

УДК 539.19:541.621:546.26

В.П. МЕЛЕШКО, Ю.Н. МОРОКОВ, В.А. ШВЕЙГЕРТ

**СТРУКТУРА ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ.  
СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ**

С использованием MINDO/3 приближения проведены расчеты по методике Монте-Карло структуры  $\text{Si}_n\text{H}_m$  кластеров, содержащих от 10 до 70 атомов кремния при различном содержании водорода. Оптимизация геометрии кластеров показала наличие нескольких разновидностей структуры, определяющих оптимальную геометрию кластера при различных размерах и содержании водорода. Небольшие кластеры ( $n < 20$ ) при разнообразии геометрических конфигураций часто имеют полую структуру, если число атомов кремния в кластере превышает 12. В диапазоне размеров  $20 \leq n < 60$  при содержании водорода  $m \leq n$  наиболее выгодна полая сфероидальная геометрия. Начиная с размера  $n \approx 56 \div 60$  более выгодны алмазные  $\text{Si}_n\text{H}_m$ -структуры. Соотношение  $c = m/n < 1$ , при котором оптимальной остается сфероидальная структура, уменьшается с дальнейшим ростом размера  $n$ .

Предметом серьезного изучения в настоящее время являются параметры кремневодородных кластеров. Вопрос имеет прикладной аспект — осаждение пленок аморфного кремния из объема силана. Концепции [1—3], объясняющие механизм этого процесса, различаются на качественном уровне. В основе различия лежат представления об особенностях формирования и реакционной способности кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_m$  в силановой плазме.

Реакции между молекулами силана, их радикалами и поверхностью кремниевого массива изучались как экспериментально [4, 5], так и расчетным путем, в том числе на основе *ab initio* подходов [4, 6, 7]. Выращиваются и идентифицируются кремневодородные кластеры от небольших по размерам ( $n \leq 10$ ) [8—11] до довольно крупных (500—2000 атомов) [12]. Экспериментально изучались условия формирования кремниевых фуллеренов [13], были получены кластеры  $\text{Si}_{60}$  и  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  и обсуждаются условия их существования в силановой плазме. Однако из  $\text{Si}_n\text{H}_m$ -структур рассматривались лишь простейшие, например, полученные путем выбора фрагментов алмазной решетки кремния и присоединения атомов водорода к свободным связям внешних атомов кремния [14]. Расчет основных состояний проводился для кластеров  $\text{Si}_6\text{H}_x$  [15] с использованием приближения функционала плотности. Основные состояния малых кремневодородных кластеров, содержащих до двенадцати атомов кремния, рассчитаны в [16] с применением методики Монте-Карло и MINDO/3 приближения для учета межатомного взаимодействия.

В настоящей работе ставилась задача систематического изучения кремневодородных структур в широком диапазоне параметров  $m$  и  $n$ .

### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе изучались кластеры, структура которых представляет собой производную от алмазной и гранецентрированной решеток. Рассмотрены также сфероидалные кластеры с полый структурой. При построении всех типов кремневодородных кластеров использовалось положение о том, что в основе каждого из них — кремниевый каркас, не содержащий внутренних включений водорода, атомы водорода расположены вне каркаса и насыщают свободные связи кремния [16]. Для подготовки кремниевых каркасов использовались фуллереноподобные структуры, а также численная процедура, выбирающая произвольное сечение массива с алмазной или гранецентрированной геометрией, наперед заданным размером  $n$  и числом оборванных связей  $m$ . Выбранные фрагменты гидрировались и проходили оптимизацию методом молекулярной динамики с искусственной вязкостью; использовался классический потенциал [17]. Для кластера, содержащего несколько десятков атомов кремния, такая процедура позволяла перебрать в среднем до десяти тысяч вариантов построения.

На следующем этапе оптимизации использовались приближение MINDO/3 и метод сопряженных градиентов для оптимизации геометрии системы атомов до ближайшего энергетического минимума. Отжиг молекулярной структуры производился путем последовательных испытаний, состоящих в ее случайной хаотизации и нахождении новой более выгодной геометрии методом сопряженных градиентов (одно Монте-Карло испытание). Подход описан в [16]. Этот этап отжига проходили 2 — 4 лучшие кластерные структуры для каждой пары параметров  $n$  и  $m$ . Для кластеров небольшого размера ( $n \leq 20$ ) описанная Монте-Карло оптимизация проводилась в объеме 500 испытаний. Ввиду значительных затрат счетного времени более крупные кластеры проходили лишь по 100 испытаний. В случае малого содержания водорода ( $m \leq n$ ) на этапе оптимизации с использованием метода MINDO/3 геометрия кластеров, прошедших предварительный отбор на основе классического потенциала, часто качественно изменялась. В отдельных случаях такие кластеры распадались на фрагменты.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В различных работах (например, [18, 19]) неоднократно отмечался тот факт, что кремниевые кластеры, полученные путем локальной оптимизации фрагментов гранецентрированной решетки, имеют более высокую энергию связи, нежели полученные в результате оптимизации фрагментов алмазной решетки. Наши расчеты, проведенные для  $Si_n$ -структур, подтвердили этот вывод. Для  $n=14, 23$  энергии кластеров, сформированных на основе фрагментов алмазной решетки, составили  $E_d(Si_{14}) = 46,14$  эВ и  $E_d(Si_{23}) = 75,3$  эВ. Оптимизация фрагментов гранецентрированной решетки дала более высокие значения:  $E_f(Si_{14}) = 46,73$  эВ и  $E_f(Si_{23}) = 79,85$  эВ соответственно. Два последних кластера имели полную геометрию — содержали полости, превышающие по размерам две средние длины Si — Si-связи. На поверхности, замыкающей такую полость, атомы кремния расположены так часто, что расстояние между любыми соседями меньше указанного.

Результаты работ [21, 22] показывают, что при размерах до 12 атомов кремниевые кластеры образуют компактные структуры (не содержащие полостей). Это положение перестает выполняться при увеличении размера  $n$  и наличии водорода. Так, кластер  $Si_{14}H_2$  (53,35 эВ) имеет компактную асимметричную структуру. Для кластера  $Si_{14}H_8$  не удалось найти структуру, более выгодную, чем алмазная (68,02 эВ). А кластеры  $Si_{14}H_4$  (рис. 1) и  $Si_{14}H_6$  показывают явную тенденцию к

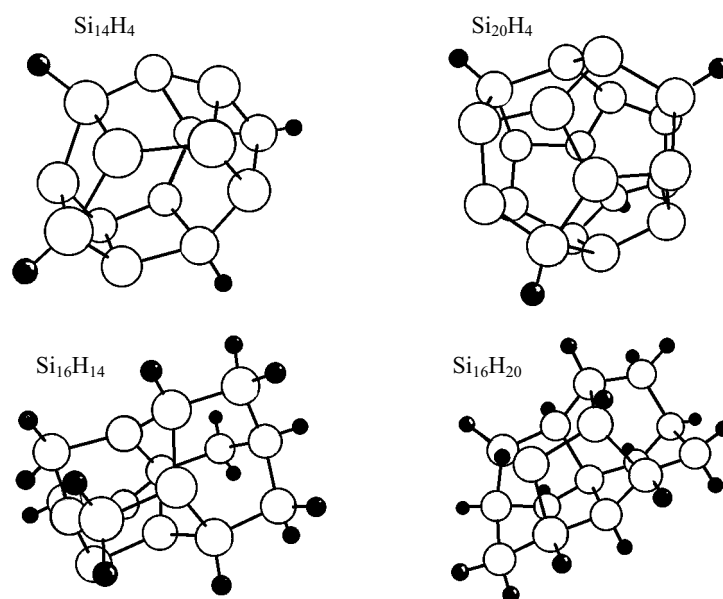


Рис. 1. Характерный тип "сложной" структуры кремневодородных кластеров  $\text{Si}_{14}\text{H}_4$  (58,52 эВ),  $\text{Si}_{16}\text{H}_{14}$  (91,8 эВ),  $\text{Si}_{16}\text{H}_{20}$  (107,86 эВ). Сферoidalный кластер  $\text{Si}_{20}\text{H}_4$  (79,7 эВ)

формированию полой геометрии, которая реализуется при оптимизации более крупных кремневодородных структур. Кластеры  $\text{Si}_m\text{H}_m$  содержат полости при  $8 \leq m \leq 20$ . Два примера таких сложных асимметричных структур приведены на рис. 1. При  $m \leq 8$  формируются компактные (не содержащие полостей) кластеры, а значительное содержание водорода ( $m \geq 22$ ) приводит к формированию кластеров с алмазной структурой. Минимальные значения  $m$ , при которых еще сохраняется алмазная структура  $\text{Si}_n\text{H}_m$  кластеров, отмечены на рис. 2 линией "Diam". Дальней-

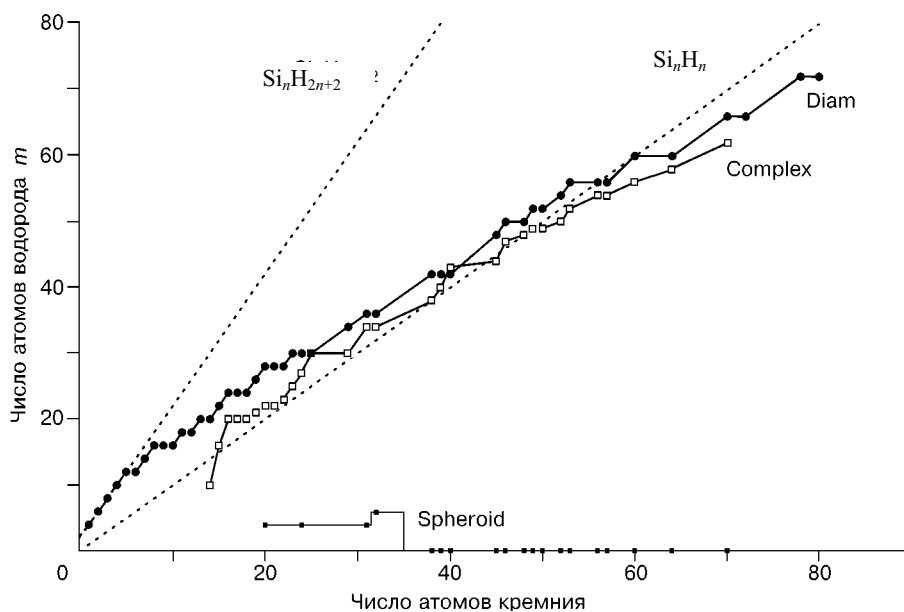


Рис. 2. Зависимость геометрии  $\text{Si}_n\text{H}_m$  кластеров от содержания кремния и водорода

шее уменьшение соотношения  $m/n$  приводило к появлению кластеров со сложной асимметричной структурой. При размерах  $n \geq 16$  такие кластеры имели полую геометрию. Устойчивые сфероидальные кремневодородные структуры формировались начиная с размеров в двадцать атомов кремния.

Икосаэдрический сфероидальный кластер  $\text{Si}_{20}$  неустойчив и релаксирует к асимметричному многограннику с полый структурой [ 20 ]. Но уже присоединение четырех атомов водорода дает устойчивый сфероидальный кластер  $\text{Si}_{20}\text{H}_4$  (см. рис. 1). Его энергия ( $E = 79,1$  эВ) превышает все значения, полученные в процессе оптимизации семейства изомеров  $\text{Si}_{20}\text{H}_4$  с компактной структурой. Уменьшение числа атомов водорода до двух приводит к нарушению симметричной геометрии сфероидального кремниевого каркаса. Но полый многогранник  $\text{Si}_{20}\text{H}_2$  также превосходит по энергии связи все полученные нами компактные структуры. Оптимизация  $\text{Si}_n\text{H}_m$  структур малого размера  $n < 20$  приводила, как правило, к существенной перестройке кремниевого каркаса при изменении числа атомов водорода в пределах  $1 \leq m \leq n$ . В случае крупных кремневодородных кластеров ( $n \geq 36$ ) со сфероидальным каркасом такая перестройка была либо незначительной, либо не происходила вообще. Энергия связи сфероидальных кремневодородных кластеров при этом превышает соответствующие значения для кластеров компактной структуры на 2 — 5 %. Используемая нами методика оптимизации геометрии кластеров компактной структуры не гарантирует надежного поиска глобального минимума энергии молекулярной структуры. Однако показательным является тот факт, что из значительного количества кластеров с компактной геометрией и небольшим содержанием водорода ( $m < n$ ) не было обнаружено ни одной структуры, более выгодной, нежели сфероидальная. Общее число кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_m$  с малым содержанием водорода в диапазоне размеров  $20 \leq n \leq 60$ , построенных нами и прошедших Монте-Карло оптимизацию, превышало 100. Поскольку в [ 20 ] уже проводилось изучение сфероидальных  $\text{Si}_n$  и  $\text{Si}_n\text{H}_n$  кластеров с использованием приближения MINDO/3, вопрос оптимальности самого кремниевого каркаса нами не изучался. Рассматривались сфероидальные каркасы, состоящие из пяти- и шестизвенных колец, каждый атом которых имеет три Si — Si-связи [ 20 ]. Для нечетных значений  $n$  в структуре каркаса появляется один атом, имеющий лишь две Si — Si-связи и расположенный вне поверхности сфероида. Такую геометрию мы брали за основу для построения  $\text{Si}_n\text{H}_m$ -кластеров для случая  $m < n$ . Оптимизация сводилась к размещению атомов водорода над поверхностью кремниевого сфероида. Выигрыш в энергии связи в результате такой оптимизации не превышал 0,3 %.

При максимально возможном содержании водорода ( $m = n$ ) сфероидальная геометрия  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -кластера неоптимальна уже для  $n = 50$  [ 20 ]. Но при малом содержании водорода ( $m \ll n = 60 \div 70$ ) сфероидальные структуры дают выигрыш в энергии связи 5 — 10 % по отношению к рассмотренным нами кластерам несфероидальной геометрии. Результаты сравнения по энергиям кластеров двух характерных типов структур (алмазной и сфероидальной) при различном содержании водорода приведены в таблице для размера  $n = 60$ .

Качественные разновидности изученных нами кластеров представлены на плоскости значений  $(n, m)$  (рис. 2). Область существования кремневодородных кластеров ограничена значениями  $m$ , соответствующими полисилановому ряду  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Для этих структур с максимально возможным содержанием водорода в изученном нами диапазоне размеров оптимальной геометрией кремневодородного кластера была цепочка с атомами кремния, расположенными в одной плоскости. Уменьшение содержания водорода до  $m \leq 2n$  приводит к появлению шестизвенных

кремниевых колец. В области значений  $m$  ниже линии "Diam" алмазные структуры кластеров уже невыгодны. В этой области формируются структуры, подобные двум приведенным на рис. 1 для  $n = 16$ , включающие полости и вместе с тем не имеющие сфероидальной геометрии, для которых характерно наличие как трех-, так и четырехкоординированных атомов кремния — далее будем называть их "сложными". Возможности вычислительной техники не позволили нам детально изучить структуры этого класса. Для всего диапазона значений  $m > n$  кластеры формировались на основе уже описанной методики оптимизации исходной гранецентрированной или алмазной структуры. Ближайшие к алмазным по параметрам  $m$  и  $n$  полученные нами кластеры сложной структуры обозначены линией "Complex". Эта линия, пересекая верхнюю границу существования сфероидальных кластеров  $Si_nH_n$  в точке  $n = 50$ , ограничивает область оптимальности структур меньшим содержанием водорода. В области  $n < 20$  линией "Complex" ограничены сверху структуры сложного типа рис. 1. Именно такая геометрия реализуется между линиями "Complex" и "Diam". В диапазоне размеров  $20 \leq n < 50$  группа сфероидальных кластеров ограничена сверху линией  $Si_nH_n$  (см. рис. 2). При  $n = 60$  энергия кластера с алмазной структурой уже сравнима с энергией сфероидального (см. таблицу). Линия "Spheroid" обозначает нижнюю границу области существования сфероидальных кремневодородных кластеров по содержанию водорода. При меньшем содержании водорода (для размеров  $n < 34$ ) сфероидальная форма кремниевого каркаса искажается, сохраняя вид полого многогранника, а кластеры, содержащие не более 12 атомов кремния, образуют в основном компактные структуры [ 16 ].

Результаты расчетов показывают, что энергии Si — Si- и Si — H-связи в стабильных изомерах кремневодородных кластеров незначительно изменяются с размерами и типом геометрии. Так, для кластеров, не содержащих полости, получены средние значения  $E_{Si-Si} \approx 1,67$  эВ,  $E_{Si-H} \approx 3,52$  эВ. Если предположить отсутствие оборванных связей, то энергию кластера можно записать в виде

$$E_k = \left( \frac{4n - m}{2} \right) E_{Si-Si} + mE_{Si-H} = E_{Si}n + E_h m,$$

где  $E_{Si} = 3,33$  эВ,  $E_h = 2,68$  эВ. Энергии полученных нами кластеров описываются последним выражением в основном с точностью до 3 % (рис. 3). Немногие из полученных нами кластеров имели расчетную энергию  $E_{bind}$  на 5 — 7 % ниже оценочного значения  $E_k = E_{Si}n + E_h m$ . В этих случаях нам не удалось получить более выгодные структуры. Указанные кластеры формировались в основном в диапазоне параметров  $m < n$ , где после оптимизации типичны случаи оборванных связей на атомах кремния. Поскольку зависимость  $E_k(n, m)$  удовлетворительно описывает энергии компактных кластеров, значения  $E_k(n, m)$  удобно использовать для сравнительной оценки энергии кремневодородных кластеров альтернативной геометрии. Результаты локальной оптимизации различных типов структур сравниваются на рис. 3. Энергии связи  $E_{bind}$  кластеров со сфероидальным и алмазным типами структуры приведены для случая равного числа атомов ( $n=m$ ). Энергия сфероидальных  $Si_nH_n$  кластеров на 3 — 5 % выше соответствующих значений для алмазных структур, но резко падает при размерах  $n \geq 50$ . Однако уже при содержании водорода

Энергия связи кластеров  $Si_{60}H_m$  с алмазной  $E_{diam}$  и сфероидальной  $E_{sph}$  структурами

$m$	$E_{diam}$ , эВ	$E_{sph}$ , эВ
6	219,82	242,36
10	230,1	251,86
15	243,9	264,24
60	366,8	366,2

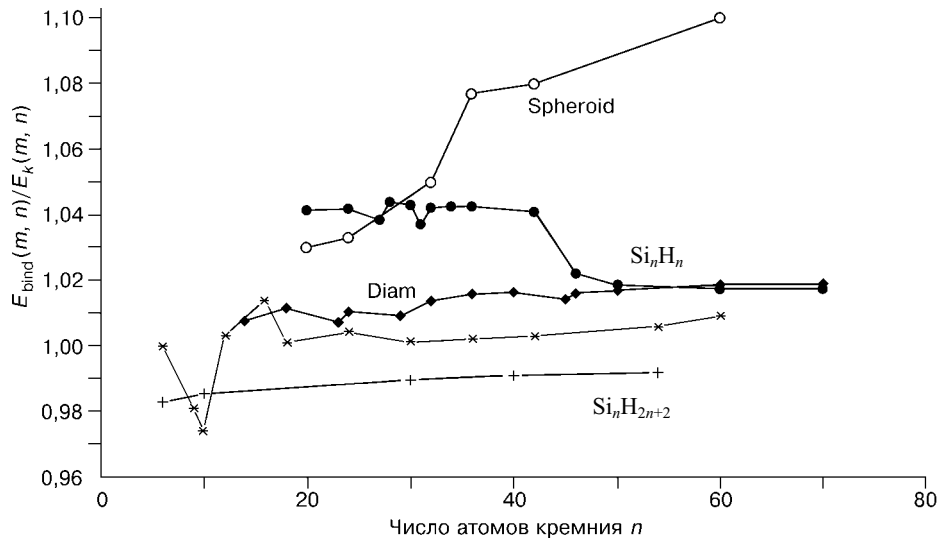
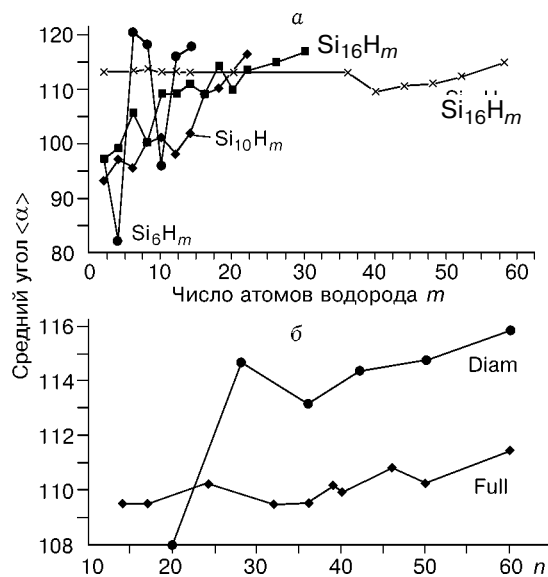


Рис. 3. Отношение  $E_{\text{bind}}/E_k$  для некоторых типов кластеров.

$\text{Si}_n\text{H}_n$ -структуры:  
 о — сфероидальные,  $\blacklozenge$  — алмазные; \* —  $\text{Si}_{2k}\text{H}_{3k}$ -структуры; + —  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (полисиланы);  
 ● —  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -структуры

25 % это превышение продолжает расти в изученном диапазоне размеров (см. рис. 3) так же, как для сфероидальных кластеров, не содержащих водород [20]. Зависимость для алмазных кластеров  $\text{Si}_{4k}\text{H}_k$  незначительно отличается от приведенной на рисунке для  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -кластеров этого типа. Для кластеров  $\text{Si}_{2k}\text{H}_{3k}$  приведены лучшие значения  $E_{\text{bind}}$  — такое содержание водорода дает в основном компактные структуры (см. диаграмму рис. 2). Наибольшую ошибку дает аппроксимация  $E_k(m, n)$  для полисилановых цепочек (см. рис. 3).

Изменения структуры кремниевого каркаса отражаются величиной  $\langle \alpha \rangle$  — средним углом между Si—Si-связями (рис. 4). Угол  $\langle \alpha \rangle$  вычислялся для межатомных расстояний, не превышающих  $l_{\text{max}} = 2,45 \text{ \AA}$  — такого значения достигало расстояние между соседними атомами кремния в небольших ( $n \leq 10$ ) плотно упакованных кластерах с малым содержанием водорода. Для этих структур характерен значительный угловой разброс (до  $\pm 30^\circ$ ) и резко немонотонное изменение  $\langle \alpha \rangle$  с изменением числа атомов  $m$  и  $n$ . Рост числа атомов H



ных расстояний, не превышающих  $l_{\text{max}} = 2,45 \text{ \AA}$  — такого значения достигало расстояние между соседними атомами кремния в небольших ( $n \leq 10$ ) плотно упакованных кластерах с малым содержанием водорода. Для этих структур характерен значительный угловой разброс (до  $\pm 30^\circ$ ) и резко немонотонное изменение  $\langle \alpha \rangle$  с изменением числа атомов  $m$  и  $n$ . Рост числа атомов H

Рис. 4. Средний угол между Si — Si-связями:

*a* — для кластеров оптимальной геометрии с заданным числом атомов кремния; *b* — для характерных типов структур  $\text{Si}_n\text{H}_n$ : алмазной (Diam) и сфероидальной (Full)

до предельного во всех случаях приводит к значениям  $\langle \alpha \rangle = 116 \div 117^\circ$ , характерным для полученных нами цепочек  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . При  $m > n$  угловые разбросы уменьшаются до  $\Delta\alpha = \pm 15^\circ$  и  $\Delta\alpha = \pm 0,8^\circ$  при  $m = 2n + 2$ . Увеличение числа атомов кремния дает более равномерную зависимость  $\langle \alpha \rangle (m, n)$  в области значений  $m \ll n$  (например,  $n = 16$ , см. рис. 4). Область значений  $n = 16, m = 6 \div 18$  соответствует структурам "сложного" типа (см. рис. 1). Угловой разброс здесь падает до значений  $\pm 8^\circ$ , а средние значения  $\langle \alpha \rangle$  —  $108^\circ$  меньше угла алмазной решетки. Такие структуры оптимальны в узкой области значений  $m, n$  (см. рис. 2). В области  $n = 16, m \geq 18$  оптимальны алмазные структуры. Кристаллическая геометрия в этих кластерах несколько искажена, поэтому средний угол  $\langle \alpha \rangle = 110 \div 111^\circ$  превышает межсвязные углы в алмазной решетке. В случае  $n \geq 20$  и содержании водорода  $m \leq n$  угол  $\langle \alpha \rangle$  соответствует сфероидальному кремниевому каркасу, а угловой разброс  $\Delta\alpha$  —  $8^\circ$  определяется в основном разницей углов в пяти- и шестизвенных фигурах. При  $m > n$  уменьшение  $\langle \alpha \rangle$  соответствует "сложной" структуре кластера, затем рост  $\langle \alpha \rangle$  соответствует трансформации алмазных структур от максимально компактной до цепочки (см. рис 4).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют провести на качественном уровне структурную классификацию кремневодородных кластеров. Кластеры, содержащие достаточно водорода, чтобы насытить поверхность алмазного фрагмента, имеют алмазную структуру при любых размерах. Уменьшение содержания водорода приводит в зависимости от размера кластера к различным структурным изменениям. Кластеры, содержащие менее 12 атомов кремния, имеют в основном компактную структуру. При росте размера кластера обозначается тенденция к формированию полых структур. Формируются структуры, содержащие как открытые каверны, так и замкнутые полости. Для таких "сложных" структур характерны четырех- и пятизвенные кремниевые кольца и  $sp^2$ -гибридизация значительной части атомов кремния.

Начиная с размера в 20 атомов кремния и до 50 атомов при содержании водорода  $m \leq n$  оптимальной является сфероидальная форма кремниевого каркаса кластера  $\text{Si}_n\text{H}_m$ . При размерах  $n = 60$  сфероидальные кластеры с содержанием водорода  $m = n$  уже уступают алмазным структурам. При переходе от сфероидальной к алмазной геометрии в узком диапазоне значений  $m$  имеют место многополостные асимметричные структуры, названные здесь "сложными". Растущее превосходство сфероидальной геометрии по отношению к алмазной при уменьшении содержания водорода  $m/n$  позволяет предполагать, что для случаев  $m \ll n$  сфероидальный тип кремневодородных кластеров оптимален при размерах, значительно превышающих рассмотренные.

Работы выполнялись при частичной поддержке проекта INTAS 96-0235.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veprek S., Heintze M. // Heijman Plasma Chem. and Plasma Proc. – 1990. – **10**, N 1. – P. 3 – 18.
2. Veprek S., Veprek M. // Ibid. – 1991. – **11**, N 3. – P. 323 – 338.
3. Perrin J., Bohm C., Etemadi R., Lloret A. // Plasma Sci. Technol. – 1994. – **3**. – P. 253 – 261.
4. Xia L.-Q., Jones M., Maity N., Engstrom J. // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**. – P. 1691 – 1704.
5. Mandich M., Reents W., Kolenbrander Jr. and K. // Ibid. – 1990. – **92**. – P. 437 – 449.
6. Walle C., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**. – P. 14320 – 14328.
7. Seong H., Lewis L.J. // Ibid. – 1996. – **53**. – P. 9791 – 9798.
8. Haller I. // Appl. Phys. Lett. – 1980. – **37**. – P. 282 – 293.
9. Martin T., Schaber H. // J. Ghem. Phys. – 1985. – **83**. – P. 855 – 864.

10. *Weaklimen H., Estes R., Longeway P.* // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1987. – **5**. – P. 29 – 42.
11. *Murakami H., Kanayama T.* // Appl. Phys. Lett. – 1995. – **67**. – P. 1691 – 1704.
12. *Ehbrecht M., Ferkel H., Huisken F. et al.* // J. Appl. Phys. – 1995. – **78**. – P. 5302 – 5313.
13. *Batishche S.A., Kuz'muk A.A., Malevich N.A.* // ICAM'97, Strasbourg June, 1997, Symp. A: Fullerenes and Carbon Based Materials. – P. A-24.
14. *Onida G., Andreoni W.* // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **243**. – P. 183 – 192.
15. *Miyazaki T., Uda T., Stich I., Terakura K.* // J. Chem. Phys. Lett. – 1996. – **261**. – P. 346 – 351.
16. *Мелешко В.П., Морокон Ю.Н., Швейгерт В.А.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 13 – 20.
17. *Murty M.V., Atwater H.A.* // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**. – P. 4889 – 4893.
18. *Fhan F.S., Broughton J.Q.* // Phys. Rev. – 1991. – **43**. – P. 11754 – 11763.
19. *Grossman J.C., Mitas L.* // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**. – P. 16735 – 16738.
20. *Мелешко В.П.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 21 – 28.
21. *Ramakrishna M.V., Bahel A.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**. – P. 9833 – 9840.
22. *Wei S., Barnett R.N., Landman U.* // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**. – P. 7935 – 7946.

*Институт теоретической  
и прикладной механики СО РАН  
ул. Институтская, 4/1  
Новосибирск 630090  
E-mail: adm@itam.nsk.su*

*Статья поступила  
26 мая 1998 г.*