

Si₆₀ 团簇的结构及其与 Si(111) 面间碰撞的 分子动力学模拟^{*}

李延龄¹⁾ 罗成林²⁾

¹⁾ 徐州师范大学物理系, 徐州 221009)

²⁾ 南京师范大学物理系, 南京 210097)

(2001 年 12 月 15 日收到, 2002 年 4 月 19 日收到修改稿)

利用紧束缚分子动力学退火方法模拟研究了 Si₆₀ 团簇的稳定结构和基态能量, 结果表明 Si₆₀ 团簇为具有 *T* 对称性的截顶二十面体的富勒烯结构, 平均键长为 0.236nm, 直径为 0.933nm, 原子结合能为 4.45eV/atom, Jahn-Teller 效应对 Si₆₀ 团簇的结构有很大影响. 通过对 Si₆₀ 分子和 Si(111) 面碰撞机理的粒子数、体积和能量不变分子动力学模拟, 发现 Si₆₀ 分子吸附在 Si(111) 面所需要的垂直入射动能为 40eV, Si₆₀ 分子远不如 C₆₀ 分子稳定.

关键词: 紧束缚, Jahn-Teller 效应, 碰撞

PACC: 7115F, 8715H, 6146

1. 引言

在过去 10 多年中对半导体团簇, 尤其是 C 和 Si 的团簇的研究, 是非常热门的课题^[1-4]. 团簇研究的基本问题是: 弄清团簇生长过程, 以及随着这种发展, 团簇的性质如何变化, 当尺寸多大时, 团簇发展成固体^[1,5]. 对于 Si_{*n*} (*n* ≤ 10) 结构的研究, 从理论上已有较一致的结论^[6]. 实验表明, Si_{*n*} (*n* ≥ 27) 团簇具有类球形结构^[7,8]. C 和 Si 处于同一族, Si₆₀ 团簇是不是具有与 C₆₀ 类似的结构? 针对这一问题, 近年来对 Si₆₀ 团簇的结构及其基态的电子特征的研究成为材料科学研究的热点.

前人对 Si₆₀ 结构的研究结果主要有以下三种: 完美的富勒烯笼状结构^[9,10]、扭曲的笼状结构和堆积的臭樟脑结构^[11,12]. Nagase 等人认为 Si₆₀ 团簇仍然是具有 *I_h* 对称性的二十面体结构^[10]. Piqueras 等人利用 AM1 奥斯汀模型 1 方法对 Si₆₀ 团簇模拟研究后, 认为 Si₆₀ 团簇具有二十面体的笼状结构, 而且有两个不同的键长, 这类似于 C₆₀ 分子^[9]. 另外, Slanina 等人对 Si₆₀ 团簇模拟了两种结构 (*I_h* 和 *C_{2v}*) 后认为, 具有 *I_h* 对称性的 Si₆₀ 团簇更加稳定. 然而, Khan 和 Menon 则认为具有 *I_h* 对称性的 Si₆₀ 团簇是不稳定

的, 它扭曲为低对称性的 *C_{2h}* 结构^[11,12]. Gong 等人利用密度泛函理论研究了 Si₆₀ 团簇及其电子结构特征, 他们认为 Si₆₀ 团簇有两个不同的键长, 在费米能级附近的电子结构与 C₆₀ 接近, 但是 Si₆₀ 团簇却不稳定, 他们推测 Si₆₀ 团簇为亚稳结构^[13]. Li 等人运用 FP-LMTO 分子动力学方法对 Si₆₀ 团簇模拟研究表明 Si₆₀ 团簇为具有 *I_h* 对称性的、包含 4 个不同键长的截顶二十面体结构^[14]. 1991 年, Jarrold 等人利用注入离子漂移管技术 (TTDT) 做了 Si_{*n*}⁺ 迁移率测定的实验^[15], 他们指出 Si_{*n*} (*n* > 27) 团簇更倾向于球形对称性的结构, 文献 [9, 14] 与这个结果一致. 然而, 对 Si₆₀⁺ 进行碎片分析的结果却是支持臭樟脑结构的. 到目前为止, 对 Si₆₀ 团簇的结构还没有一致的结论, 有必要对其进行进一步的理论和实验研究.

利用 1994 年 Kwon 等人所提出的用于 Si 的普适性紧束缚参数^[16], 本文首先采用分子动力学模拟退火方法研究了 Si₆₀ 团簇的结构和能量, 给出了 Si₆₀ 团簇的基态结构, 并将结果和 C₆₀ 分子进行了比较; 其次借助于体系的粒子数、体积和能量不变分子动力学模拟了 Si₆₀ 分子和 Si(111) 面的碰撞, 得到 Si₆₀ 分子与 Si(111) 面间的势垒高度.

* 徐州师范大学自然科学基金(批准号 01BXL006)资助的课题.

2. 理论方法

在紧束缚分子动力学(TBMD)理论框架内,系统的总能量可写为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum \Psi_n | H_{\text{TB}} | \Psi_n + E_{\text{rep}},$$

其中等号右边第一项为离子的动能,第二项为全部电子态上电子本征值之和, H_{TB} 的非对角元由一组正交的 sp^3 两中心重叠参数 $h\alpha(r)$ 组成,下标代表4种可能的紧束缚重叠($ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ 和 $pp\pi$),而它的对角元则相应于Si原子的轨道能量 E_s 和 E_p , E_{rep} 为总能量的剩余部分(短程排斥势),由Goodwin和Kwon等人提出的重叠积分来处理.计算中所用到的势参数是对各种不同的原子环境,如面心立方(fcc)、体心立方(bcc)、简单立方(sc)、 β -Sn、六角密排(hcp)和金刚石(dia)等结构拟合得到的,具有普适性,可以用于研究Si团簇的性质,具体的参数值取自文献[16].

2.1. Si_{60} 团簇的基态结构和原子结合能模拟的理论方法

利用TBMD模拟退火算法求解了 Si_{60} 团簇的基态结构和原子结合能.整个分子动力学过程中施加了原子电中性约束,以保证所有原子处于电中性.在开始模拟时给 Si_{60} 团簇以 C_{60} 结构,使其迅速加热至800K,此时我们注意到结构上的变化,然后将系统的温度缓慢下降到1.0K,分子动力学时间步长为0.1fs,全部退火时间为8.0ps.对于这样得到的结果,我们做了一个结构弛豫,要求每个原子所受力的笛卡儿分量都小于0.001eV/atom.随后将结果与 C_{60} 分子进行了比较.

2.2. 模拟 Si_{60} 分子和Si(111)面碰撞过程的主要方法

基于普适的Si-Si紧束缚势的基础上,用分子动力学(MD)方法模拟荷能 Si_n 团簇与Si(111)表面碰撞的微观过程.在MD模拟中,我们采用了Verlet算

法求解体系的牛顿力学方程.衬底表面取(111)面,坐标原点选在靶的中心.衬底Si为金刚石结构,包含11层(下面5层不动),每层80个原子,并应用了平行于表面的二维周期性边界条件,从而模拟一个无限靶.在初始状态, Si_{60} 分子的初始位置离Si表面足够远,以致初始位置时它们的相互作用可以忽略不计. Si_{60} 分子具有给定的垂直向表面入射的初始动能.模拟的时间步长为0.1fs,整个过程经历600fs.我们分别研究了入射动能为20,30,40,50和60eV情况下碰撞的微观过程.利用NVE分子动力学模拟研究了 Si_{60} 分子和Si(111)面的碰撞过程.

3. 结果分析

3.1. Si_{60} 团簇结构的模拟结果与分析

用TBMD方法计算得到的 Si_{60} 团簇结构示于图1.从图1可以看出, Si_{60} 团簇仍然具有三十二面体的笼状结构.为便于比较,将 C_{60} 分子的结构示于图2.根据我们的计算结果可得到一个重要结论:Jahn-Teller效应对 Si_{60} 团簇的结构有很大影响. Si_{60} 团簇富勒烯结构中,夹在五边形和两个六边形间的Si原子向内侧凹进去约 15° . Si_{60} 团簇笼状的结构严重扭曲,但是并非像文献[12]所说扭曲为 C_{2h} 几何对称的结构,它仍然具有高的对称性(T 对称性),这与文献[14]一致. C_{60} 分子和 Si_{60} 团簇的基本参数列于表1. C_{60} 分子的原子结合能为 Si_{60} 分子的1.66倍,而 Si_{60} 分子直径则为 C_{60} 分子的1.314倍,这与文献[13]基本一致.正因为 Si_{60} 分子有较大的体积,可以容纳一个 C_{60} 分子,所以Gong等人建议用 C_{60} 分子来稳定 Si_{60} 分子^[13]. Si_{60} 团簇的键长从0.2337到0.2388nm变化,平均键长为0.236nm.键数与键长的关系示于图3.从图3可以看出, Si_{60} 分子的键长并不是有两种或4种,而是分布在一个区域内,反映到结构上就是 Si_{60} 团簇对称性较低.这再次说明Jahn-Teller效应对 Si_{60} 团簇的结构有很大影响.

表1 C_{60} 分子和 Si_{60} 团簇的基本参数

原子类型	点群	键类型数目	键长/nm	单原子结合能/(eV/atom)	直径/nm
C_{60}	I_h	2	0.1455 0.1391	7.4	0.71
Si_{60}	T	--	0.2337—0.2388	4.45	0.933

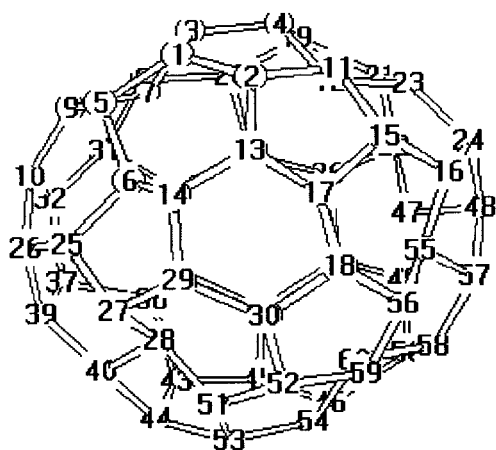
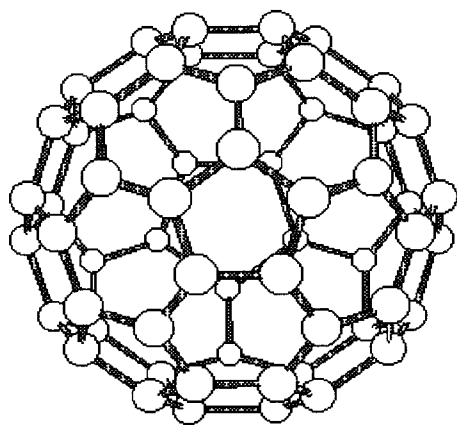
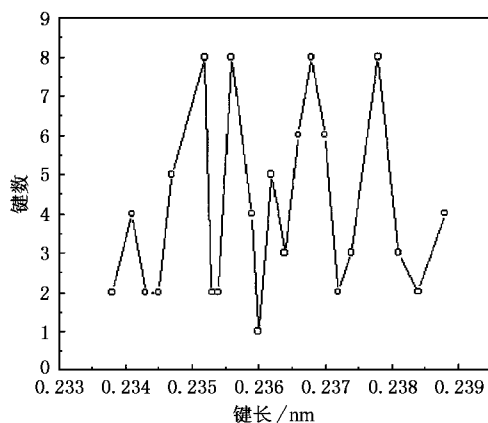
图1 Si_{60} 团簇结构图2 C_{60} 团簇结构

图3 键数与键长的对应关系

本文的结果与前人的比较列于表 2. 本文的模拟结果与文献 [12, 14] 的 Si_{60} 团簇为布基球的笼状结构一致, 而不同于文献 [13] 的 Si_{60} 团簇有两个不同的键长的结论. 本文计算的平均键长与文献 [11] 一致.

3.2. Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面间势垒的确定

为了说明本文得到的 Si_{60} 分子的稳定性, 我们利用 T -TBMD 方法模拟了 Si_{60} 分子在不同的入射动能 (20, 30, 40, 50 和 60 eV) 下与 $\text{Si}(111)$ 面碰撞的微观过程.

3.2.1. 碰撞过程与分析

Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面的碰撞过程, 通过计算, 可以用在不同时刻 Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面结构的变化即

表2 本文结果与其他研究结果的比较

方法	点群	键数 n	最大键长 d_{\max}/nm	最小键长 d_{\min}/nm	平均键长 d_{ave}/nm	文献
AMI	I_h	2	0.230	0.209	0.216	[7]
DZ + ECP	I_h	2	0.227	0.219	0.222	[7]
TBMD	C_{2h}	-	0.234	0.253	0.240	[12]
FP-LMTO	T_h	4	0.230	0.222	0.228	[14]
T -TBMD	T	-	0.239	0.234	0.236	本文

原子运动的轨道来描绘. 首先, Si_{60} 分子以较低的入射动能 (E_{in}) 20 和 30 eV 正碰 $\text{Si}(111)$ 面时 (图 4 和图 5), 在整个过程中 Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面的相互作用只影响到 Si_{60} 分子的底部及 Si 晶体的第一层原子, Si_{60} 分子的底部键断开与 $\text{Si}(111)$ 面的第一层原子重新成键 (图 4 (b) 和图 5 (b)); 我们还注意到, Si_{60} 分子的结构特征没有失去, 但是在整个过程中并没有发现 Si_{60} 分子弹回的现象, 这与 C_{60} 分子不同, C_{60} 分子

在低能下与半导体表面碰撞时, 可以弹回^[17], 因而称 C_{60} 分子为“弹性分子”. 本文的研究结果表明: Si_{60} 分子不是“弹性分子”.

其次, 当入射能量为 40 eV 时 (图 6), 从图 6 (b) 看到, Si_{60} 分子底部键断开, 与 $\text{Si}(111)$ 面重新成键, 仍与 $\text{Si}(111)$ 面第一层原子成键, 但是 Si_{60} 分子结构发生了较大变化, Si_{60} 分子和 $\text{Si}(111)$ 面间的相互作用使之压扁后, 吸附于 $\text{Si}(111)$ 表面.

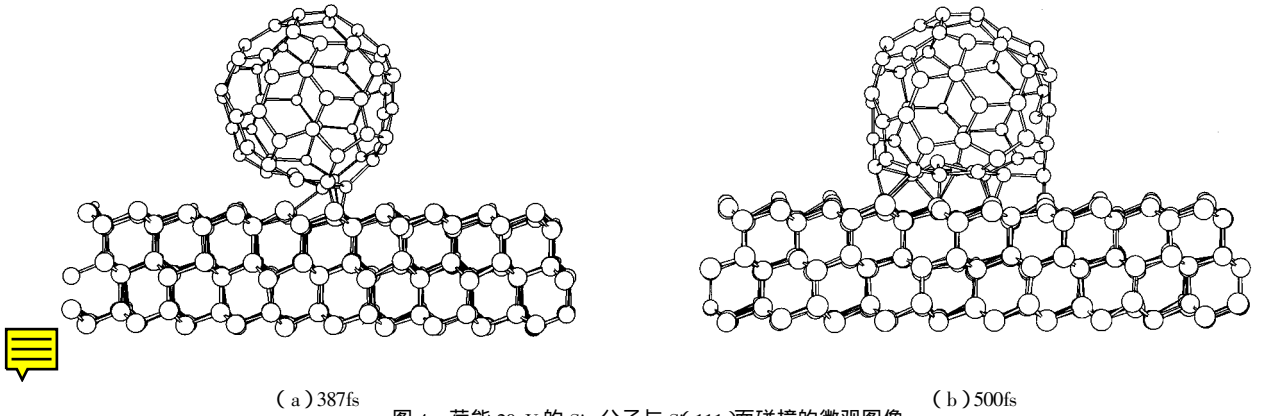


图4 荷能 20eV 的 Si_{60} 分子与 Si(111) 面碰撞的微观图像

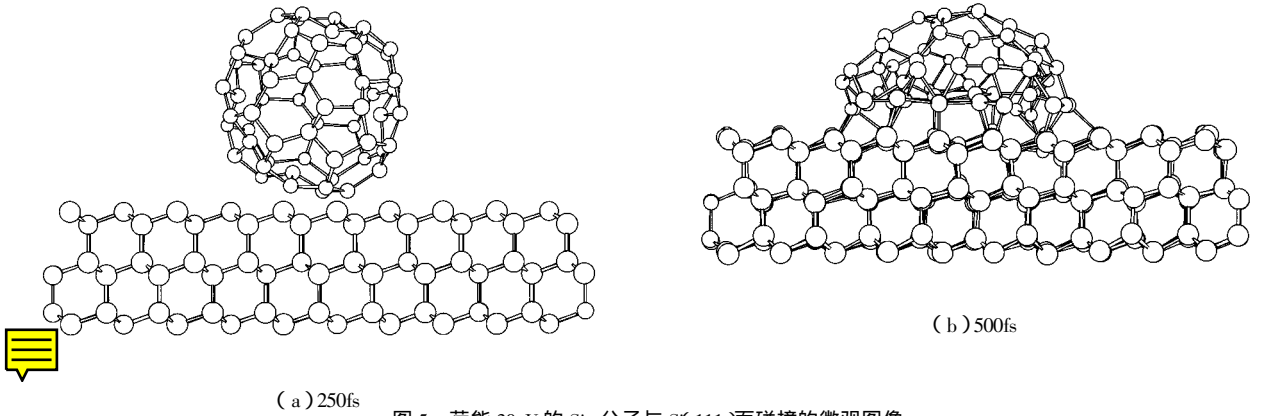


图5 荷能 30eV 的 Si_{60} 分子与 Si(111) 面碰撞的微观图像

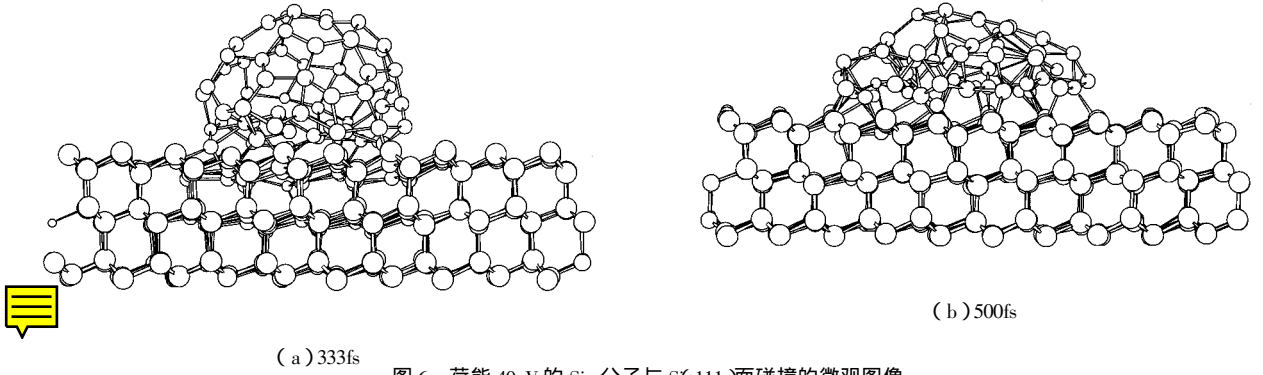


图6 荷能 40eV 的 Si_{60} 分子与 Si(111) 面碰撞的微观图像

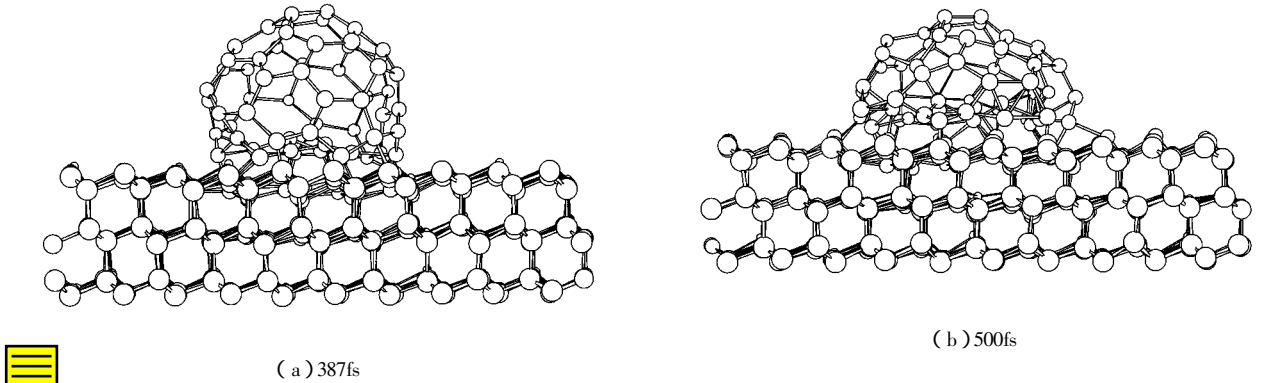
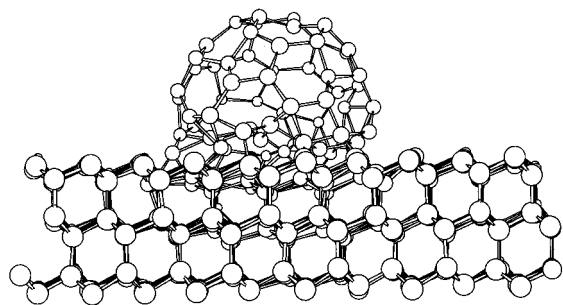
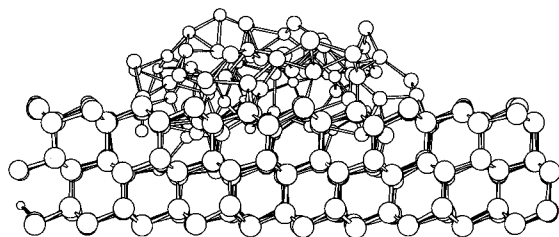


图7 荷能 50eV 的 Si_{60} 分子与 Si(111) 面碰撞的微观图像

最后我们以比较高的入射动能(50和60eV)来正碰 $\text{Si}(111)$ 表面(图7和图8)。对于50eV下,注意到碰撞过程中 Si_{60} 分子和 $\text{Si}(111)$ 面间的相互作用开始影响到第三和第四层原子(图7(b)),最终 Si_{60} 分子吸附于 $\text{Si}(111)$ 面时结构发生较大形变,其成键机理与图4至图6不同,这里开始有 Si_{60} 分子与第二层原



(a) 250fs



(b) 500fs

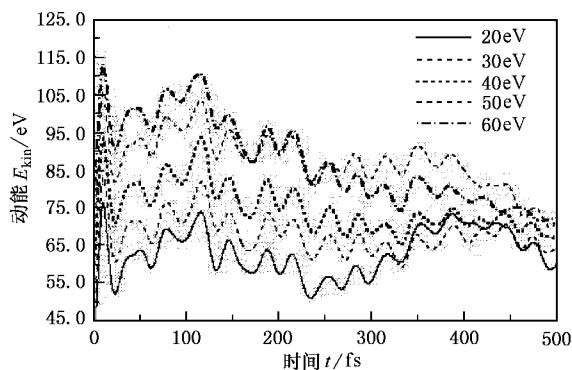
图8 荷能60eV的 Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面碰撞的微观图像

3.2.2. 能量变化分析

图9给出体系的总动能 E_{kin} 在不同入射动能情况下随时间的变化趋势。 E_{kin} 中绝大部分是 Si_{60} 分子的质心动能和系统内部的动能,因此它的变化主要反映了 Si_{60} 分子的质心动能的变化。由图9反映的总动能的变化趋势以及碰撞过程中原子运动的轨迹(图4至图8),可以看出在20—40eV下,整个碰撞过程可由两段组成;对于50和60eV下,只有一个过程,即下降阶段。对于50—60eV下,碰撞经过较长时间能量才下降到最低,这是由于在较高能量入射时,团簇过早地离散引起。对于20—40eV下的碰撞,第一段是 Si_{60} 分子与 $\text{Si}(111)$ 面的形变压缩过程,此时 Si_{60} 分子的质心动能转化成它本身的内部动能以及它与 Si 衬底的排斥势能,此过程对应 E_{kin} 下降的部分,第二段分别反映 Si_{60} 分子的反弹、结构重构和吸附沉积等过程,在这段过程中,由形变产生的势能释放为 Si_{60} 分子的质心动能,以及 Si_{60} 分子与衬底内部的动能,整个过程对应于 E_{kin} 上升的部分。两个过程的分界点正好是 Si_{60} 分子压缩变形最严重的时刻,即 $E_{\text{kin}}-t$ 曲线最低点对应的时刻。在第一段过程中, E_{kin} 的下降平均速度随入射动能而变化,可用 $D = (E_0 - E_{\text{min}})/t$ 来近似计算(E_0 和 E_{min} 分别是 E_{kin} 的初始值和最小值, t 是 E_{min} 对应的时刻)。根据图9计算出不同入射动能条件下的 D 值,它和相应的 t 值列于表3。最后,在 Si_{60} 分子反弹过程中, Si_{60} 分子和 $\text{Si}(111)$ 面相互作用逐渐减弱, E_{kin} 的终值(E_{end})总是

子成键的情形。对于60eV下,则碰撞更为严重, Si_{60} 分子的化学键碎裂而发生离解, Si_{60} 分子结构特性完全丢失,而且经过弛豫过程 Si_{60} 分子沉积吸附在 $\text{Si}(111)$ 面的同时, Si 晶体内部出现了自间隙原子,并且 $\text{Si}(111)$ 面严重损伤(图8(b))。

小于 E_{kin} 的初始值 E_0 , 这表明整个过程不是完全弹性的,又因为 Si_{60} 分子没有弹回的情形,所以整个过程是完全非弹性碰撞。碰撞的非弹性程度可近似用 $e = (E_0 - E_{\text{end}})/E_0$ 来计算,不同入射动能条件下对应的 e 值也列于表3, e 值越大,碰撞的非弹性程度就越严重, e 值随入射动能的增大而增大。

图9 总动能 E_{kin} 在不同入射动能的情况下随时间的变化趋势表3 不同入射动能对应的 t , D 和 e 值

E_{kin}/eV	$t/0.1\text{fs}$	$D(\text{eV}/\text{fs})$	e
20	2347	0.113	0.215
30	3322	0.075	0.233
40	3349	0.087	0.279
50	5000	0.068	0.317
60	5000	0.084	0.363

众所周知,对 C_{60} 分子与半导体表面碰撞的研究

已有大量的结果,其中 C_{60} 分子吸附在石墨(0001)面需要的入射动能为 $200\text{eV}^{[17]}$ 、吸附在金刚石(111)面需要的入射动能为 $300\text{eV}^{[18]}$. 将 Si_{60} 分子与 Si(111)面碰撞的结果与之比较,容易看出 Si_{60} 分子远不如 C_{60} 分子稳定.

4. 结 论

普适性紧束缚分子动力学方法对 Si_{60} 团簇的结

构和稳定性的模拟研究结果表明 Si_{60} 团簇的稳定结构为具有 T 对称性的截顶二十面体的富勒烯结构,并且没有固定的键长,平均键长为 0.236nm ,原子结合能为 4.45eV/atom , Jahn-Teller 效应对 Si_{60} 团簇的结构有很大影响; Si_{60} 团簇吸附在 Si(111)面需要的入射动能为 40eV ,即 Si_{60} 分子与 Si(111)面间的势垒的高度约为 40eV , Si_{60} 分子不如 C_{60} 分子稳定.

- | | |
|---|--|
| [1] Lu Z Y, Wang C Z and Ho K M 2000 <i>Phys. Rev. B</i> 61 2329 | [8] Jarrold M F and Constant V A 1991 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 67 2994 |
| [2] Ning D and Lou Q H 1998 <i>Acta Phys. Sin.</i> 47 632 [in Chinese] 宁东、楼祺洪 1998 <i>物理学报</i> 47 632] | [9] Piqueras M C <i>et al</i> 1993 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 213 509 |
| [3] Zhang Z 2001 <i>Chin. Phys.</i> 10S 111 | [10] Nagase S and Kobayashi K 1991 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 187 291 |
| [4] Zhang H Q 2000 <i>Acta Phys. Sin.</i> 49 936 [in Chinese] 张红群 2000 <i>物理学报</i> 49 936] | [11] Khan F S and Broughton J Q 1991 <i>Phys. Rev. B</i> 43 11754 |
| [5] Wang G H 1994 <i>Prog. Phys.</i> 14 111 [in Chinese] 王广厚 1994 <i>物理学进展</i> 14 111] | [12] Menon M and Subbaswamy K R 1994 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 219 219 |
| [6] Vasiliev I, Ogut S and Chelikowsky J R 1997 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 78 4805 | [13] Gong X G and Zheng Q Q 1995 <i>Phys. Rev. B</i> 52 4756 |
| [7] Jarrold M F 1991 <i>Science</i> 252 1085 | [14] Li B X, Cao P L and Que D L 2000 <i>Phys. Rev. B</i> 61 1685 |
| | [15] Jarrod M F, Jjiri Y and Ray U 1991 <i>J. Chem. Phys.</i> 94 3607 |
| | [16] Kwon I, Biswas R and Wang C Z 1994 <i>Phys. Rev. B</i> 49 7242 |
| | [17] Fang Y T and Luo C C 2000 <i>Chin. Phys.</i> 9 581 |
| | [18] Blaudeck P <i>et al</i> 1994 <i>Phys. Rev. B</i> 49 11409 |

Tight-binding molecular dynamics simulations the structure and stability of Si_{60} cluster^{*}

Li Yan-Ling¹⁾ Luo Cheng-Lin²⁾

¹⁾ *Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009, China*

²⁾ *Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China*

(Received 15 December 2001 ; revised manuscript received 19 April 2002)

Abstract

The structure and stability of Si_{60} clusters are simulated based on the tight-binding molecular dynamics with transferability. It is found that the stable structure of a Si_{60} cluster is a distorted truncated icosahedron, with T symmetry, its average bond length and diameter is 0.236 and 0.933nm . The effect of Jahn-Teller has an important influence on the structure of Si_{60} clusters. The results of the collisions of Si_{60} clusters with Si(111) surface shows that Si_{60} molecules with 40eV incident kinetic energy can be adsorbed on the Si(111) surface. Si_{60} molecules are less stability than C_{60} molecules.

Keywords : tight-binding, John-Tellor effect, collision

PACC : 7115F, 8715H, 6146

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Xuzhou Normal University, China (Grant No. 01BXL006).