

Электронные и термодинамические свойства магических кластеров Si_nH_{2m} *Н. А. Фокина^{1,2}, В. С. Батулин^{1,2}, С. В. Лепешкин^{1,2}, Ю. А. Успенский²*

1 Московский физико-технический институт (государственный университет)

2 Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН

Наночастицы и нанокластеры кремния интенсивно изучаются на протяжении более двух десятилетий. Это обусловлено их особыми свойствами, существенно отличающимися от свойств объемных твердых тел, и многообразием перспективных применений - от электроники до биосенсоров[1]. Одним из таких свойств является фотолюминесценция в видимом свете с подстраиваемой длиной волны, определяемой размером частицы. Понимание этого и подобных явлений требует систематического изучения электронного спектра нанообъектов. Однако для моделирования электронных и других свойств необходимо знание атомной структуры кластеров, экспериментальное определение которой в настоящее время затруднено[2]. Зарекомендовавшим себя решением является использование численных методов глобальной оптимизации.

В данной работе были исследованы кластеры Si_nH_{2m} , как одна из наиболее популярных модельных систем. Для нахождения их структур использовался эволюционный алгоритм нахождения глобального минимума энергии на множестве атомных конфигураций, реализованный в программном коде USPEX [3]. Метод основан на аналогии с естественным отбором в биологии, где в качестве поколений выступают наборы структур, на которые действуют эволюционные операторы - наследование, мутации, и т. д. При расчете энергий электронной системы использовался метод теории функционала плотности обеспечивающий высокую точность результатов.

Результаты структурной оптимизации для некоторых кластеров представлены на рис. 1

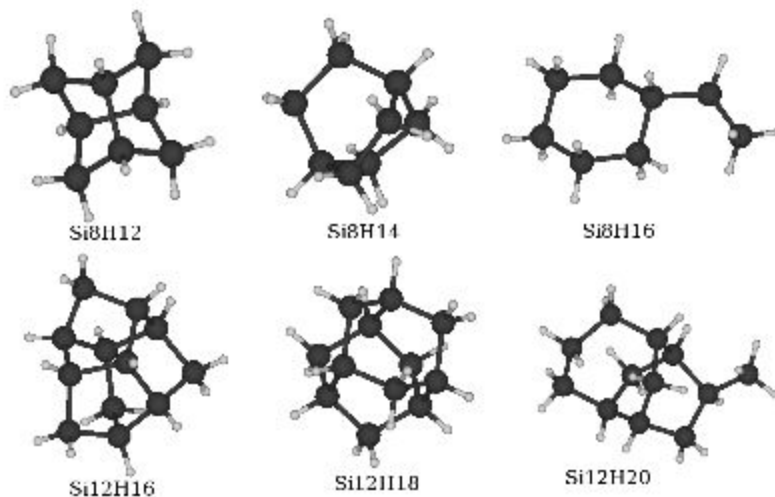


Рис 1. Оптимальные структуры кластеров Si_nH_{2m}

Из рисунка видно, что структуры кластеров существенно отличаются от объемной структуры кремния. Кроме того, заметно, что при увеличении количества атомов водорода структуры становятся более “рыхлыми”. Это наблюдение может быть охарактеризовано численно. Для этого нами был использован центральный момент инерции:

$$I = \frac{1}{M} \sum_i m_i r_i^2, \quad (1)$$

где M - масса всего кластера, r_i - расстояние от i -го атома до центра масс кластера. Рисунок 2 иллюстрирует связь между компактностью структуры и числом атомов водорода для наиболее детально изученного ряда кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, $m = 0, \dots, 11$.

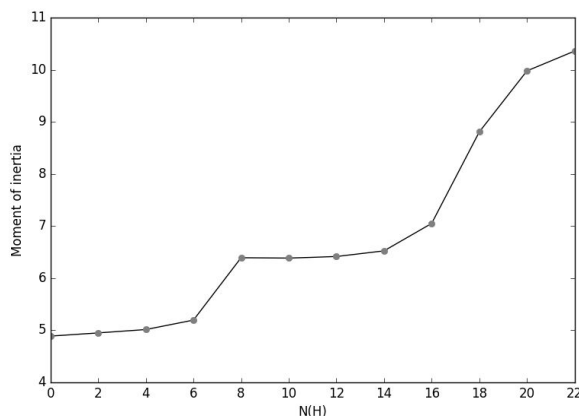


Рис. 2. График зависимости центрального момента инерции кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ от числа атомов водорода

На рисунке очевиден рост удельного момента инерции, что подтверждает отмеченное “разрыхление” структуры при увеличении степени пассивации.

Произведенный эволюционный расчет позволяет получить точные значения энергий кластеров, которые, в свою очередь, дают возможность определить наиболее стабильные, или т. н. “магические” кластеры. Мерой стабильности кластера является численная вторая производная энергии кластеров по m :

$$\Delta^2 E(n, m) = E(n, m+1) + E(n, m-1) - 2E(n, m), \quad (2)$$

где $E(n, m)$ - энергия кластера Si_nH_{2m} . Эта величина характеризует устойчивость относительно перераспределения атомов водорода между кластерами. График $\Delta^2 E(10, m)$ приведен на рис.3.

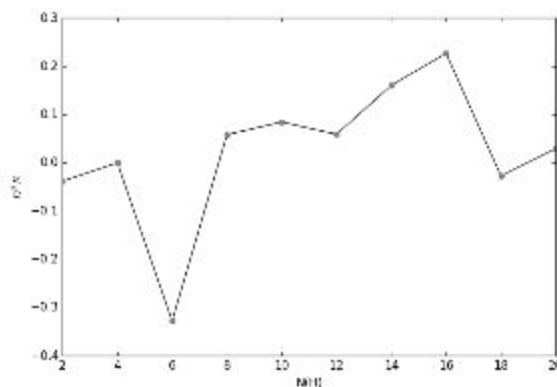


Рис. 3 Численная вторая производная энергии кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ по m

В приведенной зависимости заметно резкое падение второй производной при $2m=6$ и пик на $m=16$. Это свидетельствует о нестабильности кластера Si_{10}H_6 и о высокой стабильности кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$.

Также были рассчитаны одночастичные спектры наиболее устойчивых структур в рамках ТФП. Зависимость ширины полупроводниковой щели от числа атомов водорода в кластерах $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ показана на рис. 4.

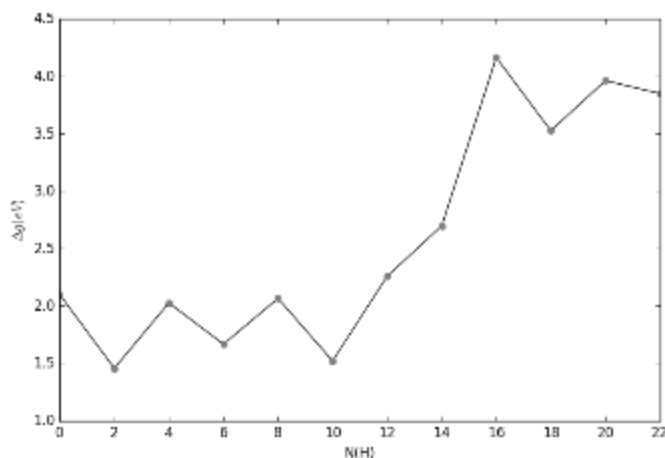


Рис. 4 Ширина щели в стабильных кластерах $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$

Сравнивая этот график с рис. 3 видим, что наиболее стабильному кластеру $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ соответствует максимальная ширина полупроводниковой щели. Примечательно, что этот кластер имеет структуру, совпадающую с фрагментом алмазной решетки объемного кремния, в котором оборванные связи пассивированы атомами водорода. Эта же закономерность наблюдается для кластеров с произвольным числом атомов кремния, в частности $n=8$ и $n=12$.

Таким образом, нами были получены и проанализированы структуры кластеров с составами Si_nH_{2m} , изучена их стабильность и рассчитаны их электронные спектры. Установлена связь между шириной щели в электронном спектре и стабильностью.

Работа поддержана программой 5top100, а также грантом 16-32-00922 РФФИ.

Литература

1. NANOSILICON ed. by V. Kumar. Amsterdam: Elsevier, 2007, 388 с.
2. Simon J. L. Billinge and Igor Levin, "The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale" *Science* 2007. **316**, 561
3. Oganov A R, Glass C W "Crystal structure prediction using ab initio evolutionary algorithms: principles and applications" *J. Chem. Phys.* 2006 **124** 244704