## АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

## ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК 621.315.592

## НОРМУРОДОВ АСРОР БАЗАРОВИЧ

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Научный руководитель:

Ташметов М.Ю. д.ф.м.н., проф.

Ташкент – 2019

## оглавление

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ, СИМВОЛОВ И	
ТЕРМИНОВ	•••
ВВЕДЕНИЕ	
І. МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ	М.
§1.1. Метод молекулярной динамики	
§1.2. Методы сильной связи	•••
§1.3. Нестандартный метод сильной связи (НМСС)	•••
§1.4. Метод компьютерного моделирования на основе комбинации	
НМСС и молекулярно-динамического подхода	
Выводы по главе I	•••
II. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНИЯ	•••
§2.1. Моделирование малых чистых кластеров кремния	••••
§2.2. Моделирование стабильных конфигураций полых кластеров	•••
Выводы по главе II	••••
III. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА СТРУКТУРУ И	-
СТАБИЛИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ	••••
§3.1. Структуры малых гидрогенизированных кластеров кремния	
§3.2. Влияние реконструкции поверхности на стабильность чистых	
кластеров Si <sub>29</sub> и Si <sub>38</sub>	••••
§3.3. Влияние пассивации поверхностных связей кластеров кремния	Ŧ
на их структурные и электронное свойства	
Выводы по главе III	
IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ В	
НАНОЧАСТИЦАХ КРЕМНИЯ	
§4.1. Исследование устойчивости и зарядовых состояний вакансии	
в Si <sub>29</sub> и Si <sub>38</sub>	••••
§4.2. Квантовохимическое моделирование междоузельной примеси	
атома водорода в кластере кремния Si <sub>29</sub>	•••
§4.3. Структура и симметрия комплексов вакансия-водород	

	§4.4. Дефектный центр углерода в нанокремнии	102
	§4.5. Примесные центры углерод-водород в кластерах кремния	104
	Вывод по главе IV	
3A	КЛЮЧЕНИЕ	106
СП	ИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	108

# СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

- МСС метод сильной связи
- НМСС нестандартный метод сильной связи
- МД молекулярная динамика
- ВЗМО верхняя занятая молекулярная орбиталь
- НСМО нижняя свободная молекулярная орбиталь
- МО молекулярная орбиталь
- ЛКАО линейная комбинация атомных орбиталей
- ab initio методы расчетов электронной структуры из первых принципов MP4/6-31G (MP2/6-31G(d)) ab initio методы расчета с учетом корреляционной энергии по теории возмущения Моллер-Плессета четвертого порядка (второго порядка)
- ОС оборванная связь
- ПИ (IP) потенциал ионизации
- ЭС (ЕА) сродство к электрону
- *E*<sub>coh</sub> энергия когезии
- КЧ координационное число
- $R_{\rm сред}$  среднее расстояние между ближайшими соседями

#### введение

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире изучение свойств наночастиц, сформированных в различных полупроводниковых материалах и их соединениях, является одним из приоритетных направлений развития материаловедения и современной Проведенные твердотельной наноэлектроники. теоретические И экспериментальные исследования и компьютерное моделирование процессов формирования наноструктур в полупроводниковых кристаллах охватывают широкий круг задач, начиная от технологических способов получения наночастиц. изучения физических процессов, протекающих при ИХ образовании, стабильности их кристаллической структуры до получения нанокристаллов с новыми свойствами и разработки на их основе изделий и приборов нового поколения. По изучению параметров И свойств полупроводниковых наночастиц опубликован ряд обзорных статей в различных международных научных изданиях. Эти работы базируются в основном на полученных экспериментальных результатах по наночастицам и наноструктурам, в то же время теоретические работы по расчету параметров наносистем с использованием методов компьютерного моделирования могут предсказать многие их свойства.

Ha сегодняшний области день исследования, проводимые В компьютерного моделирования, являются одним из сравнительно новых и актуальных направлений изучения нанокристаллов И позволяют прогнозировать И выявлять оптимальные параметры кристаллической структуры электронных свойств наночастиц. Монокристаллический И кремний является одним ИЗ основных материалов современной полупроводниковой микро- и наноэлектроники. Если учесть возможность образования в базовом материале малых кластеров с ограниченными размерами, то эти кластер-содержащие системы представляют собой новый материалов, которые проявляют свойства, наблюдаемые ТИП как В

молекулярной и атомный физике, так и в физике конденсированного состояния. В связи с этим изучение процессов образования кластеров, выявление их структурных и энергетических параметров и электронных свойств методами компьютерного моделирования является одним из актуальных направлений наноматериаловедения.

В нашей республике уделяется большое внимание на изучение фундаментальных основ получения материалов, содержащих наноструктур. Формирование нанокристаллов в матрице исследуемых материалов позволят изготовить на их основе различные изделия для оптоэлектроники, фотоники и полупроводниковой электроники, а также проведению фундаментальных исследований в этом направлении на мировом уровне. Полученные фундаментальные результаты по наночастицах кремния имеют большое значение и могут стать базой для развития науки в нашей стране и её применения, отраженных в Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 гг.», № УП-4958 от 16 февраля 2017 года «О дальнейшем совершенствовании системы послевузовского образования», в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование проведено

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан: II. "Энергетика, энерго- и ресурсосбережение".

Степень проблемы. Экспериментальные изученности И теоретические исследования в области малых наночастиц кремния проводятся известными отечественными и зарубежными учеными, в том числе индийскими (К. Рагхавачари), американскими (L.A. Куртис, G. Belomoin, S.E. Douglas, M.T. Swihart), китайскими (J.C. Yang), российскими (А.А. Кузубов), турецкими (М. Durandurdu), японскими (Y. Watanabe) и другими.

Исследованы малые кластеры Si<sub>2</sub>-Si<sub>8</sub>, являющиеся зародышевыми состояниями наночастиц, неэмпирическим методом Хартри-Фока С набором 6-31G\*; проведено поляризованным базовым моделирование заряженных состояний этих кластеров; показана стабильность малых полых кластеров, содержащих до 20 атомов кремния. Обнаружение люминесцентных свойств в видимой области света малых наночастиц кремния с размером ~1 нм позволило принять модель частицы, содержащей 29 атомов. Проблема стабилизации поверхности и ее влияния на свойства кластера породило ряд работ по реконструкции поверхности, путем насыщения ее водородом и другими реагентами. выявили важную роль водорода в росте наночастиц кремния. Однако вопрос окончательной модели поверхности кластера до сих пор не решен и требует дальнейшего развития экспериментальных и теоретических работ. Водород при этом является не только пассиватором поверхности кластера, но и образует самостоятельные дефектные состояния внутри кластера.

Теоретические расчеты энергетических характеристик наночастиц кремния ранее проводились полуэмпирическими и эмпирическими методами, которые давали результаты в основном качественного характера. Тогда как вычислительные затраты методов из первых принципов до сих пор являются достаточно высокими, так что эти методы являются непрактичными для моделирования большинства систем. Разработанный и в дальнейшем

развитый узбекскими учеными (А.Ш. Махмудовым, З.М. Хакимовым, Ф.Т. Умаровой и А.П. Мухтаровым) нестандартный метод сильной связи (НМСС) в комбинации с молекулярной динамикой (МД) позволил моделировать кластеры кремния, содержащие до 50 атомов с точностью, сопоставимой с результатами ab-initio расчетов.

Дальнейшее развитие и применение НМСС в комбинации с МД для кластеров, содержащих примесные и дефектные состояния, позволит не только систематизировать, углубить и расширить проводимые исследования малых наночастиц кремния, но и повысить применимость подхода компьютерного моделирования для решения трудноустранимых и материално затратных проблем в экспериментальных работах.

Связь темы диссертационного исследования с тематическими планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, выполнена диссертация. Диссертационная работа где выполнялась В рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: ФА-Ф2-Ф066+Ф072 «Свойства и структуры полупроводниковых материалов, содержащих низкоразмерные (2007)Ф2-ФА-Ф121 нанокомпозиции И наночастицы» 2011): «Формирование микронеоднородностей и их влияние на фундаментальные свойства нейтронно-легированного кремния при гидрогенизации» (2012-2016); ОТ-Ф2-20 «Низкоразмерные структурные превращения В легированном кремнии при радиационном воздействии и влияние их на свойства монокристалла» (2017-2020).

**Целью исследования** является создание и оптимизация компьютерной модели кластеров кремния на основе проведенных теоретических расчетов их геометрических и структурных параметров и изучение влияния дефектных состояний на свойства и устойчивость формированных наночастиц.

### Задачи исследования:

компьютерное моделирование малых кластеров Si<sub>2</sub>-Si<sub>8</sub> и гидрогенизированных кластеров Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si<sub>8</sub>H<sub>16</sub>;

квантовохимическое моделирование наноразмерных идеальных кластеров кремния, содержащих 29 и 38 атомов;

исследование модели поверхности кластера кремния Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub>, реконструкции поверхностной структуры и димеризации атомов на поверхности;

изучение устойчивых конфигураций полых кластеров кремния Si<sub>12</sub>-Si<sub>36</sub>;

исследование влияния пассивации поверхностных атомов кластеров кремния Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub> атомами водорода на их стабильность;

выявление влияния примесей на электронную структуру и стабильность кластеров кремния.

Объектами исследования являются наноразмерные кластеры кремния, содержащие до 38 атомов.

Предметом исследования являются структурные и энергетические параметры и электронные свойства наноразмерных кластеров кремния.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использован комбинированный подход нестандартного самосогласованного метода сильной связи с методом молекулярной динамики. Выбор данного метода обусловлен тем, что нестандартный метод сильной связи позволяет с точностью первопринципных методов провести расчеты и моделировать кластеры достаточно больших размеров.

Научная новизна исследования заключаются в следующем:

выявлено, что для чистых кремниевых кластеров типа Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> характерны треугольные структуры и пространственные конфигурации на их основе, а для гидрогенизированных малых кластеров наблюдается разветвленная структура с переходом в циклическую форму с характерными для алмазоподобной геометрии тетраэдрическими связями;

показано, что кластеры в основании которых лежат правильные многоугольники, состоящие из четырех, пяти и семи атомов, не сохраняют после оптимизации полую структуру в процессе роста, а в кластерах с

гексагональным основанием сохраняется стабильный рост полых кластеров кремния;

впервые установлена чувствительность структуры кластеров К состоянию поверхности И показано, что пассивация водородом орбиталей поверхностных И реконструкция поверхности изменяют геометрические размеры и электронную структуру кремниевых кластеров  $Si_{29}$  и  $Si_{38}$  в пределах 0.71-1.09 нм, а ширину запрещенной зоны в пределах 1.02-2.85 эВ, соответственно;

установлено, что вакансия в кластере Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> стабильна по сравнению с Si<sub>29</sub> и полное насыщение оборванных связей в области вакансии водорода приводит к формированию стабильного комплекса VH4 с сохранением исходной конфигурации кластеров;

показано, что увеличение количества внедренных атомов водорода до 4х в кластерах кремния, содержащего вакансии, сопровождается возрастанием ширины запрещенной зоны кластера до 0,98 эВ, а один из атомов водорода образует мостиковую трехцентровую связь Si-H-Si, тогда как остальные жестко связываются с образованием ковалентной связи с кремнием;

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

показано, что нестандартный метод сильной связи (HMCC) может быть эффективно использован для изучения ковалентно-связанных наночастиц для расчета геометрической структуры, энергии связи, потенциала ионизации, энергии электронного сродства и ширины запрещенной зоны наноструктур и построения компьютерных моделей их образования;

найдено, что в малых Si<sub>2</sub>-Si<sub>5</sub> кластерах наблюдается U(-) Андерсоновский эффект, т.е. неустойчивость нейтральной структуры по сравнению с отрицательно и положительно заряженными состояниями;

показано, что в нейтральном и положительно заряженном кластерах водород стабилизируется внутри кластера в середине между связицентрированной точкой и точкой гексагональной конфигурации.

установлено, что наличие углерода в чистом Si<sub>29</sub> кластере приводит к образованию мелких энергетических уровней, а внедрение водорода в углеродосодержащие кластеры приводит к формированию дефектного комплекса углерод-водород.

Достоверность исследования обосновывается результатов совпадением результатов расчета размеров и структур наночастиц с литературными данными, применением независимых методов И непротиворечием полученных существующим физическим данных принципам и понятиям.

### Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что проведенные квантовохимические исследования необходимы для создания научных основ нанотехнологий, что упрощает и ускоряет создание и реализацию последних.

Практическая значимость результатов исследования заключаются в том, что полученные результаты расчетов формы, структуры поверхности и дефектов В наноразмерных кластерах точечных кремния методами компьютерного моделирования позволяют прогнозировать устойчивые формы наночастиц кремния, управлять процессом формирования наночастиц нанонитей И кремния, получать допированные нанокристаллические кластеры кремния с необходимыми свойствами для электроники и фотоники.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по исследованию структуры и электронных свойств моделированных наночастиц кремния:

кремниевых  $Si_3-Si_8$ выявленные ДЛЯ чистых И ДЛЯ гидрогенизированных малых кластеров геометрические структуры, межатомные расстояния и величины энергий связи малых кластеров кремния зарубежными были использованы исследователями (ссылки В международных научных журналах Journal of Applied and Computational Mathematics, 2017; Journal of Computational nanotechnology, 2016; International

Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST), 2016; Journal of Modeling and Numerical Simulation of Material Science, 2016; Journal of Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematica, 2016) для сравнения результатов по равновесным межатомным расстояниям и величинам энергий связи. Использование результатов позволило существенно уточнить область применения методов, основанных на приближении сильной связи, и определить структурно-энергетические характеристики малых кластеров кремния;

установленные положения о том, что кластеры в основании которых лежат правильные многоугольники, состоящие из четырех, пяти и семи атомов, не сохраняют после оптимизации полую структуру в процессе роста, а в кластерах с гексагональным основанием сохраняется стабильный рост полых кластеров кремния, а также что пассивация водородом поверхностных орбиталей и реконструкция поверхности изменяют геометрические размеры и электронную структуру кремниевых кластеров Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub> в пределах 0.71-1.09 нм, а ширину запрещенной зоны в пределах 1.02-2.85 эВ, соответственно, были использованы в рамках фундаментального проекта ОТ-Φ2-77 «Совершенствование методов прогнозирования надежности полупроводниковых приборов на основе моделирования с учетом внутренних дефектов структуры» (2017-2021) при установлении физических нестабильных механизмов точечных дефектов, находящихся В приповерхностном слое полупроводника (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-2496 от 15 июня 2019 года). Использование этих результатов позволило выявить флуктуации поверхностных зарядов на границе раздела и нестабильных точечных дефектов в полупроводниковых структурах;

установленные результаты о стабильности вакансии в кластере Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> и формировании стабильного комплекса VH4 с сохранением исходной конфигурации кластеров; об увеличении количества внедренных атомов водорода до 4-х в кластерах кремния, содержащего вакансии,

сопровождающееся возрастанием ширины запрещенной зоны кластера до 0,98 эB, ОДНИМ об образовании ИЗ атомов водорода мостиковой трехцентровой связи Si-H-Si, были использованы в рамках научноисследовательского проекта ФА-Ф4-Ф061 «Разработка ионно-плазменной технологии получения кремния с наноразмерными структурами» (2015-2017) при анализе полученных наночастиц для понимания их свойств и структуры (Письмо Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-1661 от 10 июня 2019 г.). Использование этих результатов позволило получить стабильные структуры наночастиц кремния.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 6 международных и 3 Республиканских конференциях.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 7 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD), 3 из них в зарубежных научных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и использованной литературы. Текст диссертации изложен на 121 страницах.

## Список опубликованных работ:

- Mukhtarov A.P., Normurodov A.B., Sulaymonov N.T., Umarova F.T., Makhkamov Sh. Structure and Charge States of the Selected Hydrogenated Silicon Clusters Si<sub>2</sub>-Si<sub>8</sub> by Non-Conventional Tight-Binding Method // Journal of Nano- and Electronic Physics -Sumu (Ukraine), 2016. -V.8, N2. -P.02009-1-02009-8. (№3. Scopus, IF=0.42)
- Mukhtarov A.P., Normurodov A.B., Sulaymonov N.T., Umarova F.T. Charge States of Bare Silicon Clusters up to Si<sub>8</sub> by Non-Conventional Tight-Binding Method // Journal of Nano- and Electronic Physics -Sumu (Ukraine), 2015. V.7, N1. -P. 01012-1-01012-7. (№3. Scopus, IF=0.42)

- Нормуродов А.Б., Мухтаров А.П., Холиков П., Умарова Ф.Т., Сулаймонов Н.Т., Бакиев С., Махкамов Ш.М. Влияние пассивации поверхности на структуру и электронные свойства кластеров кремния// Узбекский физический журнал. -Ташкент, 2014. -№1(16). -С.35-41(01.00.00. №5).
- Нормуродов А.Б., Махкамов Ш.М., Мухтаров А.П., Ташметов М.Ю., Сулаймонов Н.Т., Умарова Ф.Т. Квантовохимическое моделирование междоузельной примеси атома водорода в кластере кремния Si<sub>29</sub> // Научно-технический журнал Фер. ПИ. -Фергана, 2014. -С.38-41 (05.00.00. №20).
- Umarova F.T., Normurodov A.B. And Turaeva N.N. Size-dependent structural properties of quasi-one-dimensional silicon clusters // Physica status solidi(c). -Wiley-Blackwell (Germany), 2012. V.9, Issue 10-11. -P.1904–1907. (№3. Scopus, IF=0.83)
- Умарова Ф.Т., Терещук П.Л., Нормуродов А.Б. О стабильности полых наноразмерных кластеров кремния // Узбекский физический журнал. 2010. -№3(12). С.117-120 (01.00.00. №5).
- Умарова Ф.Т., Мухтаров А.П., Терещук П.Л., Сулайманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Свихарт М.Т. Квантовохимическое исследование полых наноразмерных кластеров кремния// Узбекский физический журнал. 2009. -№4 (11). -С.268-272 (01.00.00. №5).
- Umarova F.T., Tereshchuk P.L., and Normurodov A.B.. Quasi-One-Dimensional Silicon Clusters as Elements of Novel Nanowires // Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, Y.N. Shunin and A.E. Kiv (eds.), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. -Springer (Germany), 2012. Chapter 13. -P.143-148.
- Ташметов М.Ю., Сулайманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Махкамов Ш., Умарова Ф.Т., Хугаев А.В, Холмедов Х.М. Исследование взаимодействия точечных дефектов углерода с водородом. // 7-я Международная конференция IPEC-7. -Ташкент (Узбекистан), 18-19 май, 2018. -С. 125.

- 10. Ташметов М.Ю., Сулайманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Махкамов Ш.М., Умарова Ф.Т., Хугаев А.В., Холмедов Х.М. Моделирование параметров точечных дефектных центров углерода в наночастицах кремния. // XII Международная конференция «КРЕМНИЙ-2018». -Черноголовка (Россия), 22-26 октября, 2018. -С. 102.
- 11. Махкамов Ш., Нормуродов А.Б., Сулаймонов Н.Т., Ташметов М.Ю. Взаимодействие водорода с примесными и собственными точечными дефектами в наночастицах кремния. // 11-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика». -Алмата (Казахстан), 12-15 сентября, 2017. -С.234.
- 12. Нормуродов А.Б., Мухтаров А.П., Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т. Водородная пассивация собственных точечных дефектов в наночастицах кремния // 9-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика». -Алматы (Казахстан), 24-27 сентября, 2013. С.93.
- Sulaymonov N.T., Normurodov A.B., Mukhtarov A.P., Makhkamov Sh., Tursunov N.A., Umarova F.T., Khudayberganov S.B. Interaction of the hydrogen with hydrogenised silicon clusters // International conference "Nuclear science and its application": Book of Abstracts. -Samarkand (Uzbekistan), 25-28 September, 2012. -P.207.
- Normurodov A.B., Mukhtarov A.P., Sulaymonov N.T., Umarova F.T., Tereshchuk P.L. Quantum chemical simulation of surface effects in nanosilicon // International conference "Nuclear science and its application": Book of Abstracts. -Samarkand (Uzbekistan), 25-28 September, 2012. -P.208.
- 15. Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т., Мухторов А.П., Нормуродов А.Б.. Теоретические модели механизмов взаимодействий наночастиц Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub> в газофазной среде // 8-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика»: Тезисы докладов. -Алматы (Казахстан), 20-23 сентябрь, 2011. -С. 344-345.
- 16. Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т., Турсунов Н.А., Мухтаров О.П., Терещук П.Л., Нормуродов А.Б., Свихарт М.Т. Влияние способа пассивации

пустых поверхностных связей и наличии вакансии на фотолюминесцентные свойства кластеров кремния // 7-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика»: Тезисы докладов. -Алматы (Казахстан), 8-11 сентябрь, 2009. -С.171.

- 17. Терещук П.Л., Умарова Ф.Т., Мухтаров А.П., Сулейманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Свихарт М.Т. Квантохимическое исследование структуры и стабильности полых сфероидальных кластеров кремния // 7международная конференция «Ядерная и радиационная физика»: Тезисы докладов. -Алматы (Казахстан), 8-11 сентябрь, 2009. -С.174-175.
- Sulaymanov N.T., Mukhtarov A.P., Swihart M.T, Tereshchuk P.L., Normurodov A.B., Umarova F.T., Tursunov N.A. Influence of a vacancy on structural parameters and energetic characteristics of the silicon Si<sub>38</sub> and Si<sub>38</sub>H<sub>30</sub> clusters // The Seventh International Conference «Modern problems of nuclear physics»: Book of Abstracts. -Tashkent (Uzbekistan), 22-25 September, 2009. -P.138-140.

## I. МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

### § 1.1. Метод молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) [1; с.71-108] является методом, основанным на классической механике, на численном интегрировании уравнений движения Ньютона:

$$m_i d^2 r_i / dt^2 = m_i a_i = F_i; \quad F_i = -dU/dr_i,$$
 (1.1)

где  $m_i$ ,  $r_i$  и  $a_i$  – соответственно масса, положение и ускорение *i*-ой частицы;  $F_i$  – сила, действующая на *i*-тую частицу со стороны других частиц; U – полная потенциальная энергия системы, которая может быть рассчитана одним из приближенных методов.

Метод МД рассматривает атомы и молекулы как точечные шары, не имеющие внутренней структуры, и он может быть использован, с одной стороны, для определения возможных пространственных структур системы из заданного числа атомов одинакового или разного видов, с другой стороны, для изучения временной эволюции этих систем, обусловленной воздействием внешних факторов. Таким образом, в рамках метода МД можно охватить широкий круг физико-химических процессов, которые представляют также технологический интерес. Уравнение (1.1) решается шаговым путем с использованием разложения Тейлора около текущего времени *t* [1; с.89-93]:

$$r_{t+\delta t} = r_t + v_t \delta t + \frac{1}{2} a_t \delta t^2 + \frac{1}{6} b_t \delta t^3 + \cdots,$$
(1.2)

$$v_{t+\delta t} = v_t + a_t \delta t + \frac{1}{2} b_t \delta t^2 + \frac{1}{6} c_t \delta t^3 + \cdots,$$
 (1.3)

где *v<sub>t</sub>* и *a<sub>t</sub>* – скорость и ускорения частицы; в дальнейшем индекс *i* частицы для простоты опускается.

Среди различных алгоритмов, которые имеют дело с уравнениями (1.2) и (1.3), предиктор-корректор алгоритм Гера (GPCA) [2; с.103-115] 5-го

порядка (члены до  $\delta t^4$  включительно) дает в целом наиболее точные результаты [1; с.89-93], и требует дополнительного расчета сил действующих на атом. В GPCA уравнения (1.2) и (1.3) дополняются разложениями в ряд Тейлора  $b_t$ ,  $c_t$  и т.д., и результирующая система уравнений решается итеративно для каждого момента времени, начиная с некоторых разумно выбранных начальных значений для  $b_t$ ,  $c_t$  и т.д.

Однако в отношении закона сохранения энергии сложные алгоритмы, которые до сих пор были предложены, в действительности уступают простому алгоритму третьего порядка, так называемому Velocity-Verlet алгоритму (VVA) [3; с. 648-649]:

$$r_{t+\delta t} = r_t + v_t \delta t + \frac{1}{2} a_t \delta t^2, \qquad (1.4)$$

$$v_{t+\delta t} = v_t + (a_t + a_{t+1})\delta t/2,$$
(1.5)

когда  $\delta t$  приближается к  $(m/k)^{1/2} 10^{-15}$  с, где m – масса в атомных единицах, k – силовая постоянная (в eV/Å<sup>2</sup>) наиболее крутой потенциальной ямы в системе. С другой стороны, при больших временных шагах VVA может быть наихудшим в предсказании положений частиц.

В работе [4; с.734-736] предложены три новых алгоритма 3-го порядка, которые при больших временных шагах дают заметно лучшие результаты, чем GPCA и VVA. Хотя эти алгоритмы требуют знания кривизны потенциального рельефа для движения частиц, первых производных сил, они более эффективны в вычислительном отношении, чем GPCA.

Система уравнений для алгоритмов, предложенная в работе [4; с.734-736], имеет вид

$$r_{t+\delta t} = r_t + \frac{v_t \delta t + \frac{1}{12} (7a_t - a_{t-\delta t}) \delta t^2}{1 - \frac{1}{12} \widetilde{b}_t \delta t^2},$$
(1.6)

$$v_{t+\delta t} = v_t + \frac{1}{12} (8a_t + 5a_{t+\delta t} - a_{t-\delta t}) \delta t$$
(1.7)

где  $a_t$  – ускорения частицы в момент времени t,  $\tilde{b}_t = da_t/dr_t$  – производная ускорения по координатам частицы r.

для алгоритма, обозначенного как Т-12;

$$r_{t+\delta t} = r_t + v_t \delta t + \frac{1}{2}a_t \delta t^2 + \frac{1}{6}\widetilde{b}_t v_t \delta t^3, \qquad (1.8)$$

$$v'_{t+\delta t} = v_t + a_t \delta t + \frac{2}{6} \widetilde{b}_t v_t \delta t^2, \qquad (1.9)$$

$$v_{t+\delta t} = v'_{t+\delta t} / \left( 1 - \frac{1}{6} \widetilde{b}_{t+\delta t} \delta t^2 \right), \qquad (1.10)$$

для алгоритма Т-6 и

$$r_{t+\delta t} = r_{t-\delta t} + \left(r_t - r_{t-\delta t} + v_t \delta t + \frac{1}{2}a_t \delta t^2\right) / \left(1 - \frac{1}{12}\widetilde{b}_t \delta t^2\right), \qquad (1.11)$$

$$v_{t+\delta t} = v_t + \frac{1}{12} (8a_t + 5a_{t+\delta t} - a_{t-\delta t}) \delta t$$
 (1.12)

для алгоритма D-6, где

$$\tilde{b}_t = \frac{da_t}{dr} = -m^{-1} \frac{d^2 U}{dr^2} .$$
(1.13)

Все три алгоритма из работы [4; с.734-736] резко уменьшают по сравнению с VVA ошибки интегрирования уравнений движения: закон сохранения энергии улучшается почти на два порядка, а точность предсказания положений частиц – более чем на два порядка.

## §1.2. Метод сильной связи

Для расчета энергии многоатомных систем имеются приближения трех [5; c.11-64. 6: уровней эмпирические c.275-282], сложности: полуэмпирические [7; с.1498-1524, 8; с.235-261, 9; с.2074-2081, 10; с.47-291, 11; с.210-253] и первопринципные (ab-initio) [12; с.33-430, 13; с.2471-2473, 14; с.1-267] приближения. Хотя эмпирические модели (межатомные вычислительной потенциалы) являются точки зрения наиболее С эффективными, они не содержат явной информации об электронной структуре, что сильно ограничивает их применимость, например, к неизвестным структурам или структурам с различным типом химической связи. В последнее время в связи с повышением мощности компьютеров и разработки

новых алгоритмов (таких, как методы с *N*-скейлингом [15; с.160-188, 16; с.10891-10893, 17; с.5156-5159], где *N* - число частиц в системе) расчеты электронной структуры становятся в вычислительном отношении существенно более эффективными. Однако вычислительные затраты методов из первых принципов являются еще достаточно высокими, так что эти методы являются непрактичными для моделирования большинства систем, в особенности их временной эволюции.

Отметим, что основополагающим приближением современных методов расчета электронной структуры многоатомных систем является адиабатическое приближение (приближение Борна-Оппенгеймера) [11; с.95-100, 12; с.05-430, 18; с.013401-013404], позволяющее разделять электронные и ядерные степени свободы движения. Сначала электронный энергетический спектр определяется решением стационарного уравнения Шредингера при фиксированных координатах ядер, затем найденная полная энергия электронной системы вместе с потенциальной энергией взаимодействия ядер используется для решения уравнений ядерной подсистемы. При этом за исключением редких случаев, где могут быть существенны квантовые эффекты (очень низкие температуры, туннелирование для легких ядер), движения ядер можно рассматривать классически, т.е. в рамках уравнений движения Ньютона. Это И лежит В основе метода молекулярнодинамического подхода, описанного в предыдущем разделе.

При этом расчет сил, действующих на ядра со стороны остальных атомов, можно производить квантовомеханическими методами. Здесь, как уже отмечалось выше, предпочтительнее использование полуэмпирических методов сильной связи (МСС). Существующие варианты МСС можно разделить на две группы по способу представления полной энергии системы. В методах первой группы [8; с.220-228, 9; с.2074-2077, 15; с.160-188, 16; с. 0891-10893, 17; с.5156-5159, 19; с.7243-7244, 20; с.10895-10898], которые назовем стандартными МСС, полная энергия системы записывается в виде

$$E_{tot} = E_{rep} + \sum_{i} N_i \varepsilon_i + E_{at}, \qquad (1.14)$$

где  $\varepsilon_i$  и  $N_i$  – энергия *i*-го электронного состояния и число электронов в нем, первый член в (1.14) соответствует энергии отталкивания (ядер или остовов атомов) минус энергия отталкивания электронов; второй член-это энергия отталкивания электронов, которая при суммировании учитывается дважды, а последний член - энергии изолированных атомов, используемых в качестве подгоночного параметра.

Различие стандартных МСС друг от друга заключается в основном в выборе формул, аппроксимирующих матричные элементы гамильтониана и энергию отталкивания в зависимости от расстояния между атомами. В ранних вариантах МСС [8; с.228-235, 9; с.2074-2081] для этих зависимостей  $r^{-2}$ масштабирование, выбиралось простое будучи которое, удовлетворительным для систем с алмазоподобной структурой, оказалось плотноупакованных систем. В настоящее непригодным для время существуют в основном три улучшенных варианта стандартного МСС, используемых для систем преимущественно с ковалентной связью. Гудвин с сотр. [21; с.702-703] (GSP) показали возможность улучшения переносимости МСС на другие структуры при выборе следующей функциональной зависимости для матричных элементов

$$h_{\alpha}\left(\frac{r_{0}}{r_{ij}}\right) = h_{\alpha}\left(1\right)\left(\frac{r_{0}}{r_{ij}}\right)^{n} \exp\left\{n\left(-\left(\frac{r_{ij}}{r_{c}}\right)^{n_{c}} + \left(\frac{r_{0}}{r_{c}}\right)^{n_{c}}\right)\right\}$$
(1.15)

Потенциал отталкивания представлялся в виде суммы по парным потенциалам  $\phi(r_{ij})$  с похожей функциональной формой. В данном варианте МСС учитывается взаимодействие только первых ближайших соседей, за исключением структур типа  $\beta$ -олова, где учитывается также взаимодействие вторых соседей.

Модель Kwon с сотр. [19; с.7243] (KWON) использует другие значения *n<sub>c</sub>* и *r<sub>c</sub>* для каждого типа матричного элемента типа s-s, s-p, p-p, различая также σ- и π-взаимодействия. Потенциал отталкивания принимает форму, отвечающую модели погруженного в среду атома,

$$E_{rep} = \sum_{i} f\left(\sum_{j} \phi(r_{ij})\right); \quad f(x) = c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4$$
(1.16)

В данном варианте МСС радиус взаимодействия обрезается на расстоянии 4.16 Å, поэтому он включает, как правило, взаимодействие с атомами более одной координационной сферы.

Третий вариант стандартного МСС [17; с.5155-5157] (КОН) имеет другую формулу для матричных элементов гамильтониана:

$$h_{\alpha}(r_{ij}) = h_{\alpha}^{0} \frac{1}{1 + \exp[\mu(r_{ij} - R_{\alpha}^{c})]} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{\nu_{\alpha}}.$$
 (1.17)

Потенциал отталкивания имеет похожую функциональную форму с дополнительным фактором *A*<sub>*ij*</sub>, который зависит от локального окружения

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} \frac{1}{1 + \exp[\mu(r_{ij} - R^c)]} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{\nu}; \quad A_{ij} = a_0 - a_1 \left(Z_i - Z_j\right), \quad (1.18)$$

где  $Z_i$  – эффективное координационное число *i*-го атома, определяемое в виде:

$$Z_{i} = \sum_{j \neq i} \exp[-\lambda_{1}(r_{ij} - R_{i})^{2}]; \quad R_{i} = \frac{\sum_{j \neq i} r_{ij} \exp(-\lambda_{2} r_{ij})}{\sum_{j \neq i} \exp(-\lambda_{2} r_{ij})}.$$
(1.19)

Данный вариант МСС в случае алмазоподобной структуры учитывает взаимодействие с атомами вплоть до третьей координационной сферы.

Упомянутые варианты МСС, как правило, отличаются также степенью сложности. Вариант GSP содержит одиннадцать подгоночных параметров в двух уравнениях, вариант КWON – двадцать один подгоночный параметр в трех уравнениях, а вариант КОН – девятнадцать параметров в шести уравнениях. Очевидно, что такое количество параметров для каждой пары атомов неудобно не только с точки зрения сложности параметризационной процедуры, но и с точки зрения надежности МСС, основанной на такой

параметризации, тем более, что большинству подгоночных параметров этих МСС невозможно придать конкретный физический смысл. Кроме того, увеличение числа подгоночных параметров не приводит к улучшению точности результатов.

В последнее время широко применяется другой подход [22; с.11493-11495] в использовании полуэмпирического выражения для расчета полной энергии вида (1.14). В этом подходе, который представляет собой комбинацию полуэмпирического метода сильной связи и неэмпирического метода, матричные элементы гамильтониана рассчитываются методом функционала локальной плотности в локализованном атомном базисе функций. Первый член выражения (1.14) определяется как разность точной кривой полной энергии для некоторой удобной реперной системы и энергии электронной структуры в выбранном базисе функций, но, как и в обычном методе сильной связи, представляется в виде суммы парных членов отталкивания. Найденные таким способом матричные элементы и выражения для парных энергий отталкивания используются для других систем, при этом электронного распределения в них от распределения в реперной системе учитывается путем включения дополнительных членов на основе разложения полной энергии по флуктуациям электронной плотности до второго порядка.

Таким образом, и предложенный в [22; с.11493-11495] самосогласованный вариант стандартного МСС также не приводит к улучшению результатов, например, при исследовании кластеров кремния.

## § 1.3. Нестандартный метод сильной связи (НМСС)

Предложенный в работе [23; с.96-98] нестандартный МСС (НМСС) позволяет с точностью неэмпирических методов рассчитывать структурные и энергетические характеристики кластеров больших размеров. В отличие от стандартных МСС он основан на новом выражении для функционала полной энергии и использует относительно небольшое количество параметров.

Причем эти параметры имеют определенный физический смысл и связаны с показателями экспоненты слейтеровских атомных орбиталей (AO) [1; с.80-82, 4; с.734-736], которые характеризуют меру протяженности волновых функций электронов в атомах. Кроме того, радиус взаимодействия явно не ограничивается, однако выбранная экспоненциальная зависимость для матричных элементов приводит к их быстрому спаду и исчезновению уже для третьих или четвертых соседей.

В НМСС полная энергия системы (  $E^0_{\mu}$  ) [23; с.98] представляется в следующем виде:

$$E_{tot} = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu}) Z_{\nu}^{scr}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \sum_{i} \sum_{j} P_{\mu i,\nu j} H_{\mu i,\nu j} + \sum_{\mu} (E_{\mu} - E_{\mu}^{0}), \qquad (1.20)$$

где µ и v обозначают ядра, а *i* и *j* – атомные орбитали (AO);  $Z_v^{scr}(R_{\mu\nu})$  и  $Q_\mu(R_{\mu\nu})$  – экранированные заряды ядер в нейтральных атомах и неточечные ионные заряды;  $R_{\mu\nu}$  – межатомные расстояния; *H* и *P* – матрицы гамильтониана и электронной плотности (порядков связей) системы;  $E_{\mu}^0$  и  $E_{\mu}$  – полные энергии индивидуальных атомов (ионов), отвечающие соответственно их изолированным состояниям и состояниям во взаимодействующей системе.

Электронные энергетические уровни  $\varepsilon_k$  исследуемой системы, а также коэффициенты разложения  $c_{vj}$  волновых функций электронов по АО определяются с помощью решения секулярного уравнения

$$\sum_{\mu i} \sum_{\nu j} (H_{\mu i,\nu j} - \varepsilon \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}) c_{\nu j} = 0$$
(1.21)

в предположении об ортогональности AO, как и в отмеченных выше MCC, но самосогласованным расчетом распределения электронов по AO. Формулы для  $Z_{\nu}^{scr}(R_{\mu\nu})$ ,  $Q_{\mu}(R_{\mu\nu})$ ,  $(E_{\mu}^{0} - E_{\mu})$  и  $H_{\mu i,\nu j}$  выражаются через  $R_{\mu\nu}$ , число электронов  $\{N_{\mu i}^{0} \equiv P_{\mu i,\mu i}^{0}\}$  и  $\{N_{\mu i} \equiv P_{\mu i,\mu i}\}$  на атомных орбиталях (AO), показатели слейтеровских экспонент AO, а также содержат небольшое количество подгоночных параметров

$$H_{\mu i,\mu j} = -(E_{\mu i} + U_{\mu i}^{mad})\delta_{ij}, \qquad (1.22)$$

$$H_{\mu i,\nu j} = -(h_{\mu i}h_{\nu j})^{1/2} f_{ij}, \quad \nu \neq \mu,$$
(1.23)

$$h_{\mu i} = B_{\mu} E_{\mu i}^{0} \exp(-D_{\mu} R_{\mu \nu} / \overline{R}_{\mu i}^{0}), \qquad (1.24)$$

$$Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu}) = A_{\mu} \sum_{i} N_{\mu i}^{0} \exp(-D_{\mu}R_{\mu\nu} / R_{\mu i}^{0}), \qquad (1.25)$$

$$Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) = \sum_{i} (N_{\mu i}^{0} - N_{\mu i}) \eta_{\mu i}(R_{\mu\nu}), \qquad (1.26)$$

$$U_{\mu i}^{mad} = \sum_{\nu \neq \mu} \frac{\eta_{\mu u} (R_{\mu \nu}) Q_{\nu} (R_{\mu \nu})}{R_{\mu \nu}}, \qquad (1.27)$$

$$\eta_{\mu i}(R_{\mu \nu}) = \begin{cases} \eta^2, \ \text{если} \ \eta > 0\\ 0, \ \text{если} \ \eta \le 0 \end{cases}, \quad \eta = 1 - 2A_{\mu} \exp(-D_{\mu}R_{\mu \nu}/(2R_{\mu i}^0)), \quad (1.28) \end{cases}$$

где  $f_{ij}$  – функции взаимной ориентации АО *i* и *j* [3; с.641-643, 24; с.130-131],  $R^{0}_{\mu i} = n/\xi^{0}_{\mu i}$  и  $\overline{R}^{0}_{\mu i} = n/\xi^{0}_{\mu i}$  – наиболее вероятное и среднее расстояния между электроном и ядром, *n* и  $\xi^{0}_{\mu i}$  – главное квантовое число и показатель слейтеровской АО.

Самосогласованные расчеты электронной структуры основаны на пересчете энергии АО в зависимости от степени их заселенности электронами. Для этой цели для валентных электронов используется формула Слетера-Зенера [11; с. 68-70] в несколько модифицированном виде

$$E_{\mu i} = \frac{1}{2} K \left[ Z_{\mu i}^{eff} - \sum_{j} \left( N_{\mu j} - N_{\mu j}^{0} \right) S_{ij} \right] / (n_{\mu i}^{eff})^{2}, \qquad (1.29)$$

$$(n_{\mu i}^{eff})^{0} = 2E_{\mu i}^{0}(\xi_{\mu i}^{0})^{-2}, \quad Z_{\mu i}^{eff} = \xi_{\mu i}^{0}(n_{\mu i}^{eff})^{0}, \tag{1.30}$$

где  $n_{\mu i}^{eff}$  – эффективное главное квантовое число,  $Z_{\mu i}^{eff}$  – эффективный заряд ядра и  $S_{ij}$  – числа экранирования. Модификация состоит во введении множителя  $K = n_{\mu i}^{eff} / n$  для согласования  $E_{\mu i}^0$  и  $\xi_{\mu i}^0$  между собой, поскольку тождество  $E_{\mu i}^0 = (\xi_{\mu i}^0)^2 / 2$  точно выполняется только для водородоподобного иона. Оказалось [23; c.101], что формула

$$S_{ij} = 1 - \exp(-\overline{R}_{\mu i}^{0} / R_{\mu i}^{0})$$
(1.31)

является хорошим приближением для чисел экранирования  $S_{ij}$ , если для  $n_{\mu i}^{e\!f\!f}$  принимается линейная зависимость от зарядового состояния атома,  $q_{\mu} = \sum_{i} (N_{\mu i}^{0} - N_{\mu i})$ , в виде

$$\begin{split} n_{\mu i}^{e\!f\!f} &= (n_{\mu i}^{e\!f\!f})^0 + \left[ n - (n_{\mu i}^{e\!f\!f})^0 \right] \! q_\mu / (Z_\mu - 1), \text{ если } Z_\mu > 1, \\ n_{\mu i}^{e\!f\!f} &= n + \left[ n - (n_{He}^{e\!f\!f})^0 \right] \! q_\mu \quad , \text{ если } Z_\mu = 1, \ q_\mu < 0. \end{split}$$

При этом значения  $S_{ij}$  лежат в достаточно узком интервале значений для всех элементов с s и p валентными электронами и использование даже единственной константы экранирования  $S = S_{ss} = S_{ps} = S_{pp} = 0.7$  позволяет достаточно хорошо описывать [23; с.102] электронное сродство и до четырех потенциалов ионизации этих элементов.

В [23; с.103] последний член (1.20) рассчитывается следующей простой формулой, выраженной непосредственно через первый потенциал ионизации *I*<sub>µ</sub> и электронное сродство *A*<sub>µ</sub> атома

$$E_{\mu} - E_{\mu}^{0} = (I_{\mu} + A_{\mu})q_{\mu} / 2 + (I_{\mu} - A_{\mu})q_{\mu}^{2} / 2. \qquad (1.32)$$

Отметим, что  $q_{\mu}$ , как и  $N_{\mu i}$ , измеряется в единицах заряда электрона, т.е. безразмерная величина.

Данный вариант НМСС использует следующие значения параметров:  $A_{\mu} = 2.7$  (параметр, используемый в (1.25), а не в (1.32),  $B_{\mu} = 3.0$ ,  $D_{\mu} = 1.3$  и S = 0.7 для кремния. Первые три параметра были определены в [23; с.104] из условия воспроизведения энергии и длины связи, а также частоты колебаний нейтральной двухатомной молекулы Si<sub>2</sub>. НМСС даже в такой простой параметризации, включающей три параметра, позволяет объяснить ряд таких нетривиальных эффектов [25; с. 181-186, 26; с.29-33], как U-отрицательные свойства вакансии в кремнии, термическая миграция собственного междоузельного атома в кремнии и т.д.

## §1.4. Метод компьютерного моделирования на основе комбинации НМСС и молекулярно-динамического подхода

Молекулярно-динамическое моделирование эффективно использовать в комбинации с НМСС методом, это позволяет определить структуру кластеров, причем НМСС используется для расчета сил, действующих на атомы или ионы, а МД - для решения классических уравнений движения Ньютона. Для решения уравнений Ньютона выбран алгоритм третьего порядка, в котором положения *R* и *v* частиц рассчитываются по формулам (1.6) и (1.7). Силы, действующие на атомы, в программе рассчитываются численно; аналитические производные по координатам атомов можно получить для всех членов (1.32), кроме последнего, который лишь неявно зависит от взаимного положения атомов. Однако это в определенной мере комбинации HMCC выгодно для с молекулярно-динамическим моделированием при использовании алгоритма [4; с.734]. Когда силы (ускорения) рассчитываются численно, их производные могут быть определены одновременно с использованием тех же двух дополнительно рассчитанных значений полной энергии для смещенных значений,  $R_t + \delta R$  и  $R_t - \delta R$  ( $\delta R$  – малое смещение), каждой из координат

$$a_{t} = -\frac{1}{m} \frac{E(R_{t} + \delta R) - E(R_{t} - \delta R)}{2\delta R}$$
(1.33)

$$\frac{da_t}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{E(R_t + \delta R) + E(R_t - \delta R) - 2E(R_t)}{\delta R^2}.$$
(1.34)

где  $a_t$  – ускорение частицы с массой *m* в момент времени *t*,  $da_t / dR_t$  – производная ускорения по координатам частицы *R*.

Для определения конфигураций кластеров с глобальным и локальными минимумами следует выбрать начальную конфигурацию, с которой надо начинать поиск этих минимумов. При этом можно использовать природу химической связи, которая заставляет привести число соседей данного атома в соответствие с их валентностями, преимущественно для неметаллов, и максимизировать это число для металлических элементов. Однако, как показывают проведенные к настоящему времени многочисленные расчеты, реальная картина для малых кластеров лежит скорее между двумя этими крайними случаями. Исключение составляет, по-видимому, только углерод, который образует линейные структуры для малых кластеров примерно до десяти атомов [27; с.5235, 28; с.198].

Очевидно, что с ростом числа атомов в кластере очень быстро возрастает число возможных его геометрических форм и определение того, какая форма является наиболее устойчивой, представляет собой непростую задачу даже для современных многопроцессорных и быстродействующих компьютеров.

Оптимизацию кластеров проводили молекулярно-динамическим моделированием при T = 0. Локальные минимумы находили при полной диссипации кинетической энергии кластеров более 10 раз, каждый раз, когда кластер проходил локальный минимум, который обнаруживали началом уменьшения кинетической энергии. В этот момент искусственно отбирали кинетическую энергию системы (уменьшаются и зануляются скорости атомов), чтобы она не "проскочила" минимум. Такой эвристический подход эффективен для обнаружения локальных минимумов вблизи начальных геометрий, чтобы избежать захвата ближайшим локальным минимумом (как, например, может случиться с чистой steepest-descent оптимизацией). Отметим, что в реальности указанная диссипация происходит из-за обмена энергией между данным кластером и другой системой, которой может быть подложка, катализатор или просто стенка емкости, где происходит образование кластера.

Моделирование заканчивается, когда максимальная кинетическая энергия кластера становится менее 0.001 эВ. При этом начальные геометрии имеют энергии примерно на 3–7 эВ выше, чем конечные, так что каждый кластер первоначально обладает достаточным потенциалом, чтобы избежать наиболее мелких минимумов, даже без нагревания их до высоких температур, как при моделировании стимулированным отжигом.

Расчеты повторяются для различных стартовых конфигураций кластера и на основе сравнения полной энергии полученных геометрий кластеров с заданным числом атомов устанавливаются стабильные и метастабильные структуры кластеров.

Моделирование структуры и стабильности заряженных кластеров производится с соответствующим уменьшением или увеличением количества электронов в системе, а именно, либо удалением электрона из самой верхней занятой молекулярной орбитали, либо добавлением электрона в верхнюю орбиталь (если она частично заполнена) или в нижнюю свободную молекулярную орбиталь. Самосогласованный расчет позволяет определять фактическое распределение заданного количества заряда по атомам.

### Выводы по главе 1

- Проведен краткий сравнительный анализ семейства методов сильной связи и нестандартного метода сильной связи. Определены причины ограниченности применения обычных МСС к моделированиям наночастиц и описано как в рамках НМСС возможно преодоление этих ограничений.
- 2. Выбор для исследований возможных структур НМСС объясняется его большей точностью и надежностью по сравнению с другими

полуэмпирическими методами, что позволяет его использовать для исследования таких систем (заряженные системы, наноструктуры), к которым стандартные МСС не могут быть с уверенностью применены определено.

- Установлено, что метод НМСС позволяет в рамках единой параметризационной схемы описать ключевые свойства и параметры ковалентно-связанных наночастиц: геометрическую структуру, энергию связи, потенциалы ионизации, энергии электронного сродства.
- 4. Рассмотрена возможность использования компьютерного моделирования на основе нестандартного метода сильной связи и молекулярной динамики для расчета равновесных структурных параметров, определения вкладов взаимодействий между электронами и атомными остовами.

## **II. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНИЯ**

#### § 2.1. Моделирование малых чистых кластеров кремния

В последние годы растущее внимание исследователей вызывают малые фундаментального кремниевыее кластеры из-за интереса К ЭТИМ прототипическим кластерам возможных применений кремниевых И нанокристаллов, которые проявляют эффективную фотолюминесценцию в видимой области света. Кроме того, малые чистые кластеры кремния привлекают интерес из-за их фундаментальной важности в понимании процессов образования и роста наночастиц кремния И механизма фотолюминесценции в кремниевых нанокристаллах. Были опубликованы исследований нейтральных экспериментальных И заряженных ряд кремниевых кластеров, в том числе измерения фотораспада отрицательных ионов [29; с. 237-239], двухфотонной ионизации [30; с.3176-3178, 31; с.5522-5523], химической реактивности [32; с.2316-2317, 33; с.2398, 34; с.1116-1120, 35; с.3618-3627], столкновительной индуцированной диссоциация [36; с.5703-5704], и фотофрагментации [37; с.2246-2248, 38; с.7440, 39; с.1671-1672] положительных и отрицательных ионов. В этих исследованиях, оказалось, очень трудно получить малые кластеры одинакового размера и структуры. По этой причине компьютерное моделирование таких кластеров является важным инструментом их изучения и в работах [40; с.11492-11498, 41; с.153-184] было проведено несколько подробных расчетов методами сильной связи и в [42; с.10729-10730, 43; с.4891, 44; с.317-321, 45; с.1395-1405, 46; c.9401-9406, 47; c.1325-1326, 48; c.6868-6869, 49; c.2114-2115, 50; с.3559,] неэмпирическими методами *ab-initio*, Рагхавачари и др. исследовали структуры и энергии кластеров Si<sub>2</sub>-Si<sub>6</sub> [51; с.2853-2855] и Si<sub>7</sub>-Si<sub>10</sub> [52; с.2219-2221] методом ab-initio Hartree-Fock с поляризованным базовым набором 6-31G\*. Они идентифицировали кластеры, содержащие четыре, шесть или семь атомов в качестве «магических кластеров». Отрицательно заряженные малые кремниевые кластеры Sin ( $n=2\div5$ ) были рассмотрены Curtiss и др. [48; c.6872] с использованием композиционного метода Gaussian-2 (G2), основанного на *ab-initio* теории молекулярных орбиталей. Другие заряженные кластеры, могут образовываться при синтезе ИЛИ которые также осаждении нанокристаллов на подложке, ранее не рассматривались. Относительные энергии заряженных малых кремниевых кластеров, их геометрические конфигурации и изменения их структур при изменении их состояний заряда, до сих пор не рассмотрены в рамках единого теоретического подхода. Такое рассмотрение в рамках единого подхода представлено в разделе. Рассчитаны стабильные конфигурации малых кластеров Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> в разных зарядовых состояниях [53; с.1-7] с использованием нестандартного метода сильной связи в комбинации с молекулярно-динамическим методам (см. главу I).

Рассмотрим конфигурации чистых малых кластеров, состоящих только из атомов кремния и имеющих ненасыщенные болтающиеся связи на поверхности. В качестве исходных были выбраны известные равновесные геометрии малых кластеров [52; с.2221-2228], либо [54; с.115335-4-115335-6], пересчитанное в рамках НМСС. При оптимизации кластеров в качестве критерия существования связи между атомами было выбрано расстояние до 2.80 Å. Зарядовые состояния рассчитывали, добавляя либо удаляя электрон с соответствующей Полученные орбитали. равновесные конфигурации нейтральных и заряженных кластеров Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> представлены на рис. 2.1. Кластер Si<sub>3</sub> в трех случаях Si<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub><sup>0</sup> и Si<sub>3</sub><sup>+</sup> имеет форму равнобедренного треугольника симметрии  $C_{2p}$ . Двукратно положительно заряженный  $Si_3^{++}$ кластер имеет конфигурацию с более высокой симметрией (С<sub>30</sub>), который соответствует равностороннему треугольнику. Наблюдаемые межатомные длины связи уменьшаются в отрицательно заряженном кластере по сравнению с нейтральным.

Энергия когезии на один атом для нейтрального кластера меньше, чем для положительно и отрицательно заряженного кластера, что объясняется делокализацией заряда по  $\pi$  – электронному кольцу.



Рис. 2.1. Геометрии основных равновесных состояний для нейтрального и ионных малых Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> кластеров. (Атомы кремния показаны темными шарами; линии являются химическими связями между ними; цифрами обозначены точечные заряды атомов; длины связей в ангстремах и углы связей над кривыми стрелками) [53; с.3-4]

Наиболее энергетически выгодной структурой Si<sub>4</sub> является форма плоского ромба с точечной группой симметрии D<sub>2h</sub> во всех случаях, за исключением двойного катиона. К тому же из-за малого межатомного расстояния противоположные атомы образовывают между собой связь. Энергия когезии на один атом этой структуры для нейтрального кластера больше на 0.348 eV, чем для другой менее устойчивой структуры. Наши результаты находятся в хорошем соглашении с *ab initio* расчетами [48; с.6869-6872]. Как видно из рис. 2.1 при увеличении положительного заряда в кластере острые углы ромба увеличиваются, тогда как тупые углы уменьшаются, что конфигурация ромба так плавно переходит В четырехугольную и приобретает форму плоского квадрата. Диагональные связи между атомами разрываются, и все атомы становятся идентичными. Анализ матрицы порядков связей показывает, что все связи, включая диагональные связи, являются σ - связями.

В таблице 2.1 представлено сравнение энергий когезии на атом кластера  $Si_4$  в разных зарядовых состояниях. Сравнительный анализ энергий когезии на один атом кластера  $Si_4$  в различных зарядовых состояниях показывает, что нейтральный кластер менее стабилен, чем его заряженные состояния. Отрицательно заряженное  $Si_4$ - самое стабильное состояние среди них. Однако, все три кластера,  $Si_4^-$ ,  $Si_4^0$  и  $Si_4^+$ , имеют относительно близкие значения с самым большим разбросом в 0,17 eV.

Таблица 2.1

# Энергия когезии на атом в кластере Si<sub>4</sub> в разных заряженных состояниях [53; с.5]

	Si <sub>4</sub>	$Si_4^0$	$Si_4^+$	Si4 <sup>++</sup>
Точечная группа симметрии	D <sub>2h</sub>	D <sub>2h</sub>	D <sub>2h</sub>	D <sub>4h</sub>
Когезионная энергия на атом	3.21	3.03	3.09	1.87

Кластер Si<sub>5</sub> имеет форму треугольной бипирамиды с точечной группой симметрии D<sub>3h</sub> в нейтральном состоянии. Длины связей - 2.30 Å. Углы связей равны 80.7°, что меньше, чем 109°27', соответствующей идеальному случаю sp<sup>3</sup>-гибридизации (табл. 2.2).

В отрицательном состоянии, атом-атомные расстояния и кластера Si<sub>5</sub> стали более длинными из-за ее симметрии, переходящей от  $D_{2h} \kappa C_{2v}$ . Кроме того, атомы вершины незначительно смещены от их симметричного положения и сформировали неплоскую ромбическую структуру. Подавляющая часть зарядов приходится на далекие атомы ромба. Энергия когезии на один атом, вычисленная нами, совпадает с результатами [48; с.6870], а плоская форма положительно заряженного состояния являясь наиболее энергетически выгодной структурой, совпадает с результатами работ Рагхавачари [51; с. 2853].

Таблица 2.2

# Энергия когезии на атом в кластере Si<sub>5</sub> в разных заряженных состояниях [53; с.5]

	Si <sub>5</sub>	${\rm Si_5}^0$	$\mathrm{Si_5}^+$	Si <sub>5</sub> <sup>++</sup>
Точечная группа симметрии	C <sub>2v</sub>	D <sub>3h</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Когезионная энергия на атом	3.46	3.22	3.26	2.41

Отметим, что положительно заряженный кластер составлен из треугольников. Анализ матрицы порядков связей показывает наличие только  $\sigma$  - связей между атомами. В двукратно положительно заряженном состоянии сохраняется плоская форма кластера, однако увеличиваются межатомные расстояния. Как и в случае кластера Si<sub>4</sub>, энергия когезии на один атом в однократно заряженном кластере Si<sub>5</sub> больше по сравнению с нейтральными (рис. 2.1).

В кластерах ряда Si<sub>6</sub> стабильной конфигурацией обладает нейтральный Si<sub>6</sub> (рис. 2.1). Однако ромбоподобное основание не лежит на одной плоскости 36
и образуется двумя пересекающимися плоскостями, где углы равны соответственно 62.2° и 18.7°. Атом-атомные расстояния равны 2.39 Å для связей основания, 2.30 Å и 2.36 Å между остальными атомами. Перераспределение заряда наблюдается только на атомах основания, тогда как заряды остальных атомов равны нулю. В отрицательно заряженном состоянии длины связей меньше, чем для нейтрального кластера. Острые углы ромба уменьшились до 59,4°, а его диэдральный угол изменился до 18,3°. Большая часть заряда распределена на верхних апикальных атомах. Положительно заряженный кластер Si<sub>6</sub><sup>+</sup> принимает плоскую форму с симметрией D<sub>2h</sub> (табл. 2.3). Ромбо-подобное основание имеет плоскую форму с острыми углами, равными 65.1°.

#### Таблица 2.3

## Энергия когезии на атом кластера Si<sub>6</sub> в разных заряженных состояниях [53; с.6]

	Si <sub>6</sub>	$\mathrm{Si_6}^0$	$\mathrm{Si_6}^+$	${\rm Si_6}^{++}$
Точечная группа симметрии	$C_{2v}$	C <sub>2v</sub>	D <sub>2h</sub>	D <sub>2</sub>
Когезионная энергия на атом	3.66	3.48	3.42	2.73

Это происходит из-за разрыва связи между атомами кремния в основании. Энергия когезии на один атом для различных заряженных состояний кластера Si<sub>6</sub> уменьшается. Расчеты матрицы связей показывают, что положительно заряженный кластер Si<sub>6</sub> имеет  $\pi$  – связи на вершинных атомах, вследствие чего их длины связей укорачиваются по сравнению с остальными.

Нейтральный кластер Si<sub>7</sub> имеет форму пятиугольной бипирамиды с D<sub>5h</sub>симметрией, где два атома расположены над и под плоской основой пятиугольника, построенной из пяти атомов кремния (табл. 2.4). Длины связей между вершиной и лежавшими на основании атомами различны и принимают значения 2.32Å и 2.43Å. Длины связей в пятиугольном основании длиннее и равны 2.43 Å. Вершинные атомы заряжены положительно, атомы основания – отрицательны. Такая же конфигурация наблюдается для отрицательно заряженного кластера, но при этом вершинные атомы расположены симметрично, и все связи имеют одинаковые длины, равные 2.41Å.

### Таблица 2.4

### Энергия когезии на атом кластера Si7 в разных заряженных состояниях

	Si <sub>7</sub>	$Si_7^0$	$\mathrm{Si_7}^+$	Si <sub>7</sub> <sup>++</sup>
Точечная группа симметрии	$C_{5v}$	C <sub>5v</sub>	$C_{2v}$	C <sub>2v</sub>
Когезионная энергия на атом	3.80	3.65	3.59	3.06

Отрицательный заряд локализован на атомах основания пятиугольника, тогда как вершинные атомы заряжены положительно. Удаление одного электрона из нейтрального кластера  $Si_7$  приводит к структуре с плоским ромбом и перпендикулярной к нему комбинацией плоских четырехугольника и треугольника. Точечная симметрия кластера изменилась с  $D_{5h}$  в нейтральном кластере на  $C_{2v}$  в положительном состоянии.

Было обнаружено, что искаженная конфигурация тетрагональной призмы с группой  $C_{2h}$ -точечной симметрии является наиболее устойчивой для анионного кластера Si<sub>8</sub> (таблица 2.5). Нейтральный кластер имеет форму гексагональной бипирамиды. Его базис плоский, но не регулярный и имеет три разных значения длины связей (2,57Å, 2,31Å, 2,45Å).

### Таблица 2.5

### Энергия когезии на атом кластера Si<sub>8</sub> в разных заряженных состояниях

	Si <sub>8</sub>	$Si_8^0$	$\mathrm{Si_8}^+$	Si <sub>8</sub> <sup>++</sup>
Точечная группа симметрии	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$
Когезионная энергия на атом	3.84	3.68	3.77	3.30

В однократно положительном заряженном состоянии симметрия кластера разрушается, а один атом основания смещается вверх от основания примерно на 50°. Второй положительный заряд смещается на угол до 55°. Расстояние между атомами становится больше в отрицательном состоянии и короче в Ближайшие положительных зарядовых состояниях. противоположные стороны бипирамидальной основы удаляются друг от друга и основание расширяется (~ 0,15Å) по сравнению с нейтральным кластером. Заряд двух атомов вершины почти нейтрален во всех заряженных состояниях. Но неплоский атом основания наиболее чувствителен к изменениям заряда. Zhu и Zheng [50; с.3559] с помощью *ab-initio* MP2/6-31G (d) расчетов нашли, что искаженный октаэдр является наиболее стабильной формой нейтрального Si<sub>8</sub> со структурой, подобной приведенной на рис. 2.1. Однако большая часть связей длиннее (~ 0,1 Å), чем на рис. 2.1. Расчеты, проведенные Yang и др. [55; с.97], в рамках DFT с BLYP и BP86, показывают, что нейтральный Si<sub>8</sub> меняет свою геометрию с C<sub>2h</sub> – симметрией на изомер с C<sub>3v</sub> в его анионе.



Рис. 2.2. Зависимости энергия связи на атом для малых кластеров от их размера и зарядового состояния

По результатам наших моделирований зависимости энергий связи на атом от числа атомов в кластере (рис. 2.2) в нейтральном и положительно

заряженном состояниях наиболее лучше совпадают с экспериментальными данным [44; с.318], чем результаты теоретических расчетов [50; с.3559].

Для всех  $Si_3$ - $Si_8$  кластеров характерны замкнутые треугольные структуры и пространственные конфигурации на их основе. Нужно отметить, что нейтральные и отрицательно заряженные состояния имеют схожие структуры во всех кластерах, что объясняется близостью в них значения маделунговского взаимодействия между атомами (рис. 2.3). Отсюда также





видно, что ион-ионное взаимодействие больше в случае положительного заряда по сравнению с отрицательным зарядом.

В малых Si<sub>2</sub>-Si<sub>5</sub> кластерах наблюдается U(-) Андерсоновский эффект, т.е. неустойчивость нейтральной структуры по сравнению с отрицательно и положительно заряженными состояниями. По-видимому, отрыв и присоединение электрона в этих структурах происходит парами электронов и кластер меняет свое зарядовое состояние с отрицательного сразу на положительный и наоборот.

Геометрические конфигурации малых кластеров кремния, найденные нами, кроме кластера Si<sub>7</sub>, имеют хорошее согласие с результатами работ Yoo and Zeng [56; c.1442-1443], а также приведенными в [51; c.2855] данными.

#### § 2.2. Моделирование стабильных конфигураций полых кластеров

Квазиодномерные кремниевые кластеры, как новая форма кремниевых материалов, привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в микроэлектронике. Были обнаружены клатратные структуры [57; с.3425-3426] с высокой прочностью, сравнимой с прочностью алмаза [58; с.R7-R9, 59; с.5291-5292, 60; с.8049-8051]. Определить их структуру пока не удается. Наиболее приемлемой считается структура, состоящая из 24-атомных фуллереноподобных блоков, имеющих общее шестиугольное основание [61; с.11596].

Эти структуры стабильнее алмазоподобной тетраэдрической структуры и состоят из фуллереноподобных ячеек, вставленных друг в друга. Так, например, клатрат Si<sub>34</sub>, рассчитанный в [58; с.R8-R9] в приближении функционала локальной плотности, состоит из фуллеренов Si<sub>20</sub> и Si<sub>28</sub>, проявляет высокую стабильность и не трансформируется под действием высоких давлений до 11 ГПа. В работах [59; с.5290-5292, 60; с.8049] тем же методом получены клатраты Si<sub>34</sub>, состоящие из фуллеренов Si<sub>20</sub> и Si<sub>24</sub>, и клатраты Si<sub>46</sub>, состоящие из двух фуллеренов Si<sub>20</sub>, повернутых на 90° друг относительно друга. Полученные клатраты имеют довольно низкую энергетическую щель – 0.22 эВ для Si<sub>34</sub> и 0.34 эВ для Si<sub>46</sub>. Однако попытки получить изолированные кластеры подобной структуры не имели успеха.

В [62; с.22-25] методом Монте-Карло исследована геометрия полых структур (пустое внутри - как трубка) с размерами от 20 до 60 атомов, которые воспроизводят топологию углеродных кластеров, и показана устойчивость крупных сфероидальных кремниевых структур, содержащих пяти- и шестизвенные кольца. Однако кластеры малого размера (менее 30 атомов) при оптимизации геометрии значительно деформировались и релаксировали к полым несфероидальным структурам.

С другой стороны, малые кластеры (до 20 атомов) часто имеют полую структуру [63; с.617-618], если число атомов кремния в кластере превышает

12. В [64; с.84-85] исследован кластер Si<sub>12</sub>, состоящий из двух кремниевых шестиугольников, расположенных параллельно друг над другом, и показана его стабильность. Стабилизирующим фактором полых кластеров кремния является также наличие атомов металла внутри полости.

Экспериментальные исследования по синтезу кремниевых нанонитей поддерживают эти исследования. Полупроводниковые нанонити диаметром ОТ 1 30 были синтезированы ДО HM методами магнетронного распылительного источника [61; с.11595-11599], химическим разложением SiO порошков при нагревании [65; с.1874], обратным мицеллярным ростом [66; с.2710] и т.д. Однако атомная структура нанонитей ещё не известна и предполагается, что она либо аморфна, либо имеет алмазоподобную структуру. В [61; с.11596] полуэмпирическим методом сильной связи моделируется структура синтезированных на высокоориентированном графите нанонитей. Структура нанонитей с строилась учетом топологических ограничений, при которых в нитях присутствовали только пяти- и шестиугольники, так как другие многоугольные кольца образуют высоконапряженные структуры, несовместимые с углами связей для кремния. Были сконструированы полиэдрические полимерные структуры, состоящие из ячеек Si<sub>12</sub>, Si<sub>15</sub>, Si<sub>20</sub> и Si<sub>24</sub>. Оборванные связи на поверхности насыщались атомами соседних нитей в пучке.

Таким образом, дальнейшее изучение структурных и электронных свойств полых кластеров кремния представляет значительный интерес, и целью настоящего раздела является исследование стабильности полых квазиодномерных кремниевых кластеров с размерами от 10 до 36 атомов в процессе их роста. Структурная деформация и стабильности семейства полых квазиодномерных кластеров, в основании которых лежат правильные многоугольники с числом слоев от 2 до 5, исследованы в рамках НМСС. Исходные полые кремниевые структуры строились так, чтобы воспроизвести топологию известных углеродных кластеров. Длины Si-Si-связей задавались одинаковыми и равными 2.32 Å, что соответствует средней длине связи для

объемного кремния. Основаниями построенных полых кластеров служили правильные многоугольники, состоящие из четырех (для Si<sub>16</sub>), пяти (для Si<sub>10</sub>), шести (для Si<sub>12</sub> и Si<sub>18</sub>) и семи (для Si<sub>14</sub>) атомов. Для каждого кластера рассматривались две структуры – с расположением атомов в основаниях друг над другом (*a*) так, что боковые грани являлись ромбами, и с развернутыми друг относительно друга основаниями (*b*) таким образом, чтобы атомы боковых граней образовывали правильные треугольники. Помимо этого строились искаженные структуры (*c*), полученные на основе структур типа *b*. Для этого один или два атома сдвигали в новые произвольные позиции. На рис. 2.3, 2.4 и 2.5 показаны оптимизированные геометрии исследованных кластеров [67; с.268-271].

Кластеры Si<sub>12</sub> со структурой типа *a* (рис. 2.4) после оптимизации сохраняли исходную, но более компактную форму, причем длины связей в целом близки к длине связи молекулы Si<sub>2</sub> (~2.25 Å). Высота между атомами многоугольников для Si<sub>12</sub> равна 2.26 Å, а длины связей атомов, лежащих в основании, 2.28 Å. Как указывалось выше стабильность кластера Si<sub>12</sub>, состоящего из двух гексагонов, была показана и в [64; с.84-85]. Причем вклад в связи, перпендикулярные гексагональной плоскости, вносят не только  $p_z$  - орбитали, но также  $p_x$ - и  $p_y$ - орбитали, что приводит к уменьшению длины вертикальных связей по сравнению с горизонтальными. Для Si<sub>14</sub>, в основании которого имеется 7 атомов, ситуация меняется: длины связей в основании многоугольников меньше по сравнению с Si<sub>12</sub> (2.26 Å), высота больше (2.29 Å). Кластер Si<sub>16</sub>, составленный из квадратов, после оптимизации геометрии теряет правильную форму, среднее расстояние между атомами в них - 2.40 Å.



Рис. 2.4. Оптимизированные геометрии кластеров типа *a* с атомами, расположенными друг над другом [67; с.270]

Среднее расстояние между четырехугольниками по высоте - 2.30 Å. Si<sub>18</sub> получен добавлением 6-атомного слоя к Si<sub>12</sub>. После оптимизации высота между атомами многоугольников увеличивается по сравнению с Si<sub>12</sub> и равна 2.28 Å, длина связей для атомов, лежащих в основании, равна 2.34 Å.

Кластеры типа b(рис. 2.5) энергетически более устойчивы, координационное число (КЧ) атомов равно 4, что соответствует объемному кремнию. Длины связей в целом увеличиваются по сравнению с кластерами типа *а*. После оптимизации Si<sub>10</sub> и Si<sub>12</sub> в целом сохраняют свою структуру, увеличиваются длины связей между атомами. Высота кластеров Si<sub>10</sub> и Si<sub>12</sub> 2.42 и 2.40 Å соответственно. Длины связей многоугольников, равна лежащих в основаниях призм, практически одинаковы – 2.37 Å для Si<sub>10</sub> и 2.37 Å для Si<sub>12</sub>. Структура кластера Si<sub>14</sub> релаксирует к несимметричной устойчивой полой геометрии, снимая напряжение в связях между атомами семиугольника в основании, длины связей которых увеличиваются до 2.37 Å, а КЧ уменьшается с 4 до 3.3.



Рис. 2.5. Оптимизированные геометрии кластеров типа *b* с развернутыми основаниями [67; с.270]

Кластеры типа *с* (рис. 2.6) образованы искаженными структурами из кластеров типа *b*. После оптимизации структуры релаксируют к несимметричным геометриям с увеличенными длинами связей (2.39, 2.37 и 2.37 Å для  $Si_{10}$ ,  $Si_{12}$  и  $Si_{14}$  соответственно, сохраняя полость внутри. Энергии связи кластеров типа *с* наибольшие среди соответствующих кластеров остальных типов. После оптимизации структуры с наименьшим числом связей характеризуются наиболее длинными межатомными расстояниями.



Рис. 2.6. Оптимизированные геометрии кластеров типа *с* – искаженные структуры на основе 5, 6 и 7-угольников [67; с.271]

В этом типе кластеров увеличение межатомных расстояний (до 2.37 Å для  $Si_{14}$ ) соответствует понижению КЧ атомов по сравнению с кластерами типа *b* до 3.3. В табл. 2.6 представлены рассчитанные характеристики оптимизированных кластеров. Как видно, кластеры типа *a*  $Si_{12}$  и  $Si_{14}$ 

### Таблица 2.6

Среднее КЧ, среднее расстояние между ближайшими соседями (для *R<sub>cped</sub>*: первый ряд – длина основания, второй ряд высота) и когезивные

Тип			Когезив	Тип			Когезив
кластера	КЧ <sub>сред</sub>	$R_{\rm cped}$ ,	ная	кластера	КЧ <sub>сред</sub>	R <sub>сред</sub> , Å	ная
	_	Å	энергия,		_	-	энергия,
			эВ				эВ
Si <sub>10</sub> (b)	4	2.37	3.62	$Si_{14}(a)$	3	2.26	3.59
		2.42				2.29	
$Si_{10}(c)$	3.30	2.36	3.76	$Si_{14}(b)$	3.30	2.37	3.94
		2.39					
$Si_{12}(a)$	3	2.28	3.59	$Si_{14}(c)$	3.30	2.37	3.94
		2.26					
$Si_{12}(b)$	4	2.37	3.63	$Si_{16}(a)$	3.50	2.39	3.94
		2.40				2.32	
$Si_{12}(c)$	3.30	2.37	3.816	Si <sub>16</sub> (b)	4	2.25	3.84
						2.38	
$Si_{18}(a)$	3.33	2.30	3.81	$Si_{16}(c)$	3.39	2.38	3.98
		2.28					
$Si_{18}(c)$	3.83	2.37	4.10	$Si_{18}(b)$	4	2.44	3.82
						2.40	

энергии кластеров [67; с.271]

энергетически наименее устойчивы и имеют наименьшую энергию связи на атом (одинаково равно 3.59 эВ) по сравнению с кластерами типа b и c. Повидимому, это связано с наличием оборванных связей на поверхности. Кластеры типа b более устойчивы, однако смещение из положения равновесия хотя бы одного из атомов приводит к формированию новых полых изомеров (рис. 2.6) с большей когезивной энергией. Эти искаженные изомеры (кластеры типа с) энергетически наиболее устойчивы. Полые структуры типа с мы сравнивали с исследованными ранее квазиодномерными кластерами [68; c.125418-7], имеющими внутренние атомы вдоль центральной оси. На рис. 2.7 показано, как меняются энергии когезии кластеров типа с и кластеров, полученных в [68; с.125418-7]. Как видно, для данных кластерных размеров их энергии когезии имеют сравнимые значения, хотя кластеры с цепочкой внутренних атомов остаются энергетически несколько более стабильными. С ростом размера кластеров разница энергий когезии двух типов кластеров практически исчезает. Для дальнейшего



Рис. 2.7. Энергия когезии на атом для полых искаженных кластеров типа *с* (кружки) [67; с.272] и кластеров предполагаемого канала роста с цепочкой внутренних атомов [68; с.125418-7] (черные квадраты)

исследования процесса роста кластеров были выбраны кластера с гексагональным основанием, так как такие кластеры предположительно являются строительными блоками кремниевых нанотрубок. На рис. 2.8 и 2.9 показаны оптимизированные геометрии исследованных кластеров.

Как видно из рис. 2.8, кластеры типа а после оптимизации сохраняют полую структуру вплоть до 30-атомного размера. Атомы крайних слоев трехкоординированы, в средних слоях атомы 4-х координированы. Длины связей уменьшаются, и кластеры приобретают более компактную форму для Кластеры Si<sub>12</sub> и Si<sub>18</sub> сохраняют симметрию, сохранения устойчивости. горизонтальные связи равны соответственно 2.28 Å и 2.27 Å, по вертикали – 2.26 Å и 2.28 Å. Таким образом, длины связей с ростом размера кластера постепенно увеличиваются. Эта тенденция наблюдается и для кластера Si<sub>24</sub>, однако с ростом размера кластера наблюдается разброс в значениях длин связей [69; с.1905]. В кластере Si<sub>24</sub> расстояние между атомами, лежащими в крайних основаниях – 2.27 Å, в среднем слое это расстояние увеличивается до 2.32 Å, т.е. расширяется средняя внутренняя часть кластера. По вертикали расстояние между крайним и средним атомом равно 2.29 Å, между средними атомами – 2.33 Å. Это свидетельствует о накоплении напряжений, в результате кластер Si<sub>30</sub> искажается и теряет полую структуру, средняя длина связи увеличивается до 2.36 Å.



Рис. 2.8. Структура кластеров типа *a*: атомы каждого слоя расположены друг над другом [70; с.145]

Кластеры типа b с повернутыми друг относительно друга шестиатомными основаниями показаны на рис. 2.9, все атомы четырехкоординированы. После оптимизации объем кластеров увеличивается, длины связей в целом больше по сравнению с кластерами типа a. Кластер Si<sub>12</sub> сохраняет свою полую структуру, однако длины связей между атомами в основании меньше, так что боковые грани состоят из равнобедренных треугольников, стороны которых равны 2.37 Å и 2.40 Å. Структура кластера Si<sub>18</sub> приобретает фуллереноподобную форму. Этот кластер можно представить как две гексагональные антипризмы, общее основание которых имеет больший радиус, нежели крайние атомные слои. Расстояние между атомами внутреннего шестиугольника увеличивается до 2.63 Å, тогда как между атомами крайних слоев равно 2.40 Å. Длины боковых сторон равнобедренных треугольников равны 2.34 Å. Кластер Si<sub>24</sub> после оптимизации полностью теряет полую структуру, средняя длина связи становится равной 2.37 Å.



Рис. 2.9. Структура кластеров типа b: каждый атомный слой развернут друг относительно друга [70; с.145]

В табл. 2.8 приведены оптимизированные характеристики всех исследованных кластеров. Как видно, общая тенденция возрастания энергии связи на атом с увеличением числа атомов наблюдается для кластеров обоих типов, однако кластеры типа *б* энергетически несколько более устойчивы. По-видимому, это связано с присутствием оборванных связей в кластерах

типа *а*. Однако все исследованные структуры термодинамически более стабильны, нежели алмазоподобные структуры такого же диаметра.

Энергетическая щель (разность B3MO-HCMO) исследованных кластеров с ростом их размера меняется нерегулярно, полученные значения лежат в пределах 0.155–0.515 эВ. Особенностью кластеров типа *а* является наличие, как указывалось выше, трехкоординированных атомов в торцевых слоях. Экспериментально показано, что большинство нанопроволок в пучках располагаются параллельно друг другу [61; с. 11595]. Авторы [61; с. 11595-11596] объясняют это образованием связей между соседними проволоками в пучке для насыщения оборванных связей. В одиночных проволоках такую ситуацию можно моделировать пассивацией водородом оборванных связей. Оптимизированные кластеры типа *a* Si<sub>30</sub>H<sub>12</sub> и Si<sub>36</sub>H<sub>12</sub> с пассивированными крайними атомами представлены на рис. 2.10. Как видно, кластеры вновь восстанавливают полую структуру. Характеристики этих кластеров также приведены в табл. 2.7.

### Таблица 2.7

Кластеры	R <sub>гориз</sub> ,	R <sub>верт</sub> ,	Энергия	Энергетическая
1 diae rep	Å	Å	связи на	щель, эВ
			атом, эВ	
Si <sub>12</sub> (a)	2.28	2.26	3.59	0.41
Si <sub>18</sub> (a)	2.27	2.28	3.81	0.20
Si <sub>24</sub> (a)	2.27	2.29	4.01	0.51
	2.32*	2.33*		
Si <sub>30</sub> (a)	R <sub>cped</sub> =	2.36	4.24	0.20
Si <sub>30</sub> H <sub>12</sub> (a)	$R_{ropus}^{cped} = 2.34$	$R_{sepm}^{cped} = 2.28$	3.72	0.08
Si <sub>36</sub> H <sub>12</sub> (a)	$R_{ropus}^{cped} = 2.37$	$R_{sepm}^{cped} = 2.39$	3.78	0.07
Si <sub>12</sub> (b)	2.37	2.40	3.63	0.15
Si <sub>18</sub> (b)	2.34	2.40	3.82	0.49
	2.63*			
Si <sub>24</sub> (b)	R <sub>среднее</sub>	= 2.37	4.24	0.37
Si <sub>26</sub> (b)	$R_{ropus}^{cped} = 2.42$	$R_{gepm}^{cped} = 2.39$	4.14	0.12

Характеристики оптимизированных кластеров [71; с.119]

Примечание: R-расстояния между атомами; \* - Длины связей для средного слоя

Следует отметить, ЧТО химическая пассивация поверхностных оборванных связей моновалентным атомом, например, водородом, существенно влияет на физические свойства нанопроволок. Кремниевые нанопроволоки, растущие вдоль (100) направления алмазной структуры, полуметаллическими являются металлическими или из-за наличия поверхностных состояний [72; с.026805-2], в то же время проволоки, растущие вдоль (110) направления, являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной [73; с.2304]. Однако пассивация оборванных связей кластеров  $Si_{30}H_{12}(a)$  и  $Si_{36}H_{12}(a)$  не приводит к уширению запрещенной зоны, как это указывалось, например, в [58; с. R9], напротив, ВЗМО-НСМО щель в указанных кластерах резко сужается.



Рис. 2.10. Оптимизированные структуры кластеров типа *а* с пассивированными водородом связями торцевых атомов [71; с.120]

Рис. 2.11. Оптимизированная структура кластера типа b с двумя дополнительными атомами кремния по центральной оси: слева – вид сбоку, справа – вид сверху [71; с.120]

Кластер Si<sub>24</sub> типа (а) привлекает внимание как возможный кандидат структурной единицы нанопроволок [69; с.1905]. Он имеет только одно (вертикальное) направление роста благодаря присутсвию ненасыщенных связей в торцевых слоях. Пассивация водородом ненасыщенных связей создает условия для дальнейшего роста полой структуры и имитирует

нанопроволок, экспериментальные условия при пучковом росте трехкоординированные атомы которых могут образовать дополнительную связь с соседней проволокой. Как упоминалось выше, кластер Si<sub>18</sub>(b) имеет фуллереноподобную форму. однако при добавлении следующего шестиатомного слоя структура полностью нарушается (рис. 2.9). Для стабилизации структуры кластера Si<sub>24</sub>(b) мы рассмотрели 26-атомный кластер, в который включили два дополнительных атома кремния сверху и снизу по оси кластера (рис. 2.11). Как видно, кластер Si<sub>26</sub>(b) вновь приобретает фуллереноподобную структуру с ВЗМО-НСМО щелью, равной 0.119 эВ. Причем его структура идентична структуре кластера Si<sub>20</sub>, рассмотренного, например, в [74; с.1458-1459, 75; с. 0232012-0232014].

Таким образом, в области кластерных размеров от 10 до 36 атомов исследована стабильность полых кремниевых структур различной формы. Показано. кластеры, В основании которых ЧТО лежат правильные многоугольники, состоящие из четырех, шести и семи атомов, не сохраняют в процессе роста полую структуру. В области размеров от 10 до 16 атомов кремния, с энергетической точки зрения, наиболее стабильными являются искаженные структуры типа с, потерявшие симметрию, но сохранившие внутреннюю полость. Их энергии когезии сравнимы с энергиями когезии исследованных ранее квазиодномерных кластеров [68; с.125418-7], имеющих внутренние атомы вдоль центральной оси. С увеличением размера кластеры с гексагональным основанием сохраняют либо удлиненную полую либо фуллереноподобную структуру. И они могут служить строительными блоками при синтезе нанопроволок кремния.

### Выводы по главе 2

1. Определены структуры чистых Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> кластеров, для которых характерны замкнутые треугольные структуры и пространственные конфигурации на их основе. Схожие структуры кластеров в нейтральном и отрицательном

зарядовых состояниях объясняются близостью в них значений маделунговского взаимодействия между атомами.

2. Показано, что обнаруженная в малых Si<sub>2</sub>-Si<sub>5</sub> кластерах неустойчивость нейтральной структуры по сравнению с отрицательным и положительным зарядовыми состояниями обусловлена U(-) Андерсоновским эффектом. Изменение зарядового состояния этих структур происходит за счет пары электронов, и кластер меняет свое зарядовое состояние с отрицательного сразу на положительный.

3. Изучена стабильность структур полых кремниевых кластеров различной формы, содержащих от 10 до 36 атомов кремния. Кластеры, в основании которых лежат правильные многоугольники, состоящие из четырех, пяти и семи атомов, не сохраняют после оптимизации полую структуру в процессе роста.

4. Показано, что пассивация водородом трехкоординированных торцевых удлиненных стабилизирует полую структуру атомов кластеров С гексагональным основанием до 36 атомов вплоть включительно. Стабилизация фуллереноподобных структуры кластеров достигается включением дополнительных атомов кремния по центральной оси кластера.

### III. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА СТРУКТУРУ И СТАБИЛИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

#### § 3.1. Структуры малых гидрогенизированных кластеров кремния

Известно, что водород используется в ряде технологических процессов [76; с.1391-1392, 77; с.7909-7919] при получении нанокремния. Особое место среди них занимают методы получения кремниевых наночастиц в атмосфере водорода, а также термический метод получения из силана SiH<sub>4</sub> в присутствии различных катализаторов. Полученные экспериментальные [76; с.1391-1393, 78; с.666-669] и теоретические [79; с.10807-10811, 80; с. 1-7] результаты показывают, что водород играет важную роль в формировании нанокристаллического кремния. Так, например, согласно экспериментам [78; c.666-667] по образованию наночастиц кремния под воздействием импульсной лазерной обработки кремниевой подложки в атмосфере водорода, размеры образующихся наночастиц кремния зависят от давления водородного газа. В работе [76; с.1391-1392] показано, что атомы водорода, образуя внешнюю водородную оболочку кластеров кремния, приводят к расширению запрещенной зоны кремния (1.9 эВ) по сравнению с наночастицами кремния, полученными в атмосфере гелия (1.6 эВ), несмотря на идентичность их диаметров. Термическая обработка сужает ширину запрещенной зоны нанокремния, покрытого водородом, и ее значение приближается к значению для нанокремния в атмосфере гелия. Таким образом, гидрогенизация поверхности приводит к изменению электронной и зонной структуры наноматериала, пассивации активных локальных уровней в запрещенной зоны и изменению электрофизических и оптоэлектронных свойств нанокремния.

Гидрогенизированные малые кластеры построены последовательным насыщением ранее рассмотренных малых кластеров кремния различным количеством атомов водорода. Ватанабе и др. [81; с.288-290, 82; с.4198, 83;

с.571-573, 84; с.540-541, 85; с.3202-3206] экспериментально установили, что формирование кремниевых кластеров в водородно-силановой среде происходит именно за счет короткоживущих радикалов SiH<sub>2</sub>. Поэтому нами рассмотрены кластеры только с четным количеством водорода и рост кластера рассматривается присоединением SiH<sub>2</sub> радикала [86; с.3].

Наиболее энергетически выгодным среди частиц со структурной формулой Si<sub>2</sub>H<sub>m</sub> во всех зарядовых состояниях является дисилан Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, в котором все валентные орбитали Si атомов насыщены атомами водорода (табл. 3.1). Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> радикалы в нейтральном состоянии имеют симметричную структуру с атомом водорода на каждом неполяризованном атоме кремния. Электронные орбитали валентных электронов атомов кремния  $sp^2$ гибридизированы. Атомы водорода несколько смещены и углы между связями H-Si-Si больше 120°. В положительно заряженном состоянии кластер  $(Si_2H_2)^+$  имеет несимметричную форму, оба атома водорода связаны с одним из атомов Si (заряд которого равен 0.444) и составляют угол 153.9°. Отсутствующий заряд в кластере в основном компенсируется атомом кремния, не связанным с атомами водорода. Его заряд составляет +0.556.

### Таблица 3.1

## Устойчивые конфигурации и энергии атомизации изомеров Si<sub>2</sub>H<sub>m</sub> (эВ) в различных зарядовых состояниях [86; с.4]

m	Нейтралы	ı Si <sub>2</sub> H <sub>m</sub>	Катионы $(Si_2H_m)^+$		Дикатионы $(Si_2H_m)^{2+}$	
2		9.87	<b>)</b>	1.60		13.31
		(эВ)	e	( <b>э</b> B)		(эВ)
4	<b>`~~</b> ¢	16.74	<b>~~</b> ~	7.94	<b>`~~</b> {	6.69
		(эВ)		(эВ)		(эВ)
6	S-S	23.03	à à	13.35	à à	2.51
	22	(эВ)	22	(эВ)	2.2	(эВ)

Примечание. На рисунках атомы кремния обозначены крупными шарами, атомы водорода - мелкими, свободные связи атомов кремния не показаны.

Однако в бикатионе симметричная структура снова становится наиболее устойчивой, что, по-видимому, объясняется отчуждением негибридных *p*электронов атомов кремния.

В кластерах  $Si_2H_4$  и  $Si_2H_6$  конфигурация атомов не меняется с изменением зарядового состояния, недостающий электрон компенсируется зарядами всех атомов. Длина связей увеличивается по сравнению с нейтралом, что обусловлено как ростом вклада ион-ионного отталкивания между наведенными одинаковыми зарядами атомов, так и уменьшением перекрывания электронных орбиталей и ослаблением связей (рис. 3.1). В целом влияние зарядового состояния кластера на его геометрическую конфигурацию зависит от насыщенности связей атомами водорода. В кластерах  $Si_2H_m$  с большим количеством неспаренных электронов структура устойчивого состояния меняется при отчуждении электрона.



Рис. 3.1. Распределение заряда и длины связей в кластерах Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [86; с.4]

Полностью насыщенный кластер  $Si_3H_8$  с тетраэдрической  $sp^3$ конфигурацией атомов наиболее стабилен из всех изомеров этого ряда и имеет наиболее высокие энергии атомизации во всех трех зарядовых состояниях (табл. 3.2). В кластере  $(Si_3H_8)^{2+}$  крайние атомы кремния образуют между собой связь, замыкая цепочку в треугольник [86; с.4]. Два атома водорода смещаются в мостиковое положение, удаленное от линии, соединяющей центры соседних атомов кремния (рис. 3.2). Замкнутая треугольная конфигурация кластера Si<sub>3</sub>H<sub>2</sub> оказалась на 1.105 эВ устойчивей линейной. В нейтральном состоянии валентные орбитали всех атомов кремния  $sp^2$ -гибридизированы, атомы водорода лежат в плоскости Si-Si-Si связей. В заряженных кластерах (Si<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sup>+</sup> и (Si<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> отчуждение электрона осуществляется за счет разрушения  $\sigma$ -связи между водородсодержащими атомами кремния, в результате наблюдается *sp*гибридизация орбиталей этих атомов кремния, углы между связями становятся равными 180° и треугольник раскрывается (рис. 3.3).

### Таблица 3.2

# Устойчивые конфигурации и энергии атомизации кластеров Si<sub>3</sub>H<sub>m</sub> в различных зарядовых состояниях

m	Нейтраль	ı Si <sub>3</sub> H <sub>m</sub>	Катионы (S	Катионы $(Si_3H_m)^+$		$\mathrm{Si}_{3}\mathrm{H}_{\mathrm{m}})^{2+}$
2	~	13.84	<u>^</u>	5.62	~	8.32
	, <b></b> ,	(эВ)		( <b>э</b> B)	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	(эВ)
4	×	19.35		11.28	)	2.00
		( <b>э</b> B)	11	(эВ)	6 6	( <b>э</b> B)
6	×	26.13		17.49	None C	4.18
	620 CE	(эB)	YY	(эB)		( <b>э</b> B)
8	e de c	32.01		22.99	200	10.06
	2 2	(эB)	X X	(эВ)	K	( <b>э</b> B)



Рис. 3.2. Структура кластера Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [86; с.4]

Рис. 3.3. Стабильные структуры кластеров (Si<sub>3</sub>H<sub>2)</sub><sup>+</sup> (*a*) и (Si<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (*б*) [86; с.4]

Нейтральный кластер  $Si_3H_4$  имеет форму равнобедренного треугольника с углом при вершине, равным 56°, вершинный атом кремния связан с двумя атомами водорода (*sp*<sup>3</sup>-гибридизирован). С потерей электрона угол при вершине увеличивается до 69°, атомы водорода симметрично располагаются на боковых атомах кремния. С потерей второго электрона конфигурация кластера становится строго линейной с *sp*<sup>2</sup>-гибридизацией атомов кремния.

Кластер Si<sub>3</sub>H<sub>6</sub> имеет форму равностороннего треугольника с длиной Si-Si связи 2.36 Å и энергией атомизации 26.129 эВ. Каждый атом кремния связан с двумя атомами водорода. С потерей электрона снова наблюдается раскрытая структура с более низкой симметрией, где центральный атом кремния образует угол, равный 122°, с двумя другими атомами Si. На центральном Si атоме сохраняется один H атом, второй переходит на один из боковых атомов Si. Кластер  $(Si_3H_6)^{2+}$  имеет линейную конфигурацию, а два атома водорода занимают диаметрально противоположные мостиковые позиции вокруг Si-Si связей.

Таким образом, все нейтральные кластеры ряда Si<sub>3</sub>H<sub>m</sub>, кроме Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, имеют замкнутую треугольную форму, удаление электронов во всех рассмотренных случаях приводит к разрушению одной из Si-Si связей и размыканию треугольника, в некоторых случаях даже образованию линейной структуры, что легко можно объяснить снятием большого углового напряжения в треугольных структурах. Преобразование формы кластера в большинстве случаев происходит одновременно с локализацией атомов водорода на периферийных атомах кремния.

Среди нейтральных кластеров  $Si_4H_m$  энергетически наиболее выгодной является разветвленная структура  $Si_4H_{10}$ , полностью насыщенная водородом, с энергией атомизации 41.22 эВ (табл. 3.3). Для катионов и дикатионов более выгодны линейные структуры. Для перехода от катиона к дикатионой структуре с учетом релаксации требуется энергия 12.455 эВ, а при переходе от нейтрального кластера к положительному требуется 8.717 эВ [86; с.4].

Для кластеров с меньшим количеством водорода Si<sub>4</sub>H<sub>m</sub> (m=4, 6 и 8) наиболее стабильны структуры с четырехугольной основой. Причем в этих структурах, в зависимости от зарядового состояния кластера и степени насыщенности атомами водорода, угол между связями Si-Si-Si принимает значения от 80° до 88°, диэдральный угол Si-Si-Si-Si - от 148° до 160°. В кластерах Si<sub>4</sub>H<sub>8</sub> во всех рассматриваемых зарядовых состояниях атомы кремния равномерно насыщены водородом. Дикатион принимает форму ромба, все атомы Si расположены в одной плоскости.

В случае шести атомов водорода нейтральный кластер  $Si_4H_6$  имеет квадратную конфигурацию. Структура катиона сохраняет квадратную форму, но энергия атомизации (21.2047 эВ) уменьшается. Для дикатиона  $(Si_4H_6)^{2+}$  характерна раскрытая незамкнутая структура. По-видимому, в отличие от других кластеров данного типа, сказывается более сильное угловое напряжение. Четырехугольная конфигурация кластера  $Si_4H_4$  не меняется с изменением его зарядового состояния.

### Таблица 3.3

		• •		<b>L</b> /	,	
m	Нейтралы Si <sub>4</sub> H <sub>m</sub>		$h$ Катионы $(Si_4H_m)^+$		Дикатионы $(Si_4H_m)^{2+}$	
4	, Å	23.53	Å	15.39	- A	2.16
	en anc	(эB)	can be c	( <b>э</b> B)	ca bec	( <b>э</b> B)
6	" The second sec	29.74	" P P	21.20	and the	8.37
	ي <del>ه م</del> ي	( <b>э</b> B)	ي <del>ه م</del> ي	( <b>э</b> B)	200	(эВ)
8	" a a	35.90	- and	27.01	Se pe	14.68
		(эВ)	- <del>2</del> -45-	( <b>э</b> B)	and the second s	(эВ)
10	T.	41.22	No the	32.50	y to be	20.04
	al a	( <b>э</b> B)	- 5 - 5	( <b>э</b> B)	- L - L	( <b>э</b> B)

Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>4</sub>H<sub>m</sub> в различных зарядовых состояниях [86: с.4]

Диэдральный угол между противоположными атомами кремния составляет 150°, угол между соседними Si атомами - 80°. Атомы водорода расположены несимметрично, в результате один из атомов кремния имеет две оборванные связи, на другом связаны два атома водорода.

Наиболее стабильный  $Si_5H_{12}$  кластер этого ряда имеет алмазоподобную структуру с энергией связи на один атом 2.99 эВ, полностью симметрично насыщенную водородом (табл. 3.4). В однократно заряженном состоянии структура становится линейной, однако в бикатионе  $(Si_5H_{12})^{2+}$  разветвленная форма снова становится наиболее устойчивой [86; с.4].

Все частично насыщенные кластеры  $Si_5H_m$  являются замкнутыми структурами, в основе которых лежат трех-, четырех- и пятиугольники. Нейтральные кластеры  $Si_5H_m$  (*m*=6-10) имеют в основном циклическую форму, причем с уменьшением количества свободных ненасыщенных электронных орбиталей кластеры приобретают форму пятиугольникациклопентасилана.

#### Таблица 3.4

т	Нейтралы Si <sub>5</sub> H <sub>m</sub>		Катионы $(Si_5H_m)^+$		Дикатионы $(Si_5H_m)^{2+}$			
	9	33.01	2 ×	25.18	Joo .	12.96		
6	Core for	( <b>э</b> B)	in the second	( <b>э</b> B)	ę	( <b>э</b> B)		
	~~~~	39.08	× .	30.79		18.47		
8	X	(эВ)	and the f	(эВ)	X	(эВ)		
	-	45.21	220	36.46		24.57		
10		( <b>э</b> B)	. A.	( <b>э</b> B)	2 and a	(эВ)		
	er.	50.87	is is is	41.87	Esta P	29.75		
12	the star	( <b>э</b> B)	I I	( <b>э</b> B)	in the	( <b>э</b> B)		

## Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>5</sub>H<sub>m</sub> в различных зарядовых состояниях [86: с.4]

Конфигурация кластера Si<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, В основе которой лежит четырехугольник, остается неизменной во всех зарядовых состояниях, однако с потерей электронов сильно уменьшается энергия атомизации. Наиболее стабилен нейтрал Si<sub>5</sub>H<sub>6</sub> с энергией атомизации 33.01 эВ. В зарядовом состоянии +2 наблюдается перераспределение атомов водорода. Наиболее стабильный пятиугольный Si<sub>5</sub>H<sub>8</sub> кластер имеет энергию атомизации 39.08 эВ. Заметим, что конкурирующая с ней четырехугольная структура с несимметрично расположенными атомами водорода имеет близкую энергию атомизации (39.07 эВ). С удалением одного электрона стабильной становится четырехугольная структура, при удалении двух электронов структура вновь становится пятиугольной. Структура кластера Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> сильно меняется в зависимости от зарядового состояния. Нейтрал собой представляет замкнутый пятиугольник с симметрично расположенными атомами водорода. Катион имеет сложную треугольную структуру, в которой атомы расположены таким образом, что отсутствуют оборванные связи. Для дикатиона устойчива четырехугольная форма с одним дополнительным атомом кремния с энергией атомизации 24.57 эВ.

Кластеры Si<sub>6</sub>H<sub>m</sub> (*m*=6-12) (табл. 3.5) состоят из замкнутых циклов разного размера, как отдельных, так и в присоединенном виде. Однако ни один из этих кластеров не образует шестигранного кольца, наиболее часто встречающейся энергетически стабильной структуры углеводородов. Отрыв электрона не приводит к большим изменениям их геометрии, кроме случая m=10. Стабильный нейтральный кластер Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> состоит из двух замкнутых структур – треугольника и пятиугольника. Атомы водорода симметрично располагаются в одной части молекулы, где угловое напряжение между связями слабее. Конфигурация этого кластера сохраняется во всех зарядовых состояниях, лишь в состоянии +2 несколько меняется расположение атомов водорода. Кластер Si<sub>6</sub>H<sub>8</sub> во всех трех зарядовых состояниях имеет структуру четырехугольника. Два атома кремния  $sp^2$ -гибридизированы, остальные имеют  $sp^3$ -гибридизацию [86; с.5].

### Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>6</sub>H<sub>m</sub> в различных

m	Нейтралы	Si <sub>6</sub> H <sub>m</sub>	Катионы (	$\mathrm{Si}_{6}\mathrm{H}_{\mathrm{m}})^{+}$	Дикатионы	$(\mathrm{Si}_{6}\mathrm{H}_{\mathrm{m}})^{2+}$
6	and a second	36.75 (эВ)	and the second	28.99 (эВ)	₹Ţ.	17.29 (эВ)
8	A A	42.37 (эВ)	And a	34.51 (эВ)	2000	22.81 (эВ)
10	Å	48.54 (эВ)	and the	40.35 (эВ)	y to	28.51 (эВ)
12		54.32 (эВ)	×.	45.80 (эВ)	×.	34.34 (эВ)

зарядовых состояниях [86; с.5]

Нейтральный кластер  $Si_6H_{10}$  состоит из примыкающих друг к другу треугольника и пятиугольника и не имеет оборванных связей. С изменением зарядового состояния структура этого кластера претерпевает кардинальные изменения. Катион  $(Si_6H_{10})^+$  состоит из четырехугольника, два внутренних атома кремния  $sp^2$ -гибридизированы, в двукратно заряженном состоянии снова становится выгодной пятиугольная структура с одним присоединеным атомов кремния. Для полностью насыщенного кластера  $Si_6H_{12}$  во всех трех зарядовых состояниях устойчивой является структура замкнутого четырехугольника с двумя кремниевыми разветвлениями с симметрично расположенными атомами водорода.

В нейтральных кластерах ряда Si<sub>7</sub>H<sub>m</sub>, наряду с четырехугольными и пятиугольными конфигурациями, впервые формируются шести- и семиугольники (табл. 3.4). Причем с увеличением количества атомов

водорода стабилизируются циклы большего размера, только полностью насыщенный кластер не имеет Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub> циклической формы. Как и следовало ожидать, наиболее стабильным является полностью насыщенный водородом кластер Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub> с разветвленной структурой алмазоподобного типа во всех трех зарядовых состояниях системы.

Для кластеров Si<sub>7</sub>H<sub>14</sub> в нейтральном состоянии наиболее стабильным является семиатомное кольцо из атомов Si с равномерным распределением атомов водорода и с полной энергией атомизации 63.16 эВ [86; с.5]. Для заряженных состояний характерна разветвленная незамкнутая структура, содержащая оборванные связи. В кластерах Si<sub>7</sub>H<sub>12</sub> и (Si<sub>7</sub>H<sub>m</sub>)<sup>2+</sup> энергетически превалирует несимметричная замкнутая шестиугольная структура с SiH<sub>3</sub> веткой и неравномерным распределением атомов водорода вокруг кластера

Таблица 3.6

Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>7</sub>H<sub>m</sub> в различных зарядовых состояниях [86; с.5]

т	Нейтрал	ы Si <sub>7</sub> H <sub>m</sub>	Катионы (	$\operatorname{Si}_7\mathrm{H}_m)^+$	Дикатионы (	[икатионы $(Si_7H_m)^{2+}$	
8		45.49 (эВ)	÷,	37.96 (эВ)	J.J.	26.20 (эВ)	
10	×	51.81 (эВ)	ž do te	43.97 (эВ)	×~+	32.57 (эВ)	
12		56.56 (эВ)	and the second	48.87 (эВ)		37.92 (эВ)	
14	¥.	63.16 (эВ)	the second	55.07 (эВ)		42.97 (эВ)	
16		68.97 (эВ)		60.65 (эВ)	in the second	49.04 (эВ)	

Все атомы кремния *sp*<sup>3</sup>-гибридизированы, кроме одного вершинного атома кремния с двумя неспаренными электронами. В зарядовом состоянии +1 стабильна незамкнутая разветвленная тетраэдрическая структура.

Конфигурация кластера Si<sub>7</sub>H<sub>10</sub> во всех зарядовых состояниях сохраняет устойчивую форму замкнутого четырехугольника с разветвлениями. Один из атомов Si, образующий четырехугольник, имеет  $sp^2$ -гибридные валентные орбитали, тогда как внешние электроны остальных Si атомов  $sp^3$ -гибридизированы. Для кластера Si<sub>7</sub>H<sub>8</sub> в стабильном состоянии характерно наибольшее количество неспаренных электронов. Его пятиугольная структура с двумя кремневодородными разветвлениями не меняется с удалением одного электрона.

Два атома кремния, вершинный атом в пятиугольнике и силановый радикал SiH<sub>3</sub> имеют  $sp^3$ -гибридные орбитали, остальные атомы кремния  $sp^2$ -гибридизированы. С удалением второго электрона структура приобретает вид четырехугольного кольца.

Кластеры, содержащие 8, 9 и 10 атомов кремния с увеличением количества присоединенного водорода меняют свою форму от компактной структуры к адамантоноподобной форме (табл. 3.7, 3.8, 3.9). При этом расстояния между атомами кремния увеличиваются и углы между связями становятся близкими к идеальному, т.е. 109°28'. Положительный заряд приводит к более плотным структурам по сравнению с нейтральным за исключением Si<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, где образуется плоская структура и в Si<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Образование плоской структуры в Si<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, скорее, объясняется возможностью делокализации положительного заряда между атомами кремния в такой форме из-за образования дополнительной π-связи.

Энергии атомизации нейтральных кластеров силанового ряда Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> были также рассчитаны в [87; с.10124-10125] методом G3/B3LYP различного уровня сложности и с разными базисными функциями, включая эмпирические поправки. Как видно из рис. 3.6, полученные при применение HMCC результаты [88; с.285] для кластеров в нейтральном состоянии

## Структуры и энергия атомизации кластеров Si<sub>8</sub>H<sub>m</sub> в различных

m	Нейтралы	Si <sub>8</sub> H <sub>m</sub>	Катионы (	$\mathrm{Si}_{8}\mathrm{H}_{m})^{+}$	Дикатионы	$(\mathrm{Si}_{8}\mathrm{H}_{m})^{2^{+}}$
4		39.52 (эВ)	×	32.26 (эВ)	150	20.95 (эВ)
6		44.19 (эВ)	e le e	36.47 (эВ)		25.35 (эВ)
8		48.83 (эВ)	gode	41.10 (эВ)	J.	31.06 (эВ)
10		54.24 (эВ)		47.40 (эВ)	A A	36.95 (эВ)
12		59.83 (эВ)	÷.	53.38 (9B)		42.10 (эВ)
14	and the	67.03 (эВ)	the second	59.15 (эВ)	the second	48.05 (эВ)
16		70.82 (эВ)	A SPEC	63.08 (эВ)	A.	52.33 (эВ)

### зарядовых состояниях [86; с.6]

### Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>9</sub>H<sub>m</sub> в различных

m	Нейтралы Si <sub>9</sub> H <sub>m</sub>		Катионы $(Si_9H_m)^+$		Дикатионы $(Si_9H_m)^{2+}$	
4		42.39 (эВ)		35.43 (эВ)		24.48 (эВ)
6		48.45 (эВ)	Å.	39.82 (эВ)	÷.	30.19 (эВ)
8		52.65 (эВ)	- Ar	47.27 (эВ)	×	35.77 (эВ)
10		59.23 (эВ)	- X-	53.19 (эВ)		42.50 (эВ)
12		63.21 (эВ)	A Contraction	55.75 (эВ)	- Ale	46.18
14	H.	70.44 (эВ)		63.63 (эВ)		52.67 (эВ)
16	to the second seco	75.86 (эВ)	A state	67.80 (эВ)	the state	57.56 (эВ)

зарядовых состояниях

### Структуры и энергии атомизации кластеров Si<sub>10</sub>H<sub>m</sub> в различных

т	Нейтралы		Катионы		Дикатионы		
	$Si_{10}H_m$		$\left(\mathrm{Si}_{10}\mathrm{H}_{m}\right)^{+}$		$(\mathrm{Si}_{10}\mathrm{H}_m)^{2+}$		
4	A.	46.62 (эВ)	A	40.79 (эВ)		29.47 (эВ)	
6		51.17 (эВ)		44.17 (эВ)		34.86 (эВ)	
8	J.	58.29 (эВ)		51.76 (эВ)		41.13 (эВ)	
10	÷.	64.52 (эВ)	÷.	57.70 (эВ)	X	47.35 (эВ)	
14	A Contraction	74.29 (эВ)	* Josephere	67.27 (эВ)	s for	55.21 (эВ)	
16		79.04 (эВ)		70.47 (эВ)		62.03 (эВ)	

зарядовых состояниях

совпадают с данными G3/B3LYP расчетов. Энергии атомизации кластеров, рассчитанные HMCC, в среднем только на 0.216 эВ меньше результатов G3/B3LYP метода. Это свидетельствует о том, что HMCC позволяет учесть значительную часть корреляционных энергий, которая отсутствует в последовательности первопринципных расчетов различного уровня в G3/B3LYP методе. Полученные нами результаты показывают, что полностью

насыщенные водородом кластеры имеют незамкнутые разветвленные структуры.



Рис. 3.4. Энергии атомизации кластеров Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub> (m=1-7; n=2-16), рассчитанные методами G3/B3LYP (жирная линия) и HMCC (тонкая линия)[88; с.285]

Уменьшение количества атомов водорода на два приводит к тому, что во всех кластерах наиболее устойчивыми становятся циклические фигуры, так как в замкнутой структуре все валентные электроны атомов кремния Дальнейшее уменьшение атомов водорода насыщены атомами водорода. стабилизирует циклические конфигурации, причем, чем больше несвязанных электронов в кластере, тем больше вероятность образования циклов меньшего размера. Несмотря на наличие большого углового напряжения Si-Si между связями, треугольные проявляют структуры высокую устойчивость. В четырехугольных структурах напряжение угловое проявляется в меньшей степени. Кластеры Si<sub>7</sub>H<sub>m</sub> формируются в виде

двуциклических структур. Возможно, что кластеры большего размера будут проявлять энергетически выгодные формы, состоящие из нескольких циклов различного размера. Сравнительное исследование зависимости геометрии кластеров от зарядового состояния показывает, что наличие положительного заряда в кластере различным образом влияет на его строение и зависит как от количества атомов кремния в кластере, так и от степени насыщенности кластера атомами водорода и величины положительного заряда. Так, если в кластерах Si<sub>3</sub>H<sub>m</sub> треугольный цикл легко разрушается из-за большого углового напряжения, то в кластерах Si<sub>4</sub>H<sub>m</sub> четырехугольная структура не нарушается вследствие ослабления связи между атомами при удалении одного электрона. В кластерах большего размера отрыв электрона приводит к стабилизации циклов меньшего размера. В циклических структурах зачастую происходит разрыв Si-Si связи, в результате чего образуются незамкнутые структуры. Во многих кластерах нейтральные и двукратно положительно заряженные структуры имеют идентичные геометрии.

Отметим, что среди различных нейтральных изомеров кластеров с одинаковым числом атомов кремния и водорода наименьшую энергию имеют, как правило, идеальные классические структуры с максимально возможным насыщением свободных связей кремния, причем атомы кремния предпочтительно составляют остов кластеров. Однако в реальном росте гидрогенизированных кластеров из силанов могут участвовать и заряженные кластеры, для которых классические структуры не обязательно являются наиболее выгодными [89; с.354-358]. В частности, возможны дестабилизация моногидридной связи и образование мостикового атома водорода для положительно заряженного кластера. Такие состояния водорода в процессе роста кластеров могут быть закреплены внутри растущего кластера, в результате чего большие гидрогенизированные кластеры кремния могут быть далеко не идеальными как по стехиометрии, так и по структуре. Далее проведен сравнительный анализ конфигураций кластеров по мере роста

кремниевого кластера SiH<sub>2</sub> группу. Из таблицы 3.10 видно, что мере увеличения количества атомов кремния, циклические структуры становятся

### Таблица 3.10

## Конфигурации гидрогенизированных кластеров в различных

Кластеры	Нейтральные	Катионы	Дикатионы
Si <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	13.84 (эВ)	5.62 (9B)	8.32 ( <b>9</b> B)
Si <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	23.53 (9B)	15.39 (эВ)	2.16 (эВ)
Si <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	зз.01 (эВ)	25.18 (эВ)	12.96 (эВ)
Si <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	42.37 (9B)	34 51 (9B)	22.81 ( <b>9B</b> )
Si <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	<b>51.81 (эВ)</b>	43.97 (3B)	32.57 ( <b>9</b> B)
Si <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	59.83 (эВ)	53.38 (9B)	42.10 ( <b>3B</b> )
Si <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	70.44 (эВ)	63.63 (9B)	52.67 ( <b>3B</b> )
Si <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	79.04 (эВ)	70.47 (эВ)	б2.03 (эВ)

### зарядовых состояниях

более разветвленными. Однако, в кластере Si<sub>8</sub>H<sub>12</sub> происходит изменение конфигурации кластера и она переходит из разветвленной структуры в компактную циклическую форму, a затем в Si<sub>9</sub>H<sub>14</sub> и приобретает алмазоподобную геометрию, которая далее сохраняется в больших кластерах. Это показывает, что именно в этом кластере зарождается Под наночастицы. влиянием частичной гидрогенизации структура рост происходит поверхностных атомов, кластеров с сохранением алмазоподобной структуры. Следует отметить, что полная гидрогенизация

кластера любого размера приводит к существенному замедлению присоединения других атомов и силановых радикалов к поверхности кластера. Такая же тенденция сохраняется для положительного и двукратно положительного состояния с тем отличием, что структуры больших кластеров претерпевают небольшие искажения. В заключение отметим, что полученные гидрогенизированные структуры сильно отличаются от соответствующих структур чистых кластеров при одинаковом числе атомов кремния.

### § 3.2. Влияние реконструкции поверхности на стабильность чистых кластеров Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub>

Характерной особенностью наночастиц является большая величина отношения поверхности к объему. Это приводит к тому, что реальная структура наночастиц зависит от состояния поверхности, типа и характера пассивации свободных поверхностных связей.

Для исследования влияния поверхностных состояний на структурные свойства наночастиц были выбраны два алмазоподобных кластера, содержащие 29 и 38 атомов Si. Их структуры показаны на рис. 3.5. Кластер Si<sub>29</sub> является атомно-центрированным кластером, Si<sub>38</sub> центрирован на связи между двумя атомами кремния. Наиболее нежелательные поверхностные атомы в кластерах, показанных на рис. 3.5, двухкоординированные. Для

двухкоординированных связей устранения ненасыщенных атомов на поверхности кластеров формировали димеры. Расчеты кластеров С алмазоподобным ядром и димеризованными фрагментами на поверхности проводили нестандартным молекулярно-динамическим методом сильной связи. Оптимизированные структуры кластеров с поверхностной реконструкцией типа димеризации (образования связей между ближайшими соседными поверхностными атомами кремния) (Si<sub>29</sub>D, Si<sub>38</sub>D) приведены на рис. 3.5. (нижний ряд) [90; с.208]. Здесь, наблюдается сильное уменьшение поверхности кластера Si<sub>29</sub>D, обусловленное образованием димеризованных атомов. Расстояние между ними и центральным атомом становится равным 3.43 Å, которое намного короче, чем расстояния до вторых ближайших соседей в объемном кремнии (3.93 Å). Расстояния между димеризованными атомами и соседними поверхностными атомами составляют 2.27 Å. Длина



Рис. 3.5. Два алмазоподобных кластера: Si<sub>29</sub>, центрированный на атоме кремния, и Si<sub>38</sub>, центрированный на Si-Si связи (верхний ряд).

Показаны также кластеры с димеризованными двухкоординированными атомами кремния на поверхности (Si<sub>29</sub>D, Si<sub>38</sub>D) (нижний ряд). Черными шарами показаны димеризованные атомы кремния [90; с. 208] других связей равна ~2.31 Å, что приводит к образованию идеальной алмазоподобной структуры.

После оптимизации димеризованного кластера Si<sub>38</sub>D происходят более сильные поверхностные реконструкции. Это происходит благодаря сильному искажению димеров, и один из атомов в каждой паре превращается в трехкоординированный вершинный атом. Расстояние между центральными атомами становится равным 2.29 Å.

В кластере Si<sub>38</sub>D на поверхности можно разглядеть модифицированный фрагмент кластеров из ранее обнаруженного одномерного канала роста [91; с.6352-6353], основанного на пентагонах с большими длинами связей.

Рассмотренные кластеры имеют внутреннюю тетраэдрическую конфигурацию. Но при этом длины Si-Si связей уменьшаются, и кластеры сжимаются, что сильно заметно в случае кластера Si<sub>29</sub>D. Когезивная энергия на один атомов в димеризованных кластерах увеличивается с ростом числа атомов в кластере (3.98 эВ для Si<sub>29</sub>D и 4,25 эВ для Si<sub>38</sub>D).

Полученные результаты расчетов когезивных энергий показывают, что конкурентоспособных больших для энергетически алмазоподобных кластеров фрагменты поверхности, состоящие из пентагональных пирамид, более фрагменты оказались выгодными, чем ИЗ простых димеров, треугольных или четырехугольных пирамид. Кластеры Si<sub>38</sub>D имеют на поверхности пирамиды как с пентагональными, так и с треугольными или четырехугольными основаниями, а удаление последних с сохранением пентагональных пирамид увеличивает энергию связи на атом, несмотря на уменьшение числа атомов в кластере. Пентагональные пирамиды, по нашему мнению, являются ключевыми фрагментами не только из-за введения дополнительных связей по сравнению с треугольными и четырехугольными пирамидами, но также из-за ослабления связей в последних вследствие увеличения напряжения между связями, вызванного уменьшением углов между ними. Можно ожидать, что реконструированная поверхность наноразмерных алмазоподобных кластеров должна состоять преимущественно из
пентагональных пирамид, прикрепленных к ядру кластера с алмазоподобной структурой. Рис. 3.6 демонстрирует, как ключевой шестизвенный креслоподобный фрагмент алмазоподобной структуры может трансформироваться в пентагональную пирамиду [68; с. 125418-7].



Рис. 3.6. Схематическое смещение атомов фрагмента алмазоподобной структуры при переходе этого фрагмента в пентагональную пирамиду [68; с. 125418-8]

Оптимизированные геометрии алмазоподобных кластеров оказались чувствительны к модели первоначальной поверхностной реконструкции. Кластеры с димеризованными поверхностными атомами сохраняют свою оптимизации. В других структуру после случаях (при внедрении дополнительных атомов на поверхность – в позиции, соответствующие тетраэдрической междоузельной позиции в объемном кремнии, или при сглаживании поверхности удалением нескольких поверхностных атомов в возможно напряженных конфигурациях) оптимизированные геометрии кластеров дают структуры, не содержащие алмазоподобного ядра [68; с. 125418-7]. Моделирование кластеров с различной поверхностной реконструкцией показало, что наиболее выгодная с энергетической точки зрения поверхность больших алмазоподобных кластеров, должна состоять из пентагональных фрагментов, прикрепленных к ядру с алмазоподобной структурой.

### § 3.3. Влияние пассивации поверхностных связей кластеров кремния на их структурные и электронное свойство

Наименьшей моделью люминесцирующих наночастиц кремния (n-Si) являются Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub>, имеющие диаметр порядка 1 нм [92; с.841-843, 93; с.681]. Si<sub>29</sub> кластером является атомно-центрированным с алмазоподобной структурой, где в первой координационной сфере находятся 4 атома кремния, во второй – 12 и в поверхностной оболочке еще 12 атомов кремния. Последняя третья сфера является неполной. Кластер Si<sub>38</sub> центрирован на связи между двумя центральными атомами кремния. Для стабилизации их обычно используется метод пассивации структуры поверхностных оборванных связей водородом. На поверхности исследованных нами димеризованных кластеров (рис. 3.5) после димеризации сохраняется количество ненасыщенных связей. Для изучения некоторое влияния водорода на структуру кластеров проводили частичную и полную пассивацию ненасыщенных связей на поверхности. На рис. 3.7 показаны оптимизированные структуры димеризованного кластера Si<sub>29</sub>D с различной степенью пассивации поверхностных связей атомов кремния атомами водорода. В кластере Si<sub>29</sub>DH<sub>8</sub> восемь атомов водорода симметрично прикреплены к атомам Si. При этом количество оставшихся несвязанных орбиталей на поверхности составляет шестнадцать. В кластере Si<sub>29</sub>DH<sub>12</sub> все димеризованные атомы кремния водорода. насыщены атомами Ненасыщенными остаются несвязанные орбитали валентные трехкоординированных атомов кремния. В кластерах Si<sub>29</sub>DH<sub>16</sub> и Si<sub>29</sub>DH<sub>20</sub> двухкоординированные атомы Si насыщены водородом полностью, тогда как трехкоординированные атомы насыщены лишь частично аналогичным образом насыщали оборванные связи.

Кластеры Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub> и Si<sub>38</sub>DH<sub>30</sub> получены при полном насыщении всех орбиталей поверхностных атомов Si. Полное насыщение недимеризованного идеального алмазоподобного кластера Si<sub>29</sub> требует присоединения 36 атомов

водорода, на поверхности кластера Si<sub>38</sub> имеются 42 ненасыщенные связи [94; с.35-40]. Оптимизация геометрии алмазоподобного кластера дает для длин Si-Si и Si-H связей соответственно значения 2.33 Å и 1.48 Å, что согласуется с результатами (2.33–2.34 Å и 1.50–1.51 Å) неэмпирических расчетов, приведенными в [95; с. 125203-3].



## Рис. 3.7. Кластеры Si<sub>29</sub> с различной степенью гидрогенизации поверхности [94; с.37]

В таблице 3.11 представлены некоторые рассчитанные характеристики кластеров  $Si_{29}$  и  $Si_{38}$ . Как видно из рис. 3.7 и таблицы 3.11, частичная пассивация поверхностно-реконструированного кластера  $Si_{29}D$  приводит сначала к сжатию, а затем с ростом числа атомов водорода к постепенному расширению кремниевого остова, так что при полной пассивации объем остова восстанавливается (см.  $Si_{29}D$  и  $Si_{29}DH_{24}$ ), и кластер приобретает сферическую форму с алмазоподобной внутренней структурой.

В полностью насыщенном водородом алмазоподобном кластере  $Si_{29}H_{36}$  размер кремниевого остова также расширяется, по сравнению  $Si_{29}$ , а заряды

на центральном атоме и в первой координационной сфере уменьшаются. Аналогичные результаты получены и для кластера  $Si_{38}D$  (рис. 3.8). Объем димеризованного кластера  $Si_{38}D$  после оптимизации структуры уменьшается на 0.42% за счет уменьшения длин связей поверхностных атомов Si в среднем на 0.015 Å.

### Таблица 3.11

1	L			1		001	
	Диаметр	B3MO-	Заряд	Средние заряды на			
Типы	кремние	НСМО	централь	коо	рдинаци	юнных	сферах
кластеров	вого	щель,	ного		кла	стеров	
	остова,	эВ	атома	1-	2-	3-	Атомы
	Å			сфера	сфера	сфера	водорода
Идеальный	8.47	0.02	0.16	0.01	0.02	0.03	-
S1 <sub>29</sub>							
Si <sub>29</sub> D	7.70	0,08	0.13	0.05	0.001	0.03	-
Si <sub>29</sub> DH <sub>24</sub>	7.71	1.02	0.20	0.17	0.04	0.02	0.03
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub>	8.55	2.85	0.05	0.02	0.02	0.03	0.02
Идеальный	10.75	0.15	-0.12	0.02	-0.01	0.02	-
Si <sub>38</sub>							
Si <sub>38</sub> D	10.40	0.90	-0.10	-0.04	0.01	0.03	-
Si <sub>38</sub> DH <sub>30</sub>	10.53	0.92	-0.001	-0.23	0.19	0.22	-0.15
Si <sub>38</sub> H <sub>42</sub>	10.92	2.54	0.03	-0.05	-0.05	-0.03	0.04

Размеры кремниевого остова и заряды на атомах алмазоподобного и поверхностно-реконструированного кластеров Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub> [94; с.38]

При полной пассивации водородом объем Si<sub>38</sub>DH<sub>30</sub> по сравнению с Si<sub>38</sub>D увеличивается на 1.37%. В то же время нереконструированный, полностью пассивированный кластер Si<sub>38</sub>H<sub>42</sub> увеличивается в объеме на 4%. Таким образом, размеры полностью пассивированных димеризованных кластеров Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub> и Si<sub>38</sub>DH<sub>30</sub> меньше размеров соответствующих недимеризованных Si<sub>38</sub>DH<sub>42</sub>. Исследование распределения зарядов на кластеров Si<sub>29</sub>DH<sub>36</sub> и атомах (таблицу 3.11) показывает, что центральный атом поверхностнореконструированного кластера Si<sub>29</sub>D, первоначально заряженный отрицательно, при пассивации атомами водорода становится

положительным. Однако средний заряд первой координационной сферы остается отрицательным и постепенно растет, при этом внешние оболочки заряжены положительно.



Рис. 3.8. Слева – гидрогенизированный кластер Si<sub>38</sub>DH<sub>30</sub> с реконструированной поверхностью; справа – гидрогенизированный алмазоподобный кластер Si<sub>38</sub>H<sub>42</sub>

Наши результаты не противоречат результатам работы [96; с.1093-1095], полученным путем анализа малликеновской заселенности в рамках метода функционала локальной плотности в приближении обобщенной градиентной аппроксимации функционала. Можно полагать, что кремниевые кластеры с поверхностной реконструкцией образуют сферическую диполь, состоящую из внутренней отрицательной сердцевины и положительной оболочки. (В кластерах Si<sub>29</sub>DH<sub>16</sub> и Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>, в которых центральный атом заряжен положительно, отрицательный заряд первой и второй координационной сфер преобладает). Эти результаты подтверждают расчеты других авторов [97; с.111-241]. В этих работах кластеры рассматриваются как частицы, состоящие из ядра и оболочки вокруг него. Причем отрицательно заряженное ядро кластера уподобляется металлу, а положительная оболочка проявляет диэлектрические свойства. При пассивации водородом алмазоподобного кластера Si<sub>29</sub> заряд центрального атома уменьшается и перетекает на атомы 1-ой и 3-ей сфер. В результате весь внутренний кремниевый остов заряжен отрицательно.

Важной характеристикой электронной структуры кластеров является энергетическое расстояние между нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО) и верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО). Идеальные кластеры Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub> имеют на поверхности множество оборванных связей, в силу чего они нестабильны. Кроме того, эти оборванные связи вносят уровни в запрещенную зону.

Ширина ВЗМО-НСМО щели кластера Si<sub>29</sub>D при частичном насыщении оборванных связей на поверхности (≤ 20 атомов Н) остается равной примерно 0.2 эВ, затем с увеличением числа атомов водорода до максимального растет до величины ~1.02 эВ, для Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub> (табл. 3.11). Это связано с тем, что димеры сами вносят локальные уровни в щель.

Первоначальная величина щели в алмазоподобном кластере  $Si_{29}$  составляет примерно 0.02 эВ. Это связано с внесением дополнительных локальных уровней в область между ВЗМО и НСМО ненасыщенными поверхностными орбиталями. В пассивированном водородом кластере  $Si_{29}H_{36}$  ширина щели составляет 2.85 эВ, в кластере  $Si_{38}H_{42}$  - 2.54 эВ. В полностью пассивированных кластерах (рис. 3.9) с поверхностной реконструкцией ширина щели немного меньше: 1.02 эВ для  $Si_{29}DH_{24}$  и 0.92 эВ для  $Si_{38}DH_{30}$ .

Из диаграммы плотности электронных состояний поверхностнореконструированных  $Si_{29}DH_{24}$ ,  $Si_{38}DH_{30}$  и алмазоподобных  $Si_{29}H_{36}$ ,  $Si_{38}H_{42}$ кластеров с полным насыщением поверхностных оборванных связей видно (рис. 3.9), что основной вклад в плотность состояний в окрестности щели ВЗМО-НСМО дают атомы кремния. Атомы водорода нейтрализуют поверхностные оборванные связи, которые вводят множество уровней в запрещенную зону. Как видно из полученных результатов (табл. 3.11 и рис. 3.9) как структурные, так и электронные свойства димеризованных кластеров

78



Рис. 3.9. Распределение плотности энергетических состояний кластеров Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub> (*a*), Si<sub>38</sub>DH<sub>30</sub> (*б*), Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub> (*в*), Si<sub>38</sub>H<sub>42</sub> (*г*). Сплошной линией показано общее распределение, штриховой линией – атомов кремния и пунктирной – атомов водорода. Вертикальные пунктирные линии показывают границы щели [94; с. 40].

сильно отличаются от свойств недимеризованных кластеров, то есть кластеры чувствительны к первоначальному состоянию их поверхностей.

Таким образом, рассчитаны оптимизированные структуры алмазоподобных и поверхностно-реконструированных (димеризованных) кластеров при пассивации ненасыщенных поверхностных орбиталей атомами водорода и составлены их модели в зависимости от числа атомов Si и H. Полученные результаты показывают, что пассивация поверхностных орбиталей меняет как геометрическую, так и электронную структуру кластеров и приводит к изменению распределения зарядов на атомах, плотности энергетических состояний и ширины запрещенной ВЗМО-НСМО щели.

### Выводы по главе 3

- Показана, что структура гидрогенизированных малых кластеров сильно отличается от структуры чистых кластеров. С ростом числа атомов Si и Н проявляются циклические незамкнутые структуры. Выявлено влияние зарядового состояния малых кластеров кремния Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> на их структуру, которое зависит как от количества атомов кремния в кластере, так и от степени насыщенности связей атомами водорода.
- Установлено, что в малых кластерах с числом атомов кремния 8 и выше происходит переход от разветвленной структуры в компактную циклическую форму с характерными для алмазоподобной геометрии тетраэдрическими связями.
- Показано, что алмазоподобные кластеры с димеризованными поверхностными атомами сохраняют внутреннюю тетраэдрическую структуру, при этом объем кластеров уменьшается. С ростом размера кластеров на их поверхности формируются пентагональные структуры.
- 4. Показано, что пассивация поверхностных орбиталей меняет как геометрическую, так и электронную структуру кластеров, влияя на распределение зарядов на атомах, плотность энергетических состояний и ширину запрещенной ВЗМО-НСМО щели. При этом полученные параметры димеризованных кластеров отличаются от параметров недимеризованных алмазоподобных кластеров, тем самым подтверждая чувствительность кластеров к состояниям поверхности.

### IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ В НАНОЧАСТИЦАХ КРЕМНИЯ

# § 4.1. Исследование устойчивости и зарядовых состояний вакансии в кластерах Si<sub>29</sub> и Si<sub>38</sub>

Кремниевые наноматериалы, как и кристаллический кремний, могут содержать различные дефекты, влияющие как на его оптоэлектронные, так и электрофизические свойства. Наиболее распространенными являются точечные дефекты, вызванные собственным междоузельным атомом и вакансией. Причем вакансия может образоваться как внутри, так и на поверхности наночастицы в процессе выращивания кристалла и при различных внешних воздействиях. Вакансия в монокристаллическом кремнии Si изучена достаточно подробно. Вакансия в объемном Si образует сильно локализованной дефектный комплекс с глубоким локальным уровнем в запрещенной зоне кремния. Контроль концентрации вакансии в кремнии является одним из ключевых факторов в полупроводниковой электронике. Несмотря на то, что вакансия в кристаллическом кремнии исследуется в течение продолжительного времени и различными методами, проблеме наличия и устойчивости вакансии в наночастицах кремния уделяется сравнительно мало внимания. В данной главе приведены результаты по исследованию устойчивости вакансии как в чистых кластерах Si<sub>29</sub>D и Si<sub>38</sub>D, так и в их гидрогенизированных образцах [98; с.171, 99; с.138-141]. В качестве модели наночастицы нами выбран кластер Si<sub>29</sub> с димеризованной поверхностью и насыщением поверхностных 24 атомов кремния атомами водорода Этот кластер является атомно-центрированным и симметрия центрального атома является тетраэдрической. При рассмотрении вакансии центральный атом был удален из кластера, и в дальнейшем геометрия кластера была подвержена оптимизации.

Полученные результаты показывают (рис. 4.1), что вакансия в чистом кластере Si<sub>29</sub>D является нестабильной и претерпевает коллапс в результате сдвига атомов кластера. При этом неупорядоченность структуры кластера возрастает. Только в случае положительно заряженного кластера Si<sub>29</sub>D наличие вакансии в центре приводит к образованию полого кластера Si<sub>28</sub> с диаметром 7,04 Å.



# Рис. 4.1. Оптимизированные структуры кластеров $Si_{28}D + V^0$ , $Si_{28}D + V^-$ , $Si_{28}D + V^+$

Полученные зависимости плотности энергетических состояний вакансии в димеризованном Si<sub>29</sub>D (табл. 4.1) показывают, что плотность состояний

### Таблица 4.1

Рассчитанные характеристики чистого кластера Si<sub>28</sub>D с вакансией в разных зарядовых состояниях

		Энергия	Ллина	DOMO LICMO
	Энергия	r	<b>—</b>	B3MO-HCMO
K no cropi i	Эпертия	OTOMIZOUUUU	ODGOU	
Кластеры		атомизации	связи,	
	атомизации,		ç	щель, эв
		на один	A	
	эB			
		атом. эВ		
		w10111, 02		
SinD	12/133	1 28	2 20	0.08
5129D	124,55	4.20	2,29	0,08
	100 51	4.20	2.20	0.00
$S_{128}D+V^{\circ}$	120.51	4,30	2,39	0,09
Si <sub>2</sub> °D+V	120.58	4 29	2.38	0.15
~-20	1_0.00	>	2.00	
$Si_{+}D+V^{+}$	117 75	4 20	2 3 5	0.26
5128D V	11/./J	4,20	2,55	0,20

вакансии в нейтральном димеризованном Si<sub>29</sub>D совпадает с плотностью состояний для чистого димеризованного Si<sub>29</sub>D без вакансии и свидетельствуют о металлическом характере проводимости (табл. 4.1). ВЗМО-НСМО щель в этих кластерах порядка 0,01 эВ, в заряженных кластерах щель растет.

Исследования устойчивости нейтральной вакансии в поверхностнодимеризованном кластере Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub> с пассивацией ненасыщенных связей показали, четыре атома кремния - первые соседи вакансии, имевшие вначале симметричное расположение, соответствующие тетраэдрической точечной симметрии, типа Яна-Теллера группе подвергаются искажению OT первоначального положения. Три атома, как показано на рис. 4.2, сближаются, тогда как один из атомов Si удаляется в направлении к поверхности. В результате ближайший атом водорода, соединенный с поверхностным атомом, сдвигается в связецентрированное положение в сторону удаленного атома кремния. Симметрия центральной части кластера переходит из группы симметрии  $T_d$  (тетраэдрическая) в  $C_{3v}$  (понижение  $T_d$ симметрии при переходе в гексагональное положение). При этом расстояние между тремя атомами становится равным 3,19 Å (в идеальном 3,75 Å), между



Рис. 4.2. Структура вакансии в димеризованном кластере Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub>. Атомы кремния – первые соседи вакансии показаны отличными от окружающих атомов Si цветом (светлый – атомы, сдвинутые друг к другу, темный – удаленный атом)

удаленным атомом и одним из трех сближенных атомов, равным 4,12 Å. Вторые соседи вакансии также отодвигаются и расстояния между первыми и вторыми соседями вакансии становятся равными 2,28 Å.

Заряды атомов кластера при наличии вакансии распределяются так, что все атомы кремния приобретают устойчивый отрицательный заряд, который происходит за счет оттока электронов центрального атома на соседние сферы. Это видно из табл. 4.2, в основном меняется величина зарядов на двух координационных сферах кластера, на третьей сфере заряд изменяется незначительно относительно кластера без вакансии. Наличие вакансии приводит к существенной перестройке связей между ближайшми соседями вакансии и дает целый ряд энергетических уровней в область щели между B3MO и HCMO. По-видимому, это связано со сближением трех атомов и образованием между ними слабой ковалентной связи, тогда как четвертый атом как бы всплывает на поверхность на одинаковом расстоянии от центра кластера.

### Таблица. 4.2

### Рассчитанные параметры в гидрогенизированного кластера Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> и при наличии вакансии

Кластер	Пол-	B3MO-	Сдвиг	Заря	ды на к	соордин	ационн	ых
	ная	HCMO	первых		сфера	х класте	еров	
	энер-	шель.	соседей	Цент	1	2	3	Ато
	гия,	<u>э</u> В		ральн	сфе	сфе	сфе	МЫ
	эВ	50		ый	pa	pa	pa	водо
				атом				рода
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub>	181.39	1.02		0.20	-0.13	-0.14	0.01	0.05
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> V	173.48	0.09	$C_{3v}$					
			3x(-0,56)	-	-0.08	-0.08	-0.04	0.05
			1x(+0,37)					

Для определения влияния вакансии на структурную перестройку кластера Si<sub>38</sub> рассчитаны равновесные геометрии и энергетические параметры следующих кластеров: димеризованный кластер Si<sub>38</sub> без вакансии; три зарядовых состояния (0,+,-) кластера Si<sub>37</sub> с вакансией в центре,

образованного из кластера Si<sub>38</sub> удалением одного из центральных атомов [99; с. 171].

МД-оптимизированные структуры чистого кластера Si<sub>38</sub> и с вакансией в центре в разных зарядовых состояниях показаны на рисунке 4.3, а в таблице 4.3 приведены энергии атомизации и величины B3MO-HCMO щели.



Рис. 4.3. Оптимизированные структуры кластеров Si38 (без вакансии),

 $Si_{37}+V^0$ ,  $Si_{37}+V^-$ ,  $Si_{37}+V^+$ 

Таблица 4.3

### Рассчитанные характеристики чистого кластера Si<sub>38</sub> с вакансией в

### разных зарядовых состояниях

Кластеры	Длина Si-Si связи, Å	Энергия атомизации на один атом, эВ	ВЗМО-НСМО щель, эВ
Si <sub>38</sub>	2,28	4,25	0,15
$Si_{37}+V^0$	2,35	4,16	0,30
Si <sub>37</sub> +V <sup>-</sup>	2,33	4,17	0,22
$Si_{37}+V^+$	2,36	4,14	0,08

Как видно из рисунка 4.3, структура кластера при образовании вакансии сохраняет тетраэдрическую координацию, однако объем центральной части кластеров с вакансией уменьшается за счет увеличения длин Si-Si связей между атомами. Количество возможных конфигураций этих кластеров, содержащих вакансию в центре, равно количеству гексагональных положений вокруг тетраэдрического центра, т.е. равно 6. С удалением одного атома кремния из кластера Si<sub>38</sub> энергия атомизации уменьшается незначительно, наиболее стабильным является отрицательно заряженный кластер с вакансией в центре. Величина ВЗМО-НСМО щели увеличивается в 2 раза для  $Si_{37}+V^0$ , а для  $Si_{37}+V^+$  уменьшается в 2 раза. Анализ составляющих энергии атомизации (таблица 4.4) показывает, что при наличии вакансии вклад ион-ионного взаимодействия резко увеличивается для положительно заряженного состояния. Соответственно ослабляется связь между атомами ядра кластера и поверхностными атомами.

Так как во всех случаях сохраняется положительная заряженность поверхности кластера, можно предположить, что это происходит за счет изменения электронных плотностей внутри кластеров.

Таблица 4.4

Π	Энергия	Атом-атом	Энергия	Ион-ион
димеризован	атомизации,	взаимодействие,	связи,	взаимодействие,
ныи кластер	эВ	эВ	эВ	эВ
Si <sub>38</sub>	161,39	48,24	286,54	0,90
Si <sub>38</sub>	165.31	48.54	287.19	0.91
Si <sub>38</sub> <sup>+</sup>	154.77	47.99	286.43	2.99
Si <sub>37</sub> +V <sup>0</sup> ,	154.13	47.21	280.56	0.77
Si <sub>37</sub> +V <sup>-</sup>	154.22	46.08	277.15	0.31
Si <sub>37</sub> +V <sup>+</sup>	153,22	44,03	273,06	2,90

Составляющие энергии атомизации кластеров без вакансии и с

Исследование пассивированных водородом кластеров при наличии вакансии показывает, что полная пассивация водородом оборванных связей на поверхности стабилизирует (замораживает) структуру кластеров с поверхностной реконструкцией. На рисунке 4.4 сравнительно показаны структуры и энергии атомизации исследованных кластеров. Как видно из рисунка 4.4, наличие вакансии искажает структуру кластера при сохранении тетраэдрической координации связей. Нейтральный, пассивированный

вакансией

водородом, кластер Si<sub>38</sub>, содержащий вакансию, стабильнее кластера без вакансии, причем разница составляет 46.55 эВ. В случае катиона  $(Si_{37}+V^+)H_{30}$  объем кластера увеличился примерно на 10%, и центральный атом сместился в сторону вакансии с образованием связи с периферийным атомом кремния.



Рис. 4.4. Геометрия оптимизированных кластеров Si<sub>38</sub> в разных зарядовых состояниях при полной пассивации поверхностных связей.

### В скобках приведены значения энергий атомизации

В таблице 4.5 приведены величины энергии атомизации и ВЗМО-НСМО щели для пассивированных кластеров. Как видно, в целом пассивация водородом кластеров, содержащих вакансию, не меняет энергии атомизации (за исключением  $(Si_{37}+V^0)H_{30})$ , однако величина щели значительно уменьшается по сравнению с кластером без вакансии.

### Таблица 4.5

# Энергии атомизации и ширины щелей пассивированных водородом кластеров без вакансии и с вакансией

Кластеры	Энергия атомизации	ВЗМО-НСМО	
	на один атом, эВ	щель, эВ	
Si <sub>38</sub> H <sub>30</sub>	3.46	0,92	
$(Si_{37}+V^0)H_{30}$	4.21	0,18	
(Si <sub>37</sub> +V <sup>-</sup> )H <sub>30</sub>	3.46	0,24	
$(Si_{37}+V^{+})H_{30}$	3.47	0,17	

Среди кластеров, содержащих вакансию, наибольшая величина ВЗМО-НСМО щели наблюдается в отрицательно заряженном кластере. Таким образом, в присутствии вакансии структура кластеров искажается, электронные свойства меняются.

### § 4.2. Квантовохимическое моделирование междоузельной примеси атома водорода в кластере кремния Si<sub>29</sub>

Молекулярно-динамическая оптимизация конфигурации нейтрального и положительного чистого кластера Si<sub>29</sub> (рис. 4.5) показывает, что водород присоединился к одному из атомов кремния с внутренней стороны. В отрицательном кластере водород был вытеснен на поверхност кластера [100; с. 35-41].



Рис. 4.5. Пространственная структура атома водорода, внедренного в кластер Si<sub>29</sub> в различных зарядовых состояниях: а) отрицательном; б) положительном

В поверхностно-гидрогенизированном в нейтральном и положительно заряженном кластерах Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> водород также стабилизируется внутри кластера на расстоянии длины связи Si-H (1,77 Å) от центрального атома кремния. Он находится в положении M, в середине между

связецентрированной точкой и гексагональным междоузлием (рис. 4.6). Также в алмазоподобном нейтральном и положительно заряженном кластере Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub> атом водорода находится в междоузельном положении на расстоянии длины связи Si-H (рис. 4.7).



Рис. 4.6. Пространственная структура атома водорода, внедренного в кластер Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> в различных зарядовых состояниях: а) нейтральном; б) положительном



Рис. 4.7. Пространственная структура атома водорода, внедренного в кластер Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub> в различных зарядовых состояниях: а) нейтральном; б) положительном

Рассчитанные параметры кластеров приведены в табл. 4.6. Из нее видно, что энергия связывания водорода с кластером увеличивается в ряду Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub>:H(0),  $Si_{29}H_{24}:H(0),$  $Si_{29}:H(0),$ И максимальное значение имеет чистый димеризованный кластер. Такая наблюдается же тенденция для положительно заряженных кластеров. Данные для отрицательно заряженных кластеров с водородом не рассчитываются из-за плохой сходимости самосогласования итерационного процесса.

Таблица 4.6

Энергетические параметры междоузельного водорода в нанокластера кремния [100; с. 35-41]

Кластеры	Энергия	Энергия	Е <sub>взмо</sub> ,	E <sub>HCMO</sub> ,	E <sub>g</sub> ,
	атомизации,	образования	эВ	эВ	эВ
	эВ	водорода, эВ			
Si <sub>29</sub> :H(0)	128.32	3,99	8.95	8.86	0.09
Si <sub>29</sub> :H(+)	125.47	1,14	8.75	8.62	0.13
Si <sub>29</sub> :H(-)	107.81	-16,52	9.20	9.20	0.00
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :H(0)	185.21	3.66	9.25	9.08	0.17
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :H(+)	182.19	0,64	8.99	8.84	0.16
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :H(-)	177.07	-4,48	9.58	9.54	0.04
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub> :H(0)	218.51	3,48	8.62	8.25	0.37
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub> :H(+)	215.46	0,43	8.07	7.75	0.32
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub> :H(-)	204.32	-10,71	9.01	8.99	0.02

### § 4.3. Структура и симметрия комплексов вакансия - водород

Активностью участия вакансии в комплексообразовании можно управлять с помощью атомов водорода, внедренных во внутреннюю структуру кремния. Водород приводит к пассивации ненасыщенных связей, возникающих при образовании вакансии, и снятию локальных уровней с запрещенной зоны. Однако до сих пор достоверных данных по исследованию вакансии и ее комплексов с водородом внутри наночастиц не имеется. В данном разделе мы провели исследование эффекта пассивации болтающихся орбиталей атомов кремния, возникших на месте центрального атома в результате образования вакансии. При этом рассмотрение проблемы мы разделили на две задачи: исследование зависимости структуры И симметрии вакансионного центра от количества водорода, исследование природы локальных уровней, связанных с комплексом VH<sub>m</sub>. Мы рассматривали влияние количества внедренного в вакансию водорода на устойчивость кластера и симметрию расположения атомов. Знание конфигурационного строения комплексов вакансии с водородом позволит выявлять особенности связывания между ними из соображений симметрии и межатомных расстояний. Сначала мы рассматривали вакансию, куда был помещен один атом водорода, соединенный с одним из атомов кремния - соседа вакансии [101; с.27, 102; с.93]. При оптимизации геометрии кластера атом водорода сместился в центр вакансии с несимметричным расположением между парами атомов (рис. 4.8), при этом Si-H расстояния удлиняются (табл. 4.7).



периферийные атомы Si;
атомы Si, первые соседи вакансии;
атомы H, нейтрализующие болтающиеся связи периферийных атомов Si;
атом H, внедренный на местоположение вакансии

Рис. 4.8. Оптимизированная геометрия кластера Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub>:V+H, внедренный атом Н смещается от симметричного положения, а Si-H

#### связи на поверхности удлиняются

При внедрении второго атома водорода в центр вакансии, один из центральных атомов водорода образует химическую Si-H связь с отдаленным от центра атомом кремния с длиной связи 1.57 Å. Второй атом водорода размещается в центре треугольника, образованного остальными тремя атомами кремния, т.е. первыми соседями вакансии, на расстояниях до каждого из них 2.15 Å, 2.48 Å и 2.48 Å. Два атома водорода на поверхности отсоединяются от кластера с образованием молекулы водорода (рис. 4.9).



периферийные атомы Si;
атомы Si, первые соседи вакансии в центре кластера;
атомы H, нейтрализующие болтающиеся связи периферийных атомов Si;
атомы H, внедренные на местоположение вакансии

# Рис. 4.9. Оптимизированная геометрия гидрогенизированного кластера Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub>:V+2H, Si-H связи на поверхности удлиняются, два атома водорода отделяются от кластера

Внедрение третьего атома водорода в полость вакансии приводит к образованию полноценных двух Si-H связей в центре, третий атом водорода связывается с наиболее удаленным атомом кремния (рис. 4.10), образуя мостиковую связь с четвертым соседом вакансии. Присоединение четвертого атома водорода к вакансии приводит к идеальной тетраэдрической форме центра с полным насыщением всех атомов кремния и образованием Si-H связей. При этом шестиугольная форма основания кластера сохраняется, т.е.

формирующийся наноразмерный кластер приобретает устойчивость по сравнению с другими конфигурациями.



периферийные атомы Si; - атомы Si, первые соседи вакансии в центре кластера; - атомы H, нейтрализующие болтающиеся связи периферийных атомов Si; - второй атом H, занимающий центр треугольника, образованного первыми соседями вакансии

### Рис. 4.10. Пространственные положения трех атомов водорода, внедренных на место вакансии в гидрогенизированном кластере Si<sub>28</sub>H<sub>24</sub>+VH<sub>3</sub>

Как показывают полученные результаты, при внедрении атомов водорода в полость вакансии кластера (таблица 4.7), увеличение полной энергии связи линейно зависит от количества внедренных атомов. Например, при введении одного атома водорода энергия связи кластера увеличивается на 1.7 эВ, второго атома на 2.9 эВ, третий водородный атом на 4.4 эВ и последний, четвертый атом увеличивает энергию 3.0 эВ (рис. 4.11).

Однако наши данные отличаются от [103; с.2136] (таблица 4.8). В работе [104; с.58] – кластер, состоящий из 32 атомов кремния, окружающих вакансию, что является недостаточным для проведения расчетов оптимальной конфигурации системы с водородом, локализованным между первым и вторым слоями атомов кремния.

В нашем случае энергии связи и равновесные расстояния для связи Si-Н на вакансиях с различным количеством водорода имеют большие значения. Анализ зависимости полных энергий атомизации вакансий с различной степенью гидрогенизации (табл. 4.7) показывает, что с каждым последующим добавлением атома водорода в полость вакансии «сродство»

### Таблица 4.7

# Энергии атомизации кластеров с различной гидрогенизацией вакансии

Кластеры	До оптимизации	После оптимизации	Энергия
			атомизации,
			эВ
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> _V			173.47
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> _VH			175.11
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> _VH <sub>2</sub>			178.04
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> _VH <sub>3</sub>			182.48
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> VH <sub>4</sub>			185.46

### Таблица 4.8

### Равновесные расстояния R(Si –H) и энергии связи ∆E (Si –H) для

### различного числа водородных атомов, локализованных внутри

Структура	Водород + вакансия (наши данные)		Водород + вакансии [103; с.2133]		
	R(Si –H),Å	ΔE (Si –H), эB	R(Si –H),Å	ΔE (Si –H), эB	
VH	2.30 2.42	1.35	1.51	2.37	
VH <sub>2</sub>	1.57 2.15, 2.48, 2.48	2.9	1.53	2.25	
VH <sub>3</sub>	1.6 1.6 1.72, 3.20	4.4	1.53	2.19	
VH <sub>4</sub>	1.59 1.59 1.59 1.59	3.0	1.54	2.13	

### вакансии



### Рис. 4.11. Увеличение энергии кластера, связанное с

присоединением атома водорода

кластера к вакансии растет и выделяется все больше энергии при каждом добавлении водорода вплоть до третьего водорода. Однако введение четвертого атома водорода добавляет меньше энергии.

Вернемся к анализу взаимодействия валентных электронов вокруг вакансии и атомов водорода. Как показано выше, из наших результатов следует (рис. 4.12), что первый атом водорода в вакансии соединяется с двумя ближайшими атомами кремния посредством мостиковой связи.

V:H







V:3H







Сила связывания мостиковой связи Si-H-Si меньше чем, сила ковалентной связи Si-H. Введение второго атома водорода приводит к образованию ковалентной связи Si-H с одним из атомов водорода, тогда как второй атом H образует мостиковую связь с остальными двумя атомами

кремния, соседями вакансии. Так как Si-H связь прочнее, чем мостиковая Si-H-Si связь, энергия при введении второго H выделяется больше. Введение третьего атома водорода приводит к образованию двух ковалентных Si-H связей и одной несимметричной мостиковой связи. Четвертый атом H приводит к преобразованию мостиковой связи в обычную ковалентную связь и выделению энергии равной разнице между мостиковой и ковалентной связями

Как и в объемном кремнии, в нанокластерах образование вакансии влияет на ширину ВЗМО-НСМО щели. Последовательное добавление атомов водорода в полость вакансии приводит в постепенному уширению щели. При внедрении третьего атома водорода щель между ВЗМО и НСМО резко увеличивается (таблица 4.10). График зависимости значений энергий высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярных орбиталей (НСМО) от количества атомов водорода (рис.4.13), внедренных в вакансию показывает, что после введения третьего атома водорода щель между ВЗМО и НСМО резко возрастает, затем стабилизируется и становится постоянной. Отметим, что запрещенная зона кристаллического кремния составляет - 1.1 эВ, для аморфного кремния - 1.6 эВ, для нанокластерах Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> – 1,02 эВ, Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub> – 2,85 эВ, Si<sub>38</sub>H<sub>42</sub> – 2,54 эВ.

#### Таблица 4.10

Кластеры	Е <sub>взмо</sub> , эВ	Е <sub>нсмо</sub> , эВ	Е <sub>g</sub> , эВ
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub>	9.65	8.62	1.02
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> _V	9.14	9.05	0.09
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> _VH	8.99	8.90	0.10
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> _VH2	9.18	8.96	0.22
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> _VH3	9.47	8.52	0.95
Si <sub>28</sub> H <sub>24</sub> _VH4	9.54	8.56	0.98

### Энергии ВЗМО, НСМО и щели между ними для кластеров с различной гидрогенизацией вакансии



Рис. 4.13. Зависимость изменений энергий ВЗМО-НСМО от количества внедряемых атомов водорода в гидрогенизированном кластере Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> с вакансией в центре

### § 4.4. Дефектные центры углерода в нанокремнии

Углерод в кремнии является одной из нежелательных фоновых примесей, оказывающей, наряду с кислородом, значительное влияние на электрические и структурные характеристики кремния. Содержание углерода в кристаллах, получаемых по методу Чохральского и БЗП, составляет  $5 \cdot 10^{16}$  —  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Растворимость углерода в расплаве кремния при температуре плавления равна (2-4)  $\cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, в кристаллах —  $6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Эффективный коэффициент распределения углерода в кремнии — 0,07.

Углерод – электрически нейтральная примесь в кремнии, поэтому предполагалось, что в  $T_d$  симметрии не должно возникать статического момента, а следовательно, будет отсутствовать соответствующее оптическое поглощение. Однако такое предположение оказалось ошибочным. Локальная частота колебаний для заряженных и нейтральных примесей <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C

была рассчитана теоретически и экспериментальные [105; с.2643-2652, 106; с.158-164, 107; с.2191].

Возникновение заряда у нейтральных примесей обусловлено пространственной протяженностью волновых функций электронов примесного атома и окружающих его соседних атомов кристаллической решетки. Заряд на примесном атоме определяется различием электронного сродства атомов основного вещества и примеси [107; с.2188-2192].

Концентрацию углерода (см<sup>-3</sup>) в кремнии можно оценить из соотношения  $N_C = (0.83 \cdot 10^{17})\alpha$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения при 606 см<sup>-1</sup>. Длительный отжиг кристаллов, содержащих углерод, при температурах 1000-1125<sup>0</sup>С приводит к формированию преципитатов. Установлено, что эти образования представляют собой микровключения кубической модификации β-SiC, с которыми связано оптическое поглощение при 833 см<sup>-1</sup>. Основными источниками углерода в выращиваемых кристаллах являются монооксид и диоксид углерода, а также исходный поликристаллический кремний. Оксиды углерода образуются в результате взаимодействия монооксида кремния с графитом горячих элементов теплового узла и подставки для тигля в установке для вытягивания кристаллов.

В настоящее время общепризнано, что углерод в кремнии служит источником зарождения дефектов структуры, оказывающих существенное влияние на характеристики полупроводниковых приборов. Следовательно, необходим строгий контроль за концентрацией и распределением этой примеси в кремнии. В зависимости от способа выращенного кристалла концентрация углерода в монокристаллах кремния достигает до значений 2·10<sup>18</sup>см<sup>-3</sup>. Это существенно превышает предел растворимости атомов углерода в кремнии  $(3,5\cdot10^{17} \text{ см}^{-3})$  в точке плавления,  $5\cdot10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 1200 <sup>0</sup>C). При этом, в зависимости от условий выращивания, атом углерода может находится как в положении замещения, так и в междоузельном положении. Поэтому кристаллы кремния с концентрацией углерода более 10<sup>18</sup>см<sup>-3</sup> Заключение пересыщенными твердыми растворами. являются 0

99

местоположении атомов углерода в узле кремнии было сделано из анализа данных о диффузии атомов углерода и зависимости постоянной решетки кремния от концентрации углерода в образцах. Энергия активации E<sub>a</sub> для диффузии углерода <sup>14</sup>С в кремнии оказалась равной 3,15 эВ, что незначительно отличается от E<sub>a</sub> для диффузии примесей элементов III и V групп. Кроме того, присутствие углерода в кремнии в отличие от кислорода к уменьшению постоянной решетки. В соответствии приводит С результатами этих исследований сделан вывод о том, что углерод в кремнии - это примесь замещения [108; c.328-544]. Но по результатам [109; c. 195214-2-195214-3] вероятность нахождения углерода в междоузельном положении гораздо больше. К тому же для обеих типов примесного атома углерода (как коэффициент диффузии  $D_C$  (см<sup>2</sup>/с) атома замещения, так и внедрения) вычисляется по формуле [110; с.В7.1.3]

 $D_{C}=1,9 \exp[(-3,13B/kT)].$ 

В работе [110; с.В7.1.3] также указывается, что измеренная диффузия углерода замещения на порядок ниже, чем измеренная диффузия междоузельного углерода. Поэтому в этом разделе рассматривается равновесное состояние междоузельного углерода.

Углерод также может сильно влиять на характеристики кремниевых наночастиц. В качестве модели наночастицы нами выбран наноразмерный кластер Si<sub>29</sub> с димеризованной поверхностью и насыщением поверхностных атомов кремния атомами водорода в количестве 24 и 36 атома. Эти кластеры являются атомно-центрированными и симметрия центрального атома является тетраэдрической. Нами рассчитаны [111; с.102] междоузельные углерода В различных положениях чистого поверхностноатомы димеризованного кластера Si<sub>29</sub>D и гидрогенизированных кластеров Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>, Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub> в положительном и отрицательном зарядовых состояниях (рис. 4.14). Из приведенных пространственных структур видно, что атом углерода образует мостиковую связь с двумя атомами кремния, располагаясь в

100

междоузельной позиции. Во всех структурах атом углерода позиционируется в гексагональном положении в центре клетки.



Рис. 4.14. Пространственная структура междоузельного атома углерода в различных зарядовых состояниях: a) Si<sub>29</sub>:C(+); б) Si<sub>29</sub>:C(-); в) Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>:C(+); г) Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>:C(-); д) Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub>:C(+); е) Si<sub>29</sub>H<sub>36</sub>:C(-).

Полученные результаты расчетов приведены в таблице 4.12, откуда видно, что энергия связи атома углерода с кластером кремния наиболее сильно выражается для чистого кластера  $Si_{29}$  с болтающимися орбиталями на поверхности, что очевидно связано с его повышенной активностью. Это подтверждается также тем, что в отрицательно заряженном кластере сильнее связь с углеродным атомом. Локальные уровни, обусловленные примесным атомом углерода в запрещенной зоне кластера, незначительно влияют на края зон, т.е. на значения ВЗМО и НСМО. Это связано с тем, что, во-первых, междоузельные примеси вводят обычно неглубокие уровни в запрещенную зону, во-вторых, атом углерода по энергетическим характеристикам и валентному состоянию мало отличается от кремния и поэтому такая примесь даже в замещенном положении не вносит глубоких локальных уровней.

### Таблица 4.12

### Энергетические параметры междоузельного атома углерода в

Кластеры	Энергия связи			
	углерода с	Е <sub>взмо</sub> , эВ	$E_{HCMO}$ , $\Im B$	Е <sub>g</sub> , эВ
	кластером, эВ			
Si <sub>29</sub> :C(-)	12.59	8.61	8.38	0.23
Si <sub>29</sub> :C(+)	12.29	8.26	8.25	0.01
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :C(-)	7.51	9.35	9.06	0.29
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :C(+)	7.85	8.86	8.37	0.49
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub> :C(-)	6.61	10.39	8.96	1.43
Si <sub>29</sub> H <sub>36</sub> :C(+)	6.78	9.53	9.04	0.49

#### нанокластере кремния

### § 4.5. Примесные центры углерод-водород в кластерах кремния

Для выявления взаимодействии углерода с водородом изучены дефектные комплексы углерод-водород в кластере кремния. Мы рассматривали [112; с.125] связанные С-Н примеси в кластерах Si<sub>29</sub> и Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> (рис. 4.15).

Комплексы, образованные одиночными атомами водорода были обнаружены в DLTS экспериментах [113; с.2264-2266, 114; с.40-41]. Было показано, что пара CH обладает глубоким донорным уровнем  $E_C - 0,16$  эВ. Предполагается, что C-H комплекс диссоциирует и захватив электрон, изменяет свое зарядовое состояние [114; с.40-41, 115; с.770-775], а затем распадается на нейтральное состояние с энергией активации 0,5 эВ [116; с.397, 117; с.6579-6587]. Было высказано предположение, что структура этого комплекса представляет собой связанное состояние атома водорода между замещенным C и соседним Si атомом.

Нами найдено, что что в кластере Si<sub>29</sub>D с углеродом водород не стабилен и удаляется из кластера. Обычно водород быстро мигрирует и легко реагирует с другими дефектами. В положительных и нейтральных зарядовых состояниях Н находится недалеко от центра связи C-Si, однако в отрицательном состоянии находится с противоположной стороны к этой связи и образует прочные связи с междоузельным углеродом. Присутствие атомов Η приводит к ликвидации электрической активности. В гидрогенизированных кластерах энергия связи углерода с водородом резко уменьшается. Из табл. 4.13. видно, что энергия связи дефектного комплекса углерод-водород уменьшается в гидрогенизированных кластерах.



Рис. 4.15. Пространственная структура заряженных состояний дефектного комплекса С-Н: а) Si<sub>29</sub>D:CH; б) Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>:(CH)<sup>+</sup>; в) Si<sub>29</sub>DH<sub>24</sub>:(CH)<sup>-</sup>

### Энергетические параметры междоузельного атома углерода с водородом

Кластеры	Энергия связи			
	дефектного	Е <sub>взмо</sub> , эВ	Е <sub>НСМО</sub> , эВ	Е <sub>g</sub> , эВ
	комплекса, эВ			
Si <sub>29</sub> :CH	12.34	8.29	8.19	0.10
Si <sub>29</sub> :CH(+)	12.58	8.04	7,93	0.11
Si <sub>29</sub> :CH(-)	12.15	8.57	8.47	0.10
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :CH	7.53	8.67	8.15	0.52
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :CH(+)	7.68	8.06	7.11	0.95
Si <sub>29</sub> H <sub>24</sub> :CH(-)	7.45	9.31	9.22	0.09

#### в нанокластера кремния

Вместе с тем, дефектный комплекс СН не влияет на ширишу щели в чистых кластерах кремния. В гидрогенизированных кластерах ширина щели зависит от зарядового состояния дефекта, комплекс СН вносит глубокие локальные уровни в запрещенную зону в нейтральном и положительном состояниях, тогда как отрицательное состояние дает мелкий уровень над валентной зоной нанокластера.

### Выводы по главе 4

- 1. На основе проведенных теоретических расчетов показано, что вакансия в чистых димеризованных кластерах является нестабильной, а в гидрогенизированных кластерах  $Si_{29}H_{24}$  и  $Si_{38}H_{30}$  является устойчивой, но приводит к искажению его центральной части с переходом симметрии из  $T_d$  в  $C_{3v}$  и изменению запрещенной щели.
- Установлено, что в нейтральном и положительно заряженном кластерах водород стабилизируется внутри кластера в середине между связецентрированной точкой и гексагональным междоузлием.

- 3. Выявлено, что полное насыщение оборванных связей в области вакансии не приводит к существенным изменениям конфигурации кластера, а приводит к формированию стабильного комплекса VH<sub>4</sub>. Увеличение количества атомов водорода сопровождается возрастанием запрещенной щели кластера. При недостаточном насыщении оборванных связей вакансии атомами водорода, один из атомов водорода образует мостиковую трехцентровую связь Si-H-Si, тогда как остальные жестко связываются с кремнием образованием ковалентной связи.
- 4. Показано, что атом углерода в кластере Si<sub>29</sub> образует мостиковую связь с двумя атомами кремния, располагаясь в междоузельной позиции. Локальные уровни, обусловленные междоузельным примесным атомом углерода в запрещенной зоне кластера и образует неглубокие уровни незначительно влияют на края зон.
- 5. Выявлено, что энергия связи дефектного комплекса углерод-водород резко уменьшается в гидрогенизированных кластерах. В формированных кластерах положительное И нейтральное зарядовые состояния глубокие дефектного комплекса вносят локальные уровни В запрещенную щель, тогда как отрицательное состояние дает мелкий уровень над валентной зоной нанокластера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе изучения различных теоретических методов моделирования нанокластеров кремния показано, что метод НМСС может быть эффективно использован для ковалентно-связанных наночастиц, т.е. для расчета геометрической структуры, энергии связи, потенциала ионизации, энергии электронного сродства и ширины запрещенной зоны наноструктур и построения компьютерных моделей их образования.

2. Выявлено, что для чистых кремниевых кластеров типа Si<sub>3</sub>-Si<sub>8</sub> характерны треугольные структуры и пространственные конфигурации на их основе. Для гидрогенизированных малых кластеров характерна разветвленная структура с переходом в циклическую форму с характерными для алмазоподобной геометрии тетраэдрическими связями.

3. Показано, что в малых Si<sub>2</sub>-Si<sub>5</sub> кластерах наблюдается U(-) Андерсоновский эффект, т.е. неустойчивость нейтральной структуры по сравнению с отрицательными и положительными заряженными состояниями.

4. Показан стабильный рост полых кластеров кремния с гексагональным основанием. Пассивация ненасыщенных связей торцевых атомов, а также внедрение дополнительных атомов вдоль центральной оси приводит к увеличению размера стабильного полого кластера.

5. Выявлена чувствительность структуры кластеров К состоянию что структурные электронные свойства поверхности и показано, И свойств поверхностно димеризованных кластеров отличаются OT гидрогенизированных кластеров, которые обусловлены чувствительностью состояний поверхности кластеров к оптимизации геометрии димеризованных кластеров и изменениям электронной структуры.

6. Показано, что в нейтральном и положительно заряженном кластерах водород стабилизируется внутри кластера в середине между связицентрированной точкой и точкой гексагональной конфигурации.

7. Установлено, что вакансия в чистом кластере Si<sub>29</sub> неустойчива, а в гидрогенизированном кластере Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> стабильна. Выявлено, что полное

106

насыщение оборванных связей в области вакансии не приводит К существенным изменениям конфигурации кластера, a приводит К формированию стабильного комплекса VH<sub>4</sub>. Увеличение количества атомов водорода сопровождается возрастанием ширина энергетической щели При недостаточном насыщении оборванных связей вакансии кластера. один ИЗ атомов водорода образует мостиковую атомами водорода, трехцентровую связь Si-H-Si, тогда как остальные жестко связываются с кремнием с образованием ковалентной связи.

8. Рассчитаны и получены модели междоузельных состояний атома углерода в кластерах кремния в различных зарядовых состояниях. Выявлено, что атом углерода формирует мостиковую связь с двумя атомами кремния, располагаясь в междоузельной позиции, образуя мелкие уровни в запрещенной зоне чистого Si<sub>29</sub>.

9. Показано, что внедрение водорода в углеродсодержащие кластеры приводит к формированию дефектного комплекса углерод-водород, энергия связи которого уменьшается в гидрогенизированных кластерах, а ширина энергетическая щель меняется в зависимости от зарядового состояния дефекта, при этом образуются как глубокие, так и мелкие уровни в запрещенной зоне над валентной зоной.

В заключении глубокую признательность Я выражаю научному руководителю д.ф.-м.н., профессору М.Ю. Ташметову за оказанную неоценимую помощь при подготовке диссертационной работы. Также выражаю искреннюю благодарность к.ф.-м.н. Ш.Махкамову, к.ф.-м.н. Ф. Т.Умаровой, к.ф.-м.н. А.П.Мухтарову, к.ф.-м.н. Н.Т.Сулайманову И сотрудникам лаборатории «Радиационной физики и техники твердотельной электроники» ИЯФ АН РУз за практическую помощь в работе и постоянную поддержку.

107

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Allen M.P., Tildesley. D.J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press., -New York, 1987, P.384.

2. Gear W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. – Princeton, N.J.: Prentice-Hall. 1971.

3. Swope W.C., Andersen H.C., Berens P.H., Wilson K.R. A computer simulation methods for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. //Journal of Chemical Physics, American Institute of Physics. - Melville (USA). 1982. -Vol.76. -P.637-649.

Khakimov Z.M. New integrator for molecular dynamics simulations.
//Computer Physics Communications. Elsevier. – Netherland, Amsterdam. 2002. Vol. 147. -P.731-734.

 Carlsson A.E. In: D. Turnbull, H. Ehrenreich (Eds.). Solid State Physics: Advances in Research and Applications – New York: Academic Press. 1990. P. 267-323.

6. Schaible M. Empirical molecular dynamics modelling of silicon and silicon dioxide: Review // Critical Reviews in Solid State and Materials Science. - Philadelphia. 1999. -V.24. -P.265-323.

 Slater J. C., Koster C. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem // Physical Review. American Physical Society (APS). - USA. 1954. -V.94. -P.1498-1524;

 Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. В2. Т1. – Москва: Мир. 1983. – 381 с.

9. Chadi D. J. Surface atomic structure of covalent and ionic semiconductors // Physical Review. American Physical Society (APS). - USA. 1979. -V.19, N 4. - P.2074-2082.

10. Сигала Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры // – Москва: Мир. 1980. Т.1. – 327 с.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Москва: Высшая школа. 1979. – 407 с.

12. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. – Москва: Мир. 1983. – 461 с.

13.Car R., Parinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // Physical Review Letters. American Physical Society.
- USA.1985. -V.55. -P.2471-2474.

14. Marx D., Hutter J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. -USA: Cambridge University Press. 2009. P.550.

15.Ordejon P. Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics // Computational Materials Science. Elsevier. –Netherland, Amsterdam.1998. -V.12. -P.157-191.

16.Li X.-P., Nunes R.W., Vanderbilt D. Density-matrix electronic-structure method with linear-size scaling // Physical Review. American Physical Society. - USA. 1993. -V.47. -P.10891-10894.

17.Kohayama. M. Transferability of tight-binding parameters for moleculardynamics studies // Journal of Physics. IOPsciences. - London. 1992. -V.4. N22. -P.5155-5159.

18.Jackson K.A., Horoi M., Chaudhuri I., Frauenheim T., Shvartsburg A.A. Unraveling the shape transformation in silicon clusters. // Physical Review Letters. American Physical Society. - USA. 2004. -V.93. -P. 013401.

19.Kwon I., Biswas R., Wang C. Z., Ho K. M., Soukoulis S. M. Transferable tight-binding models for silicon. // Physical Review B. American Physical Society. - USA. 1994. -V.49. -P. 7242-7250.

20.Daw M.S. Model for energetics of solids based on density matrix. // Physical Review. American Physical Society. - USA. 1993. -V.47. -P.10895-10898.

21.Goodwin L., Skinner A. J., Pettifor D. G. Generating transferable tightbinding parameters: Application to silicon. // Europhysics Letters A. IOPsciences. -London. 1989. -V.9. -P.701-706. 22.Frauenheim Th., Weich F., Kohler T., Uhlmann S., Porezag D., Seifert G. Density-functional-based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for Si and SiH // Physical Review B. American Physical Society. - USA. 1995. -V.52, N15. -P.11492-11501.

23.Khakimov Z. M. A new semiempirical electronic structure and total energy calculation method for solids and large molecules // Computational Materials Science. – Netherland, Amsterdam. 1994. -V.3. -P. 95-108.

24.Beeman D. Some multistep methods for use molecular dynamics calculations. // Journal of Computational Physics. – Netherland, Amsterdam. 1976. -V.20. -P.130-139.

25.Хакимов З.М. Методы приближения сильной связи для моделирования дефектов и процессов с их участием в неметаллических твердых телах // Дисс. на соиск. уч. степени д.ф-м.н. – Ташкент. Институт ядерной физики. 1994. – 375 с.

26. Мухтаров О.П. Устойчивые позиции и зарядовые состояния точечных дефектов в кремнии // Дисс. на соиск. уч. степени к.ф-м.н. – Ташкент. Институт ядерной физики. 1995. – 135 с.

27.Ray A.K. A Hartree-Fock study of carbon clusters. // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. IOPsciences. - London.1987. -V.20. -P.5233-5239.

28.Ray A. K., Rao B.K. Geometries and electronic structures of negatively charged carbon clusters // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. Springer, - Germany. 1995. -V.33. -P.197-201.

29. Achiba Y., Kohno M., Ohara M., Suzuki S., Shiromaru H. Electron detachment spectroscopic study on carbon and silicon cluster anions // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – Netherland, Amsterdam. 2005. - V142, -P.231-240.

30.Kostko O., Leone S.R., Duncan M.A. and Ahmed M. Determination of Ionization Energies of Small Silicon Clusters with Vacuum Ultraviolet Radiation // Journal of Physical Chemistry A. American Chemical Society. - USA. 2010. -V.114. -P.3176–3181. 31. Heath J.R., Liu Y., O'Brien S.C., Zhang Q.L., Curl R.F., Tittel F.K., Smalley R.E. Semiconductor cluster beams: One and two color ionization studes of Si<sub>x</sub> and Ge<sub>x</sub> // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1985. -V.83. -P.5520.

32. Mandich M.L., Reents W.D., V.E. Bondybey Jr. Reactivity of Ionic Silicon Clusters with Methylsilane Studied by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry // Journal of Physical Chemistry A. American Chemical Society. - USA. 1986. -V.90. -P.2315.

33. Elkind J.L., Alford J.M., Weiss F.D., Laaksonen R.T., Smalley R.E. FT - ICR probes of silicon cluster chemistry: The special behavior of  $Si_{39}^+$  // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1987. -V.87. -P.2397.

34.Lyon J.T., Gruene P., Fielicke A., Meijer G., Janssens E., Claes P., and Lievens P. Structures of Silicon Cluster Cations in the Gas Phase // Journal American Chemical Society. - USA. 2009. -V.131. -N3. -P.1115–1121.

35. Jarrold M.F., Bower J.E., Creegan K. Chemistry of semiconductor clusters: A study of the reactions of size selected Si% (n=3-24) with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> using selected ion drift tube techniques // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1989. -V.90. -P. 3615.

36. Jarrold M.F., Bower J.E. Collision- Induced Dissociation of Silicon Cluster Ions // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1988. -V.92. -P.5702.

37.Bloomfield L.A., Freeman R.R., Brown W.L. Photofragmentation of Mass-Resolved Si<sup>+</sup><sub>2-12</sub> Clusters // Physical Review Letters. American Physical Society (APS). - USA.1985. -V.54. -P.2246.

38.Liu Y., Zhang Q.L., Tittel F.K., Curl R.F., Smalley R.E. Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1986. -V.85. -P.7434.

39.Zhang Q.L., Liu Y., Curl R.F., Tittel F.K., Smalley R.E. Photodissociation of semiconductor positive cluster ions // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA.1988. -V.88. -P.1670.

40.Frauenheim Th., Weich F., Kohler T., Uhlmann S., Porezag D., Seifert G. Density-functional-based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for Si and SiH // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 1995. -V.52. -P.11492.

41.Di Carlo A., Pecchia A., LatessaL., Frauenheim Th., Seifert G. Tight-Binding DFT for Molecular Electronics (gDFTB): Introducing Molecular Electronics. Springer, -Berlin, Heidelberg. 2005. -P.153-184.

42.Stokbro K., Chetty N., Jacobsen K.W., Norskov J.K. Effective-medium tight-binding model for silicon // Physical Review B, American Physical Society. - USA. 1994. -V.50. -P.10727.

43.Sieck A., Porezag D., Frauenheim Th., Pederson M.R., Jackson K. Structure and vibrational spectra of low-energy silicon clusters // Physical Review A. American Physical Society. - USA. 1997. -V.56. -P. 4890.

44.Bao-Xing L., Liu L. Influence of charge on the structures for small Si n clusters // Proceedings of the 11th WSEAS International Conference on SYSTEMS, July 23-25, 2007. -Greece, 2007. -P.317-321.

45.Xu C., Taylor T.R., Burton G.R., Neumark D.M. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of silicon cluster anions  $Si_n^-$  (n=3-7) // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1998. -V.108. -P.1395.

46.Liu B., Lu Z.Y., Pan B., Wang C.Z., Ho K.M., Shvartsburg A.A., Jarrold M.F. Ionization of medium-sized silicon clusters and the geometries of the cations // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1998. - V.109. -P.9401.

47.Grossman J.C., Mitas L. Phys. Quantum Monte Carlo Determination of Electronic and Structural Properties of Si<sub>n</sub> Clusters ( $n \le 20$ ) // Physical Review Letters. American Physical Society. - USA. 1995. -V.74. -P.1323.

48.L.A. Curtiss, P.W. Deutsch, Raghavachari K. Binding energies and electron affinities of small silicon clusters (n = 2-5). // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1992. -V.96, -N9. P.6868-6872.

49.Raghavachari K., Rohlfing C.M. Electronic structures and photoelectron spectra of  $Si_3^-$  and  $Si_4^-$  // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1992. -V.96. -P.2114.

50.Zhu X.L., Zeng X.C. Structures and stabilities of small silicon clusters: Ab initio molecular-orbital calculations of  $Si_7 - Si_{11}$  // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 2003. -V.118. -P.3558.

51.Raghavachari K., Logovinsky V. Structure and Bonding in Small Silicon Clusters // Physical Review Letters. American Physical Society. - USA. 1985. -V.55. -P.2853.

52.Raghavachari K., Rohlfing C.M. Bonding and stabilities of small silicon clusters: A theoretical study of  $Si_7$ -Si<sub>10</sub>// Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 1988. -V.89. -P.2219.

53.Mukhtarov A.P., Normurodov A.B., Sulaymonov N.T., Umarova F.T. Charge States of Bare Silicon Clusters up to Si<sub>8</sub> by Non-Conventional Tight-Binding Method // Journal Nano- and Electronic Physics. -Ukraine. 2015. -V.7. - N1. -P. 01012-1-01012-7.

54.Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Sulaymanov N.T., Umarova F.T., Swihart M.T. Nonconventional tight-binding method for the calculation of the total energy and spectroscopic energies of atomic clusters: Transferable parameters for silicon // Physical Review B. American Physical Society. - USA. 2005. -V.72. - P.115335.

55. Yang J.C., Xu W.G., Xiao W.S. The small silicon clusters  $Si_n$  (n=2–10) and their anions: structures, themochemistry and electron affinities // Journal of Molecular Structure: Theochem. Sciencedirect. – Netherland, Amsterdam. 2005. - V.719. -P.89-102.

56.Yoo S. and Zeng X. C. Global geometry optimization of silicon clusters described by three empirical potentials // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society. - USA. 2003. -V.119. -N3. -P.1442-1450.

57.Ponomareva I., Richter E., Andriotis A.N., Menon M. Oscillatory Band Gap Behavior in Small Diameter Si-Clathrate Nanowires // Nano Letters. American Chemical Society. - USA. 2007. -V.7. -N.11. -P.3425-3427.

58.Durandurdu M. Ab initio modeling of small diameter silicon nanowires // Physica Status Solidi. -Wiley-Blackwell (Germany). 2006. -V.243. -P. R7-R9.

59.San-Miguel A., Keghelian P., Blase X., Melinon P. et al. High Pressure Behavior of Silicon Clathrates: A New Class of Low Compressibility Materials // Physical Review Letters. American Physical Society. - USA. 1999. -V.83. -P.5290.

60.Adams G.B., O'Keeffe M., Demkov A.A., Sankey O.F., Huang Y-M. Wide-band-gap Department Si in open fourfold-coordinated clathrate structures // Physical Review B. American Physical Society. - USA. 1994. -V49. -P.8048 - 8053.

61.Marsen B and Sattler K. Fullerene-structured nanowires of silicon // Physical Review B. American Physical Society(APS). - USA. 1999. – V.60, -N16. – P. 11593-11600.

62. Мелешко В.П. Изучение устойчивости полых сфероидальных кластеров кремния Si<sub>n</sub> и Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> // Журнал структурной химии. Издательство СО РАН. - Новосибирск. 1999, -Т.40. -С. 21-28.

63. Мелешко В.П., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А. Структура водородосодержащих кремниевых кластеров. Средние размеры // Журнал структурной химии. Издательство СО РАН. - Новосибирск. 1999, -Т.40. - N4. - С. 615-622.

64.Кузубов А.А., Черкашин А.В., Кляшторный В.Г., Втюрин М.А. Теоретическое исследование кремниевых кремниевых и металлокремниевых кластеров // Вестник КрасГУ. Естественные науки. - Красноярский. 2006. - Т.84. - N2. - С. 84-90.

65.Ma D.D.D., Lee C.S., Au F.C.K., Tong S.Y., Lee S.T. Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces // Science. American Association for the Advancement of Science. -USA. 2003. -V.299. -P.1874.

66. Wilcoxon J.P., Samara G.A., Provencio P.N. Optical and electronic properties of Si nanoclusters synthesized in inverse micelles // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 1999. -V.60. -P. 2704.

67.Умарова Ф.Т., Мухтаров А.П., Терещук П.Л., Сулайманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Свихарт М.Т. Квантовохимическое исследование полых наноразмерных кластеров кремния // Узбекский физический журнал. - Ташкент. 2009. -№4. -С.268-272.

68. Tereshchuk P.L., Khakimov Z.M., Umarova F.T., Swihart M.T. Growth Patterns of Silicon Clusters: Quasi-one-dimtntional Clusters versus Diamond-like Clusters. // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 2007. - V.76. - P.125418-1 - 125418-9.

69.Umarova F.T., Normurodov A.B. And Turaeva N.N. Size-dependent structural properties of quasi-one-dimensional silicon clusters // Physica status solidi C. -Wiley-Blackwell (Germany). 2012. -V.9. -N10-11. -P.1904–1907.

70.Umarova F.T., Tereshchuk P.L., and Normurodov A.B.. Quasi-One-Dimensional Silicon Clusters as Elements of Novel Nanowires // Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, Y.N. Shunin and A.E. Kiv (eds.), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. -Springer (Germany). 2012. -Chapter 13. -P.143-148.

71.Умарова Ф.Т., Терещук П.Л., Нормуродов А.Б. О стабильности полых наноразмерных кластеров кремния // Узбекский физический журнал. - Ташкент. 2010. -№3. -С.117-120.

72.Rurali R., Lorente N. Metallic and Semimetallic Silicon h100i Nanowires // Physical Review Letters. American Physical Society (APS). - USA. 2005. -V.94. -P. 026805-1-026805-4.

73.Singh A.K., Kumar V., Note R. and Kawazoe Y. Pristine Semiconducting [110] Silicon Nanowires // Nano Letters. American Chemical Society. - USA. 2005. -V.5. -P. 2302-2305.

74.Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Атомная и электронная структура кремниевых и кремний-металлических наночастиц

Si<sub>20</sub>, Si<sub>20</sub><sup>-</sup>, NaSi<sub>20</sub> и KSi<sub>20</sub> // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург. 2006. -Т.40. -С. 1457-1462.

75.Bao-xing Li, Pei-lin Cao. Stable structures for Si<sub>20</sub> clusters // Physical Review A. American Physical Society (APS). - USA. 2000. -V.62, -P.023201-1-023201-5.

76.Makino T., Inada M. Yoshida K., Umezu I., Sugimura A. Structural and optical properties of silicon nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in hydrogen background gas // Applied Physics A. Springer. - Germany. 2004. -V.79. -P. 1391-1393.

77.Matsuda A. Thin-Film Silicon - Growth Process and Solar Cell Application
// Japanese Journal of Applied Physics. IOPsciences. - London. 2004. -V.43, -N12.
-P. 7909–7920.

78.Inada M., Nakagawab H. Effects of hydrogen on Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation // Applied Surface Science. Elsevier. -Netherland, Amsterdam. 2002. -V.197-198. -P. 666-669.

79.Draeger E.W., Grossman J.C., Williamson A.J., and Galli G. Optical properties of passivated silicon nanoclusters: The role of synthesis // Journal of Chemical Physics. American Chemical Society. - USA. 2004. -V.120. -N22. - P.10807-10814.

80.Qin W., Lu W., Zhao Zh., Zang Q., Wang C.Z., and Ho K.M. Stabilities and fragmentation energies of Si n clusters (n = 2-33) // Journal of Physics Condensed Matter. IOPsciences. - London. 2009. -V. 21. -P.1-7.

81.Kakeya T., Koga K., Shiratani M., Watanabe Y, Kondo M. Production of crystalline Si nano-clusters using pulsed  $H_2 + SiH_4$  VHF discharges // Thin Solid Films. Elsevier. -Netherland, Amsterdam. 2006. -V.506-507. -P.288-291.

82.Kawasaki H, Fukuzawa T, Tsuruoka H, Yoshioka T, Shiratani M and Watanabe Y. Investigation of Particulate Growth Processes in RF Silane Plasmas Using Light Absorption and Scanning Electron Microscopic Methods // Japanese Journal of Applied Physics. IOPsciences. - London. 1994. -V.33. -P.4198

83.Watanabe Y., Shiratani M., Kawasaki H., Singh S., Fukuzawa T., Ueda Y. and Ohkura H. Growth processes of particles in high frequency silane plasmas // Journal of Vacuum Science and Technology A. American Vacuum Society. - USA. 1996. -V.14. -P.540-545.

84. Watanabe Y., Shiratani M., Fukuzawa T., Kawasaki H., Ueda Y., Singh S. and Ohkura H. Contribution of short lifetime radicals to the growth of particles in SiH<sub>4</sub> high frequency discharges and the effects of particles on deposited films // Journal of Vacuum Science and Technology A. American Vacuum Society. - USA. 1996. -V.14. -N3. -P.995-1001.

85.Shiratani M., Koga K., Ando S., Inoue T., Watanabe Y., Nunomura Sh., Kondo M. Single step method to deposit Si quantum dot films using  $H_2$ +Si $H_4$  VHF discharges and electron mobility in a Si quantum dot solar cell // Surface & Coatings Technology. Elsevier. -Netherland, Amsterdam. 2007. -V.201. -P.5468–5471.

86.Mukhtarov A.P., Normurodov A.B., Sulaymonov N.T., Umarova F.T., Makhkamov Sh. Structure and Charge States of the Selected Hydrogenated Silicon Clusters Si<sub>2</sub>-Si<sub>8</sub> by Non-Conventional Tight-Binding Method // Jornal of Nano-Electronic Physics. -Ukraine. 2016. -V.8. -N2. -P.02009-1-02009-8.

87.Wong H-W., Li X., Swihart M. T., Broadbelt L. J. Detailed Kinetic Modeling of Silicon Nanoparticle Formation Chemistry via Automated Mechanism Generation // Journal of Chemical Physics A. American Chemical Society. - USA. 2004. -V.108. -P.10122-10132.

88.Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Sulaymanov N.T., Umarova F.T., Mukhtarov A. P. and Swihart M.T. Non-Conventional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation of Bare Silicon and Silicon-Hydrogen Clusters // ECS Transactions. -USA. 2006. -V.2. -N7. -P. 279-287.

89.Khakimov Z.M., Umarova F.T., Sulaymonov N.T., Kiv A.E., Levin A.A. Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation of Si-H Bond Dissociation in Silicon Clusters // International Journal of Quantum Chemistry. John Wiley & Sons. -New York. 2003. -V.93. -P. 351-359.

90.Normurodov A.B., Mukhtarov A.P., Sulaymonov N.T., Umarova F.T., Tereshchuk P.L. Quantum chemical simulation of surface effects in nanosilicon // International conference "Nuclear science and its application", 25-28 September, 2012. Book of Abstracts. - Samarkand. 2012. -P.208.

91.Wang Bo-Cheng , Chou Yu-Ma , Deng Jin-Pei and Dung Yu-Tsai. Structural and Optical Properties of Passivated Silicon Nanoclusters with Different Shapes: A Theoretical Investigation // Journal of Chemical Physics A. American Chemical Society. - USA. 2008. -V.112. -N28. -P. 6351–6357.

92.Belomoin G., Therrien J., Smith A., Rao S., Twesten R., Chaieb S., Nayfeh M. H., Wagner L., and Mitas L. Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles // Applied Physics Letters. -USA. 2002. -V.80. -N5. - P.841-843.

93.English D. S., Pell L.E., Yu Z.H., Barbara P.F. and Korgel B.A. Size Tunable Visible Luminescence from Individual Organic Monolayer Stabilized Silicon Nanocrystal Quantum Dots // Nano Letters. American Chemical Society. - USA. 2002. -V.2. -N.7. -P.681-685.

94.Нормуродов А.Б., Мухтаров А.П., Холиков П., Умарова Ф.Т., Сулаймонов Н.Т., Бакиев С., Махкамов Ш.М. Влияние пассивации поверхности на структуру и электронные свойства кластеров кремния// Узбекский физический журнал. -Ташкент, 2014. -№1. -С.35-41.

95.Jones R.O., Clare B.W., Jennings P.J. Si-H clusters, defects, and hydrogenated silicon // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 2001. -V.64. -P. 125203-1-125203-9.

96.Liu Guang-Hua, Deng Xiao-Yan, Wang Xiu-Qing. Electronic and Optical Properties of Hydrogenated Si Clusters // Chinese Journal of Structural Chemistry. -Fujian Sheng. 2009. -V.28. -N9. -P.1093-1098.

97.Kumar V. Nanosilicon // Elsevier Sciences. – Netherland, Amsterdam. 2007. ISBN: 978-0-08-044528-1. -P. 388.

98.Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т., Турсунов Н.А., Мухтаров О.П., Терещук П.Л., Нормуродов А.Б., Свихарт М.Т. Влияние способа пассивации

пустых поверхностных связей и наличии вакансии на фотолюминесцентные свойства кластеров кремния // 7-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 8-11 сентябрь, 2009. Тезисы докладов. -Алматы (Казахстан), 2009. -С.171.

99.Sulaymanov N.T., Mukhtarov A.P., Swihart M.T, Tereshchuk P.L., Normurodov A.B., Umarova F.T., Tursunov N.A. Influence of a vacancy on structural parameters and energetic characteristics of the silicon  $Si_{38}$  and  $Si_{38}H_{30}$ clusters // The Seventh International Conference «Modern problems of nuclear physics» 22-25 September, 2009. -Tashkent (Uzbekistan). Book of Abstracts. -2009. P.138-140.

100. Нормуродов А.Б., Махкамов Ш.М., Мухтаров А.П., Ташметов М.Ю., Сулаймонов Н.Т., Умарова Ф.Т. Квантовохимическое моделирование междоузельной примеси атома водорода в кластере кремния Si<sub>29</sub> // Научнотехнический журнал. Ферганского политехнического института. -Фергана. 2014. -С.38-41.

101. Махкамов Ш., Нормуродов А.Б., Сулаймонов Н.Т., Ташметов М.Ю. Взаимодействие водорода с примесными и собственными точечными дефектами в наночастицах кремния. // 11-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 2-15 сентября, 2017. -Алмата (Казахстан). 2017. -С.273.

102. Нормуродов А.Б., Мухтаров А.П., Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т. Водородная пассивация собственных точечных дефектов в наночастицах кремния // 9-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 24-27 сентября, 2013. - Алматы (Казахстан). 2013. - С.93.

103. Пинчук В.М., Назаров А.Н., Лысенко В.С., Янчук Т.В. Влияние водорода на процесс аннигиляции пар Френкеля в кремнии. Квантово – химическое исследование // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург. 1996. -Т.30. -N12. -C.2133-2142.

104. Deak P., Heinrich M., Snyder L.S., Corbett J.W. Hydrogen-Related Vibrations in Crystalline Silicon // Material Science Engineering B. Elsevier Sciences. – Netherland, Amsterdam. 1989. -V.4. -P.57-63.

105. Jones R., Coomer B.J., and Briddon P.R. Quantum mechanical modelling of defects in semiconductors // Journal of Physics Condensed Matter. IOPsciences.
London. 2004. -V.16. -P.2643-2657.

106. Lavrov E.V., Hoffmann L., and Nielsen B. B. Local vibrational modes of two neighboring substitutional carbon atoms in silicon // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 2000. -V.62. -N1. -P.158-165.

107. Leary P. and Jones R. Dynamic properties of interstitial carbon and carbon-carbon pair defects in silicon // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 1997. -V.55. -N4. -P.2188-2194.

108. Milnes A. G. Deep Impurities in Semiconductors. -New York: Wiley, 1973, pp 1-526.

109. Mattoni A., Bernardini F., and Colombo L. Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon // Physical Review B. American Physical Society (APS). - USA. 2002. -V.66. -P.195214-1-195214-6.

110. Goesele G.U., Laveant P., Scholz R., Engler N., and Werner P. Diffusion Engineering by Carbon in Silicon // Material Research Society Symposium Proceedings. -London. 2000. Vol. 610, P. B7.1.1-B7.1.12.

111. Ташметов М.Ю., Сулайманов Н.Т., Нормуродов А.Б., Махкамов Ш.М., Умарова Ф.Т., Хугаев А.В., Холмедов Х.М. Моделирование параметров точечных дефектных центров углерода в наночастицах кремния. // XII Международная конференция «КРЕМНИЙ-2018» 22-26 октября, 2018. - Черноголовка (Россия). 2018. -С.

112. Махкамов Ш., Нормуродов А.Б., Сулаймонов Н.Т., Ташметов М.Ю. Взаимодействие водорода с примесными и собственными точечными дефектами в наночастицах кремния. // 11-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 12-15 сентября, 2017. -Алмата (Казахстан). 2017. -С.273.

113. Endrös A.L., Krühler W., and Koch F. Electronic properties of the hydrogenearbon complex in crystalline silicon // Journal of Applied Physics. IOPsciences. - London. 1992. -V.72. -N6. -P. 2264-2271.

114. Fleetwood D.M., Pantelides S.T., Schrimpf R.D. Defects in Microelectronic Materials and Devices. -New York: Taylor & Francis Group. 2009. -P.737.

115. Stübner R., Kolkovsky V., Scheffler L., and Weber J.. Identification of carbon-hydrogen complexes in n- and p-type silicon // Physica status solidi C. - Wiley-Blackwell. 2016. -V.13. -P.770–775.

116. Estreicher K.S. Hydrogen-related defects a theorist's perspective in crystalline semiconductors // Materials Science and Engineering: R: Reports. Elsevier Sciences. – Netherland, Amsterdam. 1995. V.14. -P. 319-412.

117. Kamiura Y., Hayashi M., Nishiyama Y., Ohyama S., and Yamashita Y. Electronically Induced Instability of a Hydrogen-Carbon Complex in Silicon and Its Dissociation Mechanism // Japanese Journal of Applied Physics. IOPsciences. - London. 1997. -V. 36. -N11. -P.6579-6590.