

УДК 539.19:541.621:546.26

В.П. МЕЛЕШКО

**ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛЫХ СФЕРОИДАЛЬНЫХ  
КЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ  $Si_n$  И  $Si_nH_n$** 

В приближении MINDO/3 с использованием методики Монте-Карло для оптимизации геометрии рассчитаны структуры фуллеренов  $Si_n$  и  $Si_nH_n$  с размерами  $20 \leq n \leq 60$ . Расчеты показали устойчивость сфероидальных кремниевых кластеров с числом атомов, превышающим 36, и быстрый рост энергии связи с увеличением их размера. Такой рост не отмечен для кластеров компактной структуры, рассчитанных в качестве альтернативы. Последние уступают фуллеренам в энергии связи при размерах  $n \geq 40-50$  атомов. В результате оптимизации геометрии тетраэдрического кластера  $Si_{45}$  получена структура, близкая к сфероидальной, с выигрышем в энергии связи. Присоединение атомов водорода к деформированным фуллеренам малых размеров и оптимизация их геометрии позволили получить устойчивые сфероидальные  $Si_nH_n$  структуры, превосходящие по энергии связи альтернативные кремневодородные кластеры с компактной структурой. При увеличении размера сфероидальных  $Si_nH_n$  кластеров до  $n > 36$  происходит резкое уменьшение барьеров отрыва атомов водорода, а при  $n \geq 50$  более выгодна  $Si_nH_n$  алмазная структура кластера.

**ВВЕДЕНИЕ**

После обнаружения полого сфероидального кластера  $C_{60}$  со структурой усеченного икосаэдра широко изучался теоретически ряд кластеров, атомы которых расположены на поверхности сфероида в вершинах пяти- и шестиугольников. Наряду с углеродными фуллеренами изучались и подобные геометрически кремниевые структуры. В [1] в приближении сильной связи были проведены расчеты геометрии кластеров  $Si_{50}$ ,  $Si_{60}$  и  $Si_{70}$ , полая сфероидальная структура которых соответствовала фуллеренам  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ . Ставилась задача выяснения устойчивости кремниевых фуллеренов методом молекулярной динамики. Молекулярная динамика приводила к релаксации исходных симметричных структур к низкосимметричным "релаксированным" кластерам в виде полого многогранника во всех трех случаях.

В приближении Хартри — Фока с эффективным потенциалом для кремния икосаэдрический кластер  $Si_{60}$  рассчитывался в [2]. Для длин межатомных связей этого кластера получены два характерных значения: длины общих звеньев в пяти- и шестизвенных кольцах  $l_{5,6}$  и длины звеньев, принадлежащих только шестизвенным кольцам  $l_6$  (табл. 1). В [2] также проводились исследования на устойчивость путем случайных деформаций симметричной структуры  $Si_{60}$  с последующей локальной ее оптимизацией. Была показана устойчивость икосаэдрической структуры полого сфероидального кластера  $Si_{60}$ . В дальнейшем этими же и другими авторами опубликован ряд работ [3—6], посвященных изучению шестидесятиатомных икосаэдрических структур, содержащих кремний. В *ab initio* расчетах подтверждена устойчивость кластера  $Si_{60}$ . Однако если в [2, 4] структура фуллерена  $Si_{60}$

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета, полученные в приближении MINDO/3, и данные работы [ 2 ] — приближение Хартри — Фока

Si <sub>60</sub> E, эВ	Si <sub>60</sub>		Si <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Si <sub>20</sub> H <sub>20</sub>	Метод
	l <sub>6</sub> , Å	l <sub>5,6</sub> , Å	l <sub>Si-Si</sub> , Å	l <sub>Si-Si</sub> , Å	
224,706	2,189	2,266	2,192	2,362	HF с эффективным потенциалом HF
			2,213	2,384	
228,46	2,197	2,273	2,156	2,388	MINDO/3

предполагается оптимальной, то в [ 1, 6 ] энергетически более выгодными считаются фрагменты гранцентрированной и кубической решеток, прошедшие локальную оптимизацию, со средними значениями энергии связи на атом кремния 3,72 — 4,2 эВ/атом. В [ 7 ], где в приближении функционала плотности рассчитывались в основном кремниевые кластеры вытянутой формы, в числе кластеров альтернативной геометрии рассчитан полый икосаэдрический кластер Si<sub>28</sub>. Структура Si<sub>28</sub> отличалась от сфероидальной, так как деформировалась при расчете, сохраняя форму полого многогранника клетки. Из всех рассмотренных в [ 7 ] кластеров максимальное значение энергии связи на атом кремния имел икосаэдрический Si<sub>28</sub>.

Интерес к кремневодородным кластерам связан с их ролью в технологическом процессе осаждения аморфного кремния. Отдельные работы посвящены изучению простейших примеров таких структур. Например, в [ 8 ] методом функционала плотности рассчитаны структуры нескольких гидрированных фрагментов алмазной решетки с количеством атомов кремния от 6 до 14. Кластеры сфероидальной геометрии практически не изучались. Однако, как показывают приведенные ниже данные, именно сфероидальные структуры могут определять основные состояния некоторых кластеров Si<sub>n</sub>H<sub>n</sub>.

Процесс формирования кремниевых фуллеренов изучался экспериментально в [ 9 ], где были получены кластеры Si<sub>60</sub> и Si<sub>60</sub>H<sub>60</sub>. В работе обсуждаются условия их устойчивого существования в силановой плазме.

В предлагаемой работе ставилась задача изучения полых кремниевых и Si<sub>n</sub>H<sub>n</sub> кластеров со структурой фуллеренов, в том числе икосаэдрических. Рассмотрены кластеры с размерами 20 < n < 60, каждый атом которых располагается на поверхности сфероида и связан с тремя другими. Редкие исключения из этого правила оговариваются в тексте. Цель работы — не только изучение устойчивости кластеров различных размеров, но и вопрос оптимальности сфероидальных структур кремния в указанном диапазоне размеров.

#### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Предлагаемые ниже результаты получены на основе метода MINDO/3 для учета межатомного взаимодействия [ 10 ], что позволило делать до 500 000 испытаний Монте-Карло в рамках алгоритма Метрополиса при оптимизации геометрии одного кластера. Исходная температура термостата задавалась равной 2000 К при расчете Si<sub>n</sub> кластеров и 1500 К — для кремневодородных и экспоненциально спадала с числом испытаний до значения 400 К.

В [ 2 ] приведены результаты двух тестовых расчетов икосаэдрического кластера Si<sub>60</sub> в приближении Хартри — Фока. Первый был осуществлен с учетом всех

электронов, второй — с псевдопотенциалом для кремния. Тестовый расчет этой структуры, проведенный для сравнения на основе метода MINDO/3, показал хорошее соответствие результатов. Длины межатомных связей также имели два характерных значения  $l_{5,6}$  и  $l_6$ . Данные о длинах связей приведены в правой части табл. 1, где также показаны длины связей между атомами кремния ( $l_{Si-Si}$ ) в двух других гидрированных структурах — шестизвенном кольце Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и сфероидальном кластере Si<sub>20</sub>H<sub>20</sub>. Сравнение полученных значений энергии связи для Si<sub>60</sub> (левая колонка табл. 1) дает хорошее согласование с результатами *ab initio* расчета.

Проводилось также сравнение с результатами работы [11], где в приближении функционала плотности

рассчитана геометрия основных состояний малых кластеров кремния. Для простейших кластеров Si<sub>4</sub> — Si<sub>7</sub> расчет геометрии повторялся в MINDO/3. Полученные значения энергии связи для малых кластеров кремния имеют расхождения с данными работы [11] не более чем на 1,8 %. Значение энергии связи кластера Si<sub>10</sub>, рассчитанного в MINDO/3, было уже на 9 % ниже приведенного в [11].

Исходные сфероидальные кремниевые структуры строились в соответствии с указанным во введении правилом так, что многие из них воспроизводили топологию известных углеродных кластеров. Длины Si—Si-связей задавались одинаковыми и равными 2,2 Å, что соответствовало средней длине связи для икосаэдрических кремниевых молекул по данным [2—5]. В случае водородсодержащих кластеров длины Si—H-связей в исходных структурах принимались также одинаковыми и равными 1,50 Å. Методом сопряженных градиентов проводилась локальная оптимизация построенных таким образом структур. Было рассчитано несколько кластеров, содержащих нечетное число атомов кремния. В таких структурах оставался один атом, имеющий лишь две связи и расположенный вне поверхности сфероида. В дальнейшем при оптимизации структуры некоторых крупных кластеров число испытаний  $k$  было сокращено. Это число указано в табл. 2 в тысячах для каждого кластера, там же приведены значения энергии связи  $E_{Si}$ .

#### СФЕРОИДАЛЬНЫЕ Si<sub>n</sub>-СТРУКТУРЫ

Монте-Карло оптимизация геометрии исходных структур от Si<sub>20</sub> до Si<sub>60</sub> показала устойчивость крупных сфероидальных кремниевых структур. Так, например, геометрия исходного, сформированного по описанной выше схеме, кластера Si<sub>42</sub> не изменялась. Геометрия кластера Si<sub>36</sub> (рис. 1) незначительно изменялась, но сохра-

Т а б л и ц а 2

Значения энергии связи оптимизированных сфероидальных кластеров

$n$	Si <sub>n</sub>		Si <sub>n</sub> H <sub>m</sub>		
	$E_{Si}$ , эВ	$k \cdot 10^{-3}$	$E_{SiH}$ , эВ	$\theta_n$ , град	$\Delta E_{SiH}$ , эВ
20	69,39	500	125,17	110,91	3,125
24	84,02	500	150,27	110,0±1,2	—
27	95,41	500	168,51	—	—
28	99,67	500	175,68	108,6±1,3	3,125
30	107,77	500	188,05	107,0±1,9	3,133
31	110,24	500	193,23	—	—
32	114,52	500	200,43	107,1±1,5	—
34	123,35	500	213,04	106,2±1,2	3,132
36	131,69	500	225,57	104,8±1,7	2,95
42	154,18	500	262,76	103,4±2,0	2,94
46	171,02	200	282,58	103,0±2,1	—
50	187,45	200	306,1	102,3±1,9	2,92
60	228,46	300	366,2	102,1±0,5	2,91

Пр и м е ч а н и е.  $k$  — количество Монте-Карло испытаний (тыс.) для Si<sub>n</sub>-кластеров;  $\theta_n$ ,  $\Delta E_{SiH}$  — угол между Si—Si- и Si—H-связями и барьер отрыва атомов водорода для Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> кластеров.

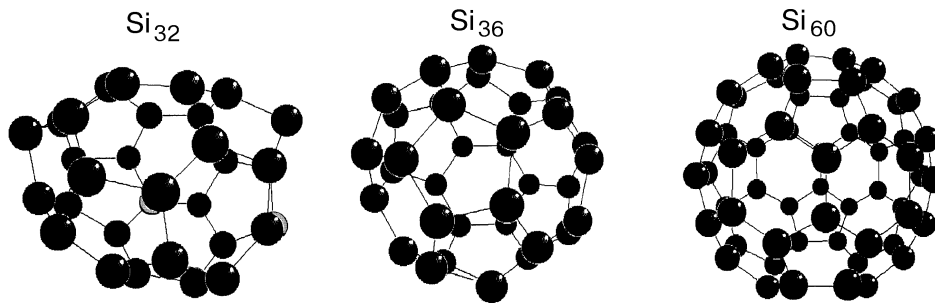


Рис. 1. Результаты оптимизации геометрии сфероидальных кластеров  $\text{Si}_{32}$ ,  $\text{Si}_{36}$  и  $\text{Si}_{60}$

нялась его сфероидальная форма, а увеличение связи в результате оптимизации его энергии составляло менее процента.

В ходе оптимизации кластеров происходила значительная перестройка поверхностной структуры с частичным образованием трех- и четырехзвенных колец. Но по окончании отжига структуры оставались лишь пяти- и шестизвенные кольца. Описанный выше режим отжига кластеров не предполагал их значительной перестройки, поэтому в процессе оптимизации не возникало компактной структуры.

В рассчитанных структурах  $\text{Si}_{36}$  —  $\text{Si}_{50}$  углы между связями в пяти- и шестиугольниках ( $\theta_5$  и  $\theta_6$ ) незначительно отличались от точных значений для соответствующих плоских фигур. Эти значения лежат в диапазоне  $\theta_5 = 107,8 \pm 1,1^\circ$  и  $\theta_6 = 119,4 \pm 1,5^\circ$ . Для  $\text{Si}_{60}$  разброс значений  $\theta_5$  и  $\theta_6$  не превышает 0,1 %. Поскольку число пятизвенных колец в рассматриваемых структурах всегда равно 12, средний угол между связями атомов кремния  $\langle \theta_{\text{Si}} \rangle$  просто зависит от размера кластера. При  $sp^2$ -гибридизации атомов кремния, характерной для крупных сфероидальных кластеров, энергия связи на атом кремния  $E_{\text{Si}}^* = E_{\text{coh}}/n$  ( $E_{\text{coh}}$  — энергия связи кластера) быстро растет с увеличением размера  $n$ . Наблюдается и рост среднего значения валентности. Так, для  $\text{Si}_{50}$  это значение составляло 3,51 — 3,76, а для  $\text{Si}_{60}$  3,65 — 3,77. Валентность атомов вычислялась на основе индексов Вайберга [13] образуемых ими химических связей. При достаточно больших размерах кластеров (при  $\langle \theta_{\text{Si}} \rangle (n) \rightarrow 120^\circ$ ), когда влияние напряженных связей в пятиугольниках пренебрежимо, следует ожидать насыщения зависимости  $E_{\text{Si}}^*(n)$ . Для  $\text{Si}_n$  кластеров с размерами  $n < 36$  наблюдались деформации сфероидальной формы после расчета методом Монте-Карло. Изменения угловой геометрии кластеров  $\text{Si}_{30}$  и  $\text{Si}_{34}$  были незначительными, и поверхность, на которой расположены их атомы после оптимизации, близка к сфероиду. Выделяется кластер  $\text{Si}_{32}$ , расчет которого методом Монте-Карло приводит к существенному нарушению его симметричной структуры (см. рис. 1).

Кластеры небольшого размера (менее 30 атомов) при оптимизации геометрии значительно деформировались (рис. 2). Такой эффект релаксации метастабильной структуры малых сфероидальных кластеров представляет собой смещение части атомов с поверхности сфероида наружу, а другой части — внутрь его. При этом увеличивается угловой разброс межатомных связей. Углы между связями некоторых атомов уменьшаются, приближаясь к углам алмазной решетки. У другой же части атомов, напротив, увеличиваются до значений  $117,1 \pm 3,5^\circ$ .

В отличие от углеродных фуллеренов кремниевые структуры с магическими значениями  $n$ , имеющие симметричную структуру усеченного икосаэдра, не всегда отличаются высокими значениями энергии связи. Функция  $E_{\text{Si}}^*(n) = E_{\text{coh}}/n$  имеет

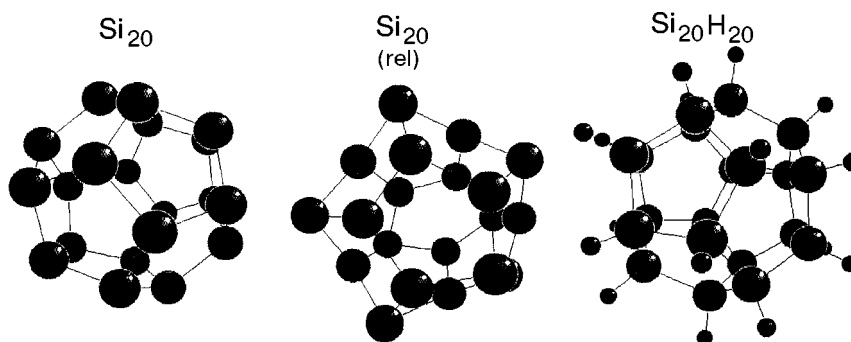


Рис. 2. Симметричная метастабильная структура  $\text{Si}_{20}$ , результат Монте-Карло оптимизации симметричной структуры  $\text{Si}_{20}$  ( $\text{Si}_{20}(\text{rel})$ ), результат гидрирования структуры  $\text{Si}_{20}(\text{rel})$  и последующей оптимизации геометрии полученного кластера ( $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ )

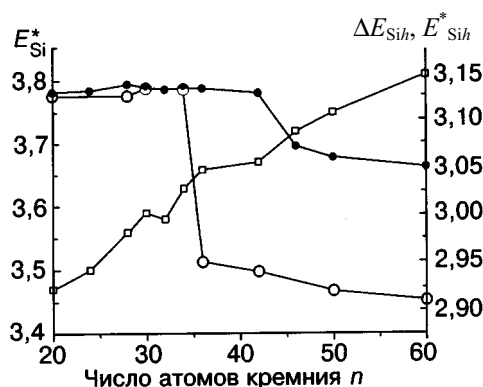
максимум для структуры с  $n = 30$ , не обладающей икосаэдрической симметрией (рис. 3). И, напротив, икосаэдрический кластер  $\text{Si}_{32}$  находится в локальном минимуме.

#### СФЕРОИДАЛЬНЫЕ КРЕМНЕВОДОРОДНЫЕ $\text{Si}_n\text{H}_n$ -СТРУКТУРЫ

Сформированные в результате Монте-Карло расчетов сфероидальные кластеры гидрировались так, чтобы вновь образуемая Si — H-связь на каждом атоме кремния составляла равные углы с каждой из трех Si — Si-связей этого атома. Затем проводили оптимизацию геометрии. В частности, подобную процедуру осуществляли и с деформированными  $\text{Si}_n$  кластерами, полученными в результате оптимизации. После Монте-Карло расчета полого деформированного кластера  $\text{Si}_n\text{H}_n$  он принимал геометрически правильную сфероидальную форму (см. рис. 2). Кремниевая структура таких кластеров соответствовала исходной симметричной структуре сфероидальных  $\text{Si}_n$  кластеров, рассмотренных в предыдущем разделе.

В качестве простой энергетической характеристики изучаемых кремневодородных кластеров использовали показатель  $E_{\text{SiH}}^* = E_{\text{coh}}/2n$ , представляющий собой значение энергии связи, приходящейся на пару атомов Si и H, поделенное на два. Ниже эта величина используется только при сравнении кластеров типа  $\text{Si}_n\text{H}_n$ . Опираясь средними значениями энергии Si — Si-связи ( $E_{\text{Si-Si}}$ ) и Si — H-связи ( $E_{\text{Si-H}}$ ), для сфероидального кремневодородного кластера с описанной выше структурой можно записать  $E_{\text{SiH}}^* = 3/4 \cdot E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{Si-H}}/2$ . В отличие от чисто кремниевых кластеров, функция  $E_{\text{SiH}}^*(n)$  имеет спадающий характер для кремневодородных кластеров, содержащих более 36 атомов кремния (см. рис. 3). Средний угол  $\langle \theta_n \rangle$  между Si—Si- и Si—H-связями малых кластеров (см. табл. 2) незначительно отличается от углов алмазной решетки.

Рис. 3. Энергия связи ( $E_{\text{Si}}^*$ , эВ) фуллеренов  $\text{Si}_n$  (□),  $E_{\text{SiH}}^* = E_{\text{coh}}/2n$  для сфероидальных кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_n$  (●) и энергетический барьер отрыва атома водорода от сфероидального кластера  $\text{Si}_n\text{H}_n$  ( $\Delta E_{\text{SiH}}^\circ$ )



Углы межатомных связей оптимальны в кластере  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ , имеющем максимальное значение  $E_{\text{SiH}}^*(28) = 3,14$  эВ/атом.

На рис. 3 представлены графики функций  $E_{\text{SiH}}^*(n)$  и  $E_{\text{Si}}^*(n)$  только для четных значений  $n$ . Кластеры с нечетным числом атомов не образуют правильной сфероидалной структуры. Несколько таких неправильных структур были рассчитаны. Данные о них приведены в табл. 2. Поскольку кремниевый каркас с нечетным числом атомов имеет один атом кремния с двумя лишь Si—Si-связями, кремневодородная структура с насыщенными связями  $\text{Si}_n\text{H}_{n+1}$  отличается от рассматриваемых в работе. Для нечетных  $n$  рассчитывались кремневодородные структуры, где выделенный атом кремния имел лишь одну Si—H-связь, т.е. соответствующие классу  $\text{Si}_n\text{H}_n$ . Показатель  $E_{\text{SiH}}^*(n) = E_{\text{SiH}}^*/2n$  для таких кластеров всегда несколько ниже, чем у соседей с четным числом атомов кремния. На размере  $n = 32$  локальный минимум функции  $E_{\text{SiH}}^*(n)$  отмечается так же, как и в случае чисто кремниевой структуры  $E_{\text{Si}}^*(32)$ .

Наличие атомов водорода обеспечивает устойчивость сфероидалной симметричной структуры малых кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_n$ . Резкий спад значений  $E_{\text{SiH}}^*$  при увеличении числа атомов свыше 36 соответствует диапазону размеров чисто кремниевых кластеров, в котором рассмотренные выше симметричные сфероидалные структуры устойчивы и не деформируются при оптимизации. Для крупных кластеров  $\text{Si}_{50}$  и  $\text{Si}_{60}$  величина  $E_{\text{SiH}}^*$  падает медленно. Аналогичную зависимость имеет энергия отрыва атомов водорода (см. рис. 3), которая вычислялась для некоторых гидрированных кластеров также в приближении MINDO/3. Барьеры отрыва различались незначительно для различных атомов. Здесь приведены минимальные значения для каждого кластера. Максимум энергии отрыва соответствует размеру  $n = 30$  и составляет  $\Delta E_{\text{SiH}} = 3,133$  эВ (см. табл. 2).

#### ОПТИМАЛЬНОСТЬ СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Получить надежные результаты глобальной оптимизации структуры, содержащей десятки атомов кремния, за реальные расчетные времена не удается. В настоящей работе использовался принятый путь оптимизации нескольких структур, альтернативных рассматриваемой, с последующим сопоставлением данных об энергиях связи. В качестве альтернативы рассмотренным выше полым сфероидалным кластерам формировались кластеры  $\text{Si}_n$  с компактной структурой. С этой целью для каждого из трех размеров ( $n = 22, 28, 50$ ) случайным образом выбирались по пять фрагментов алмазной и кубической решетки. Процедура отжига каждого фрагмента представляла собой 1 000 000 испытаний. Начальная температура составляла  $T_s = 2000$  К, конечная  $T_f = 400$  К. Лучшие значения энергии связи 77,66; 95,4; 183,5 эВ для кластеров  $\text{Si}_{22}$ ,  $\text{Si}_{28}$  и  $\text{Si}_{50}$  соответственно можно рассматривать лишь как характерные для кластеров с компактной структурой. Для этих кластеров не наблюдается быстрого увеличения энергии связи ( $E_{\text{Si}}^*(22) = 3,53$  эВ/атом,  $E_{\text{Si}}^*(28) = 3,55$  эВ/атом,  $E_{\text{Si}}^*(50) = 3,67$  эВ/атом), как это происходит в случае сфероидалных кластеров (см. рис. 3), где быстрый рост энергии связан с приближением межсвязных углов к оптимальным значениям при увеличении размера кластера. В [ 7 ], где рассчитаны структуры кластеров вытянутой формы, значения энергии связи для  $\text{Si}_{22}$  (4,126 эВ/атом) и  $\text{Si}_{50}$  (4,262 эВ/атом) также незначительно изменяются с увеличением числа атомов ( $E_{\text{Si}}^*(22) = 4,126$  эВ/атом).

Характерные значения энергии связи, полученные в [ 7 ] для кремниевых кла-

стеров, наиболее различаются с данными настоящей работы. Энергия икосаэдрического полого кластера  $\text{Si}_{28}$  (4,278 эВ/атом), рассчитанного в [ 7 ], на 34 % превосходит соответствующее значение (см. рис. 3), полученное в приближении MINDO/3. Важно, однако, отметить, что по данным [ 7 ] энергия полого  $\text{Si}_{28}$  превосходит соответствующие значения для всех рассмотренных авторами кластеров, не имеющих полой структуры.

В качестве примера кластера с компактной структурой был рассчитан также тетраэдрический кластер  $\text{Si}_{45}$  (рис. 4, а), изученный в [ 12 ]. Его энергия связи составляла 148,5 эВ. Проводилась Монте-Карло оптимизация геометрии кластера  $\text{Si}_{45}$ . Перестройка структуры инициировалась добавлением водорода. Два атома водорода помещались в центральной части кластера с равным удалением от ближайших кремниевых соседей. В ходе оптимизации в образовавшуюся вокруг двух атомов полость добавлялся водород. Таким образом удалось получить полый кластер  $\text{Si}_{45}\text{H}_6$  (см. рис. 4, б), дальнейшая оптимизация которого привела к формированию кремниевой структуры, близкой к сфероидальной, которая была устойчива уже в отсутствие водорода (см. рис. 4, в). Получить изомер сфероидальной формы для  $\text{Si}_{45}$  не удалось. Приведенную на рис. 4, в, структуру отличает не только наличие одного двухкоординированного атома, но и семизвенное кольцо, положение атомов которого близко к плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка. Энергия связи вновь полученного кластера (165,85 эВ) существенно превышала этот показатель для исходного тетраэдрического изомера.

Для значений  $n = 20, 36$  и  $50$  были сформированы кремневодородные  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -кластеры с компактной структурой. В основу каждого кластера положены фрагменты алмазной решетки, выбранные так, чтобы оставалось минимум свободных связей при присоединении к поверхностным атомам кремния  $n$  атомов водорода. По десять кластеров для каждого значения  $n$  формировались процедурой подготовки исходных структур. Процедура отжига представляла 500 000 испытаний с начальной температурой 1000 К. В отличие от кремниевых кластеров, где в результате отжига формировались структуры, содержащие пяти-, четырех- и трехзвенные кольца, оптимизация кремневодородных кластеров приводила лишь к незначительному изменению их геометрии, оставляя в основе каждого из них структуру алмазной решетки. Лучшие значения энергии связи составляли 120,29 эВ для  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ , 215,96 эВ для  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  и 308,31 эВ для  $\text{Si}_{50}\text{H}_{50}$ . Сравнение с данными табл. 2 показывает, что сфероидальная структура наиболее выгодна при небольших размерах кластера  $\text{Si}_n\text{H}_n$ . Для значения  $n = 50$  удалось получить энергетически более выгодный кремневодородный кластер с компактной структурой.

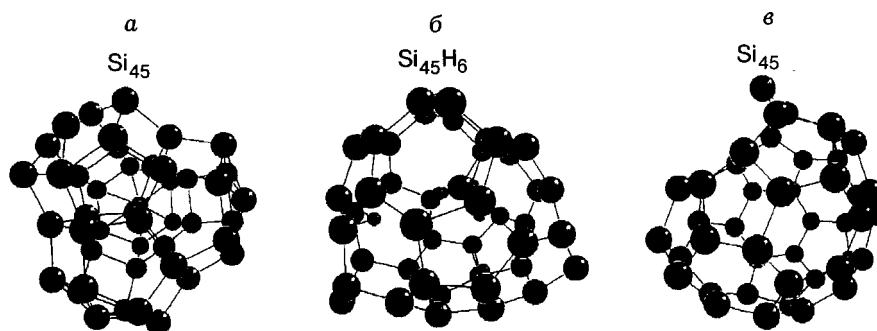


Рис. 4. Тетраэдрический кластер  $\text{Si}_{45}$  ( $E=148,5$  эВ) (а), неустойчивая полая клетка, полученная в процессе Монте-Карло оптимизации тетраэдрического кластера  $\text{Si}_{45}$  при внедрении шести атомов водорода (б), и устойчивая структура  $\text{Si}_{45}$  ( $E=165,85$  эВ) как результат оптимизации  $\text{Si}_{45}\text{H}_6$  после удаления водорода (в)

Для некоторых из полученных в настоящей работе сфероидальных  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -кластеров были рассчитаны энергетические барьеры отрыва атомов водорода (см. табл. 2). Резкое уменьшение барьеров отрыва для  $n \geq 36$  (см. рис. 3) соответствует именно тому размеру, начиная с которого отмечена устойчивость сфероидальной структуры  $\text{Si}_n$ -кластеров. Энергетические барьеры, рассчитанные для различных атомов водорода в  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ - и  $\text{Si}_{50}\text{H}_{50}$ -кластерах с компактной структурой, имели разброс в диапазоне от 2,45 до 3,1 эВ. При этом не отмечались изменения характерных значений с увеличением размера кластера.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полые структуры кремниевых кластеров, представляющие собой пяти- и шестизвенные кольца, расположенные на поверхности сфероида, устойчивы и наиболее выгодны по сравнению с другими полыми формами кластера, если размеры последнего превышают сорок атомов. Результаты расчетов, проведенных в работе для кластеров с различной структурой, показывают быстрый рост энергии связи сфероидальных  $\text{Si}_n$ -кластеров при увеличении размера  $n$  и дают основание предполагать, что существует диапазон значений  $n \geq 40$ , в котором сфероидальная структура кремниевых кластеров является оптимальной. Верхняя граница этого диапазона превышает размеры рассмотренных в работе кластеров. Сфероидальные кремниевые кластеры малых размеров (до 36 атомов) неустойчивы и релаксируют к полым структурам, не имеющим сфероидальной формы. Энергия связи таких полых многогранников соизмерима с энергией компактных структур при размерах 20—24 атомов. Но уже при размерах в тридцать атомов энергия полого многогранника выше.

Гидрирование поверхности обеспечивает устойчивость и правильную сфероидальную форму малым кластерам  $\text{Si}_n\text{H}_n$ . При размерах  $n \leq 36$  наиболее выгодны именно сфероидальные  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -структуры кластеров, среди которых оптимальными являются состоящие из пяти- и шестизвенных кремниевых колец. При  $n \geq 50$  кремниевые кластеры  $\text{Si}_n\text{H}_n$  уступают по энергии связи изомерам с компактной структурой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fhan F.S., Broughton J.Q.* // Phys. Rev. – 1991. – **43**. – P. 11754 – 11763.
2. *Nagase S., Kobayashi K.* // Chem. Phys. Lett. – 1991. – **187**. – P. 291 – 301.
3. *Zybill C.* // Angew. Chem. – Int. Edit. Engl. – 1992. – **31**, N 2. – P. 173 – 175.
4. *Nagase S., Kobayashi K.* // Full. Sci. Tech. – 1993. – **1**. – P. 299 – 308.
5. *Piqueras M.C., Grespo R., Orti E., Tomas F.* // Chem. Phys. Lett. – 1993. – **213**. – P. 509 – 513.
6. *Jelski D.A., Bowser J.R., Xia X. et al.* // J. Clust. Sci. – 1993. – **11**. – P. 173 – 183.
7. *Grossman J.C., Mitas L.* // Phys. Rev. – 1995. – **52**. – P. 16735 – 16738.
8. *Onida G., Andreoni W.* // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **243**. – P. 183 – 192.
9. *Batishche S.A., Kuz'muk A.A., Malevich N.A.* // ICAM'97, Strasbourg, June, 1997, Symp. A: Fullerenes and Carbon Based Materials. – P. A-24.
10. *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**. – P. 1285 – 1301.
11. *Ramakrishna M.V., Bahel A.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**. – P. 9833 – 9840.
12. *Swift B.L., Jelski D.A., Higgs D.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. – 1991. – **66**. – P. 2686 – 2694.
13. *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.