

Si_mGe_n ($m + n = 9$) 团簇结构和电子性质的计算研究

吴丽君 随强涛 张多 张林 祁阳

Computational study of structures and electronic properties of Si_mGe_n ($m + n = 9$) clusters

Wu Li-Jun Sui Qiang-Tao Zhang Duo Zhang Lin Qi Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 042102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.042102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.042102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高指数晶面 Au-Pd 纳米合金粒子的稳定结构研究

[Investigation on stable structures of Au-Pd alloy nanoparticles with high-index facets](#)

物理学报.2015, 64(1): 013602 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013602>

高背压超声气体团簇喷流中团簇平均尺寸沿喷流方向演化研究

[Evolution of average cluster size in supersonic cluster jet under high gas backing pressure](#)

物理学报.2015, 64(1): 013601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013601>

SN-分子离子的势能函数和光谱常数研究

[Potential energy function and spectroscopic parameters of SN molecular ion](#)

物理学报.2013, 62(11): 113102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113102>

外场作用下蒽分子的激发特性研究

[Effects of external electric field on the excitation properties of anthracene molecule](#)

物理学报.2013, 62(7): 073104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073104>

水分子链受限于单壁碳纳米管结构的密度泛函理论研究

[Study on the structure of water chain encapsulated in carbon nanotube by density functional theory](#)

物理学报.2011, 60(1): 012101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.012101>

Si_mGe_n (m + n = 9) 团簇结构和电子性质的计算研究*

吴丽君¹⁾²⁾ 随强涛¹⁾ 张多¹⁾ 张林^{1)†} 祁阳¹⁾

1)(东北大学理学院, 沈阳 110819)

2)(沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159)

(2014年8月4日收到; 2014年9月11日收到修改稿)

硅锗团簇结构与电子性质的研究对于研发新型微电子材料具有重要意义. 将遗传算法和基于密度泛函理论的紧束缚方法相结合, 研究了 Si_mGe_n (m + n = 9) 团簇的原子堆积结构和电子性质. 计算结果发现, Si_mGe_n (m + n = 9) 团簇存在两种低能原子堆积稳定构型: 带小金字塔的五边形双锥堆积和带桥位 Ge 原子的四面体紧密堆积. 随着团簇内锗原子数目的逐渐增加, 两种堆积结构均出现明显的转变, 其中最低能量的几何结构由单侧带相邻双金字塔的五边形双锥结构转变为双侧带相邻单金字塔的五边形双锥结构. 随着原子堆积结构的变化, 团簇内原子电荷分布及电子最高占据轨道与电子最低未占据轨道的能隙随团簇内所含硅和锗元素组分的不同呈现出明显的差异.

关键词: 团簇, 密度泛函紧束缚, 电子性质, 计算机模拟

PACS: 21.60.Jz, 31.15.-p, 36.40.-c, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.64.042102

1 引言

随着半导体材料外延和加工技术的发展, 电子元件的尺寸越来越小, 通过在硅衬底上制备具有优良电学和光学特性的硅基异质结构材料, 为未来信息技术的发展提供新的动力. 在硅基异质结构材料中, Si 衬底上 SiGe 材料颇受研究者的关注. 作为 IV 族元素, Si 和 Ge 都具有 2 个电子在 s 壳层和 2 个电子在 d 壳层的价电子结构, 且它们的晶体结构均为金刚石结构. 在 Si 衬底上外延生长厚 Ge 膜的过程中, 需要在 Si 与 Ge 中间引入以任意比例形成且与衬底不存在界面失配位错的 Si_xGe_{1-x} 合金过渡层, 过渡层的存在有助于得到晶格完好、低位错密度的 Ge 膜. 对于这种合金过渡层, 通过调控 Ge 组分百分比, 进而操控合金带隙, 能够获得具有高速、高频特性等优良性质的半导体器件, 使其在硅基光

电探测器、高效太阳能电池、硅基高速电路和硅基光电单片集成等方面具有重要的应用前景^[1-5]. 通过对 Si_xGe_{1-x} 合金团簇结构与性质的研究, 有助于我们了解此类合金层从单原子态到大尺寸形态的结构与性质的演化规律, 进而为控制制备具有特殊物理化学性质的新型低维材料提供理论依据.

对于单质 Si 团簇和 Ge 团簇的实验^[6-14]和理论^[15-26]研究发现, 较大尺寸的 Si 团簇和 Ge 团簇可以裂解为较小尺寸的团簇, 其中包含 6, 7, 9 和 10 等数目的原子的团簇较包含其他原子数目的团簇出现的概率更高, 且它们具有相似的几何结构, 并可以当作生长为更大尺寸颗粒的基础结构单元. Bing 等^[27]和 Marim 等^[28]计算了包含原子数目到 7 个的中性和带电 Si-Ge 团簇的结构与电子性质. Springborg 及其合作者^[29-32]通过基于密度泛函的紧束缚 (density functional tight binding,

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB606403)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: N110205001) 和国家自然科学基金 (批准号: 51171044) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

DFTB) 方法计算了包含原子数为2—44个的Si_n, Ge_n和Si_nGe_n团簇的性质. 但对于以任意原子数目配比形成的Si_mGe_n合金团簇结构与性质的研究目前尚不多见.

本文将DFTB方法和遗传算法(genetic algorithm, GA)相结合,对Si_mGe_n(*m* + *n* = 9)团簇的几何结构和电子性质进行计算研究,通过计算得到具有不同原子数目配比的团簇可能存在的原子堆积结构,并对这些团簇的能量、电子最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)与最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能隙、Mulliken电荷总集居数分布情况等进行了分析.

2 计算方法

本文采用的DFTB方法中,总能量由下式给出^[33–35]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i - \sum_{jm} \varepsilon_{jm} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} U_{jk} (|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|), \quad (1)$$

其中, ε_i 是系统第 *i* 个轨道的能量, ε_{jm} 是孤立原子 *m* 的第 *j* 个轨道的能量, U_{jk} 是第 *j* 和 *k* 个原子的短程两体势.

计算中所涉及的函数有

$$E_{\text{ave}} = E_{\text{tot}} / (m + n), \quad (2)$$

$$E_{\text{b}}(\text{Si}_m\text{Ge}_n) = \frac{mE(\text{Si}) + nE(\text{Ge}) - E_{\text{tot}}(\text{Si}_m\text{Ge}_n)}{m + n}, \quad (3)$$

$$\mathbf{R}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i, \quad (4)$$

其中, E_{ave} 为团簇中平均每个原子的能量, E_{tot} 为相应团簇的总能量, E_{b} 为原子的结合能^[26], $E(\text{Si})$ 为Si的单原子能量, $E(\text{Ge})$ 为Ge的单原子能量, $E_{\text{tot}}(\text{Si}_m\text{Ge}_n)$ 为Si_mGe_n团簇的总能量, \mathbf{R}_0 为团簇的几何中心, \mathbf{R}_i 为团簇中各个原子的坐标, *N* 表示团簇内原子的总数. 这里 $N = m + n = 9$. 团簇中原子径向距离为

$$r_i = |\mathbf{r}_i| = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0|, \quad (5)$$

其中 r_i 为团簇中第 *i* 个原子的径向距离.

GA是由Holland教授在20世纪70年代首先提出并发展起来的. 它是一种起源于对生物界自

然选择和自然遗传机理的模拟来解决实际问题的随机化搜索方法. 作为一种无偏见全局优化的方法之一,已经有越来越多的研究者将GA与密度泛函计算相结合探索各种材料的低能稳定结构和性质^[36–42]. GA的流程如下: 随机选取 *M* 个初始结构作为父代,将能量弛豫到最低值,然后把每一个父代结构随机平分成两部分,得到2*M*个结构,将它们随机地两两交换组合(交换组合的原则是体系中的任何两个原子之间的距离不会过小或者过大),产生子代并使子代弛豫,比较子代和父代的能量,选择具有最低能量的 *M* 个结构作为新的父代,这样一代一代遗传下去,经过几百代至上千代的遗传,直到弛豫的最低能量保持不变为止.

在本研究中,首先随机构建Si_mGe_n(*m* + *n* = 9)团簇中9个原子的原子坐标,由于GA会将原子坐标随机的进行重组,对于具有不同硅、锗原子数目的每种情况,会出现多种组合方式. 对于每一个Si_mGe_n(*m* + *n* = 9)合金团簇,我们选取15个初始结构,对于纯的Si₉和Ge₉团簇,则取5个初始结构.

3 结果与讨论

通过上述方法对所有初始结构进行计算,图1给出了计算得到的Si_mGe_n(*m* + *n* = 9)团簇的低能稳定结构和能量. 图1中浅色原子表示Si原子,深色原子表示Ge原子. 从图1(a)到(j),团簇所含Ge原子的数目*n*依次增加1,对于*n*相同的情况,图中所示结构从左到右能量逐渐升高,最左边的结构为计算得到的该种团簇的最低能量结构. 如图1(a)所示, Si₉团簇的最低能稳定结构由一个五边形双锥的基础结构单元和两个四面体小金字塔堆积而成. 其中的基础结构单元是由7个原子组成上、下两个五边形金字塔堆积而成,形成了一个由10个(111)小平面组成的十面双锥体;另外的两个四面体小金字塔堆积于五边形金字塔同侧的两个相邻(111)小平面的正上方. 当Si₉团簇中的一个Si原子被Ge原子替换后,如图1(b)所示, Si₈Ge₁团簇的最低能量结构与Si₉团簇相似,只是其中一个位于(111)小平面上方的Si原子被Ge原子替换. 当替换Ge原子数目为2时,如图1(c)所示, Si₇Ge₂团簇的最低能量原子堆积结构仍保持Si₉团簇的构型,这时Ge原子替换Si原子的位置: 其中一个位于(111)小平面上方的Si原子,另一个位于五边形顶点上的一个Si原子. 这里需要注意的

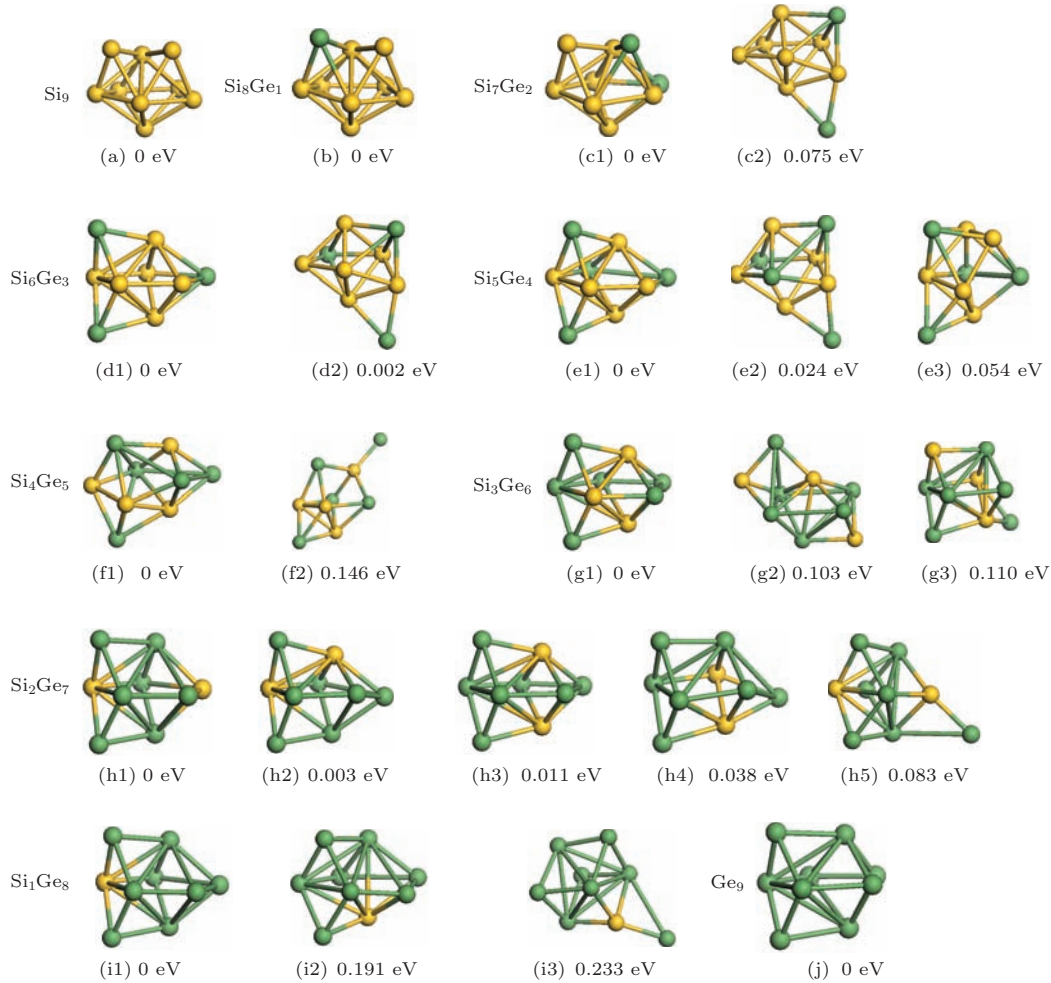


图1 (网刊彩色) Si_mGe_n ($m+n=9$) 团簇的几何结构 (a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=2$; (d) $n=3$; (e) $n=4$; (f) $n=5$; (g) $n=6$; (h) $n=7$; (i) $n=8$; (j) $n=9$

是, 这个顶点所在的 (111) 小平面上方没有小金金字塔的原子堆积形式, 但它与另一个被替换 Si 原子的 (111) 小平面相邻. 对于这个 Si_7Ge_2 团簇, 我们计算得到了一个较最低能量高 0.075 eV 的结构, 该结构如图 1(c2) 所示. 在这个原子堆积结构中, 原位于同一平面上的五边形的顶点原子中, 有一个 Si 原子移到了该平面的下方; 一个 Ge 原子位于这个位置发生变化的 Si 原子与原五边形金字塔塔顶原子的桥位上, 另一个 Ge 原子则位于另一侧金字塔塔顶原子以及 3 个原五边形顶点原子的上方. 图 1(c2) 与 (c1) 结构变化的原因主要是桥位 Ge 原子的出现, 把原同一平面上的一个与它邻近的 Si 拽离原来位置, 同时另一个 Ge 原子也跟着发生位置偏移. 这种带桥位 Ge 原子的原子堆积结构在文献 [43, 44] 研究 5 原子 Si 团簇时也出现过.

随着替换 Ge 原子数目增加到 3, 如图 1(d1) 所示, Si_6Ge_3 的最低能量原子堆积结构与前三种团簇相比表现出明显不同的原子堆积方式, 在 (111)

小平面上堆积的小金字塔由原来的同侧相邻堆积变成了上下两侧相邻堆积, 而且塔顶的 Si 原子均被 Ge 原子替换, 另外的 Ge 原子占据在基础结构单元中五边形的一个顶点上. 值得注意的是, 在五边形顶点上的 Ge 原子是位于距离另两个 (111) 小平面正上方的 Ge 原子最远的顶点位置. 对于这个团簇, 我们发现它也存在一个与 (c2) 结构相似的具有较高能量的原子堆积结构, 如图 1(d2) 所示, 该结构能量较图 1(d1) 所示的结构高出 0.002 eV. 这时增加的一个 Ge 原子占据了距离另两个 Ge 原子最远的原五边形的一个顶点. 对于 Si_5Ge_4 团簇, 如图 1(e1)—(e3) 所示, 为 3 个能量分别相差 0.024 eV 和 0.053 eV 的原子堆积结构. 其中最低能量结构 (e1) 为五边形相邻两顶点位置上的 Si 原子被 Ge 原子替换, 且其中一个 Ge 原子与另两个位于 (111) 小平面上方的 Ge 原子保持相对最远距离. 在具有较高能量的带桥位 Ge 原子的堆积结构 (e2) 中, 五边形上的两个 Ge 原子处于不相邻的位置上, 且其中

一个Ge原子与位于上侧小金字塔塔顶的Ge原子相邻. 在具有更高能量的(e3)结构中, Ge原子的占位情况与(e1)一致, 只是原五边形平面上的一个Si原子向上移到了锥顶一侧. Si_4Ge_5 团簇的最低能量结构与 Si_5Ge_4 和 Si_6Ge_3 的相似, 如图 1(f1) 所示, 增加的Ge原子替换的是五边形上与原来两个Ge原子相邻的顶点, 且这个Ge原子被上侧塔顶的Ge原子拽离了原来所在的平面, 这就使得该结构与(e1)相比发生了一定的形变. 较图 1(f1) 所示结构, 具有较高能量(0.146 eV)的原子堆积结构(如图 1(f2) 所示), 则呈现出以一个由4个Si原子构成的四面体为中心, 在其每个(111)小平面上堆积一个小金字塔, 塔顶位置均被Ge原子占据, 同时在中心四面体顶点的Si原子上有一个悬挂的Ge原子. 与之前出现的带有桥位Ge原子的堆积结构相比较, 此种堆积是由若干个小四面体金字塔紧密堆积而成, 这说明此种结构在含有5个Ge原子时发生了明显的形变. 由图 1(g1)—(g3)可见, Si_3Ge_6 团簇的最低能量结构(g1)的构型仍表现出与 Si_6Ge_3 团簇相似的形貌, 这时五边形上的4个相邻顶点被Ge原子占据, 而Si原子占据在堆积小金字塔的两个(111)小平面的共有顶点上. 具有较高能量的(g2)结构是一个以四边形双锥结构为基本单元, 上侧堆积了一个六面体金字塔, 下侧是一个小四面体金字塔, 所有Si原子均占据了塔顶位置的构型. 具有更高能量的图 1(g3)表现为一个带桥位Ge原子的四面体紧密堆积结构, 与图 1(f2)相似. 当Ge原子数增加到7时, Si_2Ge_7 团簇的原子堆积结构构型与 Si_3Ge_6 团簇的相似, 也出现了如图 1(h1)和(h5)所示的两种不同构型. 另外, 我们也计算得到了由于Si原子占位不同而引起具有较高能量的另外三种与(h1)几何构型一致的结构, 如图 1(h2)—(h4)所示, 它们的能量较最低能量依次高出0.003, 0.011和0.038 eV. 其中最低能量结构(h1)中Si占据了五边形上两个相距最远的顶点位置, (h2)中的Si原子分别位于五边形的一个顶点和其锥体的一个顶点, (h3)中的Si原子占据五边形双锥的两个锥顶位置, (h4)中的Si原子占据一个锥顶和一个五边形顶点, 且这两个Si原子不与其双锥体上下两侧(111)小平面上的Ge原子相邻, 这种占位情况使原在一个平面上的五边形发生了变形. Si_2Ge_7 团簇的另一种结构是类似 Si_4Ge_5 的带桥位Ge原子的小四面体紧密堆积结构(如图 1(h5) 所示), 这种结构的能量相对前几种情况高一些. 仅包含一个

Si原子的 Si_1Ge_8 团簇的原子堆积结构出现了两种情况, 如图 1(i1)—(i3)所示. 能量较低的结构中, 未被替换的一个Si原子分别位于五边形的一个顶点(如图 1(i1) 所示结构)和其双锥体的一个锥顶位置(如图 1(i2) 所示结构), 当Si原子位于五边形顶点位置时原子堆积结构具有最低能量. 另一种构型是带桥位Ge原子的小四面体紧密堆积结构如图 1(i3), 此时Si原子占据桥的一个顶点. 当团簇中均为Ge原子时, 计算得到了一种如图 1(j)所示的原子堆积结构, 该结构表现为在五边形双锥体的上下两侧相邻的(111)小平面上分别堆积了一个小金字塔结构. 对于9原子的硅和锗团簇的几何结构, Springborg 小组^[30]运用DFTB结合GA的方法研究了纯的 Si_9 和 Ge_9 团簇, 得到的结果与本文的计算结果一致. Zhao等^[45]运用GA/TB-DFT方法研究了 Ge_n ($n = 2-33$) 团簇的几何构型, 其中给出的 Ge_9 团簇的构型亦与我们计算得到的结构一致.

图 2 显示了 Si_mGe_n ($m+n=9$) 团簇的结合能随团簇内组元成分的变化. 如图 2 所示, Si_9 团簇的结合能为4.012 eV, 这与文献^[26]的结果3.759 eV接近. Ge_9 团簇的平均结合能为3.144 eV, 这与文献^[45]中给出的DFT计算结果3.215 eV接近, 并明显低于 Si_9 团簇的结合能. 当团簇中Ge组分原子数目不断增加时, 团簇的结合能呈现出较为平滑的下降趋势, 这说明随着Ge组分的增加, 团簇的稳定性逐渐降低.

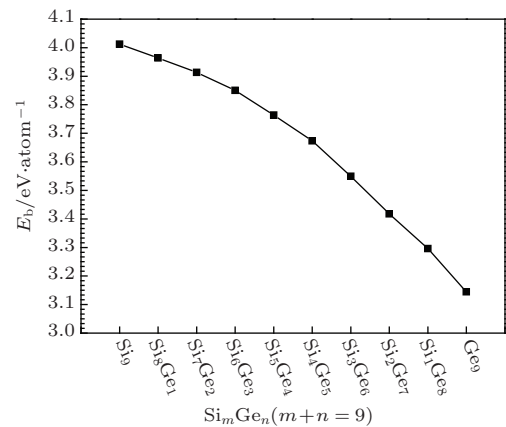


图 2 Si_mGe_n ($m+n=9$) 团簇的结合能随成分的变化

图 3 是 Si_mGe_n ($m+n=9$) 团簇具有最低能量结构的HOMO-LUMO能隙图, 该能隙定义为电子LUMO能量与电子HOMO能量的差值. 如图 3 所示, Si_9 团簇的HOMO-LUMO能隙为1.327 eV, 随着团簇Ge组分原子数目的增加, Si_mGe_n ($m+n=$

9) 团簇的 HOMO-LUMO 能隙首先出现了下降的趋势, 并在 Ge 原子数增加到 2 时, 下降到一个极小值, 在该极小值处 Si_7Ge_2 团簇的 HOMO-LUMO 能隙为 1.167 eV. 当 Ge 原子数为 3 时, 伴随着原子堆积结构的转变, Si_6Ge_3 团簇的 HOMO-LUMO 能隙值增加到 1.287 eV, 随着 Ge 原子数增加到 4, 能隙值达到一个峰值 1.425 eV. 随着 Ge 原子数目继续增加, 能隙值再一次出现振荡变化, 在 Ge 原子数增加到 6 以上后, 能隙值呈现出下降的行为, 并在团簇内所包含的 9 个原子都为 Ge 时, 能隙大幅度降低至 0.887 eV. 当团簇中所含 Ge 组分原子数 $n = 4$ 时, 其能隙最大, 当 $n = 6$ 时次之, 略高于 Si_9 团簇的能隙值, 而其他组分的能隙值均在 1.1—1.3 eV 之间, 只有 Ge_9 团簇的能隙值低于 0.9 eV, 这说明 SiGe 合金 9 原子团簇的 HOMO-LUMO 能隙远高于纯的锗团簇. $\text{Si}_m\text{Ge}_n(m + n = 9)$ 团簇这种随 Ge 组分变化出现的 HOMO-LUMO 能隙振荡变化行为与其块体 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 合金材料的带隙所呈现的单调下降行为表现出不同的变化趋势 [46]. 从几何构型和 Si, Ge 原子在团簇中的分布情况上看, HOMO-LUMO 能隙第一次出现振荡变化是由于几何构型发生了明显的转变使各原子之间的相互位置发生改变引起的; 第二次出现振荡变化时其几何构型并没有改变, 引起其变化的原因是随着团簇中 Ge 原子替代 Si 数目的逐渐增多, Si—Si 键逐渐被 Si—Ge 键和 Ge—Ge 键所取代, 由于键长增加和强度减弱, 团簇内部原子分布和电荷分布随之改变, 团簇内电子占据能级亦随之改变.

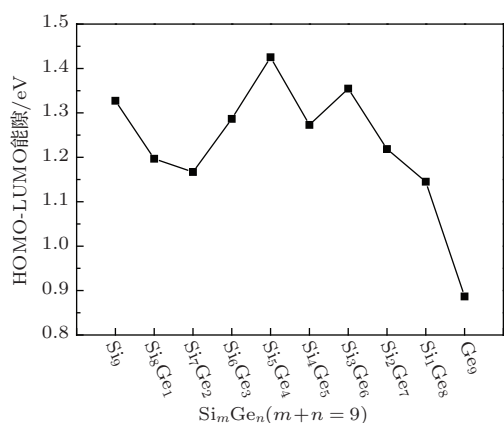


图3 $\text{Si}_m\text{Ge}_n(m + n = 9)$ 团簇的 HOMO-LUMO 能隙

图 4 显示了 $\text{Si}_m\text{Ge}_n(m + n = 9)$ 团簇内原子的电荷分布情况, 图中深色小方块表示 Si 原子的电荷分布值, 浅色五角星表示 Ge 原子的电荷分布值.

由于在 DFTB 计算中采用冻结核近似 (frozen-core approximation), 只考虑 Si 原子的 3s 和 3p 价电子和 Ge 原子的 4s 和 4p 价电子, 因而得到的 Mulliken 电荷总集居数 (gross population) 为 4.0 时表示中性原子. 从图 4 可见, Ge 原子所带的电荷数一般都较小, 而 Si 原子所带的电荷数一般都大于 Ge 原子的, 这说明发生了电子从 Ge 原子向 Si 原子的转移, 这是由于 Si 原子俘获电子的能力比 Ge 原子俘获电子的能力相对较强所致. 如图 4(a) 所示, Si_9 团簇中距离团簇几何中心最近的 Si 原子所带的电荷数最少, 表现为失去电荷, 而距离中心为 2.0 Å 处的 Si 原子带有较多的电荷, 随着距中心距离 r_i 的增加, Si 原子所带的电荷数逐渐减少, 说明出现了电子的转移. 当团簇中一个 Si 原子被 Ge 原子替代后, 如图 4(b) 所示, 该 Ge 原子距离团簇中心最远, 且它带有最少的电荷. 在这个团簇中距离团簇中心最近的 Si 原子所带电荷在 Si 原子中最少, 离团簇中心最远的 Si 原子所带电荷也少于 4.0, 其他的 Si 原子所带电荷均大于 4.0, 说明除了中心 Si 原子向位于团簇中间部位的原子转移电子外, 最远处的 Si 和 Ge 原子也向中间部位的 Si 原子转移了大量电子. 当 Ge 原子数增加到 2 时, 这两个 Ge 原子均位于离团簇中心最远的位置处, 它们与团簇中心距离相同, 且这两个原子所带电荷数最少. 团簇中仍然存在一个离中心位置很近的失去电荷的 Si 原子. 这里需要指出的是, 对于 Si_9 , Si_8Ge_1 和 Si_7Ge_2 团簇, 它们具有相似的原子电荷分布, 即均存在一个离团簇中心最近的 Si 原子, 其带电荷数低于 4.0, 说明有电子向外转移, 其他 Si 原子具有接近 4.0 的带电荷数, 说明它们电荷转移量相对较小, 而这种电荷分布的相似性决定于它们原子堆积构型的相似性, 当有 Ge 原子替换 Si 原子时, Ge 原子均占据团簇的最外侧, Si—Ge 键替换了原来的 Si—Si 键, 使位于团簇外部的原子内的电荷向中间部位的原子转移, Ge 原子数目越多, 电荷转移量就越大, 团簇的 HOMO-LUMO 能隙同时呈现出随 Ge 原子数目的增加而下降的趋势.

当团簇内的 Ge 原子数增加到 3 时, 这 3 个 Ge 原子均位于离团簇中心较远处, 其中两个 Ge 原子距团簇中心的距离相同. 其余的 6 个 Si 原子带有的电荷数都大于 4.0, 且它们位于 3 个距离值上, 且呈现出 Si 原子均处于团簇内部, Ge 原子均处于团簇外部的分布情况. 这里需要指出的是, 这时没有一个 Si 原子位于距团簇中心很近的位置上. 这样由于

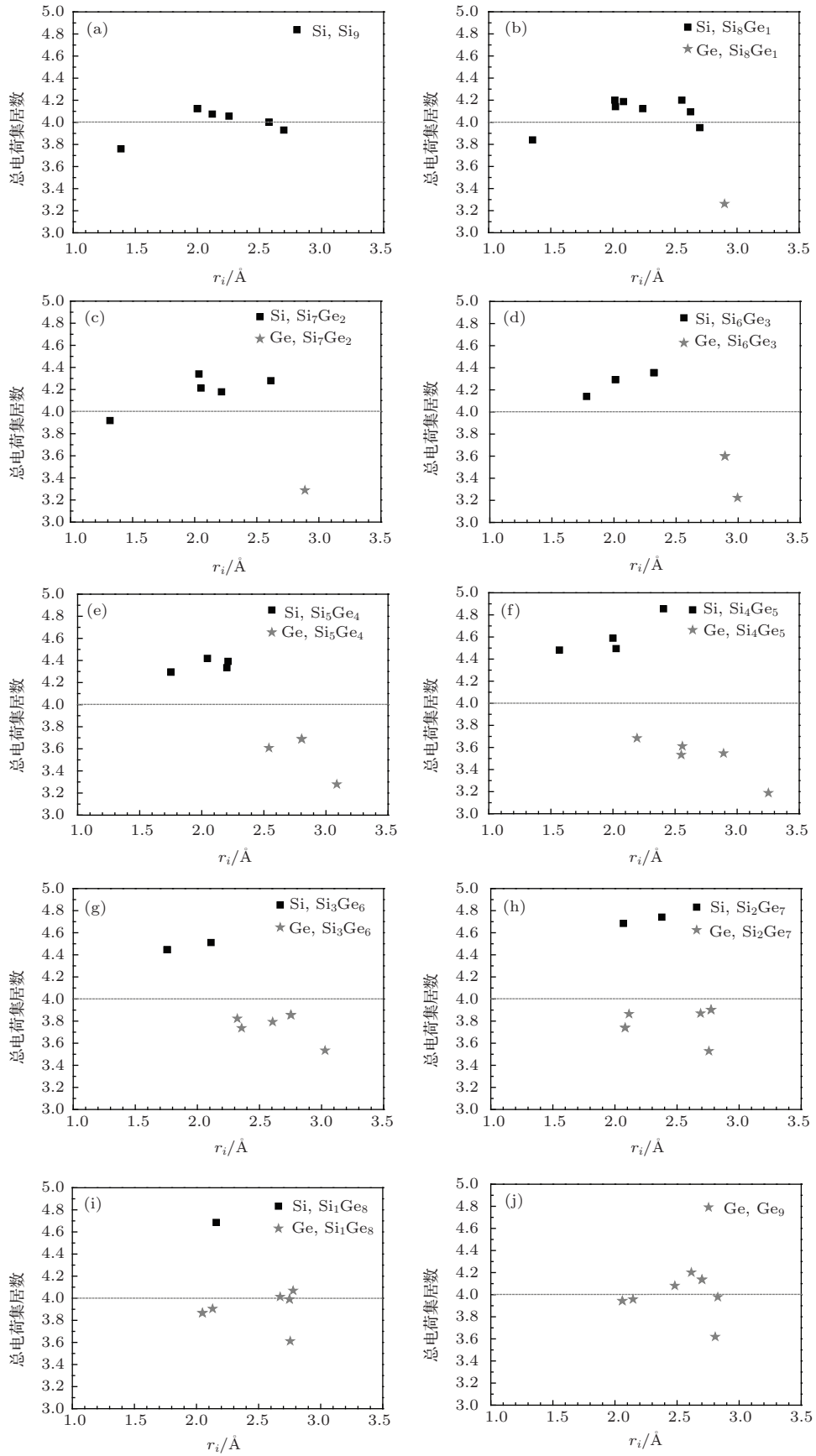


图4 Si_mGe_n ($m + n = 9$) 团簇原子的 Mulliken 总电荷集居数分布 (图中深色小正方形代表硅原子, 浅色小五角星代表锗原子) (a) Si_9 团簇; (b) Si_8Ge_1 团簇; (c) Si_7Ge_2 团簇; (d) Si_6Ge_3 团簇; (e) Si_5Ge_4 团簇; (f) Si_4Ge_5 团簇; (g) Si_3Ge_6 团簇; (h) Si_2Ge_7 团簇; (i) Si_1Ge_8 团簇; (j) Ge_9 团簇

此时团簇的原子堆积构型发生了改变, 中心最近处的Si原子消失, 电荷转移情况也随之发生变化. 这时, 没有出现电荷从团簇内部向中部的转移, 仅存在由外部向内部的转移, 同时电子占据能级也发生改变, 并引起HOMO-LUMO能隙在 Si_6Ge_3 处变化. 对于 Si_5Ge_4 团簇, 4个Ge原子位于距团簇中心较远的3处, 且它们所带的电荷数均低于4.0, 5个Si原子位于距团簇中心距离不同的4处, 它们所带的电荷数都高于4.0, 表现出与 Si_6Ge_3 团簇相似分布情况, 只是由于Ge原子数目的增加使电荷转移量增加. 随着Ge原子数继续增加到5, Ge原子与Si原子的位置分布呈现出不同于Ge原子数较少时的情况. 对于 Si_4Ge_5 团簇, 尽管所有Ge原子和Si原子上所带的电荷数分别均为远低于4.0和远高于4.0, 说明此时的电荷转移量明显增加, 但是两个Ge原子与一个Si原子距离团簇中心的距离均接近2.5 Å, 且这个Si原子具有最高的电荷数4.9. 在距团簇中心2.5 Å的距离内, 还出现了一个Ge原子, 呈现出Si原子与Ge原子同时出现在团簇中部的分布情况, 在 Si_6Ge_3 和 Si_5Ge_4 团簇中并未出现这种情况, 而且随着Ge原子距团簇中心距离的增加, Ge原子上的电荷数随之降低, 电荷转移量大幅度增加, 这时的能隙值没有随Ge原子数的增加而增加, 反而出现下降的情况. 当团簇内的Si原子数减少到3时, 6个Ge原子均位于距离团簇中心较远的位置, 3个Si原子均位于距离团簇中心较近的位置, 这时的电荷分布呈现出Si原子所带电荷数远高于4.0, Ge原子所带电荷数低于4.0. 当团簇内的Ge原子数增加到7时, Si原子距团簇中心的距离和Ge原子距团簇中心的距离相近, 同时出现在团簇中部, 由于所有Ge原子均失去大量电荷, 必然使两个Si原子均带有较高的电荷数. 对于 Si_1Ge_8 团簇, Si原子带有电荷数接近4.8, 它与几个Ge原子位于距离团簇中心2.0 Å附近的位置, 而其余几个Ge原子均位于距离团簇中心2.7 Å附近的位置上, 这时其中一些Ge原子所带的电荷数略高于4.0. 我们发现, 随着Ge原子数目的增加, Ge原子与Si原子同时进入团簇内部, Ge原子电荷转移量不断减小, 而团簇中Si原子却集聚着大量电荷, 这时能隙值不断降低. 当团簇内所包含的原子均为Ge原子时, 由电荷分布图4(j)可见, 这时Ge原子均位于距离团簇中心2.0—2.8 Å的范围内. 这时部分Ge原子所带电荷数略高于4.0, 且距离团簇中心最远的Ge原子带有团簇内最少的电荷数, 电荷转移的程度远低于

Si_mGe_n 混合团簇的情况.

4 结 论

通过将GA和DFTB方法相结合, 本文计算研究了 $\text{Si}_m\text{Ge}_n(m+n=9)$ 团簇的几何结构和电子性质. 研究表明, 团簇内原子堆积结构构型和Ge原子替换Si原子的位置极大地影响团簇的电子性质. $\text{Si}_m\text{Ge}_n(m+n=9)$ 原子团簇出现了两种不同的低能稳定结构: 一种为在五边形双锥体基础上堆积了两个位于相邻的(111)小平面上的小金字塔构型; 另一种为带桥位Ge原子的小四面体金字塔紧密堆积构型. 随着Ge原子组分的增加, 两种构型均发生了一定的形变. 其最低能量稳定结构表现为第一种构型, 且在Ge原子数目增加到3时发生了转变, 即由五边形双锥体同侧上堆积两个相邻的小金字塔在(111)小平面上(Si_9 团簇的构型)转变为五边形双锥体的上下两侧分别在相邻的(111)小平面上堆积小金字塔(Ge_9 团簇的构型), 随着Ge原子数目的继续增加, 团簇的几何构型不再改变, 而团簇中Si和Ge原子的位置分布和电荷分布情况由于Si—Si键被Si—Ge键和Ge—Ge键逐步取代而随之改变.

由于Ge组分变化而引起的团簇几何构型和Si, Ge原子位置分布的变化使团簇内部电荷分布改变的同时团簇的稳定性下降, 且HOMO-LUMO能隙呈现出振荡变化行为, Si_5Ge_4 和 Si_3Ge_6 团簇的能隙值呈现出两个极大值, 均略高于 Si_9 团簇的能隙值, 而其他组分的能隙值均在1.1—1.3 eV之间, 只有 Ge_9 团簇的能隙值低于0.9 eV. 当团簇内所含Ge原子数小于3时, 其几何构型均表现为 Si_9 团簇构型, 团簇内部存在一个近中心失电荷Si原子, 失电荷Ge原子处于团簇最外部, 电荷分布情况表现为从内部和外部同时向中间部分Si原子转移电荷, 且Ge原子数目越多, 电荷转移量越大, HOMO-LUMO能隙呈下降趋势. 伴随着Ge原子数目增加到3时引起的几何构型的转变, 失电荷的近中心Si原子消失, 呈现出得电荷Si原子在内、失电荷Ge原子在外的原子和电荷分布情况, HOMO-LUMO能隙出现由下降到升高的转变, 并在Ge原子数为4时, 能隙增加到最大值. 当团簇内Ge原子数增加到5时, 团簇内原子堆积结构呈现出Si原子位于团簇内部, Ge原子位于外部, 部分Ge原子和Si原子位于团簇的中间部分, 而当Ge原子数为6时, 团簇仍

呈现为Si原子在内, Ge原子在外的构型. 团簇内原子堆积结构构型的这种变化, 使得HOMO-LUMO能隙出现了较Si₅Ge₄时先降低再升高的变化. 随着Ge原子数的继续增加, 越来越多的Ge原子位于团簇的内部, 大量电荷从Ge原子向少数Si原子上转移, 使单个Si原子具有极高的电荷数, 同时HOMO-LUMO能隙呈现出降低的行为. 另外, 所有组分的Si_mGe_n合金团簇的电荷转移程度明显高于纯的Si₉和Ge₉团簇.

参考文献

- [1] Liptak R W, Campbell S A, Kortshagen U 2009 *Nanotechnology* **20** 035603
- [2] Morales A M, Lieber C M 1998 *Science* **279** 208
- [3] Cui Y, Lieber C M 2001 *Science* **291** 851
- [4] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [5] Pan Z W, Lar H, Au F C K 2000 *Adv. Mater.* **12** 1186
- [6] Honing R E 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1610
- [7] Bloomfield L A, Freeman R R, Brown W L 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 2246
- [8] Bloomfield L A, Geusic M E, Freeman R R, Brown W L 1985 *Chem. Phys. Lett.* **121** 33
- [9] Heath J R, Liu Y, O'Brien S C, Zhang Q L, Curl R F, Tittel F K, Smalley R E 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 5520
- [10] Honea E C, Ogura A, Murray C A, Raghavachari K, Sprenger W O, Jarrold M F, Brown W L 1993 *Nature* **366** 42
- [11] Arnold C C, Neumark D M 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 3353
- [12] Hunter J M, Fye L J, Jarrold M F, Bower J E 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2063
- [13] Jarrold M F, Constant V A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994
- [14] Jarrold M F, Bower J E 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 9180
- [15] Raghavachari K 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 5672
- [16] Dai Z X, Shi X Q, Zheng X H, Wang X L, Zeng Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155402
- [17] Aristides D Z 2001 *Phys. Rev. A* **64** 023202
- [18] Zhu X L, Zeng X C 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3558
- [19] Tsong T T 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 1149
- [20] Tsong T T 1984 *Phys. Rev. B* **30** 4946
- [21] Yoo S, Zeng X C 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1442
- [22] Yoo S, Zeng X C 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 164303
- [23] Yoo S, Zeng X C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054304
- [24] Yoo S, Zhao J J, Wang J L, Zeng X C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13845
- [25] Yoo S, Shao N, Koehler C, Fraunhaum T, Zeng X C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 164311
- [26] Qin W, Lu W C, Zhao L Z, Zang Q J, Wang C Z, Ho K M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 455501
- [27] Bing D, Nguyen Q C, Fan X F, Kuo J L 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 2235
- [28] Marim L R, Ueno L T, Machado F B C, Dal Pino Jr A 2007 *Phys. Stat. Sol. B* **244** 3601
- [29] Rehman H, Springborg M, Dong Y 2009 *Eur. Phys. J. D* **52** 39
- [30] Rehman H, Springborg M, Dong Y 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 2005
- [31] Asaduzzaman A M, Springborg M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165406
- [32] Asaduzzaman A M, Springborg M 2007 *Eur. Phys. J. D* **43** 213
- [33] Porezag D, Frauenheim Th, Köhler T, Seifert G, Kaschner R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12947
- [34] Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, Elstner J, Haugk M, Frauenheim T, Suhai S, Seifert G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7260
- [35] Seifert G, Porezag D, Frauenheim T 1996 *Int. J. Quantum Chem.* **58** 185
- [36] Yuan Y, Cheng J L 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 044308
- [37] Ren L, Cheng L J, Feng Y, Wang X M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 014309
- [38] Li R, Cheng L J 2012 *Comput. Theor. Chem.* **996** 125
- [39] Yuan Y, Cheng J L 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 1264
- [40] Li L F, Cheng L J 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 094312
- [41] Cheng L J, Yang J L 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 141101
- [42] Zhao Z Y, Yi J, Zhou D C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017401
- [43] Bazterra V E, Ona O, Caputo M C, Ferraro M B, Fuentealba P, Facelli J C 2004 *Phys. Rev. A* **69** 53202
- [44] Marin L R, Lemes M R, Dal Pino Jr A 2006 *Phys. Stat. Sol. B* **243** 449
- [45] Zhao L Z, Lu W C, Qin W, Zang Q J, Wang C Z, Ho K M 2008 *Chem. Phys. Lett.* **455** 225
- [46] Weber J, Alonso M I 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5683

Computational study of structures and electronic properties of Si_mGe_n ($m + n = 9$) clusters*

Wu Li-Jun¹⁾²⁾ Sui Qiang-Tao¹⁾ Zhang Duo¹⁾ Zhang Lin^{1)†} Qi Yang¹⁾

1) (College of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (College of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

(Received 4 August 2014; revised manuscript received 11 September 2014)

Abstract

The researches of the structural and electronic properties of silicon and germanium clusters are of great significance for developing novel microelectronic materials. This paper aims to study the geometric structures and electronic properties of Si_mGe_n ($m + n = 9$) clusters by combining genetic algorithm and density functional tight binding method. The study shows that there are two low energy stable atomic stacking configurations for Si_mGe_n ($m + n = 9$) clusters: one is a pentagon double cone stacking two small adjacent pyramids, the other is a tetrahedron close packing with a Ge atom on a bridge. Both stacking configurations are changed greatly with gradually increasing the Ge atom number in the cluster. The shape of the lowest-energy configuration changes from the pentagon double cone stacking two adjacent pyramids on the same side into the pentagon double cone stacking two adjacent pyramids on both sides of the up and down. With this change, the electron distribution and the gap of the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital gap are obviously dependent on the difference in components of Ge and Si elements contained.

Keywords: cluster, density functional tight binding, electronic property, computer simulation

PACS: 21.60.Jz, 31.15.-p, 36.40.-c, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.64.042102

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606403), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. N110205001), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171044).

† Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn