

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи

УДК 621.315.592

ТЕРЕЩУК ПОЛИНА ЛЕОНИДОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ
НЕТРАДИЦИОННЫМ МЕТОДОМ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ташкент – 2009

Работа выполнена в Институте ядерной физики АН РУз

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Феруза Таджиевна Умарова

Официальные
оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Эркин Зуннунович Имамов

доктор физико-математических наук,
Аркадий Сергеевич Балтенков

Ведущая организация: Отдел Теплофизики АН РУз

Защита состоится «_____» _____ 2009 г. в «_____» часов на заседании Объединенного специализированного совета Д015.23.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Институте электроники АН РУз и Институте ядерной физики АН РУз по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Институт электроники АН РУз; тел.: (998-71) 262-79-40; факс: (998-71) 262-87-67.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института ядерной физики АН РУз и Фундаментальной библиотеке АН РУз.

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
Объединенного специализированного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

Хидиров И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наноразмерные кремниевые частицы вызывают повышенный интерес исследователей в связи с их уникальными свойствами, зависящими от их структуры, размера, поверхностных состояний. В частности, кремниевые квантовые точки с размерами 1-3 нм проявляют видимое излучение в пределах от голубого до близкого инфракрасного цвета. Характерные размерные эффекты наиболее ярко проявляются в интервале примерно до 100 нм.

Все большую значимость в области исследования наночастиц приобретает компьютерное моделирование, которое фактически является основным источником получения детальной информации о структуре и стабильности кластеров. Несмотря на то, что существуют точные квантово-химические неэмпирические методы для расчета структуры и энергетических свойств, из-за вычислительных трудностей они не могут быть использованы для моделирования достаточно больших систем, а стандартные полуэмпирические методы сильной связи, которые для упрощения расчетов вводят подгоночные параметры, по точности сильно уступают первым. Кроме того, большинство расчетов выполнены с использованием приближений различной степени строгости, и имеются существенные разногласия по найденным структурам стабильных изомеров из-за чувствительности энергий низкоразмерных структур к выбранным теоретическим методам, поэтому сравнительный анализ литературных данных по моделированию кластеров затруднен. Для исследования закономерностей изменения структурных и энергетических характеристик кластеров с ростом их размера необходимо моделирование одним методом кластеров в достаточно большом интервале размеров. Нестандартный метод сильной связи (НМСС), использованный в данной диссертационной работе, позволяет с точностью неэмпирических методов рассчитывать кластеры малых и больших размеров. Такие исследования представляют фундаментальный интерес для понимания закономерностей перехода кластер→объемный материал.

Степень изученности проблемы. Наиболее детально исследованы малые кластеры кремния, содержащие до 7 атомов. Для них проведены систематические исследования процесса роста в хартри-фоковском приближении, показавшие, что эти кластеры имеют плотную компактную структуру. Кластер с семью атомами имеет структуру пентагональной бипирамиды. В интервале от 8 до 20 атомов получен ряд стабильных кластеров, большинство из которых имеют структуру тригональных призм и пентагональных пирамид. С ростом размера частиц резко возрастает количество возможных изомеров и использование неэмпирических методов для моделирования достаточно больших систем затруднительно. Для кластеров кремния, содержащих более 20 атомов, в настоящий момент существуют лишь фрагментарные исследования отдельных наноструктур, выполненных методами разного уровня: эмпирическими, полуэмпирическими и неэмпирическими, и имеются большие разногласия по найденным структурам стабильных изомеров. Экспериментально получены

структуры разной формы от длинных нанонитей до сферических клатратов. Однако отсутствуют систематические исследования, позволяющие проследить эволюцию структуры кластеров с ростом их размера.

Реальная структура алмазоподобных наночастиц зависит от состояния поверхности, типа и характера пассивации свободных поверхностных связей, которые могут искажать тетраэдрическую координацию внутренних атомов. Вероятность различных типов реконструкции проявляет сильную зависимость от условий синтеза. В отличие от объемных материалов проблема в случае кластеров заключается в отсутствии подходящих моделей, описывающих сильно искривленные поверхностные структуры кластеров.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа связана с тематическими планами научно-исследовательских работ, выполненных в Институте ядерной физики АН РУ в соответствии с Государственной научно-технической программой РУ № Ф-2.1.18 «Разработка методов компьютерного моделирования структуры и динамики наноразмерных систем» (2003-2007 гг.), контрактом ФПФИ АН РУ № 6-06 «Электронные свойства наночастиц кремния вблизи перехода неалмазоподобная структура–алмазоподобная структура» (2006-2007 гг.) и контрактом по Международным программам CRDF UZ-2519-TA-03 «Молекулярно-динамическое моделирование самосогласованным методом сильной связи наноструктурных систем гидрогенизированного кремния» (2003-2005 гг.), а также ANNJSF UZC1-2671-TA-06 «Энергетически конкурентоспособный канал роста кластеров кремния и переход от неалмазоподобной к алмазоподобной структурой» (2006 г.).

Целью диссертационной работы является систематическое квантово-химическое моделирование наноразмерных кластеров кремния для установления закономерностей изменения структурных и энергетических характеристик с ростом размера кластеров.

Для достижения указанной цели были поставлены **следующие задачи**:

– моделирование кластеров кремния нестандартным методом сильной связи с последовательным добавлением атомов к исходному кластеру Si₇ со структурой пентагональной бипирамиды;

– исследование эволюции структурных и энергетических характеристик кластеров кремния в процессе роста;

– моделирование алмазоподобных кластеров кремния с реконструированной поверхностью для исследования влияния поверхности на внутреннюю структуру кластера;

– сравнительное исследование алмазоподобных и неалмазоподобных кластеров и выявление критического размера перехода от неалмазоподобной к алмазоподобной структуре на примере кремниевых наночастиц, полученных нестандартным методом сильной связи.

Объект и предмет исследований. Объектом исследований в настоящей работе являются структурные и энергетические свойства наноразмерных кластеров кремния, содержащих до 70 атомов. Предметом исследований является

установление закономерностей их изменений в процессе роста и при реконструкции поверхности.

Методы исследований. Исследование структурных и энергетических свойств наноразмерных кластеров кремния осуществлялось с использованием нестандартного самосогласованного метода сильной связи (автор д.ф.-м.н. З.М. Хакимов) в комплексе с методом молекулярной динамики.

Выбор данного метода обусловлен тем, что неэмпирические методы из-за вычислительных трудностей не могут быть использованы для моделирования достаточно больших систем, а стандартные полуэмпирические методы сильной связи по точности сильно уступают первым. Нестандартный метод сильной связи позволяет с точностью неэмпирических методов рассчитывать структурные и энергетические характеристики кластеров больших размеров. Главное отличие нестандартного метода сильной связи заключается в использовании нового функционала для полной энергии с перераспределением его составляющих для корректного учета электрон-электронных взаимодействий, определяющихся через индивидуальные характеристики химических элементов (энергии и слейтеровские экспоненты атомных орбиталей). Корректность расчета обеспечивается точной параметризацией с использованием в качестве реперных систем малых кластеров кремния, содержащих до 7 атомов, рассчитанных в хартри-фоковском приближении.

Гипотеза исследований. Свойства наноструктур, отличающиеся от свойств объемных материалов наличием эффектов пространственного квантования, проявляют сильную зависимость от структуры, формы и размера кластера. Исследования свойств наночастиц с ростом их размера представляют фундаментальный интерес для понимания закономерностей эволюции структурных, энергетических, оптических характеристик кластеров и могут быть использованы для существенного расширения области применения материалов в электронных и оптических схемах. Например, изменение положений энергетических уровней может сопровождаться изменением условий электронных переходов, и, следовательно, влиять на эффективность оптической эмиссии.

Достоверность и обоснованность. Достоверность и обоснованность полученных результатов достигались применением надежного полуэмпирического нестандартного метода сильной связи, позволяющего в рамках единой параметризационной схемы описать с точностью неэмпирических методов свойства ковалентно-связанных наночастиц, что подтверждается также хорошим согласием с неэмпирическими расчетами для кластеров с числом атомов от 8 до 19. Материалы данной диссертационной работы обсуждались на различных международных конференциях и опубликованы в реферируемых международных журналах.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые нестандартным методом сильной связи проведено систематическое моделирование структуры и стабильности кремниевых кластеров средних (от 8 до 20 атомов) и больших размеров (от 20 до 61 атома) в процессе роста. Рассчитаны их энергии когезии (от 3.67 эВ для Si₈ до 4.47 эВ для Si₆₁),

потенциалы ионизации (от 7.50 эВ для Si8 до 7.15 эВ Si20) и энергии электронного сродства (от 2.70 эВ для Si8 до 3.60 эВ для Si20).

2. Обнаружен новый канал роста кластеров кремния в интервале от 8 до 61 атома. Полученные кластеры имеют квазиодномерную структуру с периодом, равным шести атомам, и элементарной ячейкой в виде пентагональной пирамиды. Выявлены структурные искажения кластеров, обусловленные накоплением напряжений в связях между атомами вдоль центральной оси квазиодномерных кластеров кремния по мере увеличения числа составляющих атомов, в результате которого один конец кластеров трансформируется полностью в двумерную структуру.

3. Показано, что обнаруженные квазиодномерные кластеры более стабильны по сравнению с кластерами, полученными неэмпирическими методами; их когезивная энергия плавно растет с ростом размера кластеров, приближаясь к значению для объемного кремния; с ростом размера кластеров потенциалы ионизации проявляют тенденцию к уменьшению, а энергии электронного сродства – к увеличению в соответствии с данными неэмпирических расчетов.

4. Показано влияние различных моделей поверхностной реконструкции (димеризация и тримеризация поверхностных связей, сверхкоординация поверхностных атомов, удаление низкокоординированных атомов) алмазоподобных кремниевых кластеров Si29, Si38, Si59 на их внутреннюю структуру. Обнаружено, что алмазоподобное ядро сохраняется лишь в случае димеризованной и тримеризованной поверхности. При этом наиболее стабильные кластеры содержат на своей поверхности пентагональные пирамиды.

5. Проведен сравнительный анализ структурных и энергетических характеристик квазиодномерных и алмазоподобных кластеров кремния, позволивший оценить методом экстраполяции нижнюю границу перехода от квазиодномерной неалмазоподобной структуры к алмазоподобной, составляющую около 115 атомов.

Основные результаты, выносимые на защиту:

1. Структурная модель энергетически стабильных кластеров кремния средних (от 8 до 20 атомов) и больших (от 20 до 61 атома) размеров, полученных в приближении нестандартного метода сильной связи и метода молекулярной динамики в процессе последовательного роста стабильного кластера Si7, основанного на пентагональной бипирамиде.

2. Структурный ряд (канал роста) энергетически стабильных квазиодномерных кластеров кремния в интервале от 8 до 61 атома с периодом, равным шести атомам, и элементарной ячейкой в виде пентагональной пирамиды. Закономерности увеличения энергии когезии с ростом кластеров (от 3.67 эВ для Si8 до 4.47 эВ для Si61), приближающейся к значению для объемного материала, и энергий электронного сродства (от 2.70 эВ для Si8 до 3.60 эВ для Si20) и уменьшения потенциалов ионизации (от 7.50 эВ для Si8 до 7.15 эВ Si20) в соответствии с экспериментом и неэмпирическими расчетами.

3. Эффект накопления структурных напряжений в связях между атомами вдоль центральной оси квазиодномерных кластеров кремния по мере роста, в

результате которого один конец кластеров трансформируется полностью в двумерную структуру.

4.Изменение внутренней структуры алмазоподобных кластеров кремния Si₂₉, Si₃₈, Si₅₉ в зависимости от типа поверхностной реконструкции (димеризация и тримеризация, сверхкоординация, сглаживание поверхности) и размера кластеров. Сохранение алмазоподобного ядра в кластерах с димеризованной и тримеризованной поверхностью. Формирование на поверхности стабильных кластеров пентагональных пирамид, прикрепленных к алмазоподобному ядру.

5.Критическая точка перехода неалмазоподобной квазиодномерной структуры к алмазоподобной (порядка 115 атомов), полученная экстраполяцией энергий когезии двух структурных типов кластеров на большие размеры.

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты вносят заметный вклад в понимание процессов роста, а также структуры и свойств кластеров; способствуют развитию представлений о роли реконструкции поверхности в таких наночастицах, что очень важно для создания научных основ нанофизики, и может быть учтено при синтезе этих наночастиц с помощью намеренного создания тех или иных поверхностных структур. Используемый метод компьютерного моделирования может быть эффективен для решения широкого круга задач в области исследований ковалентно-связанных наночастиц (рост и их образование, зависимость свойств от размера и формы и т.д.).

Реализация результатов. Исследования являются фундаментальными. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по спектроскопическим энергиям, при поиске структур люминесцирующих кластеров кремния. Полученная в диссертационной работе модель алмазоподобной структуры с реконструированной поверхностью в виде пентагональных пирамид на ее поверхности может быть использована для предсказания структуры алмазоподобных кластеров больших размеров, что позволит существенно снизить затраты компьютерных ресурсов и времени на построение и расчет кластеров больших размеров.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном Симпозиуме Электрохимического общества (Денвер, США, 12-15 мая, 2006), Международных Конференциях «Advanced Workshop on Recent Developments in Nanomaterials» (Триест, Италия, 12-17 января, 2007), «Современные проблемы ядерной физики» (Ташкент, 19-22 сентября, 2006), Конференции, посвященной памяти У.Г. Гулямова (Ташкент, 14 октября, 2008), IV Евразийской Конференции по ядерной физике и ее приложениям (Баку, Азербайджан, 31 октября–4 ноября, 2006), Конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников» (Андижан, 20-21 декабря, 2005).

Опубликованность результатов. Основные результаты и выводы диссертации опубликованы в 8 печатных работах, из них 5 в виде научных статей в периодических журналах. В работе использованы результаты исследований, выполненных лично соискателем либо при ее непосредственном участии. Вклад

автора является определяющим и ей принадлежат все результаты и выводы, которые вынесены на защиту.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов и содержит 113 страниц машинописного текста, включая 25 рисунков, 7 таблиц, а также список цитированной литературы из 96 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и важность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору квантово-химических методов расчета и результатов теоретических и экспериментальных исследований структуры наноразмерных кластеров кремния. Показано, что в области размеров более 20 атомов отсутствуют систематические исследования, позволяющие проследить эволюцию структуры с ростом их размера.

Вторая глава посвящена изложению метода, использованного для выполнения исследований, включенных в диссертационную работу. Метод компьютерного моделирования основан на комбинации нестандартного метода сильной связи, разработанного д.ф.-м.н. Хакимовым З.М. [1], и метода молекулярной динамики.

В НМСС [1] полная энергия представляется в виде

$$E_{tot} = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu}) Z_{\nu}^{scr}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \\ + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \sum_i \sum_j P_{\mu i, \nu j} H_{\mu i, \nu j} + \sum_{\mu} (E_{\mu} - E_{\mu}^0), \quad (1)$$

где μ и ν обозначают ядра, i и j – атомные орбитали (АО); $Z_{\nu}^{scr}(R_{\mu\nu})$ 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_{μ}^0 и E_{μ} – полные энергии индивидуальных атомов (ионов), отвечающие соответственно их изолированным состояниям и состояниям во взаимодействующей системе, характеризующихся числами заполнения $\{N_{\mu i}^0 \equiv P_{\mu i, \mu i}^0\}$ и $\{N_{\mu i} \equiv P_{\mu i, \mu i}\}$ и энергиями $\{E_{\mu i}^0\}$ и $\{E_{\mu i}\}$ валентных АО; α и a – подгоночные параметры. Здесь и далее везде подразумеваются атомные единицы величин.

Выражение (1) не включает абсолютного значения энергии электронной структуры системы и абсолютных значений полной энергии отдельных атомов (параметризуются не E_{μ}^0 и E_{μ} по отдельности, а непосредственно разность $E_{\mu}^0 - E_{\mu}$ через потенциалы ионизации и электронные средства атомов). Составляющие полной энергии определяются через индивидуальные характеристики (энергии и слейтеровские экспоненты АО) химических элементов. Здесь первый член представляет собой отталкивание экранированных ядерных зарядов нейтральных

атомов в основном состоянии, эффекты внутриатомного и межатомного перераспределений зарядов ради удобства включены во второй член (ион-ионное взаимодействие).

АО предполагаются ортогональными и матричное уравнение вида

$$\sum_{vj} (H_{\mu i, vj} - \epsilon \delta_{\mu i, vj}) C_{vj} = 0 \quad (2)$$

решается самосогласованно для определения энергетического спектра $\{\epsilon_k\}$ и коэффициентов разложения C_{vj} молекулярных орбиталей (МО) системы по АО. Самосогласованные расчеты основаны на итеративном перерасчете диагональных матричных элементов гамильтониана с использованием зависимости матрицы порядков связей

$$P_{\mu i, vj} = \sum_k N_k C_{\mu i}(k) C_{vj}(k) \quad (3)$$

и заселенности АО $N_{mi} \equiv P_{mi, mi}$ от C_{nj} . Здесь k нумерует МО, N_k – заселенности МО.

Диагональные и недиагональные матричные элементы НМСС имеют соответственно вид

$$H_{\mu i, \mu j} = (E_{\mu i} - \sum_{v \neq \mu} Q_v / R_{\mu v}) \delta_{ij} \quad (4)$$

$$H_{\mu i, vj} = \pm \frac{1}{2} h_{\mu i} h_{vj} A_{ij}(\dot{R}_{\mu v}), v \neq \mu \quad (5)$$

где

$$h_{\mu i} = b_{\mu i} \xi_{\mu i}^0 \exp(-\beta_{\mu i} R_{\mu v} / \bar{R}_{\mu i}^0) F_{\mu i}, \quad F_{\mu i} = \{1 + \exp[-\gamma_{\mu i} (R_{\mu v} - d_{\mu i})]\}^{-1},$$

$\bar{R}_{\mu i}^0 = (n + 1/2) / \xi_{\mu i}^0$ – среднее расстояние между электроном и соответствующим ядром, $A_{ij}(\dot{R}_{\mu v})$ – угловые функции, протабулированные Слейтером и Костером [2]. В (7) знак плюс берется для sp и pp - σ матричных элементов, а знак минус – для ss и pp - π матричных элементов. Здесь в формулах γ , b , d – подгоночные параметры, расстояния измеряются в единицах борковского радиуса, энергии – в хартри, заряды – в единицах заряда электрона.

Энергии АО E_{mi} , зависящие от зарядовых и возбужденных состояний атомов и определяющие диагональные матричные элементы, и последний член функционала полной энергии (1) НМСС были параметризованы шестью параметрами путем их подгонки к энергиям следующих электронных переходов между высокоспиновыми состояниями атома и иона кремния (т.е. к переходам с наименьшими энергиями): $s^2p^2 \rightarrow s^2p^3$ (-1.390 эВ), $s^2p^2 \rightarrow s^2p^1$ (8.152 эВ), $s^2p^1 \rightarrow s^2p^0$ (16.346 эВ), $s^2p^2 \rightarrow s^1p^2$ (13.460 эВ), $s^2p^2 \rightarrow s^1p^3$ (4.132 эВ) и $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$ (5.310 эВ), воспроизводя эти энергии с точностью лучше чем 0.001 эВ.

Отталкивательный и ион-ионный члены вместе включают 4 параметра (по 2 для каждого из s - и p -типов АО). Матричные элементы НМСС включают 16 параметров – по 4 параметра для каждого типа (ss , sp , pp - σ , pp - π) матричных элементов. Все 20 параметров подогнаны к следующей базе данных по малым кластерам кремния Si_n с $2 \leq n \leq 7$: 1) экспериментальная длина связи [3], энергия

связи, частота колебаний, адиабатические потенциалы ионизации [4] и энергии электронного сродства [5] Si2, а также длины связей катиона Si2⁺ (2.258 Å) и аниона Si2⁻ (2.118 Å), вычисленные MP2(full)/6-311G(3df,2p) методом; 2) экспериментальные энергии когезии [6] Sin с 3 ≤ n ≤ 7, за исключением Si5, для которого принят результат G2 теории [7]; 3) геометрия Sin с 3 ≤ n ≤ 7, полученная методом MP4/6-31G* [8] и задаваемая двумя геометрическими параметрами в каждом случае: двумя равными длинами связей и углом между ними для Si3, длиной стороны и короткой диагональю ромба для Si4, расстоянием между двумя вершинными атомами и стороной основания в виде равносторонних многоугольников: тригональной (D_{3h}), тетрагональной (D_{4h}) и пентагональной (D_{5h}) бипирамид для Si5, Si6, и Si7 соответственно.

Комбинация НМСС с молекулярно-динамическим моделированием позволяет определить пространственную структуру кластеров, где НМСС используется для расчета сил, действующих на частицы (атомы, ионы), а МД – для решения классических уравнений движения Ньютона. Метод МД основан на численном интегрировании уравнений движения Ньютона:

$$m_i d^2 r_i / dt^2 = m_i a_i = F_i; \quad F_i = -dU/dr_i, \quad (6)$$

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, рассчитываемая по формуле (1). Силы, действующие на атомы, рассчитываются численно.

Смещения атомов и скорости рассчитываются по следующим формулам

$$R_{t+\delta t} = \left[R_t + v_t \delta t + \frac{1}{12} (7a_t - a_{t-\delta t}) \delta t^2 \right] \times \left[1 - \frac{1}{12} \frac{da_t}{dR_t} \delta t^2 \right]^{-1}, \quad (7)$$

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

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

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. Моделирование заканчивается, когда максимальная кинетическая энергия кластера становится менее 0.001 эВ. Расчеты повторяются для различных стартовых конфигураций кластера и на основе сравнения полных энергий полученных геометрий кластеров с заданным числом атомов устанавливаются стабильные и метастабильные структуры.

В третьей главе представлены результаты сравнительного исследования двух каналов роста кластеров кремния. Первый канал для числа атомов $8 \leq n \leq 20$

был получен неэмпирическими расчетами в [9] (метод MP2/6-31G(d)) и пересчитан в диссертационной работе с использованием НМСС. Второй – обнаруженный нами квазиодномерный канал роста в области $8 \leq n \leq 61$ атомов. При переоптимизации методом НМСС кластеры из первого нерегулярного канала роста (ряд низкоэнергетических кластеров) (рис. 1) в целом сохраняют форму и топологию за исключением нескольких случаев. Кластер Si11 в виде тетрагональной антипризмы с тремя присоединенными атомами приобретает несколько искаженную форму, в кластере Si15 его субединица в виде тригональной призмы с тремя присоединенными атомами полностью превращается в тетрагональную антипризму с одним присоединенным атомом. Кластер Si19 после оптимизации приобретает более сферическую форму. Эти исследования подтверждают правильность рассчитанных нами параметров и показывают, что НМСС может описывать кластеры кремния практически с точностью неэмпирических методов.

Нами исследован новый канал роста кремниевых кластеров, инициированный кластером Si7 со структурой пентагональной бипирамиды. Кластер Si7 (D_{5h}) получен в [8] моделированием в хартри-фоковском приближении роста малых кластеров Si2-Si7 последовательным добавлением по одному атому к предыдущему кластеру.

Основным состоянием кластера Si7 оказалась пентагональная бипирамида, образующая геометрию, близкую к тетраэдрической. Боковые атомы – четырех-, а вершинные – шестикоординированы. Дальнейший рост этих кластеров рассмотрен нами, размещая дополнительный атом кремния в разных позициях как в плоскости пентагона, так и в перпендикулярной плоскости. Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодными являются структуры, полученные при последовательном добавлении атомов в перпендикулярном к плоскости пентагона направлении (рис. 2).

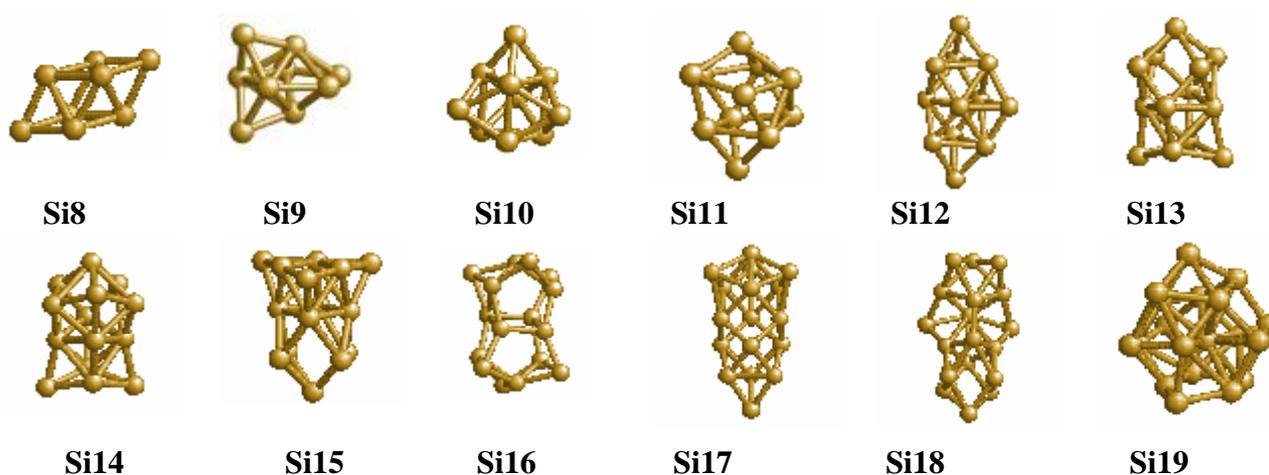


Рис. 1. Переоптимизированные геометрии кластеров, полученных в работе [9]

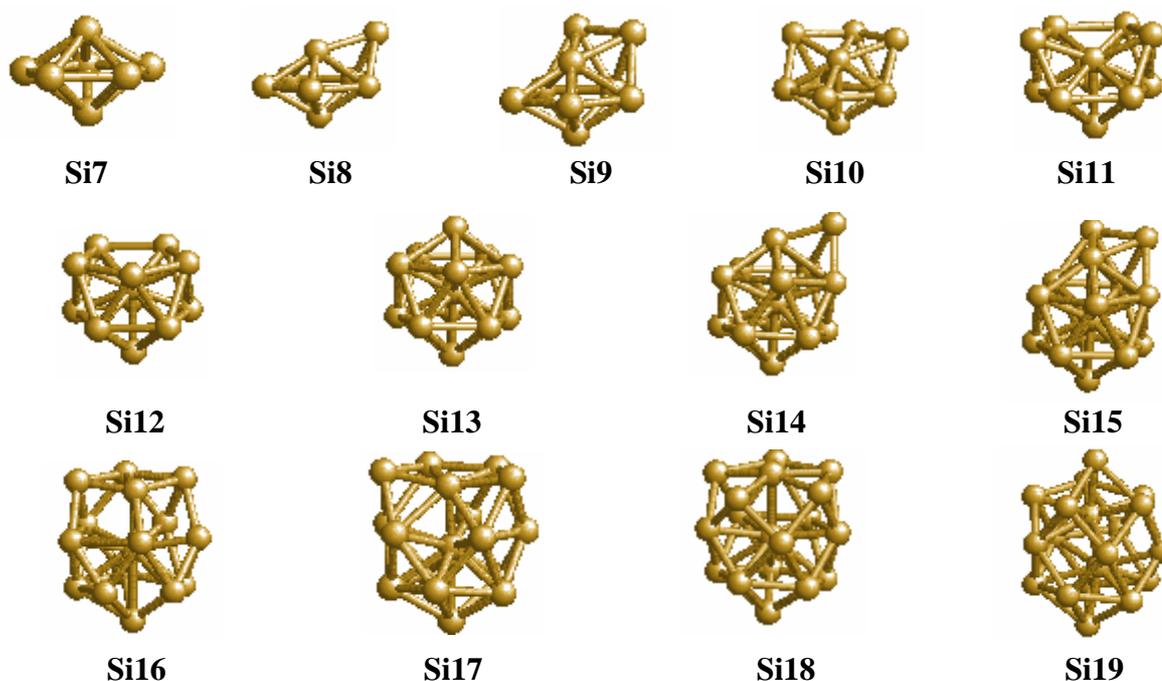


Рис. 2. Геометрии кластеров Si в предлагаемом нами регулярном канале роста

Полученные кластеры имеют квазиодномерную структуру с периодом, равным шести атомам, и элементарной ячейкой в виде пентагональной пирамиды. Это отчетливо видно при сравнении кластеров Si7 и Si13. В Si19 заметны некоторые искажения структуры в центральной части кластера. Это обусловлено тем, что атомы в центральной части кластеров высококоординированы (КЧ=12) и они изначально наиболее слабые.

Для сокращения расчетов мы продолжили дальнейший рост кластеров кремния в том же направлении с рассмотрением только кластеров типа $Si(13+6n)$ с законченными пентагональными пирамидами, т.е. последовательным добавлением пентагональной пирамиды Si6 (рис. 3).

Как видно из рис. 3, большие кластеры значительно искажены. С увеличением размеров кластеров искажения растут из-за накопления напряжений в связях между атомами кремния вдоль центральной оси кластеров. Эти атомы на рисунке показаны черным цветом. Расстояния между центральными атомами близки к длине связи молекулы Si2 (~2.25 Å), а расстояния между атомами, образующими пентагон, более 2.35 Å. Это приводит к росту сил отталкивания между центральными атомами. Для уменьшения сил отталкивания эти атомы отклоняются от своих идеальных положений на прямой линии по оси кластера. В результате формируется зигзаг, который, в свою очередь, приводит к искажению пентагонов, образованных поверхностными атомами.

Это вызывает сильную деформацию одного конца кластеров, предотвращая дальнейший рост одномерного канала на этом конце. В больших кластерах этот конец служит в качестве стока накапливающихся с ростом кластера напряжений между связями. В кластере Si49 можно видеть формирование двумерного конца с четырехкоординированными атомами. В кластере Si61 этот конец почти пол-

ностью становится двумерным. Этот кластер имеет наибольшую энергию когезии на один атом (4.5 эВ, которая примерно на 0.13 эВ меньше ее значения для объемного кремния) среди рассмотренных кластеров. Дальнейший рост, возможно, позволил бы наблюдать трансформацию квазиодномерных кластеров в трехмерные кластеры с алмазоподобным ядром. Однако моделирование кластера Si67, построенного вышеописанным способом, и различных других кластеров с атомами, добавленными к кластеру Si61 на периферийные позиции, не приводит к заметному увеличению энергии когезии по сравнению с Si61.

Некоторые характеристики полученных кластеров даны в табл. 1. Отметим нерегулярность изменения ВЗМО-НСМО щели с ростом размера кластера, хотя в целом она уменьшается. Максимальное значение щели (0.407 эВ) имеет кластер Si37. Энергия когезии на атом монотонно растет с увеличением размера кластера, приближаясь к энергии когезии объемного материала (4.582 эВ).

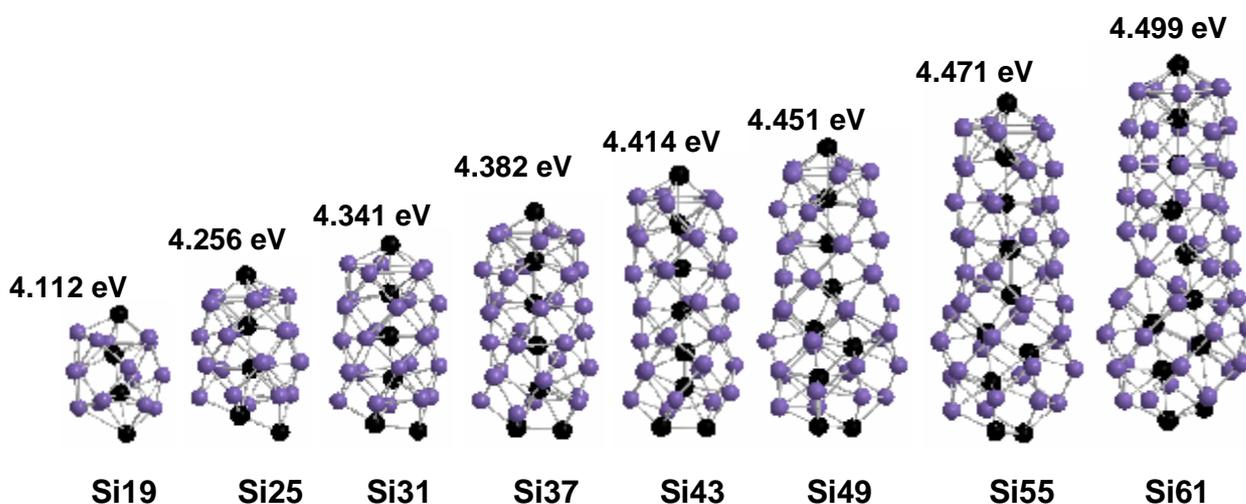


Рис. 3. Одномерный канал роста кремниевых кластеров. Для каждого кластера приведена энергия когезии на один атом

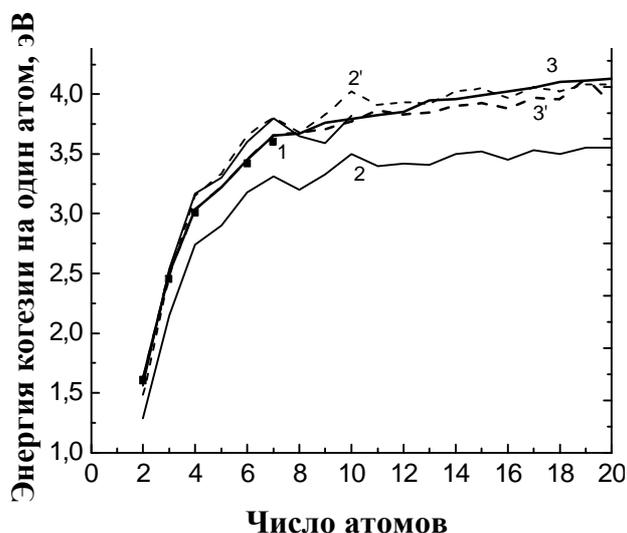
Таблица 1

Среднее КЧ, среднее расстояние между ближайшими соседями ($R_{\text{сред}}$), длина (L), ВЗМО-НСМО щель (ΔE) и энергия когезии на один атом (E_{coh}) неалмазоподобных квазиодномерных кластеров

Кластер	Si19	Si25	Si31	Si37	Si43	Si49	Si55	Si61
$KЧ_{\text{сред}}$	5.368	5.760	5.677	5.676	5.674	5.918	5.673	5.738
$R_{\text{сред}}, \text{Å}$	2.444	2.454	2.442	2.443	2.440	2.447	2.433	2.435
$L, \text{Å}$	6.704	8.562	9.995	11.57	13.28	14.472	16.22	17.251
$\Delta E, \text{эВ}$	0.343	0.286	0.254	0.407	0.187	0.118	0.200	0.167
$E_{\text{coh}}, \text{эВ}$	4.112	4.256	4.341	4.382	4.414	4.451	4.471	4.499

Проведем сравнительный анализ характеристик кластеров из двух каналов роста. Рис. 4 представляет энергии когезии кластеров для обоих каналов роста, рассчитанные НМСС, в сравнении с результатами неэмпирических расчетов.

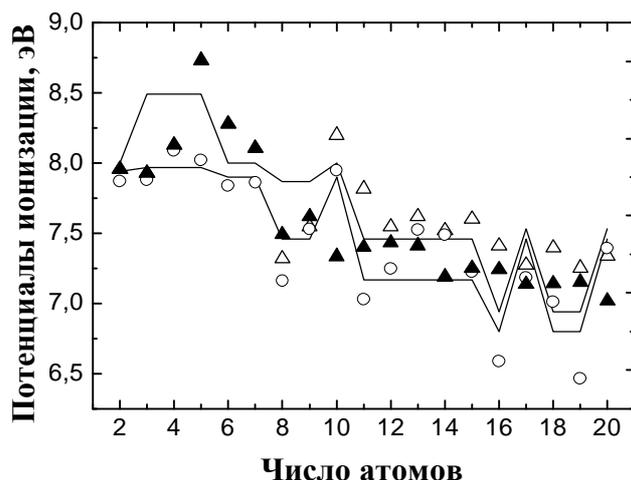
Как видно, рассчитанные нами энергии когезии для кластеров из регулярного канала роста оказались большими, чем для кластеров из [9], за исключением небольших энергетических отклонений у кластеров Si11 and Si19.



1 – MP4/6 -31 G* [8], 2 и 2' – ненормированный и перенормированный НМСС нерегулярный канал, полученный MP2/6-31G(d) [9], 3 – регулярный канал роста, 3' – переоптимизированный НМСС нерегулярный канал, полученный MP2/6-31G(d) [9]. Квадраты – реперные данные (метод Монте Карло [6])

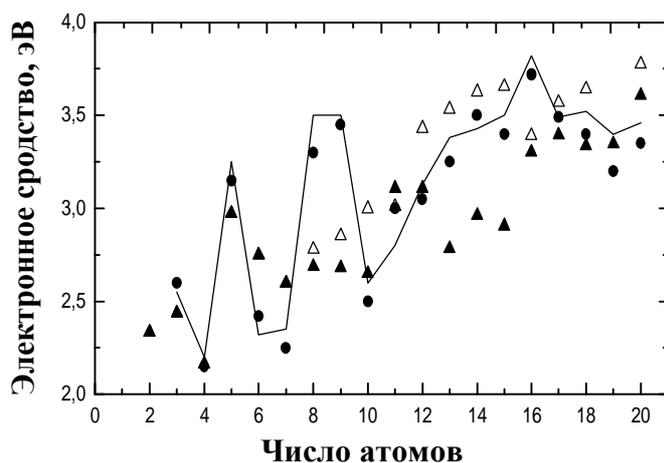
Рис. 4. Энергии когезии, вычисленные различными методами.

Исследованы наблюдаемые в экспериментах свойства двух каналов роста, такие как вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) (рис. 5) и энергии электронного сродства (ЭС) (рис. 6).



Кружочки – CCSD(T)/6-31G(d) [9]; закрашенные и незакрашенные треугольники – НМСС для регулярного канала роста и для переоптимизированных геометрий кластеров из [9]. Линии – экспериментальные нижние и верхние границы для потенциалов ионизации [4,10].

Рис. 5. Вертикальные потенциалы ионизации кластеров кремния, вычисленные различными методами



Кружочки – ПОГ [4]; закрашенные и незакрашенные треугольники – НМСС соответственно для регулярного канала роста и для переоптимизированных геометрий кластеров из [9]; Линии – экспериментальные данные [4].

Рис. 6. Вертикальные энергии средства электронов для кластеров кремния

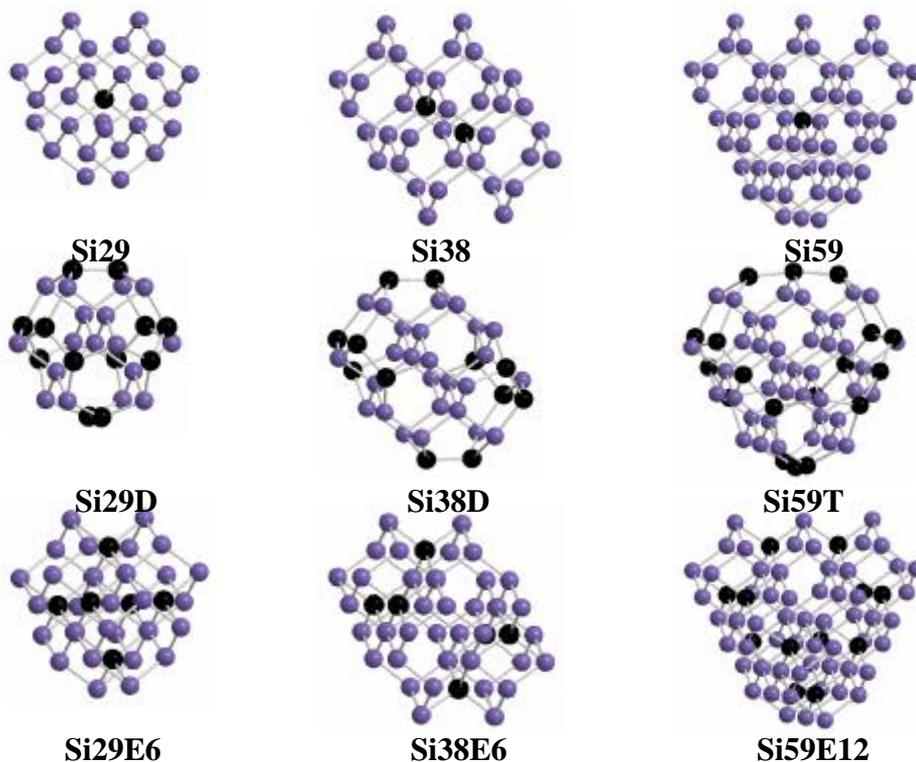
Как видно, наши результаты удовлетворительно согласуются с *ab initio* расчетами и экспериментом, правильно отражая тенденцию уменьшения ПИ и увеличения ЭС с ростом числа атомов в кластерах.

В четвертой главе исследуется влияние различных моделей поверхностной реконструкции алмазоподобных кластеров на их внутреннюю структуру. В качестве базиса были выбраны три кластера, вырезанные из объемной кремниевой структуры: кластер Si₂₉, центрированный на атоме кремния; Si₃₈, центрированный на Si-Si связи, который может рассматриваться как два объединенных кластера первого типа; кластер Si₅₈, также центрированный на атоме кремния (рис. 7).

Для устранения энергетически невыгодных оборванных связей на поверхности формировали димеры и тримеры (первый тип реконструкции). Также моделировали другой вид кластеров, внедряя дополнительные атомы на поверхность исходных кластеров таким образом, чтобы каждый из них занимал позицию, соответствующую тетраэдрической междуузельной позиции в объемном кремнии (сверхкоординация – второй тип реконструкции). Третий тип реконструкции достигался сглаживанием поверхности некоторых кластеров после их оптимизации удалением нескольких поверхностных атомов в возможно напряженных конфигурациях (рис. 8, Si₃₈D→Si₃₂S, Si₃₈E₆→Si₃₈S, Si₅₉E₁₂→Si₆₅S).

После оптимизации значительно сокращается поверхность димеризованного кластера Si₂₉D (рис. 8). Длины связей между димеризованными и соседними поверхностными атомами составляют 2.266 Å. Длина остальных связей примерно 2.31 Å. Кластер Si₃₈D показывает сильные поверхностные и внутренние реконструкции, которые приводят к образованию пентагоноподобных структур на поверхности из-за сильного сгибания димеров, так что один из атомов в

каждой паре становится трехкоординированным вершинным атомом. Расстояние между двумя центральными атомами – 2.293 Å.



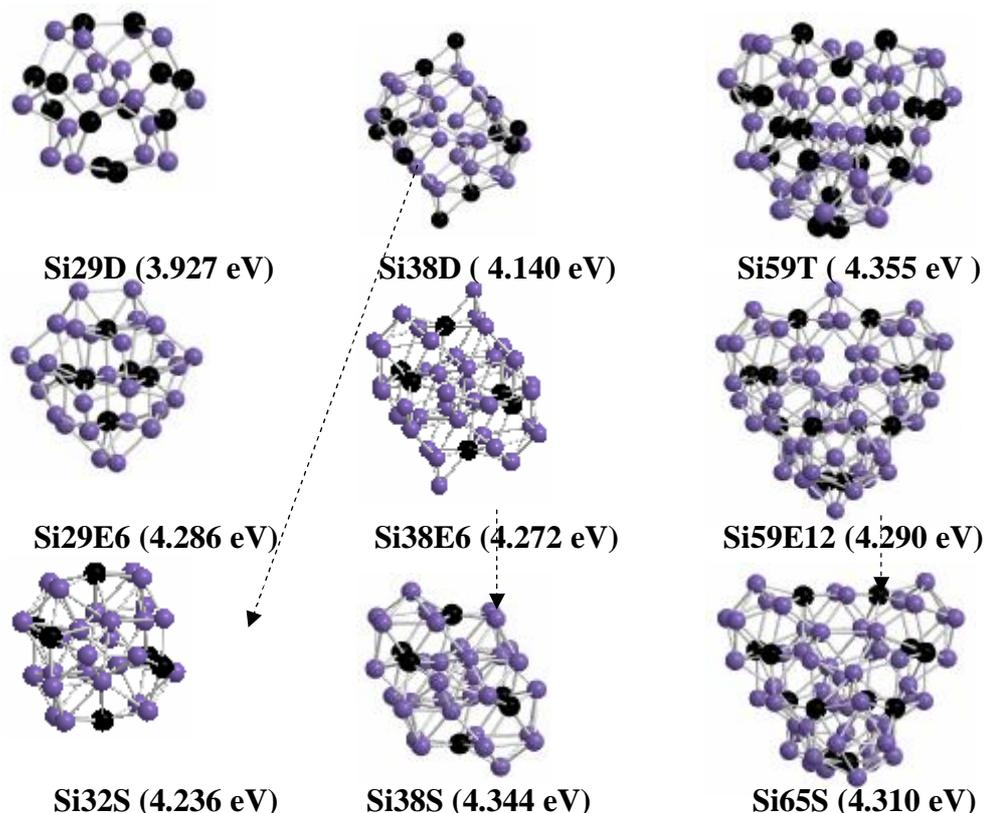
Идеальные структуры (верхний ряд), кластеры с димеризацией (Si29D, Si38D) и тримеризацией (Si59T) поверхностных двухкоординированных атомов (средний ряд), сверхкоординированные кластеры Si29E6, Si38E6, Si59E12 (нижний ряд). Центральные атомы в верхнем ряду, димеризованные и тримеризованные атомы в среднем ряду и внедренные атомы в нижнем ряду показаны черным цветом.

Рис. 7. Три прототипных алмазоподобных кластера Si29, Si38 и Si59

В тримеризованном кластере Si59T расстояние между центральным атомом и его первыми соседями равно 2.309 Å. Длины остальных связей больше, чем 2.32 Å. На поверхности кластера Si59T видны пентагональные фрагменты. Все три рассмотренных кластера сохраняют тетраэдрическую координацию атомов ядра. Когезивная энергия кластеров увеличивается с ростом их размера.

В сверхкоординированных кластерах (рис. 8) центральный атом полностью теряет свою тетраэдрическую координацию. После оптимизации он становится октаэдрически координированным из-за инверсии позиций шести внедренных атомов и четырех атомов, ближайших к центральному. В кластере Si59E12 на поверхности формируются пентагональные фрагменты. На примере кластера Si59E12 и его производного Si65S видно сильное влияние поверхностного сглаживания (третий тип реконструкции) на длины связей внутренних атомов. Расстояние между центральным атомом и его первыми соседями в сглаженном

кластере Si65S (2.373 Å) становится значительно больше, чем в Si59E12 (2.279 Å).



Поверхностная реконструкция типа димеризации (Si29D, Si38D) и тримеризации (Si59T) (верхний ряд); с дополнительно внедренными атомами на поверхность (Si29E6, Si38E6, Si59E12) (средний ряд); с удалением 6 вершинных атомов для разглаживания поверхности (Si32S, Si38S, Si65S) (нижний ряд). В скобках приведены их энергии когезии на один атом

Рис. 8. Оптимизированные геометрии алмазоподобных кластеров

Таким образом, с ростом размера алмазоподобных кластеров на их поверхности формируются пентагональные пирамиды. Такие структуры на поверхности оказались энергетически более выгодными, чем структуры с простыми димерами (тримерами) и треугольными или четырехугольными пирамидами. Пентагональные пирамиды являются ключевыми поверхностными фрагментами, так как вводят дополнительные связи, а также ослабляют напряжения, возникающие вследствие увеличения углов между связями. Следовательно, можно ожидать, что реконструированная поверхность наноразмерных алмазоподобных кластеров будет состоять преимущественно из пентагональных пирамид, прикрепленных к ядру кластера с алмазоподобной структурой, а не из димеризованных или тримеризованных структур.

В таблице 2 даны некоторые структурные и энергетические характеристики рассмотренных кластеров. ВЗМО-НСМО щель алмазоподобных кластеров Si29D, Si38D, Si59T растет с увеличением их размера. Для остальных кластеров, потерявших тетраэдрическую координацию, наблюдается нерегулярность

изменения щели с ростом размера кластеров в соответствии с экспериментальными данными. Максимальное значение щели (0.523 эВ) наблюдается для кластера Si29E6. Эти наблюдения обусловлены существованием низкокоординированных атомов (или оборванных связей) и напряженных атомов, которые обычно вводят поверхностные локализованные уровни в ВЗМО-НСМО щель. Оценка ВЗМО-НСМО щели для наноразмерных чистых кластеров кремния методом сканирующей туннельной спектроскопии [11], проведенная для широкой области размеров кластеров, дает величину порядка 0.45 эВ.

Для сравнительного анализа энергий были выбраны неалмазоподобные кластеры кремния, полученные в главе 3, и димеризованные и тримеризованные кластеры Si29D, Si38D, Si59T, которые после оптимизации сохраняют алмазоподобную структуру ядра. Как видно из табл. 2, наибольшая энергия связи на атом (4.355 эВ) среди алмазоподобных кластеров наблюдается у кластера Si59T. По величине она меньше, чем у неалмазоподобных (см. табл. 1, 4.499 эВ для Si61), так что квазиодномерные кластерные структуры остаются энергетически более выгодными для всей области рассмотренных размеров (рис. 9).

Полученные результаты показывают, что энергетически конкурентоспособными могут быть достаточно большие алмазоподобные кластеры, содержащие на поверхности фрагменты пентагональных пирамид. Их когезивная энергия растет с ростом размера.

Энергии кластеров из двух последних семейств, потерявшие тетраэдрическую координацию, не проявляют регулярной зависимости от числа атомов в кластере. К тому же, например, кластер Si59T имеет энергию связи на атом даже больше, чем Si59E12 и Si65S, в которых число атомов больше.

Таблица 2

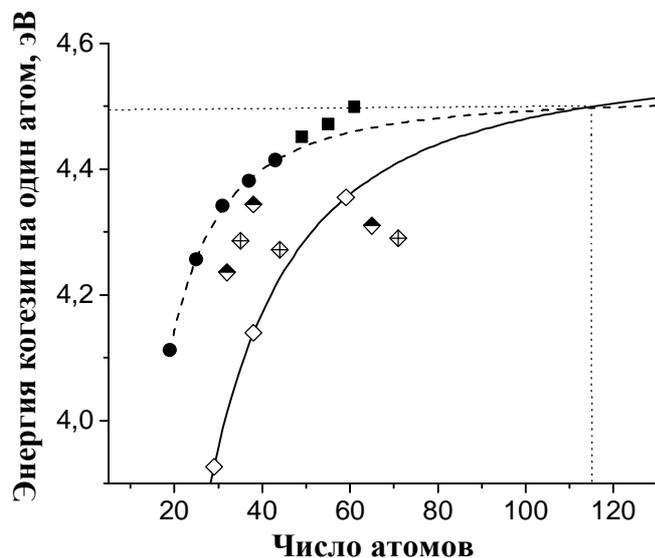
ВЗМО-НСМО щель (ΔE), среднее КЧ, среднее расстояние между ближайшими соседями ($R_{\text{сред}}$) и диаметр (D) кластеров с первоначально алмазоподобным ядром

Кластер	Si29D	Si38D	Si59T	Si29E6	Si38E6	Si59E12	Si32S	Si38S	Si65S
$K\bar{C}_{\text{aver}}$	3.172	5.105	5.017	5.486	5.500	5.521	5.687	5.737	5.662
$R_{\text{aver}}, \text{Å}$	2.285	2.417	2.434	2.444	2.458	2.452	2.480	2.469	2.463
$D, \text{Å}$	7.826	10.426	10.592	8.553	10.435	11.622	7.879	9.814	11.228
$E_{\text{coh}}, \text{эВ}$	3.927	4.140	4.355	4.286	4.272	4.290	4.236	4.344	4.310
$\Delta E, \text{эВ}$	0.028	0.098	0.166	0.523	0.149	0.03	0.217	0.463	0.083

Для установления точки перехода от неалмазоподобных к алмазоподобным кластерам нужны квантово-химические расчеты больших кластеров, однако мы можем оценить точку этого перехода путем экстраполяции энергий связи исследованных кластеров на большие кластерные размеры. Для этого была выбрана аналитическая функция

$$E_{coh} = E_{\infty} - E_{\infty} / \{1 + [(N - 1) / \tilde{N}]^q\} \quad (9)$$

с подгоночными параметрами $E_{\infty} = 4.573$ эВ, $\tilde{N} = 9.852$ и $q = 1.672$ (E_{∞} – значение насыщения когезивной энергии на один атом при числе атомов $N \rightarrow \infty$). Эта функция имеет физический смысл для $N \geq 1$ и равна нулю для отдельного изолированного атома. Эти три подгоночных параметра точно воспроизводят когезивные энергии трех алмазоподобных кластеров.



Черные точки и закрашенные квадраты – неалмазоподобные квазиодномерные кластеры, ромбы – кластеры с алмазоподобным ядром. Пустые ромбы – алмазоподобные кластеры (рис. 8, верхний ряд), перечеркнутые ромбы – кластеры с внедренными атомами (средний ряд), полужакрашенные ромбы – поверхностно сглаженные кластеры (нижний ряд).

Рис. 9. Энергии когезии на один атом для неалмазоподобных и алмазоподобных кластеров

На рис. 9 приведены кривые экстраполяции энергий когезии для квазиодномерных и алмазоподобных кластеров, полученные с использованием функции (9). Как видно, кривые пересекаются при размере кластеров, примерно равном 115 атомам.

Таким образом, нижнюю границу критического размера кластера для перехода от неалмазоподобных к алмазоподобным можно оценить порядка 115 атомов, а энергия когезии на один атом в точке перехода будет примерно 4.50 эВ, которая совпадает с наибольшей энергией неалмазоподобных кластеров, полученной для Si61.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы два канала роста наноразмерных кластеров кремния. Первый канал, представленный рядом низкоэнергетических кластеров кремния с $8 < n < 20$, получен неэмпирическим методом MP2/6-31G(d) и переоптимизирован в приближении НМСС. Большинство структур кластеров включают в себя

тригональные призмы и пентагональные структуры. В целом при переоптимизации кластеры сохраняют форму и топологию, за исключением нескольких случаев. Полученные результаты подтверждают правильность рассчитанных параметров метода и показывают, что НМСС может описывать кластеры кремния практически с точностью неэмпирических расчетов.

2. Обнаружен новый канал роста кремниевых кластеров, инициированный кластером Si_7 со структурой в виде пентагональной бипирамиды. Кластеры имеют квазиодномерную структуру с периодом, равным 6 атомам, и элементарной ячейкой в виде пентагональной пирамиды. Максимальный размер полученных кластеров – 61 атом. Выявлены закономерности изменения энергетических и спектроскопических характеристик кластеров в процессе роста.

3. Сравнительно исследованы энергии когезии, потенциалы ионизации и энергии электронного сродства для кластеров из двух каналов роста. Показано, что квазиодномерный канал энергетически более выгоден по сравнению с каналом, рассчитанным неэмпирическим методом. С ростом размера кластеров энергия когезии увеличивается, приближаясь к значению объемного материала. Вертикальные потенциалы ионизации и энергии сродства к электрону для кластеров из обоих каналов роста удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, правильно отражая тенденцию уменьшения потенциала ионизации и возрастания энергии сродства с ростом числа атомов, а также их всплески для отдельных кластеров.

4. Выявлены структурные изменения кластеров из квазиодномерного канала роста, обусловленные накоплением напряжений в связях между атомами вдоль центральной оси квазиодномерных кластеров по мере роста, в результате которых один конец кластера трансформируется почти полностью в двумерную структуру. Начиная с кластера Si_{49} , можно видеть формирование двумерного конца с четырехкоординированными атомами.

5. Исследовано влияние различных типов поверхностной реконструкции на структуру ядра алмазоподобных кластеров Si_{29} , Si_{38} , Si_{59} , в которых энергетически невыгодные оборванные связи на их поверхности были частично устранены димеризацией (тримеризацией) поверхностных связей, сверхкоординацией поверхностных атомов и удалением низкокоординированных атомов. Показано, что только кластеры с димеризованными и тримеризованными поверхностными атомами сохраняют свою внутреннюю тетраэдрическую структуру. Другие типы реконструкции приводят к структурам, не содержащим больше алмазоподобного ядра. Результаты расчетов показывают, что с ростом размера кластеров на поверхности кластеров формируются пентагональные пирамиды, прикрепленные к ядру с алмазоподобной структурой. Такие структуры энергетически более выгодны, чем структуры с простыми димерами (тримерами) и треугольными или четырехугольными пирамидами.

6. Показано, что энергия когезии димеризованных (тримеризованных) кластеров растет с ростом их размера, а в кластерах, потерявших тетраэдрическую координацию, не проявляет регулярной зависимости от числа атомов. ВЗМО-НСМО щель димеризованных (тримеризованных) кластеров растет с увеличением их размера. Для остальных кластеров наблюдается

нерегулярность изменения щели с ростом размера в соответствии с экспериментальными данными.

7. Проведено сравнительное исследование энергетических характеристик алмазоподобных и квазиодномерных кластеров кремния. В рассмотренной области кластерных размеров (≤ 71 атома) кластеры с алмазоподобным ядром энергетически менее выгодны по сравнению с неалмазоподобными кластерами, растущими по квазиодномерному каналу.

8. Путем экстраполяции энергий когезии на один атом кластеров двух структурных типов к объемному значению оценена нижняя граница перехода от неалмазоподобной структуры к алмазоподобной. Для случая перехода от квазиодномерной структуры к алмазоподобной эта величина составляет около 115 атомов.

Цитируемая литература

1. Khakimov Z.M. A new semiempirical electronic structure and total energy calculation method for solids and large molecules. //Comput. Mater. Sci. – Amsterdam, 1994. – V.3. – P.95-108.
2. Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. // Phys. Rev. – New York, 1954. – V.94. – №6. – P.1498-1524.
3. Молекулярные константы неорганических соединений. Справочник под ред. К.С. Краснова Москва: Химия, 1979.
4. 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. //J. Chem. Phys. – Melville, 1998. – V.109, № 12. – P.9401-9409.
5. Xu C., Taylor T. R., Burton G. R., Neumark D. M. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of silicon cluster anions Si_n^- ($n = 2-7$). //J. Chem. Phys. – Melville, 1998. V. 108, № 4. P. 1395-1406.
6. Grossman J. C. and Mitas L. Quantum Monte Carlo Determination of Electronic and Structural Properties of Si_n Clusters ($n \leq 20$). //Phys. Rev. Lett. – New York, 1995. – V. 74. – P. 1323-1327; L. Mitas, J. C. Grossman, I. Stich, and J. Tobik. //Phys. Rev. Lett. – New York, 2000. – V. 84. – P. 1479.
7. Curtiss L. A., Deutsch P. W., Raghavachari K. Binding energies and electron affinities of small silicon clusters ($n = 2-5$). //J. Chem. Phys. –Melville, 1992. –V. 96– №9. – P. 6868-6872.
8. Raghavachari K. and Rohlfing C. M. Bonding and stabilities of small silicon clusters: A theoretical study of Si_7 – Si_{10} . //J. Chem. Phys. – Melville, 1988. – V. 89, №4 – P. 2219-2234.
9. Zhu X. L., Zeng X. C. Structures and stability of small silicon clusters: Ab initio molecular- orbital calculations of Si_7 – Si_{11} . //J. Chem. Phys. – Melville, 2003. – V.118, №8. – P. 3558-3570. Zhu X. L., Zeng X. C., Lei Y. A., Pan B. Structures and stability of medium silicon clusters. II. Ab initio molecular orbital calculations of Si_{12} – Si_{20} . //J. Chem. Phys. – Melville, 2004. – V.120, №19. – P. 8985-8995.

10. Fuke K., Tsukamoto K., Misaizu F., Sanekata M. Near threshold photoionization of silicon clusters in the 248-146 nm region: Ionization potentials for Si_n . //J. Chem. Phys. – Melville, 1993. V.99, № 15. – P. 7807-7812.
11. Marsen B., Lonfat M., Scheier P., and Sattler K. Energy gap of silicon clusters studied by scanning tunneling spectroscopy. // Phys. Rev. B – New York, 2000. – V. 62. – P. 6892-6895.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Umarova F.T., Swihart M.T. Improved parameterization of non-conventional tight-binding method for simulation of silicon nanoclusters. //Uzbek J. Phys. – Tashkent, 2004. – Vol.6, №4. – P.264-269.
2. Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Sulaymanov N.T., Umarova F.T., Swihart M.T. Non-Conventional Tight-Binding Method for calculation of total energy and spectroscopic energies of atomic clusters. // Phys. Rev. B. – New York, 2005. – V. 72. – P. 115335-1-115335-11.
3. Хакимов З.М., Терещук П.Л., Мухтаров А.П., Умарова Ф.Т., Свихарт М.Т. Структура и свойства кремниевых наночастиц. //Узбек. Физич. Журн.– Ташкент, 2006.–Том 8 (№1-2)– С.20-25.
4. Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Sulaymanov N.T., Umarova F.T., Mukhtarov A.P., Swihart M.T. Non-Conventional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation of Bare Silicon and Silicon-hydrogen Clusters // ECS Transactions. – Denver, 2006.– V.2 (№7). – P. 279-287.
5. Tereshchuk P.L., Khakimov Z.M., Umarova F.T., Swihart M.T. Energetically Competitive Growth Patterns of Silicon Clusters: Quasi-one-dimensional Clusters versus Diamond-like Clusters // Phys. Rev. B. – New York, 2007. – V. 76. – P.125418-1-125418-9.
6. Хакимов З.М., Терещук П.Л., Умарова Ф.Т., Свихарт М.Т. Наночастицы кремния: получение, структура и свойства. //Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников: Тез. докл. Межд. конф. 20-21 декабря 2005. – Андижан, 2005. – С. 28-29.
7. Терещук П.Л., Хакимов З.М., Сулайманов Н.Т., Умарова Ф.Т., Свихарт М.Т. Energetically competitive patterns of silicon clusters growth. //6 Международная конференция по Современным проблемам Ядерной Физики: Тез. докл. Межд. конф. 19-22 сентября 2006. – Ташкент, 2006. – С. 188-189.
8. Khakimov Z.M., Tereshchuk P.L., Gafurov A.D., Swihart M.T. “Role of structural distortions and defects on growth behaviour and stability of silicon clusters”. // Nuclear Physics and its Applications: Abstracts of IV Eurasian Conference 31 October - 3 November 2006. – Baku, 2006. – P. 137.

Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига талабгор **Терещук Полина Леонидовна**нинг 01.04.07 – конденсатланган ҳолат физикаси ихтисослиги бўйича «Кремнийнинг наноўлчамли кластерлари тузилиши ва барқарорлигини ноанъанавий кучли боғланиш усулида тадқиқ қилиш» мавзусидаги диссертациясининг
РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: молекуляр-динамикавий моделлаштириш; кластерлар; кремний; когезия энергияси; олмооссимон ва олмооссимон бўлмаган тузилиш.

Тадқиқот объектлари: кремний нанокластерларининг хоссалари.

Ишнинг мақсади: Кремний наноўлчамли кластерларини кластер ўлчамлари ортиб бориши билан тузилишга оид ва энергетик характеристикаларининг ўзгариш қонуниятларини аниқлаш учун систематик тарзда квант-кимёвий моделлаштириш.

Тадқиқот усуллари: компьютерда моделлаштириш; ноанъанавий кучли боғланиш усули; молекуляр-динамик усул.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги. Биринчи марта ўсиш жараёнида ноанъанавий кучли боғланиш усулида ўрта (8 дан 20 атомлигача) ва катта (20 дан 61 атомлигача) барқарор кремний кластерларининг тузилишлари систематик моделлаштирилди. Уларнинг боғланиш энергияларини, ионланиш потенциалларини ва электронга тўйиниш энергияларини ўзгаришлари ҳисобланди. 8 дан 61 атомлигача ўлчамлар соҳасида олмооссимон бўлмаган квази-бир ўлчамли, пентагонал блоклардан иборат кремний кластерлари ўсишининг янги канали топилди. Квази-бир ўлчамли кремний кластерлари марказий ўқидаги атомлараро боғларда, уларнинг атомлари сони ортиб бориши билан ўсишини чекловчи структура зўриқишлари тўпланиб бориши жараёни аниқланди. Олмооссимон Si₂₉, Si₃₈, Si₅₉ кластерларнинг ички тузилишига сиртни қайта тузиш моделлари (сиртдаги боғланишларни димерлаш ва тримерлаш, сирт атомларини ўта координациялаш, паст даражада координацияланган атомларни олиб ташлаш) нинг таъсири кўрсатиб берилди. Квази-бир ўлчамли ва олмооссимон кластерлар тузилишига оид ва энергетик характеристикаларининг қиёсий таҳлили экстраполяция усулида квази-бир ўлчамли олмооссимон бўлмаган тузилишдан олмооссимон тузилишга ўтишнинг, 115 атомли бўлган қуйи чегарасини баҳолаш имконини берди.

Амалий аҳамияти. Ушбу ишнинг натижалари ковалент нанозарраларнинг тузилиши ва хоссалари, ўсиш ва сиртни қайта тузиш механизмларни тушуниб олиш учун тасавурларни ривожлантиришга сезиларли ҳисса қўшади, бу нанозарраларни у ёки бу сирт тузилишларини мақсадга мувофиқ синтез қилишда муҳим аҳамиятга эга.

Тадқиқ қилиниш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги. Ушбу иш соф фундаментал бўлиб унинг натижалари наноструктуралар тузилиши назариясида ва уларнинг ўсиш жараенларини ўрганишида қўлланилиши мумкин.

Қўлланиш соҳаси: конденсатланган ҳолат физикаси; наноўлчамли системалар.

РЕЗЮМЕ

диссертации **Терещук Полины Леонидовны** на тему: “Исследование структуры и стабильности наноразмерных кластеров кремния нетрадиционным методом сильной связи”

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ключевые слова: метод молекулярной динамики; кластеры; кремний; энергия когезии; алмазо- и неалмазоподобная структура.

Объекты исследования: структура и энергетические свойства наноразмерных кластеров кремния.

Цель работы: систематическое квантово-химическое моделирование наноразмерных кластеров кремния для установления закономерностей изменения структурных и энергетических характеристик с ростом их размера.

Методы исследования: компьютерное моделирование; нестандартный метод сильной связи (НМСС); молекулярно-динамический метод.

Полученные результаты и их новизна. Впервые проведено систематическое моделирование структуры и стабильности кластеров кремния размерами до 61 атома в процессе роста нетрадиционным методом сильной связи. Рассчитаны их энергии когезии, потенциалы ионизации и энергии электронного сродства. Обнаружен новый канал роста кластеров кремния в интервале от 8 до 61 атома, имеющий квазиодномерную структуру с периодом, равным шести атомам, и элементарной ячейкой в виде пентагональной пирамиды. Выявлены структурные искажения кластеров, обусловленные накоплением напряжений в связях между атомами вдоль центральной оси с ростом кластеров, в результате которого один конец кластеров трансформируется в двумерную структуру. Показано влияние различных моделей поверхностной реконструкции (димеризация, тримеризация, сверхкоординация поверхностных атомов, удаление низкокоординированных атомов) алмазоподобных кластеров Si₂₉, Si₃₈, Si₅₉ на их внутреннюю структуру. Обнаружено, что алмазоподобное ядро сохраняется в случае димеризованной (тримеризованной) поверхности. При этом наиболее стабильные кластеры содержат на поверхности пентагональные пирамиды. Проведен сравнительный анализ энергетических свойств квазиодномерных и алмазоподобных кластеров кремния. Методом экстраполяции оценена граница перехода от квазиодномерной структуры к алмазоподобной, составляющая около 115 атомов.

Практическая значимость. Результаты данной работы вносят заметный вклад в развитие представлений о структуре и свойствах ковалентных наночастиц, механизмах роста и роли реконструкции поверхности для фундаментального понимания основ нанофизики.

Степень внедрения и экономическая эффективность. Работа носит фундаментальный характер и ее результаты могут быть использованы в области теории строения наночастиц и изучения процессов их роста.

Область применения: физика конденсированного состояния; наноразмерные системы.

RESUME

Thesis of **Polina Leonidovna Tereshchuk** on the academic degree competition of the doctor of Philosophy on the candidate in physical and mathematic speciality 01.04.07 – condensed state physics subject: “Study of structure and stability of nanosized silicon clusters by nonconventional tight binding method”

Key words: tight-binding method; molecular dynamics simulation; clusters; silicon; cohesive energy; nondiamondlike and diamondlike structure.

Subjects of inquiry: structure and energetic properties of nanosized silicon clusters.

Aims of inquiry: systematical quantum-chemical simulation of nanosized silicon clusters for establishment of changing structural and energetic characteristic regularities with increasing cluster size.

Method of inquiry: computer simulations; self-consistent non-conventional tight-binding method; molecular dynamics method.

The results achieved and their novelty. First systematical simulation of structure and stability of silicon cluster contained up to 61 atoms during the process of growth has been studied using non-conventional tight-binding method. Their cohesive energies, ionization potentials and electron affinities have been calculated. A new growth pattern of silicon clusters having quasi-one-dimensional structure with a period of six atoms and unit cell in the form of a pentagonal pyramid in the range of sizes from 8 to 61 atoms has been revealed. The structural cluster distortions conditioned by accumulation of strains in the bonds between atoms along the central axis have been discovered. As a result one end of the clusters has converted into two-dimensional structure. Impact of models of surface reconstructions (dimerization and trimerization of surface bonds, overcoordination of surface atoms and removal of low-coordinated atoms) of diamond-like silicon clusters Si₂₉, Si₃₈, Si₅₉ on their internal structure have been shown. The diamond-like core remains only in the case of dimerized (trimerized) surface. The most stable clusters maintain pentagonal pyramids on their surface. Comparative analysis of structural and energetic properties of quasi-one-dimensional and diamond-like clusters has carried out. A lower bound of 115 atoms for the transition from the non-diamond-like to diamond-like structure has been estimated by extrapolation method.

Practical value. The obtained results noticeably contribute to development of understanding structure and properties covalent nanoparticles, growth mechanisms and role of surface reconstructions of nanoparticles for fundamental nanotechnology base. It can be taken into consideration at synthesis of nanoparticles for intentional production of nanoparticles with necessary properties.

Degree of embed and economic effectivity: The work is of pure fundamental significance and its results can be used in the field of theory of nanoparticle structures and processes of their growth.

Sphere of usage: condensed physics; nanoscale systems.