с заданным размером и числом оборванных связей [11]. Оптимизация кремневодородных структур, содержащих более шести атомов кремния, с целью поиска основных состояний в литературе не представлена. Для кластеров типа Si_nH_m авторы [12] рассматривали три типа структур, различая их по топологии кремниевого каркаса.

В [12] использовано приближение функционала плотности для проведения Монте-Карло оптимизации некоторых гидрированных кремниевых структур с относительно небольшим числом испытаний.

В настоящей работе сделана попытка получить семейство малых кремневодородных кластеров на основе глобальной оптимизации структур типа Si_nH_m .

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При выборе методики численного моделирования кремневодородных структур возникает два принципиальных аспекта: 1) описание межатомного взаимодействия; 2) нахождение оптимальной геометрии кластера при выбранной модели взаимодействия атомов.

Сравнение результатов классических [3 — 6] и квантовых [7 — 11] расчетов структуры кластеров показывает, что предлагаемые до сих пор формы классического потенциала не воспроизводят все типы геометрических конфигураций, которые дает квантовохимическое описание. Поэтому для учета межатомного взаимодействия нами использовано приближение MINDO/3 в стандартной параметризации [13].

Отжиг изучаемых кремневодородных структур методом молекулярной динамики или использование для этой цели алгоритма Метрополиса требуют высоких затрат машинного времени. Существует возможность сократить расчетное время, уменьшая число испытаний при отжиге структуры, если допустить ее перестройку лишь в небольших пределах. В этом случае мы приходим к уже рассмотренной ситуации зависимости результата оптимизации от геометрии исходной структуры. При таком подходе необходимо иметь достаточно богатый набор разнотипных исходных кластеров. Таким образом, чтобы найти оптимальную геометрию одного кластера Si_nH_m , мы проводили серию оптимизирующих расчетов на наборе исходных структур, допуская только незначительную их перестройку.

Процедура построения кластера состояла из двух этапов: подготовка исходных структур и последующая оптимизация геометрии этих структур методом Монте-Карло. На втором этапе использовали приближение MINDO/3 для описания межатомного взаимодействия. Проводили оптимизацию исходной кластерной структуры до ближайшего локального минимума энергии системы. Использовался

метод сопряженных градиентов. Затем следовал шаг хаотизации системы — каждый атом системы смещался случайным образом в пределах сферы с заранее заданным радиусом разброса R_{\max} . При каждом новом испытании — хаотизации и расчете новой геометрии — максимальный радиус разброса R_{\max} уменьшался согласно линейному закону. Новое состояние принималось в случае улучшения энергии связи системы. Величина R_{\max} выбиралась таким образом, чтобы процедура оптимизации обеспечивала лишь локальную перестройку исходной структуры.

С целью выяснения эффективности выбранного Монте-Карло алгоритма оптимизации, а также для изучения качественных особенностей кремневодородных структур мы проводили прямые расчеты кремневодородных кластеров без подготовки ряда исходных кремниевых структур. Начальная конфигурация системы атомов формировалась случайным образом со средним межатомным расстоянием $2,0 \text{ \AA}$. Было сделано по 1000 испытаний разброса атомов и оптимизации структуры для Si_8H_4 и Si_8H_{10} . Максимальный радиус разброса R_{\max} изменялся при этом в пределах $2,5 — 0,5 \text{ \AA}$. Энергия связи полученной структуры Si_8H_4 приведена в таблице. Расчеты с использованием набора исходных кремниевых структур и их гидрирования подтвердили оптимальность геометрии найденного кластера Si_8H_4 . Таким же прямым путем, стартуя со случайной конфигурации атомов, за 1000 испытаний не удалось получить оптимальную геометрию кластера Si_8H_4 . Таким образом, прямой Монте-Карло расчет из произвольной начальной конфигурации не позволяет получить за реальное расчетное время геометрию основного состояния кластеров, содержащих значительное количество атомов водорода.

Все изомеры, полученные в ходе предварительных расчетов при оптимизации геометрии исходного кластера, имели общую структурную особенность. Это каркас,

Энергия связи кластеров Si_nH_m , рассчитанная в приближении MINDO/3

n	m	E , эВ	n	m	E , эВ	n	m	E , эВ
5	6	32,09	8	4	36,86	10	12	65,21
5	8	37,00	8	6	41,89	10	14	70,54
5	10	43,13	8	8	47,30	10	16	76,03
6	2	25,05	8	10	53,35	10	18	80,85
6	4	30,69	8	12	58,46	10	24	98,47
6	5	32,40	8	14	64,29	11	10	62,40
6	6	35,34	8	16	69,50	11	14	74,35
6	8	39,71	9	4	39,67	11	16	79,57
6	10	46,23	9	6	45,19	11	18	84,77
6	12	51,89	9	7	47,52	12	1	43,13
6	14	56,20	9	9	50,26	12	2	45,78
7	2	28,50	9	10	56,44	12	6	54,89
7	4	33,25	9	12	61,86	12	7	57,42
7	6 а)	37,72	9	14	67,21	12	8	61,59
7	6 б)	37,79	9	16	72,62	12	9	63,84
7	7	40,49	9	18	77,48	12	14	77,95
7	8	44,14	10	2	37,74	12	16	83,09
7	10	49,63	10	7	50,71	12	18	88,31
7	12	54,93	10	8	53,09			
8	2	31,70	10	10	60,04			

состоящий из атомов кремния, связанных между собой, и внешняя часть — атомы водорода, насыщающие свободные связи. В дальнейших расчетах первым этапом подготовки исходных структур было именно формирование кремниевых каркасов для будущего кремневодородного кластера.

Использовали три способа подготовки кремниевых каркасов. Во-первых, все структуры, приведенные в работах [3 — 10, 12] в качестве основных состояний Si_n -кластеров, были использованы как кремниевые каркасы. Предлагаемые авторами других работ кремниевые структуры рассчитывали в приближении MINDO/3. Сравнение данных по энергиям связи с результатами работы [8], где использовался метод функционала плотности, показало соответствие в пределах 0,3 — 1,8 % в зависимости от числа атомов. Второй способ — построение компактных кластеров с тетрагональной геометрией, которые рассматривались в [4], и межатомным расстоянием, равным $2,3 \text{ \AA}$. И, наконец, в третьем варианте использовалась процедура построения кремниевого кластера со случайно выбранной конфигурацией и условием, что межсвязные углы должны соответствовать углу алмазной решетки, а расстояния между атомами $2,3 \text{ \AA}$. Формировались все возможные варианты (до нескольких миллионов) таких кластеров, энергии связи которых вычисляли с использованием классического потенциала [14]. В результате отбирали несколько десятков лучших по энергии связи кремниевых кластеров.

Ряд кремниевых кластеров, полученных всеми тремя способами, гидрировали и оптимизировали до ближайшего локального энергетического минимума уже с использованием приближения MINDO/3. Процедура гидрирования заключалась в присоединении водорода к атомам кремния, имеющим оборванные связи. Наличие оборванной связи предполагалось в том случае, если валентность соответствующего атома, вычисленная с использованием индексов Вайберга [15] в приближении MINDO/3, оказывалась ниже 3,2. Затем для каждого набора атомов выбирали несколько лучших структур, для которых и проводили дальнейшую Монте-Карло оптимизацию. Если в результате отжига какой-либо из исходных структур оставались оборванные связи на атомах кремния, снова использовалась процедура гидрирования и Монте-Карло оптимизации геометрии кластера. Однако исходный кластер с оборванными связями рассматривался как самостоятельный вариант кремневодородной структуры, проходил дальнейшую оптимизацию геометрии и учитывался затем при отборе по энергии кластеров соответствующего размера. Несмотря на использование нами алгоритма гидрирования оборванных связей, в некоторых случаях наиболее энергетически выгодными оказались радикалы. На рис. 1 приведены кремниевые каркасы, отобранные из широкого набора шестиатомных структур и приведшие после процедуры гидрирования к оптимальной геометрии. Для более

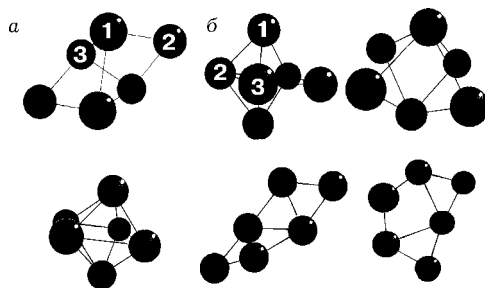


Рис. 1. Набор кремниевых каркасов для $n = 6$, отобранных при оптимизации геометрии структур Si_6H_m

крупных кластеров $n > 6$ таких каркасов получалось существенно больше. Необходимо подчеркнуть, что это не оптимальные кремниевые структуры, а кластеры, позволяющие получить полный набор основных состояний структур типа Si_6H_m после их гидрирования и Монте-Карло оптимизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство из полученных кластеров, содержащих от шести до восьми атомов кремния, приведены на рис. 2—4. Те из них, что не приведены на рисунках, описаны в тексте. Кластеры, содержащие более восьми атомов кремния, изображены лишь выборочно (рис. 5). Линии связи, соединяющие атомы, обозначены в случаях, когда расстояние между ними не превышает $2,3 \text{ \AA}$. Количество таких линий, соединяющих любой конкретный атом с другими атомами, не связано прямо с валентностью данного атома. Например, для Si_6H_2 (см. рис. 2) у атома кремния в вершине пирамиды пять линий связи. Валентность этого атома, составляет 3,24, а единственный атом кластера с тремя линиями связи имеет близкое значение валентности 2,78. Таким образом, традиционные представления о степени гибридизации не подходят для описания указанных атомов, для которых существенна многоцентровая компонента связи с соседними атомами.

В результате проведенных расчетов не было получено ни одной кремневодородной структуры с внутренними включениями атомов водорода. Энергии связи полученных кремневодородных структур с точностью 1—5 % аппроксимируются простой формулой $E^* = E_{\text{Si}} n + E_{\text{H}} m$, где $E_{\text{Si}} = 3,3 \text{ эВ}$ и $E_{\text{H}} = 2,68 \text{ эВ}$.

Геометрия кластеров Si_6H_2 , Si_6H_8 , Si_6H_{10} не совпадает с приведенной в [12], где ряд кремневодородных структур указанного размера, уже был получен. Причиной различия мы предполагаем прежде всего тот факт, что авторы [12] принимали

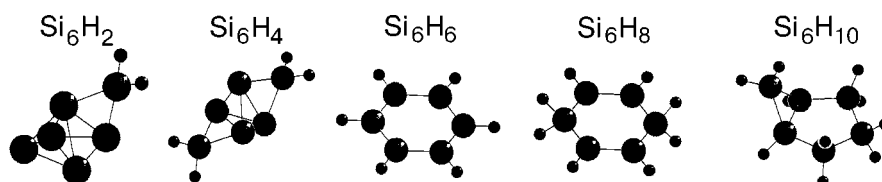


Рис. 2. Кремневодородные структуры, полученные для $n = 6$

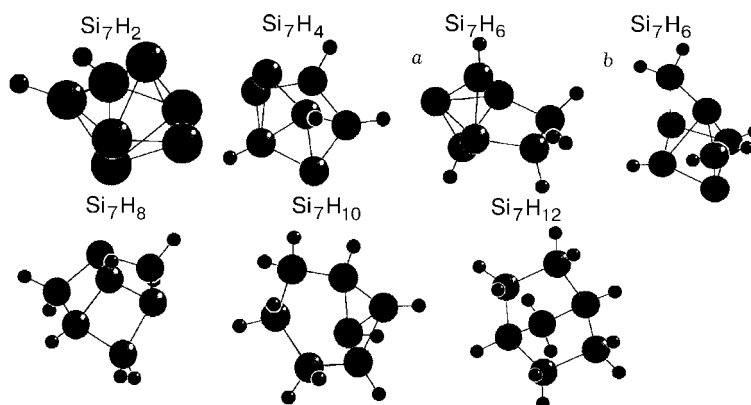


Рис. 3. Кремневодородные структуры, полученные для $n = 7$

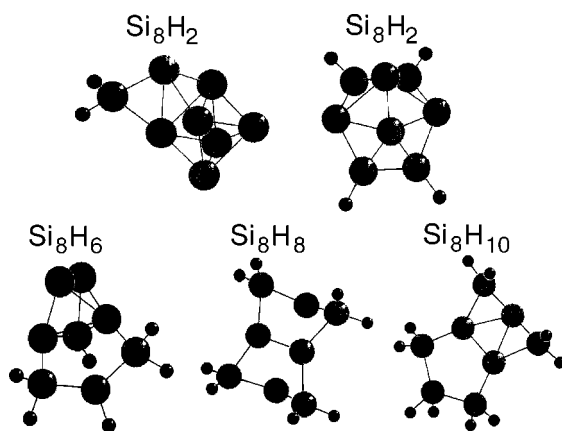


Рис. 4. Кремневодородные структуры, полученные для $n = 8$

за основу будущего кластера только три типа кремниевых структур. Две из этих структур изображены на рис. 1, *а*, *б*. Они совпадают топологически. Различие заключается лишь в расстоянии между атомами 1,2 и 1,3. Для случая *а* это 3,46 и 2,41 Å, а для *б* — 2,32 и 2,38 Å соответственно. Третий тип кремниевого каркаса строился авторами на основе фрагментов алмазной решетки. Оптимизация не приводила к изменениям структуры выбранной заранее кремниевой основы [12]. По данным [8] структура (см. рис. 1, *а*) является основным состоянием для Si_6 . Значение энергии связи этого кластера, рассчитанное нами, согласуется с результатом [8] в пределах 0,5%. Указанная структура Si_6 использовалась и нами в качестве основы для построения кремневодородных кластеров. Однако уже присоединение двух атомов водорода приводит к перестройке кремниевого каркаса (см. рис. 2). В [12] для Si_6H_2 приводится один из вариантов гидрирования структуры основного состояния Si_6 .

В отличие от [12] полученные нами структуры кластеров не удается свести к нескольким геометрическим формам. Этот вывод подтверждается результатами, полученными для кластеров, содержащих от 7 до 12 атомов кремния. Для кластеров Si_6H_m можно отметить некоторые особенности. Это наличие шестизвенных колец в трех структурах Si_6H_6 , Si_6H_8 и Si_6H_{12} с различной гибридизацией атомов кремния. Последний кластер (шестизвенное кремниевое кольцо с sp^3 -гибридизацией атомов) не приведен на рис. 2. При изменении числа атомов водорода в таких пределах геометрия кремниевого каркаса обычно видоизменяется. Кроме того, в кремниевых каркасах малых кластеров чаще встречаются пятизвенные кольца.

Малое количество атомов водорода ($m \leq 4$) приводит к плотной упаковке кремниевого каркаса. При этом для гидрированных атомов кремния характерна sp^3 -гибридизация. Эти атомы слабо связаны с каркасом (не более двух Si — Si-связей). Несмотря на то что для большинства рассмотренных структур увеличение процентного содержания водорода приводит к разрыхлению кремниевого каркаса — понижению плотности упаковки атомов в нем, структура Si_6H_{10} имеет

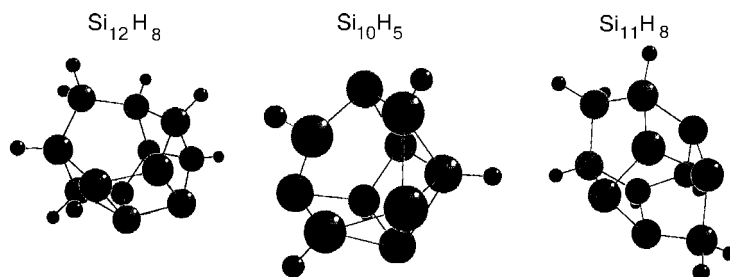


Рис. 5. Компактные кремневодородные структуры с небольшим содержанием водорода

явно более компактный кремниевый каркас — меньший средний межсвязный угол и большее число межатомных связей, нежели в Si_6H_6 и Si_6H_8 . Последний кластер в шестиатомном кремниевом ряду ($n = 6$) также отсутствует на рис. 2 — это Si_6H_{14} . В полисилановом ряду $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, при содержании атомов кремния от 6 до 12, самой выгодной структурой оказалась цепочка.

Семиатомный кремниевый ряд представлен на рис. 3 начиная с Si_7H_2 . Кремниевый каркас кластера является основным состоянием по данным [8]. Наши расчеты в MINDO/3 показали соответствие в пределах 1,2 % данным работ [8, 9]. В этом случае присоединение двух атомов водорода к структуре основного состояния Si_7 не дало метастабильной структуры, как это произошло для Si_6H_2 . Увеличение числа атомов водорода до четырех уже приводит к изменению геометрии кремниевого каркаса. Расчеты показали наличие близких по энергиям изомеров для многих кластеров Si_nH_m . При увеличении n растет и количество таких изомеров для каждой пары значений m и n . Пример приведен на рис. 3 для Si_7H_6 (см. таблицу). Видно, что близлежащие по энергии изомеры могут принципиально различаться своей геометрией. Отметим, что для всех рассмотренных кластеров Si_nH_m атомы кремния, связанные с водородом, проявляют sp^3 -гибридизацию при $m > n$.

Первый кластер в восьмиатомном кремниевом ряду Si_8H_2 (см. рис. 4) имеет плотную упаковку атомов в кремниевом каркасе. Составляет исключение лишь атом кремния, связанный с двумя атомами водорода и имеющий sp^3 -гибридизацию. Аналогично случаю $n = 6$ добавление двух атомов водорода к структуре основного состояния Si_8 изменяет геометрию кремниевого каркаса так, что после оптимизации формируется новая компактная структура плюс один вынесенный гидрированный атом. Подобные же изменения происходили при добавлении двух атомов водорода к структурам основных состояний при $n = 9$ и 10. Однако при $n = 9$ возможно добавление одного атома водорода так, что кремниевый каркас сохраняет структуру основного состояния Si_9 , которая в этом случае представляет собой просто тетрагональную упаковку атомов кремния [8]. Для крупных кластеров Si_nH_m с небольшим содержанием водорода $m < n$ типично появление оборванных связей на атомах кремния (см. рис. 5). В этих случаях кластеры с насыщенными связями оказывались напряженными структурами и уступали радикалам по энергии связи.

Возвращаясь к восьмиатомному кремниевому ряду, отметим еще структуры с $m = 8 \div 14$. Две последние не изображены на рисунке, так как незначительно отличаются от двух предыдущих. В их основе два пятиатомных кремниевых кольца. Это еще один случай незначительных структурных изменений при изменении числа атомов водорода в широких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованная в работе методика оптимизации геометрии кластера позволила получить оптимальные кремневодородные структуры в широком диапазоне изменения числа атомов водорода и кремния. В частности, было показано, что гидрированные фрагменты алмазной решетки не являются оптимальными кремневодородными структурами. Для полисиланового ряда в приближении MINDO/3 при содержании атомов кремния от 5 до 12 оптимальной является плоская зигзагообразная цепочка. Малые кремневодородные кластеры представляют собой не содержащий включений водорода кремниевый каркас. Каждый атом водорода при этом связан с одним атомом кремния и расположен на внешней стороне каркаса.

Плотность упаковки атомов кремния в каркасе, как правило, уменьшается с ростом содержания водорода в кластере. Для кластеров Si_nH_m с $n > m$ гидрированные атомы кремния проявляют sp^3 -гибридизацию и имеют углы межатомных связей, соответствующие углам алмазной решетки.

Работа проводилась при частичной поддержке фонда INTAS (96-0235).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Veprek S., Veprek M.* // Heijman Plasma Chem. and Plasma Proc. – 1991. – **11**, N 3. – P. 323 – 338.
2. *Perrin J., Bohm C., Etemadi R., Lloret A.* // Plasma Sci. Technol. – 1994. – **3**. – P. 253 – 261.
3. *Biswas R., Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. – 1986. – **34**, N 2. – P. 895 – 901.
4. *Chelikovsky J.R., Phillips J.C.* // Ibid. – 1990. – **41**. – P. 5735 – 5746.
5. *Wang H.-X., Messmer R.P.* // Ibid. – P. 5306 – 5311.
6. *Tamanek D., Schluter M.A.* // Ibid. – 1987. – **36**. – P. 1208 – 1217.
7. *Binggeli N., Chelikovsky J.R.* // Ibid. – 1994. – **50**. – P. 11764 – 11770.
8. *Ramakrishna M.V., Bahel A.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**. – P. 9833 – 9840.
9. *Wei S., Barnett R.N., Landman U.* // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**. – P. 7935 – 7946.
10. *Onida G., Andreoni W.* // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **243**. – P. 183 – 189.
11. *Van de Walle C.G., Street R.A.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 14766 – 14781.
12. *Miyazaki T., Uda T., Stich I., Terakura K.* // Preprint JRCAT. – Japan: National Institute for Advanced Interdisciplinary Research, 1996. – P. 1 – 20.
13. *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**. – P. 1285 – 1293.
14. *Murty M.V., Atwater H.A.* // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**. – P. 4889 – 4893.
15. *Wiberg K.B.* // Tetrahedron. – 1968. – **24**. – P. 1083 – 1096.

Институт теоретической
и прикладной механики СО РАН
630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская 4/1
E-mail: schweig@site. ITAM. nsc. ru

Статья поступила
24 сентября 1997 г.