

硅团簇的结构及生长模式 ——紧束缚分子动力学 Si_{11} — Si_{32} *

刘玉真^{1,2)} 罗成林²⁾

¹⁾ 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

²⁾ 南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210019)

(2003 年 3 月 14 日收到, 2003 年 5 月 23 日收到修改稿)

采用紧束缚分子动力学模拟硅团簇的结构, 通过比较它们的结合能来确定基态结构, 最后描绘出不同尺寸所对应的径向分布函数、角分布函数. 模拟表明硅团簇在 $n = 27$ 处发生结构转变, 从结构图上看, 是由扁长结构向近球形结构转变. 从径向分布函数图像、键角分布函数图像上也可以得到团簇结构在 $n = 27$ 处发生了变化, 结构变得越来越紧密.

关键词: 硅团簇, 紧束缚分子动力学, 模拟退火, 基态结构

PACC: 7115F, 8715H

1. 引言

原子团簇, 简称团簇, 是介于原子和固体之间的态, 指几个到几百个乃至上千个原子通过物理或化学的结合力而形成相对稳定的微观和亚微观聚集体, 其物理和化学性质随团簇所包含的原子数目而变化. 近年来, 半导体团簇得到人们的广泛关注, 这不仅来自于它们在基础研究中的重要地位, 而且也由于它们在团簇构成材料中作为基元的技术应用. 已有研究表明, 半导体团簇在小尺寸下并不是金刚石结构而是密堆结构, 但在尺寸较大时 ($n > 200$), 其结构单元和键长均与大块固体相当. 其转变的关节点及造成了这种差别的原因及生成方式至今仍是半导体团簇研究的一个热点. 对此, 人们采取了各种各样的理论、实验方法对半导体团簇的结构和各种性质进行了研究. 最为可靠的理论研究方法当然是量子化学计算方法, 可是研究的尺寸相对较小, 一般限于十几个原子, 而经验势模型无法很好地反映其共价键键合特征, 同从头计算的结果相差较大. 紧束缚分子动力学 (tight-binding molecular dynamics, TBMD) 由于其强大的计算功能, 近年来在各种材料的计算模拟中得到了广泛的应用. 尤其对半导体材

料, 许多理论研究表明 TB 模型可以给出同第一性原理类似的结果, 如我们前面所作的工作^[1], 已经验证利用 TB 所得到的较小尺寸 Si 团簇的结构同从头计算得到的结果类似的结论, 这为利用紧束缚分子动力学来模拟较大尺寸的团簇结构及特性提供了依据.

2. 理论模型

TBMD 是半导体材料模拟中一个非常有效的方法. 在 TB 模型中, 尽管系统仍采用量子力学描述, 但由于 Hamiltonian 矩阵元采取参数化形式, 计算量大大减少. 在很多情况下 TB 方法在经验势模型和第一性原理之间提供了一个令人满意的折中方案: 既可较好地描述原子间的相互作用, 得到同 *ab initio* 近似的结果, 而且计算量只比经验势模型略有增加. 这里我们采用 1989 年, Goodwin 等人发展的可用于硅的普适紧束缚势模型^[2], 这个模型是通过拟合不同原子环境 (fcc, bcc, hcp, β -Sn, sc 和 dia) 下的晶体结构得到的. 用这个模型对硅不同结构的能量、弹性常数的计算结果与第一性原理计算结果符合得很好, 在对硅小团簇的结构研究中证明该模型可以用于硅团簇性质的研究.

* 江苏省教育厅自然科学基金 (批准号 01KJB140005) 资助的课题.

按 Goodwin 等人引入的 TBMD 理论,系统的总能量可写为

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

其中第一项为离子的动能,第二项是全部电子态上电子本征值之和。 H_{TB} 的非对角元用一组正交 Slater-Koster 两中心跃迁参数 $h_{ss\sigma}$, $h_{sp\sigma}$, $h_{pp\sigma}$, $h_{pp\pi}$ 来描述。 H_{TB} 的对角元是每个原子相应的轨道能量 E_s 和 E_p 。

3. 模拟计算与结果

在模拟过程中,每个团簇的起始结构是在一个立方体中随意放置的,让每个原子距离其他原子和其立方体的边缘不要太远或太近(大约 0.2—0.3nm),然后利用 NVT 分子动力学让起始结构在 1700K 下加热 2000 步(1 步 = 0.5fs),然后进行模拟退火,经过 70000 步,从 1700K 降到 10K,得到团簇的基态结构。模拟退火的最合适的初始最高温度是通过计算 Si_{20} 在不同温度下的基态结构,比较不同条件下所获得的基态结构的结合能,最后根据稳定性来确定的。图 1 是在模拟退火温度为 1700K 下所获得的结构,组成模式为 $Si_{10} + Si_{10}$,我们的结果同文献 [3—5] 所得到的结果一致。模拟结果也表明 Si_{20} 在加热过程中分裂成两个 Si_{10} 小团簇,所以在研究团簇结构过程中都采用 1700K 作为模拟退火的初始温度。对于原子数目相同的团簇,首先选择不同的初始结构进行模拟,得到一系列稳定结构,选出总结合能最低的团簇结构作为探讨团簇生长机理的对象。

对于 $n \leq 10$ 小团簇,已经在文献 [1] 中论述,结果同第一性原理获得的结果非常吻合,从而证明紧束缚分子动力学可以用于 Si 团簇的研究。我们用该方法获得了 Si_n ($n = 11—33$) 团簇的最低能量结构,在图 2 中列出原子数目 $n = 11—19$ 的结构。

Si_{11} 的基态结构是一个 C_s 对称的双冠反四棱柱 (bicapped tetragon antiprism),近似于 1-4-5-1 层状结构,它是以 Si_{10} 为基元增加一个原子得到的稳定基态结构,继续在位于顶部的位置加一个原子可以得到 I_h 对称的二十面体 (icosahedron) 的 Si_{12} ,排列类似于 Si_7 结构中的位置,是 1-5-5-1 层状结构; Si_{13} 的基态结构是以 Si_{11} 为基础形成的 1-4-5-3 结构,在底部原子冠上增加了 2 个原子,也可以说是在 Si_{10} 为基元

生成的。 Si_{14} 是在 Si_{10} 的侧面上增加了 4 个原子,这 4 个原子正好组成菱形结构,边上键长和最短对角线的长度与前面的 Si_4 相近,说明 Si_{14} 具有 $Si_{10} + Si_4$ 的组织构形。 Si_{16} 有些与其他不同,它具有 $Si_9 + Si_7$ 的组态, Si_{17} 是由 Si_{10} 和 Si_7 两个小团簇组成,它们都是由一个键连接在一起, Si_7 的结构跟我们前面获得的结构相同,属于对称性完美的五角双棱锥结构。然而在 $10 < n < 20$ 范围内,出现了两个比较特殊的团簇,当 $n = 15, 19$ 时,有中心原子出现在椭球状结构的中心, Lee 小组^[6]在他们的论文中也提出,从 $n = 15$ 开始出现中心原子,说明在这一范围类球形与扁长结构相互交替出现。通过上面的分析我们得到 Si_n ($n = 11—19$) 团簇的基态结构生长模式是以 Si_{10} 为基元生长的。

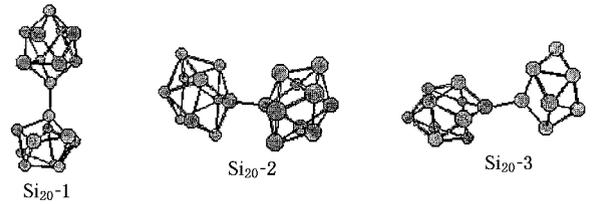


图 1 Si_{20} 在模拟退火最高温度为 1700K 时所获得的基态结构

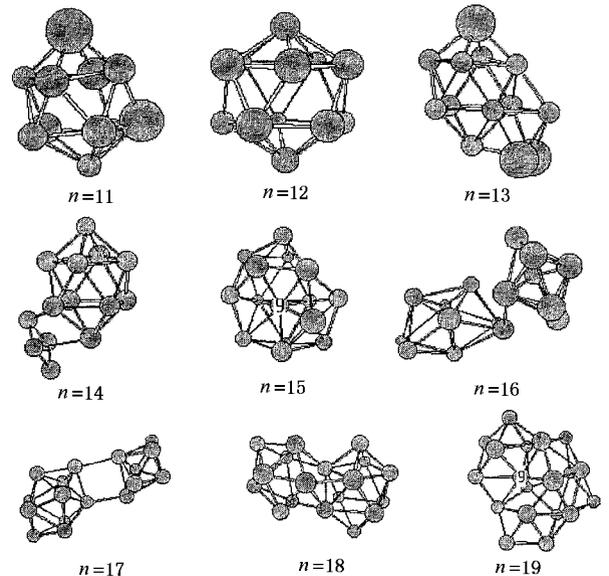


图 2 Si_n ($n = 11—19$) 的基态稳定结构

在我们的模拟计算中,还获得了中等尺寸($n = 15—17$)团簇的一组异构体,结合能相对高一些,它们是在 Si_{10} 的基础上,层层排列,具有高对称性的层状结构。而 Si_{14} 没有出现层状结构,每个异构体都是

由小团簇组成的 $Si_{10} + Si_4$, $Si_6 + Si_8$, $Si_7 + Si_7$ 形式, 但以 $Si_{10} + Si_4$ 基态总能量为最低.

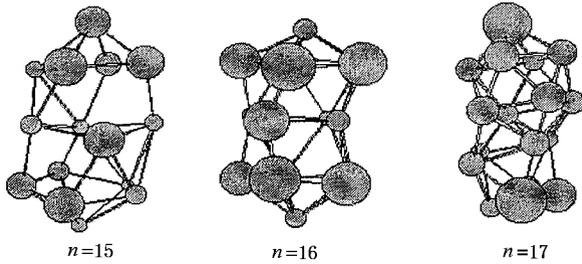


图3 Si_n ($n = 15-17$) 的异构体, 这些结构具有高对称性的层状结构

图4给出了 Si_n ($n = 21-32$) 的最低能量结构, 表明 Si 的小团簇是以长椭球形式生长. 如 Si_{21} , Si_{22} , 它们的最低能量结构仍是由小团簇相连而成, Si_{21} 是由 Si_{11} 和 Si_{10} 组成的扁长结构, 连接两个小团簇的键长是 0.25nm . Si_{22} 可以看作是在 Si_{21} 的基础上, 中间又增加一个原子, 使得 Si_{11} 和 Si_{10} 组成的扁长结构更加紧密, 连接两个小团簇的键长变到 0.23nm (平均值). 而 Si_{23} , Si_{24} , Si_{25} , Si_{26} 可以看成是由几个小团簇相互嵌套而形成的扁长结构, 平均键长要比 Si_{20} (0.258nm) 小一些. 当 $n > 27$ 时结构发生变化, 如 $n = 27$, 开始出现类似的笼状结构; $n = 28$ 是由一个 Si_{10} 和一个开壳的密堆结构构成, 而 Si_{30} 是由几层原子紧密聚在一起的密堆结构; 当 $n > 30$ 基态结构已经转变成典型的类球形结构. 模拟表明在较大尺寸出现了以类球形结构为主的结构特征, 这一结论同 Kaxiras 等人^[7] 所获得的结论一致. 离子流动实验也表明在 $n = 20-30$ 的范围里发生了由线性生长向近球形生长的转变^[8,9]. 他们仅仅提出转变的范围, 但我们得到了 Si 团簇结构发生转变的转折点, 为了进一步确定我们的结果, 在图5中给出 $n = 13, 23, 27, 29$ 团簇的径向分布函数图像. 我们的结果表明: 当 $n < 25$ 时, 径向分布主要集中在半径为 $0.23-0.28\text{nm}$ 的范围内, 且在该范围内峰值波动较小, 说明两原子发生相互作用集中在这一范围内; 当 $n = 27$ 在半径约 0.23nm 处出现一个极高的尖峰, 而且同 $n = 29, 32$ 的分布基本一致, 说明大尺寸团簇的最近邻原子分布集中在 0.23nm 左右, 其他的次近邻分布比较均衡, 概率非常小, 再没有出现尖峰, 发生相互作用的原子间距变小正可以说明前面的结论: 在 $n > 27$ 的团簇, 结构变为近球形的密堆结构, 团簇尺

度变小. 同时从键角分布函数的图像(图6)中也可得到一些有关结构的信息. 在 $n = 13, 23, 25$ 时, 键角分布的尖峰主要在 60° 左右, 在大约 110° 出现第二个峰, 但峰值相对低一些; 在 $n = 27, 32$ 时, 在 $60^\circ, 110^\circ$ 处出现两个高度几乎相等的峰, 而且在这些图中峰的最大值逐渐变大, 双峰特性来自类四面体键对结构的贡献, 说明随着尺寸变大, 晶体硅的四面体结构开始体现出来.

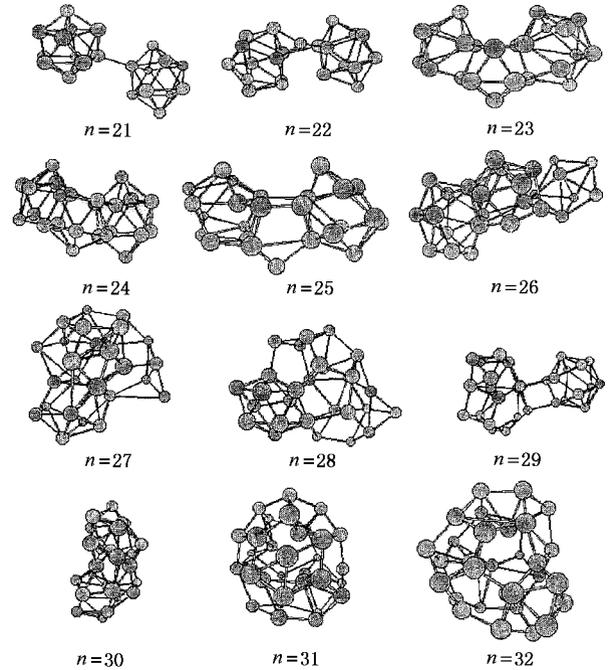


图4 Si_n ($n = 21-32$) 的基态稳定结构

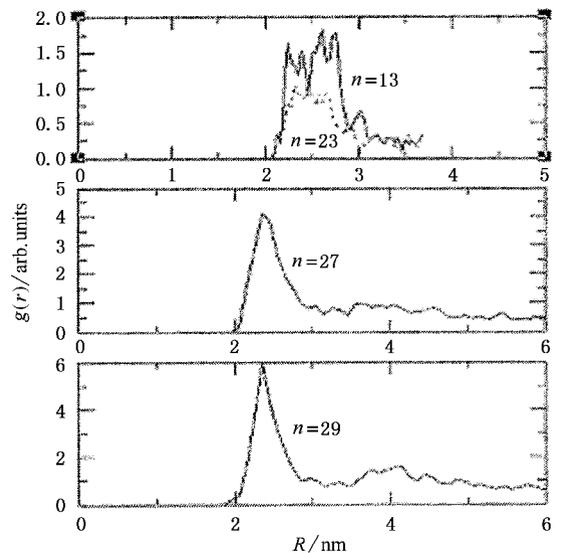


图5 Si_n ($n = 13, 23, 27, 29$) 团簇处于基态的径向分布函数图像

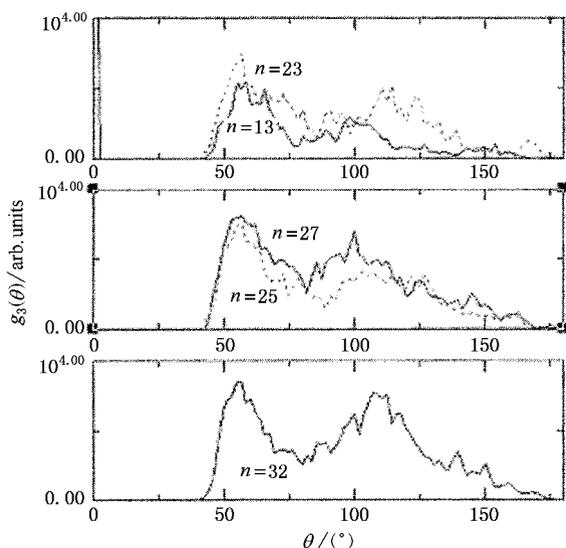


图 6 Si_n ($n = 13, 23, 25, 27, 32$) 团簇处于基态的键角分布函数图像

4. 结 论

利用紧束缚分子动力学方法对 Si_n ($n = 11—32$) 的稳定性进行了系统的研究,对于每一个团簇得到了几种基态结构,选择最低结合能所对应的结构作为我们的分析对象,最后得到了中等尺寸的原子团簇结构.模拟结果表明在 $n = 11—19$ 时,团簇是在以 Si_{10} 为小单元的基础上生长的;在 $n = 21—26$ 时,是以一些小团簇为基元,互相嵌套而成,结构开始变得密集.从 Si_{27} 开始出现了结构的转变,从扁长结构到近球形结构,结构尺寸变小.从键角分布上看,随着尺寸的增大开始具有晶体硅结构的特性.

- [1] Fa W *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 430 [in Chinese] 法 伟等 2000 物理学报 **49** 430]
 [Li Y L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2590 [in Chinese] 李延龄等 2002 物理学报 **51** 2590]
 [2] Goodwin L, Skinner A J and Pettifor D G 1989 *Europhys. Lett.* **9** 701
 [3] Mitas L, Grossman J C and Stich I 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1479

- [4] Li B X, Cao P L 2000 *Phys. Rev. A* **62** 023201
 [5] Shavartsburg A A *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4616
 [6] Lee I H, Chang K J and Young H L 1994 *Phys. :Condens Matter* **6** 741
 [7] Kaxiras E, Jackson K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 727
 [8] Jarrold M F and Constant V A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994
 [9] Alexandre A *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2167

Structure and growth pattern of Si cluster ($n = 11—32$): a tight-binding molecular dynamics simulation^{*}

Liu Yu-Zhen¹⁾²⁾ Luo Cheng-Lin²⁾

¹⁾ Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

²⁾ Physics Science and Technology College, Nanjing Normal University, Nanjing 210019, China)

(Received 14 March 2003 ; revised manuscript received 23 May 2003)

Abstract

By using the tight-binding molecular dynamics (TBMD) method, the structures and energies of the medium-sized silicon clusters (Si_{11} — Si_{32}) have been simulated, and the radial distribution function and bond-angle distribution for different size of clusters have been described in this paper. The structural transform from prolate to near-spherical configurations has been observed at the cluster size $n = 27$ in silicon clusters.

Keywords : silicon clusters, tight-binding molecular dynamics, simulation annealing, stable structure

PACC : 7115F, 8715H