

- University Press, Cambridge, United Kingdom. 1999).
4. J.Stein, H.-J.Stockmann, Phys. Rev. Lett., 68,2867 (1992).
 5. M.C.Gutzwiller, *Chaos in classical and quantum systems* (New York, Springer Verlag, 1990).
 6. A.Loskutov, A.B>Ryabov and L.G.Akinshin. J.Phys. A, 33, 7973 (2000).
 7. R.Z.Sagdeev, D.A.Usikov and G.M.Zaslavsky, *Nonlinear Physics: from pendulum to turbulence and chaos* (Academic Publisher, New York, 1988).
 8. Proc. Int. Conf. on Classical and Quantum Billiards. J. Stat. Phys., 5, 1 (1996).
 9. A.Kaplan, N.Friedman, M.F.Andersen and N.Davidson, Phys. Rev. Lett., 87, 274101 (2001).
 10. M.F.Andersen, A.Kaplan, N.Friedman and N.Davidson, J. Phys. B, 35, 2183 (2002).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ КОМБИНАЦИЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И НЕТРАДИЦИОННОГО МЕТОДА СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Нормуродов А.Б., Терещук П.Л.

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент

Обнаружение эффекта фотолюминесценции наночастиц кремния в видимой области вызвало большой интерес в связи с возможным применением нанокристаллического кремния в качестве дисплеев, датчиков и др. в технологии получения высокочистого наночастичного кремния. При этом, малые кластеры кремния образуются на начальном этапе получения тонких пленок в процессе химического паросаждения. Получение нанокремния с заранее

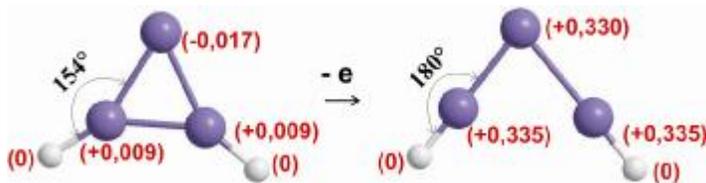
заданными свойствами требует знания детального механизма образования и роста наночастиц, конфигурации и энергетических характеристик участвующих в нем малых кластеров.

В данной работе приводятся результаты расчетов гидrogenизированных малых кластеров кремния в различных зарядовых состояниях нетрадиционным методом сильной связи З.М.Хакимова в комбинации с молекулярной динамикой [1]. Это 135 радикалов силанового ряда в различных зарядовых состояниях, образованных в процессе химического паросаждения с использованием силана (SiH_4) в лаборатории химического инжиниринга Университета в Буффало [2,3].

Наиболее энергетически выгодными являются полностью насыщенные водородом кластеры. Между тем, определенный интерес представляют зарядовые состояния не полностью гибридных кластеров. Конфигурация атомов в кластерах Si_2H_4 и Si_2H_6 не меняется с изменением зарядового состояния, и недостающий электрон компенсируется зарядами всех атомов. Наблюдается рост вклада ион-ионного отталкивания между наведенными одинаковыми зарядами атомов в полную энергию, что приводит к увеличению длины связей между атомами.



Нейтральные кластеры ряда Si_3H_m , кроме Si_3H_8 , имеют замкнутую треугольную форму, и отчуждение электрона 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.



Структуры с четырехугольной основой становятся наиболее стабильными для неполностью насыщенных водородом кластеров Si_4H_m ($m=2, 4$ и 8). При этом 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° .



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 электронных орбиталей кластеры приобретают форму пятиугольника циклопентасилана.



Кластеры Si_6H_m ($m = 6-12$) 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 $m=10$.

В нейтральных кластерах этого ряда, наряду с четырехугольными и пятиугольными конфигурациями, впервые формируются шести- и

семиугольники. Причем с увеличением количества атомов водорода стабилизируются циклы большего размера, только полностью насыщенный кластер не имеет циклической формы. Как и следовало ожидать, наиболее стабильным является полностью насыщенный водородом кластер Si_7H_{16} с разветвленной структурой алмазоподобного типа во всех зарядовых состояниях системы.

Полученные нами результаты для кластеров в нейтральном зарядовом состоянии совпадают с данными неэмпирических G3/B3LYP расчетов. Энергии атомизации кластеров, рассчитанные НМСС, в среднем только на 0.216 эВ меньше результатов G3/B3LYP метода.

Полученные результаты показывают, что полностью насыщенные водородом кластеры имеют разветвленные структуры. 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 насыщены атомами водорода. Дальнейшее уменьшение атомов водорода стабилизирует циклические конфигурации, причем, чем больше несвязанных электронов в кластере, тем больше вероятность образования циклов меньшего размера. Несмотря на наличие большого углового напряжения между Si-Si связями, треугольные структуры проявляют высокую устойчивость. В четырехугольных структурах угловое напряжение проявляется в меньшей степени. Кластеры Si_7H_m 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_3H_m треугольный

цикл легко разрушается из-за большого углового напряжения, то в кластерах Si_4H_m 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.

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 гидrogenизированных кластеров из силанов могут участвовать и заряженные кластеры, для которых классические структуры не обязательно являются наиболее выгодными. 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 гидrogenизированные кластеры кремния могут быть далеко не идеальными как по стехиометрии, так и по структуре.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке ККРНТ и ФПФИ АН РУз, а также частично гранта CRDF №UZC2-2877-TA-07.

1. Khakimov Z.M. et al., Phys. Rev. B **72**, 115335 (2005).
2. Mark T. Swihart, Steven L. Girshick, Chemical Physics Letters **307**, 527 (1999).