

硅团簇熔化行为的紧束缚分子动力学研究*

王 坚† 王绍青

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

(2003 年 2 月 10 日收到, 2003 年 3 月 10 日收到修改稿)

利用紧束缚分子动力学方法研究了硅团簇 Si_n ($n = 5-10$) 的熔化行为. 给出了团簇熔化潜热和熔点随团簇尺寸的变化关系, 表明团簇熔化潜热和熔点强烈依赖于团簇的原子数. 计算结果表明硅团簇熔化机理与金属团簇熔化有很大不同, 金属小团簇的熔化是一个从低温类固态向高温类固态转变的过程, 在转变温区, 类固态和类液态处于动力学共存, 而硅团簇在转变温区则是处于一种中间态, 这种中间态既不是类固态又不是类液态. 比较了用不同计算方法和定义方法所得硅团簇熔点.

关键词: 紧束缚, 硅团簇, 熔化潜热

PACC: 7115F, 8715H, 3640

1. 引 言

近年来, 原子团簇结构和物性受到了人们的普遍关注^[1-4], 对团簇熔化过程的研究, 有重要的科学意义和潜在的应用价值^[5]. 目前, 多数研究集中在金属团簇熔化上, 对半导体团簇涉及较少. Barjors^[6], Dinda^[7, 8]采用经验多体势方法^[9]研究了中等尺寸硅团簇的熔化. 而紧束缚分子动力学(TBMD)方法作为对经验势方法的一种替代在模拟半导体材料结构和热力学性质方面获得了广泛的应用^[11-16]. Wang^[10]用 TBMD 方法模拟了中等尺寸硅团簇的熔化行为, 得到了较好的结果. 为了对小体系熔化过程有一个全面的理解, 对熔点和潜热这两个热力学量子尺寸效应的研究至关重要. 在文献[6-10]的研究中并没有涉及熔化潜热及潜热随团簇尺寸的变化关系; 对较小尺寸的团簇 Si_5 , Si_6 也没有进行相关研究. 本文采用 TBMD 方法研究了硅小团簇的熔化行为, 并给出了熔化潜热随团簇尺寸变化的规律, 分析了 Si_6 熔化的详细过程, 比较了不同文献所得熔点.

2. 理论模型与方法

在模拟过程中采用紧束缚势来描述原子间的相

互作用, 体系的总能可表示为^[17]

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M} + E_{bs} + E_{rep} + C \sum_{i=1}^n (q_i - q_i^0)^2, \quad (1)$$

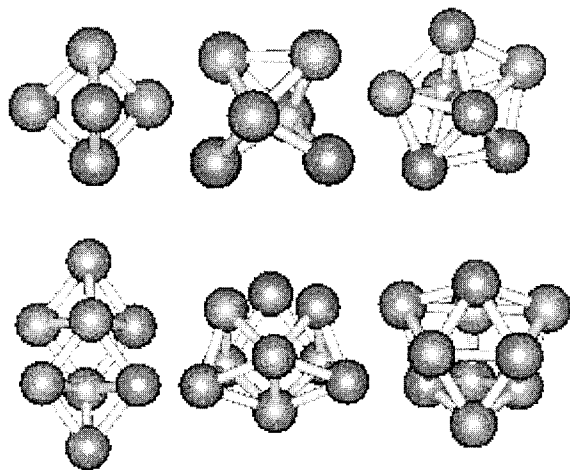


图 1 Si_5-Si_{10} 在 0K 时的空间构型

式中等号右端第一项为体系动能, 第二项为紧束缚方法计算得到的电子能量, 第三项为短程排斥项, 第四项与团簇电荷有关. 具体参数可参阅文献[17]. 对体系总能求导即可求出原子间的作用力, 从而进行分子动力学计算. 团簇在 0K 时的稳定结构采用密度泛函理论局域密度近似下的第一原理的计算结

* 国家重点基础研究项目(批准号: TG2000067104)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangj@imr.ac.cn

果^[18-20] 团簇的初始空间构形如图 1 所示。

为了进一步表征团簇的熔化行为,引入键长涨落(bond length fluctuation)参数 δ , 即

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (2)$$

式中 n 为团簇原子数, r_{ij} 为原子间距, $\langle \rangle$ 表示系综平均。

3. 结果与分析

3.1. 硅团簇的熔点与熔化潜热

图 2 给出 $n = 5-10$ 硅团簇的热力学曲线。从图 2 可以看出 (1) 能量在某一温度点发生跃变, 此温度点即为熔点, 跃变的高度为熔化潜热 Δu^b (2)

团簇的熔点明显低于块体硅的熔点(用 TBMD 方法计算的结果约为 $1700\text{K}^{[21]}$)。各团簇熔化潜热和熔点列于表 1。

表 1 团簇的熔化潜热和熔点, 以及用不同的计算方法和定义方法所得团簇熔点的对比

| 团簇大小 n | 熔化潜热 /meV | 熔点/K | | | |
|----------|-----------|------|--------|--------|---------|
| | | 本文 | 文献 7] | 文献 8] | 文献 10] |
| 5 | 0.70 | 140 | — | — | — |
| 6 | 1.20 | 1228 | — | — | — |
| 7 | 2.73 | 1550 | 1590 | 1968 | 1558 |
| 8 | 1.20 | 873 | 860 | 1000 | 642 |
| 9 | 2.34 | 1119 | 780 | 1010 | 830 |
| 10 | 1.35 | 828 | 800 | 990 | 800 |

由表 1 可知, 团簇的熔化潜热远小于块体(硅晶

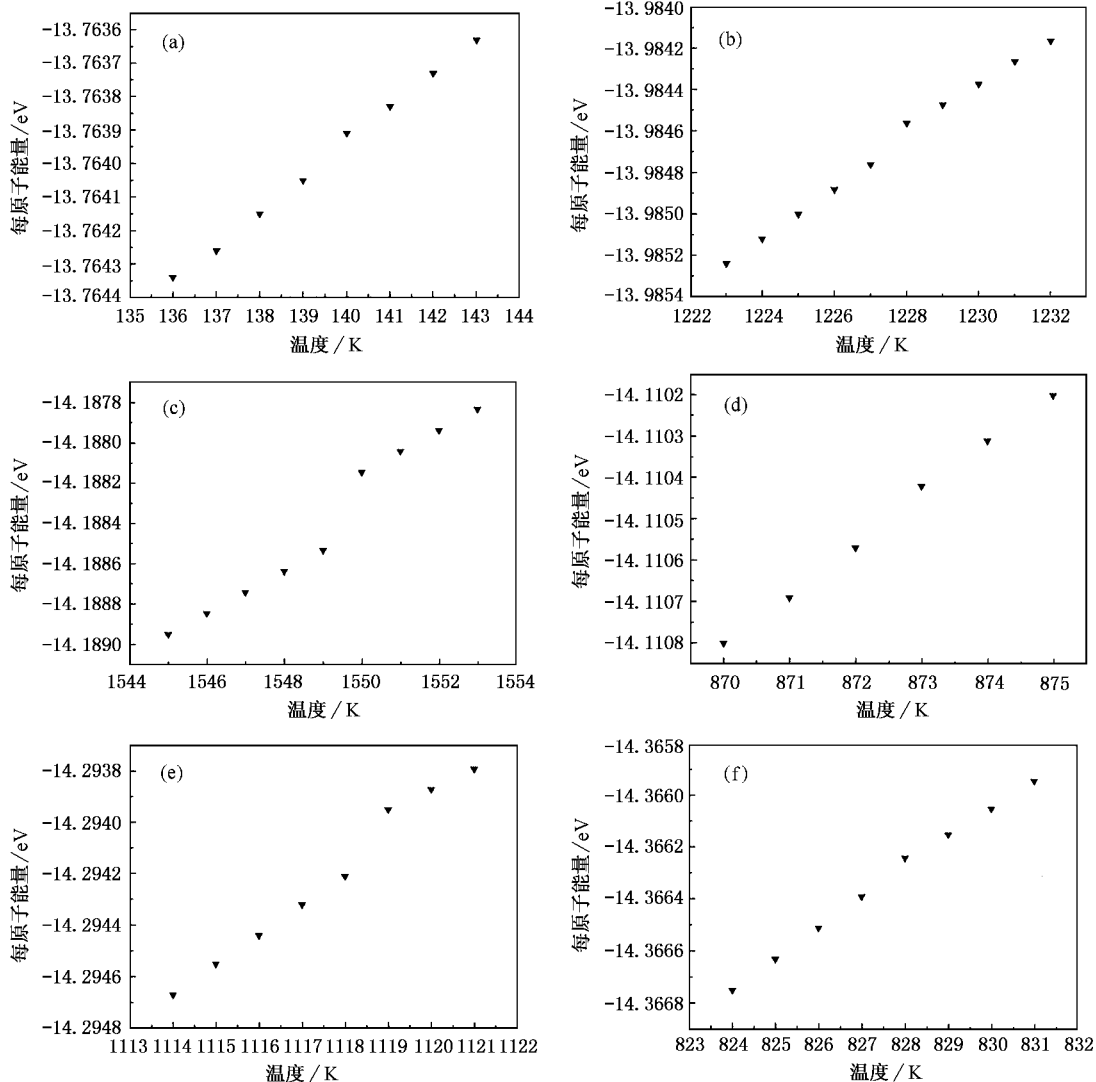


图 2 $\text{Si}_5-\text{Si}_{10}$ 的温度-能量关系

体熔化潜热约为 $0.4\text{eV}^{[22]}$ 。在金属团簇和稀有气体团簇中也观测到了同样的现象^[22-24]，如锡的块体熔化潜热为 0.073eV ，而原子数为 430 的锡团簇的熔化潜热则下降到 $0.04\text{eV}^{[22]}$ 。这是因为团簇表面原子百分比高，原子配位数不全，表面能大大增加，团簇熔化时所增加的内能要小得多，所以熔化潜热和熔点有较大的降低。从某种程度上可将团簇看作是具有很多缺陷的晶体^[8]，而缺陷可为相变提供形核位置，从而使相变变得容易。

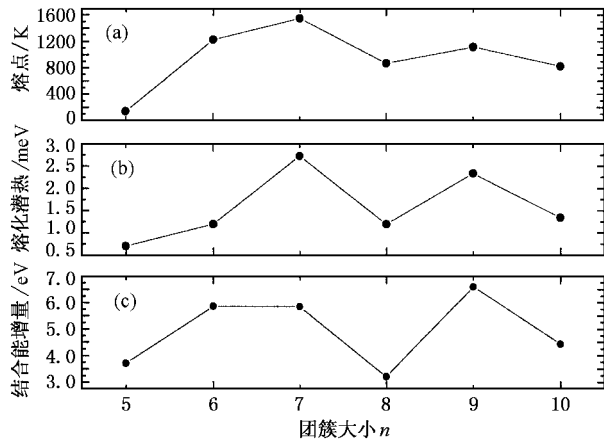


图 3 (a) 团簇熔点、(b) 团簇熔化潜热和 (c) 0K 时团簇结合能增量与尺寸的关系

图 3 分别为团簇的熔点、熔化潜热和结合能增量与团簇尺寸图。图 3(a) 中 $n = 6, 7, 9$ 的团簇熔点明显高于其他团簇 ($n = 5, 8, 10$)，前人的一些研究结果也发现了这种幻数现象^[7, 8, 10]，这种幻数与结构稳定的团簇相对应，而团簇的稳定性还可以从团簇的结合能增量比较得出^[15]，结合能增量高的团簇其结构也较稳定，如图 3(c) 所示，其变化趋势和熔点的变化相一致。值得注意的是，熔化潜热的变化趋势也和熔点变化相似，如图 3(b) 所示。这与金属团簇的熔化行为完全不同^[25]，金属小团簇熔点和熔化潜热随团簇的尺寸减小而减小。硅团簇原子间以共价键结合，在空间形成一定构型，从图 1 可以看出， $n = 7, 9$ 的团簇结构上具有较高的对称性，例如 Si_7 就具有 D_{5h} 对称性的五角双棱锥结构，是一个完全的多面体结构，而通常这种笼状结构的熔化必须是整个结构完全发生变形或破碎^[10]，因此其熔化潜热相对其他团簇要高得多，其他团簇如 Si_8 不能形成一个完整的笼状结构，有“突起”的原子存在，这样当温度升高时，这些“突起”的原子配位数较少，很容易发生迁移而导致团簇无序和熔化，所以熔化潜热偏

低。 Si_6 虽然熔点较高，却因为“突起”原子的存在，使得熔化潜热降低。因此我们认为具有完全类笼状结构的团簇热稳定性也较高，这与 Wang 等人的结论一致^[10]。

3.2. 熔化过程

为了描述团簇的熔化过程，计算了键长涨落参数 δ ，该参数对结构变化的灵敏度很高，特别适合小团簇的研究^[22]。

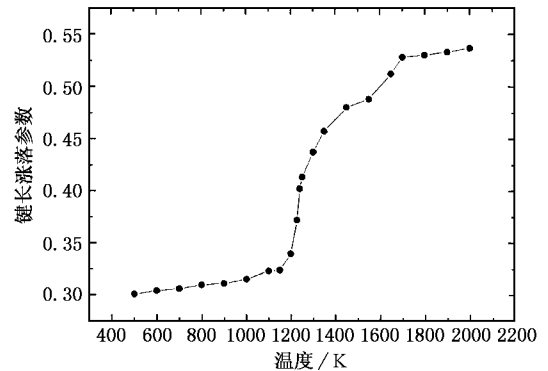


图 4 Si_6 的键长涨落参数 δ 与温度的关系曲线

图 4 为 $n = 6$ 的情况。从图 4 可以看出，曲线明显地分为三部分：低温区和高温区键长涨落呈线性变化，且变化的幅度不大，我们分别将这两个温区内团簇的状态称为类固态和类液态，详细讨论见后；中温区键长涨落值变化较剧烈，这说明团簇的结构有所改变，发生熔化，此时团簇既不同于类固态，又不同于类液态，而是处于一种中间态。对于 $n \geq 7$ 的硅团簇，文献^[8, 10]给出了它们的键长涨落曲线，其特征与 Si_6 相似。这种熔化机理和金属团簇不同，在转变温区，金属团簇能够在类固态和类液态两种状态之间快速转换，不存在中间态，小团簇处于动力学共存^[25]。为了进一步说明硅团簇的这种熔化机理，计算了体系在类固态、中间态、类液态时的键长分布函数，如图 5 所示，100K 时团簇处于类固态，这时曲线是三个孤立的峰，峰与峰之间并不连通，这说明团簇中的原子也像固体晶体中的原子一样在平衡位置做热振动，并不能随意移动；2000K 时团簇处于类液态，这时孤立的峰完全消失，取而代之的是一个较为连续的峰，这说明团簇中的原子也像块体的液态那样具有“流动性”，1228K 时团簇处于中间态，此时曲线同时具有类固态（孤立的峰）和类液态（连续的峰）的特征，这正好说明中间态的确不同于类固态和类

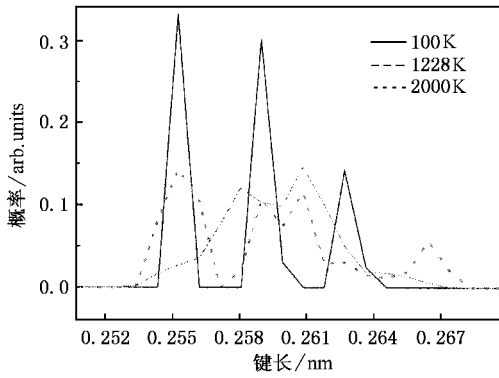


图5 Si_6 在不同温度下的键长分布函数

液态.

硅团簇的这种独特的熔化行为,使人们对其熔点的定义各不相同,有人取中间态温区的平均值作为熔点^[10],有人将键长涨落值突变的那一点作为熔点^[7],还有人提出了以团簇中两原子的距离分布函

数为标准定义熔点^[8],而本文将能量突变的那一点作为熔点.作为比较,表1列出不同文献所求得的团簇熔点值.

4. 结 论

本文利用 TBMD 方法研究了硅团簇($n = 5-10$)的熔化行为,结论如下:

1. 团簇熔化潜热与熔点强烈依赖于团簇的原子数,且其值明显低于块体的熔化潜热和熔点.
2. 团簇熔化潜热随尺寸的变化规律可以从团簇构型的不同来解释,笼状结构的团簇熔化潜热较高.
3. 硅团簇的熔化机理与金属团簇有所不同,对于 $n = 5, 6$ 的团簇,其熔化也和其他团簇一样遵循熔化的两步机理:先从类固态到中间态,再从中间态到类液态,这种中间态不同于类固态和类液态.

[1] Xiong J J 2001 *Materials Design*(Tianjin :Tianjin University Press) p288 (in Chinese) 熊家炯 2001 材料设计(天津:天津大学出版社 第288页)

[2] Ho K M *et al* 1998 *Nature* **392** 582

[3] Luo C L and Zhou Y H 1999 *Acta Phys. Sin.*(Overseas Edition) **8** 820

[4] Li P, Xiong Y, Guo Q Q and Zhang J P 2002 *Chin. Phys.* **11** 1018

[5] Schmidt M, Kuche R, Issendorff B V and Haberland H 1998 *Nature* **393** 238

[6] Barjors E B and Levesque D 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3910

[7] Dinda P T and Mistriotis A D 1994 *Phys. Lett. A* **191** 339

[8] Dinda P T and Mistriotis A D 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13697

[9] Stillinger F H and Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262

[10] Wang J L *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **341** 529

[11] Goringe C M, Bowler D R and Hernandez E 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 1447

[12] Colombo L 1998 *Comput. Mater. Sci.* **12** 278

[13] Masuda-Jindo K 2001 *Mater. Trans.* **42** 979

[14] Li Y L and Luo C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2589 (in Chinese)

[李延龄、罗成林 2002 物理学报 **51** 2589]

[15] Fa W and Luo C L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 430 (in Chinese) [法伟、罗成林 2000 物理学报 **49** 430]

[16] Luo C L, Zhou Y H and Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周延怀、张益 2000 物理学报 **49** 54]

[17] Behera S N, Panda B K, Mukherjee S and Entel P 2001 *Phase Trans.* **75** 41

[18] Fournier R, Sinnott S B and Depristo A E 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 4149

[19] Jackson K *et al* 1999 *Phys. Rev. A* **59** 3685

[20] Raghavachari K and Rohlfing C M 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2219

[21] Kwon I, Biswas R, Wang C Z and Ho K M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7242

Zhang B L, Wang C Z and Ho K M 1993 *Z. Phys. D* **26** S285

[22] Bachelis T *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1250

[23] Lai S L *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 99

[24] Beck T L *et al* 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 545

[25] Zhao S J, Wang S Q, Cheng D Y and Ye H Q 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 12857

Tight-binding molecular-dynamics study of melting behaviour of small silicon clusters^{*}

Wang Jian Wang Shao-Qing

(*Shenyang National Laboratory for Materials Science , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China*)

(Received 10 February 2003 ; revised manuscript received 10 March 2003)

Abstract

The Tight-binding molecular-dynamics (TBMD) has been used to study the melting behaviour of small silicon clusters Si_n ($n = 5-10$). We report the calculated results of the latent heat of fusion $\Delta\mu^{ls}$ and the melting temperature T_m as a function of cluster size. $\Delta\mu^{ls}$ and T_m exhibit a strong dependence on cluster size. The melting mechanisms of silicon clusters are distinguished from metal clusters. The melting of metal clusters can be described as a transition from a low-energy solid-like structure at low temperatures to a higher-energy liquid-like structure at high temperatures. At the transition temperature , metal clusters undergo a dynamics coexistence of the two states , while the silicon clusters undergo an intermediate state which is neither liquid-like structure nor solid-like structure. The melting points obtained by using different calculation methods and definitions also have been compared in this work.

Keywords : tight-binding , silicon clusters , latent heat of fusion

PACC : 7115F , 8715H , 3640

^{*} Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. TG2000067104).