

Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц

© С.И. Курганский[¶], Н.А. Борщ

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 8 сентября 2003 г. Принята к печати 11 сентября 2003 г.)

Представлены результаты оптимизации геометрической структуры и расчета электронной структуры кремниевых анионных кластеров Si_{12}^- – Si_{16}^- . Для расчетов использовался полуэмпирический метод PM3. Рассматривались состояния с различной мультиплетностью ($2S + 1 = 2, 4$ и 6). Сопоставление результатов расчета с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показало, что для кластеров Si_{12}^- – Si_{14}^- хорошее согласие наблюдается для состояний с мультиплетностью 2. Для кластеров Si_{15}^- и Si_{16}^- с экспериментом согласуются спектры для мультиплетных состояний 4 и 2 соответственно.

1. Введение

В последнее десятилетие кремниевые кластеры стали объектом интенсивных исследований, как экспериментальных, так и теоретических. Это связано с возможностью их применения в оптоэлектронике [1] и с необходимостью поиска качественно новых материалов, способных ускорить переход от микроэлектроники к наноэлектронике. Кластеры могут стать основой таких материалов благодаря своим уникальным свойствам, таким как сильная зависимость их электронной структуры от размера и геометрических характеристик, что позволит моделировать необходимые характеристики устройств. Кремний является основным материалом современной полупроводниковой промышленности, поэтому кремниевые кластеры являются наиболее интересными объектами исследований.

Эксперименты по исследованию геометрической структуры наночастиц представляют собой довольно трудную задачу из-за сложности получения и выделения кластеров, содержащих заданное количество атомов. Поэтому теоретическое моделирование геометрии кластеров представляет собой отдельный интерес. Существует множество публикаций, в которых моделировалась структура кремниевых кластеров различными методами (см., например, [2–4]). При этом работ, где для получения структуры кластеров проводилась бы оптимизация геометрии с использованием полуэмпирических методов, представлено мало. Не рассматривалась также зависимость структуры кластеров от их мультиплетного состояния. Кроме того, ни в одной из работ не содержится хотя бы косвенного сравнения модельного расчета с экспериментальными данными.

В данной работе представлены результаты полуэмпирических расчетов геометрической и электронной структуры анионных кремниевых кластеров с единичным зарядом, включающих от 12 до 16 атомов кремния. Нами были получены геометрические структуры кластеров Si_{12}^- – Si_{16}^- для состояний с различными мультиплетностями ($2S + 1 = 2, 4$ и 6). Для каждой геометрической

конфигурации рассчитывалась электронная структура. На основе такого расчета были получены плотности электронных состояний и проведено их сопоставление с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [5]. Согласие теории и эксперимента позволяет сделать предположение о том, кластеры с какой именно структурой были получены в экспериментах. Кроме того, была проведена оптимизация геометрии и расчет электронной структуры кластера Si_{12}^- методом *ab initio*. Это позволило сопоставить адекватность полуэмпирического и неэмпирического методов. Как будет показано далее, использование полуэмпирического метода PM3 для исследования электронной структуры рассматриваемых кластеров более рационально, так как позволяет получить адекватные результаты при значительно меньшем времени расчета.

В качестве объектов исследования были выбраны анионные кластеры по той причине, что именно кластеры Si_n^- детектируются в экспериментах по получению [6] и, что особенно важно, по исследованию электронной структуры методами фотоэлектронной спектроскопии [5].

2. Метод расчета

Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 [7,8]. Этот метод основан на приближении, в котором пренебрегается двухатомным дифференциальным перекрытием (neglect of diatomic differential overlap — NDDO) [9]. В методе PM3 учитывается значительно большее количество экспериментальных данных, чем в других полуэмпирических методах, что обеспечивает более адекватные результаты [7,8]. Для неэмпирических расчетов использовался базис 6-21G.

В результате расчета получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.2 эВ и интенсивности всех распределений

[¶] E-mail: phssd18@main.vsu.ru

при каждом значении энергии складывались. Парциальные вклады S_{is} - и S_{ip} -состояний строились аналогично, при этом учитывалось, что интенсивность каждой линии, соответствующей молекулярной орбитали, равна сумме квадратов коэффициентов в разложении молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей. Совмещение рассчитанных и экспериментальных спектров по энергетической шкале проводилось по положению главного максимума.

3. Геометрическая структура

На рис. 1 показаны оптимизированные по описанному выше принципу геометрические структуры кластеров Si_{12}^- и Si_{14}^- для состояний с мультиплетностью 6 и кластера Si_{16}^- для состояния с мультиплетностью 2. Как будет показано далее, именно для этих структур наблюдается наилучшее согласие теоретических и экспериментальных спектров. Структуры, соответствующие остальным мультиплетным состояниям этих кластеров, а также структуры кластеров Si_{13}^- и Si_{15}^- подробно рассмотрены далее. В табл. 1 приведены типы симметрии каждой структуры, а также энергия связи, приходящаяся на атом.

Si_{12}^- . Все три структуры кластера Si_{12}^- для различных мультиплетностей относятся к группе симметрии C_s . Каждую из них можно описать как шестиугольную бипирамиду с 4 дополнительными атомами. Наиболее устойчивой является структура, соответствующая состоянию с мультиплетностью 2. В этом кластере на один атом приходится большая энергия связи, чем в кластерах с мультиплетными состояниями 4 и 6. Расстояния между ближайшими атомами в основании бипирамиды не одинаковы. Между атомами, расположенными по соседству с вершинными, расстояние составляет 2.48 \AA , тогда как остальные расстояния в этом кольце равны только 2.23 \AA . Структура кластера, полученная путем оптимизации неэмпирическим методом, идентична полученной в результате оптимизации полуэмпирическим методом. Межатомные расстояния отличаются в среднем на 10%.

Si_{13}^- . Структура анионного кластера Si_{13}^- в состоянии с мультиплетностями 2 и 4 подобна структуре кластера Si_{12}^- . Это также шестиугольная бипирамида, но уже с 5 дополнительными атомами. Расстояния между ближайшими атомами в основании этой бипирамиды уменьшаются по мере удаления от совокупности дополнительных атомов. Таким образом, можно отметить, что при уменьшении числа соседних атомов расстояния между ближайшими атомами уменьшаются. Кластер Si_{13}^- в мультиплетном состоянии $2S + 1 = 6$ имеет несколько иную структуру. Это две соединенные по одной из граней пятиугольные бипирамиды с 1 дополнительным атомом каждая. Наибольшая энергия связи на атом соответствует кластеру Si_{13}^- в состоянии с мультиплетностью 2.

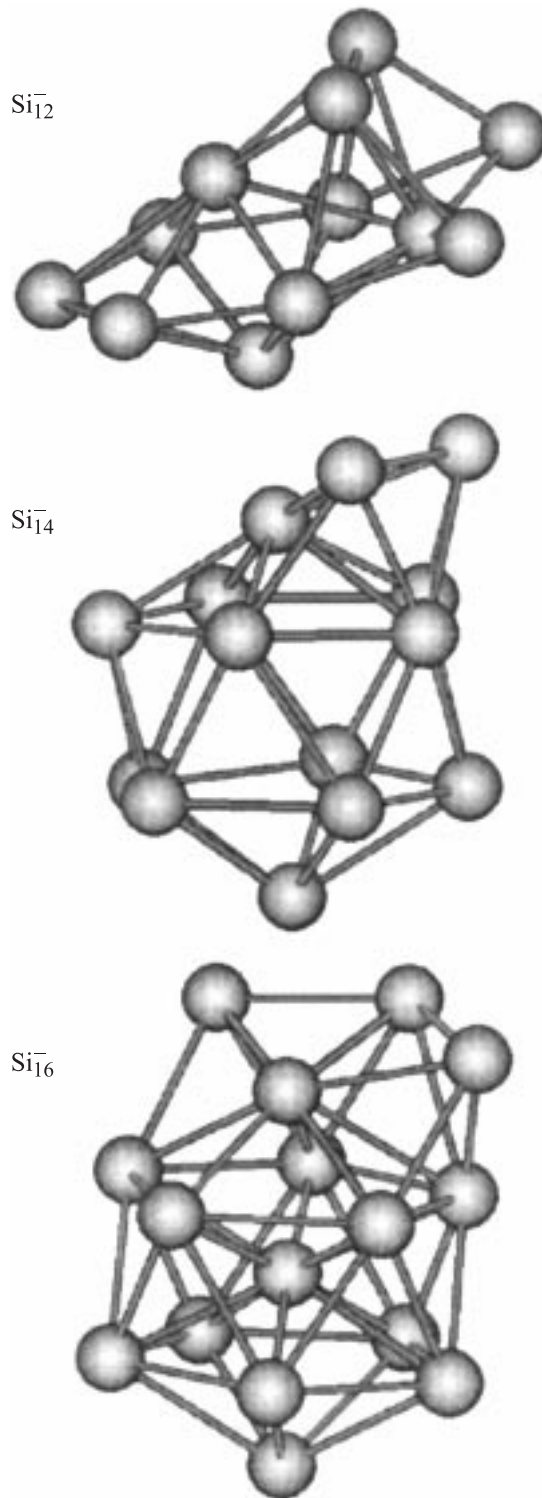


Рис. 1. Оптимизированная геометрическая структура кластеров Si_{12}^- и Si_{14}^- для состояний с мультиплетностью 6 и Si_{16}^- для состояния с мультиплетностью 2.

Si_{14}^- . Структура кластера Si_{14}^- представляет собой икосаэдр с 2 дополнительными атомами. Кластеры с мультиплетностями 2 и 4 имеют структуру с симметрией C_{2v} . Кластер в мультиплетном состоянии $2S + 1 = 6$ имеет

Таблица 1. Параметры геометрической структуры и энергия связи в кластерах Si_{12}^- – Si_{16}^-

Кластер	Симметрия			Энергия связи, эВ/атом		
	$2S + 1 = 2$	$2S + 1 = 4$	$2S + 1 = 6$	$2S + 1 = 2$	$2S + 1 = 4$	$2S + 1 = 6$
Si_{12}^-	C_s	C_s	C_s	4.59	4.53	4.55
Si_{13}^-	C_s	C_s	C_1	4.72	4.69	4.68
Si_{14}^-	C_{2v}	C_{2v}	C_s	4.77	4.74	4.68
Si_{15}^-	C_{2v}	C_{2v}	C_s	4.97	4.91	4.88
Si_{16}^-	C_1	C_1	C_s	4.94	4.93	4.91

структуру с более низкой симметрией C_s . Наибольшая энергия связи, приходящаяся на атом, соответствует кластеру в состоянии с мультиплетностью 2.

Si_{15}^- и Si_{16}^- . Кластеры Si_{15}^- и Si_{16}^- имеют схожие структуры, которые можно получить путем центрирования двенадцатиатомного икосаэдра и добавления 2 и 3 вершинных атомов соответственно. Самая устойчивая конфигурация из 15 атомов кремния наблюдается для состояния с мультиплетностью 4, а кластер Si_{16}^- является наиболее стабильным в состоянии с мультиплетностью 2.

4. Электронная структура

На рис. 2 показаны рассчитанная плотность состояний и экспериментальные фотоэлектронные спектры [5]. За нулевое значение по энергии принято положение самой верхней заполненной орбитали. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает, что только для кластера Si_{16}^- наилучшее согласие расчета и эксперимента наблюдается для самой устойчивости конфигурации (т.е. с мультиплетностью 2). Для кластеров с другим числом атомов эксперименту соответствуют спектры, полученные для структур, имеющих не максимальное значение энергии связи на атом. Так, для кластеров Si_{12}^- – Si_{14}^- экспериментальным соответствуют спектры для состояний с мультиплетностью 6, для кластера Si_{15}^- — с мультиплетностью 2. Полученный методом *ab initio* спектр для кластера Si_{12}^- согласуется с экспериментальным значительно хуже, чем спектр, полученный в результате полуэмпирического расчета. Несмотря на то что энергетическое положение основных особенностей неэмпирического спектра практически совпадает с положением максимумов в экспериментальном (табл. 2), форма спектров значительно различается (рис. 2, а). Расчет полуэмпирическим методом дает спектр, согласующийся с экспериментальным и по форме, и по энергетическому положению основных максимумов.

Анализируя спектры, можно отметить следующее. Во всех кластерах у потолка валентной полосы доминирует вклад *Sip*-состояний. В кластере Si_{12}^- *Sis*-состояния локализованы в области спада интенсивности спектра *Sip*-состояний. В кластере Si_{13}^- парциальные вклады *Sis*- и *Sip*-состояний более размыты и особенности спектров *Sis*- и *Sip*-состояний в интервале (-1) – (-3) эВ

совпадают. В спектрах кластеров Si_{14}^- – Si_{16}^- максимум *Sis*-состояний смещается к потолку валентной полосы, совпадая по энергии с главным максимумом спектра *Sip*-состояний. При этом преобладающий вклад *Sip*-состояний в области около 0 эВ сохраняется.

В качестве характеристик электронной структуры нами также были получены ширина валентной зоны кла-

Таблица 2. Энергетическое положение основных особенностей в спектрах кластера Si_{12}^-

Эксперимент [5]	Расчет PM3	Расчет <i>ab initio</i>
0.0	0.2	–
0.6	0.6	0.6
1.0	1.0	1.1
1.8	1.5	1.6
2.5	2.2	2.6

Примечание. Приведены энергии (в эВ) относительно верхней заполненной орбитали.

Таблица 3. Основные характеристики электронной структуры кластеров Si_{12}^- – Si_{16}^-

Кластер	Мультиплетность	E_v , эВ			$E_{\text{НОМО-LUMO}}$, эВ		
		спин вверх	спин вниз	полная	спин вверх	спин вниз	полная
Si_{12}^-	$2S + 1 = 2$	13.51	13.12	13.50	4.34	3.97	3.97
	$2S + 1 = 4$	14.08	13.52	14.08	3.18	3.47	3.06
	$2S + 1 = 6$	13.60	12.80	13.60	3.90	4.20	3.65
Si_{13}^-	$2S + 1 = 2$	13.98	13.51	13.98	4.13	3.87	3.68
	$2S + 1 = 4$	14.03	13.37	14.03	3.90	4.11	3.57
	$2S + 1 = 6$	14.28	13.55	14.28	3.83	3.97	3.61
Si_{14}^-	$2S + 1 = 2$	13.47	13.53	13.63	3.59	4.08	3.75
	$2S + 1 = 4$	13.99	13.05	13.99	3.94	3.63	3.17
	$2S + 1 = 6$	14.23	12.93	14.23	3.82	3.29	2.82
Si_{15}^-	$2S + 1 = 2$	15.12	14.84	15.12	4.07	3.88	3.92
	$2S + 1 = 4$	15.30	14.55	15.30	3.81	3.88	3.25
	$2S + 1 = 6$	15.38	14.35	15.38	3.97	3.73	3.34
Si_{16}^-	$2S + 1 = 2$	15.22	15.14	15.24	3.68	3.70	3.70
	$2S + 1 = 4$	15.46	14.96	15.46	3.77	3.55	3.48
	$2S + 1 = 6$	15.45	14.59	15.45	3.71	3.70	3.14

Примечание. E_v — ширина валентной полосы, $E_{\text{НОМО-LUMO}}$ — ширина щели НОМО-LUMO.

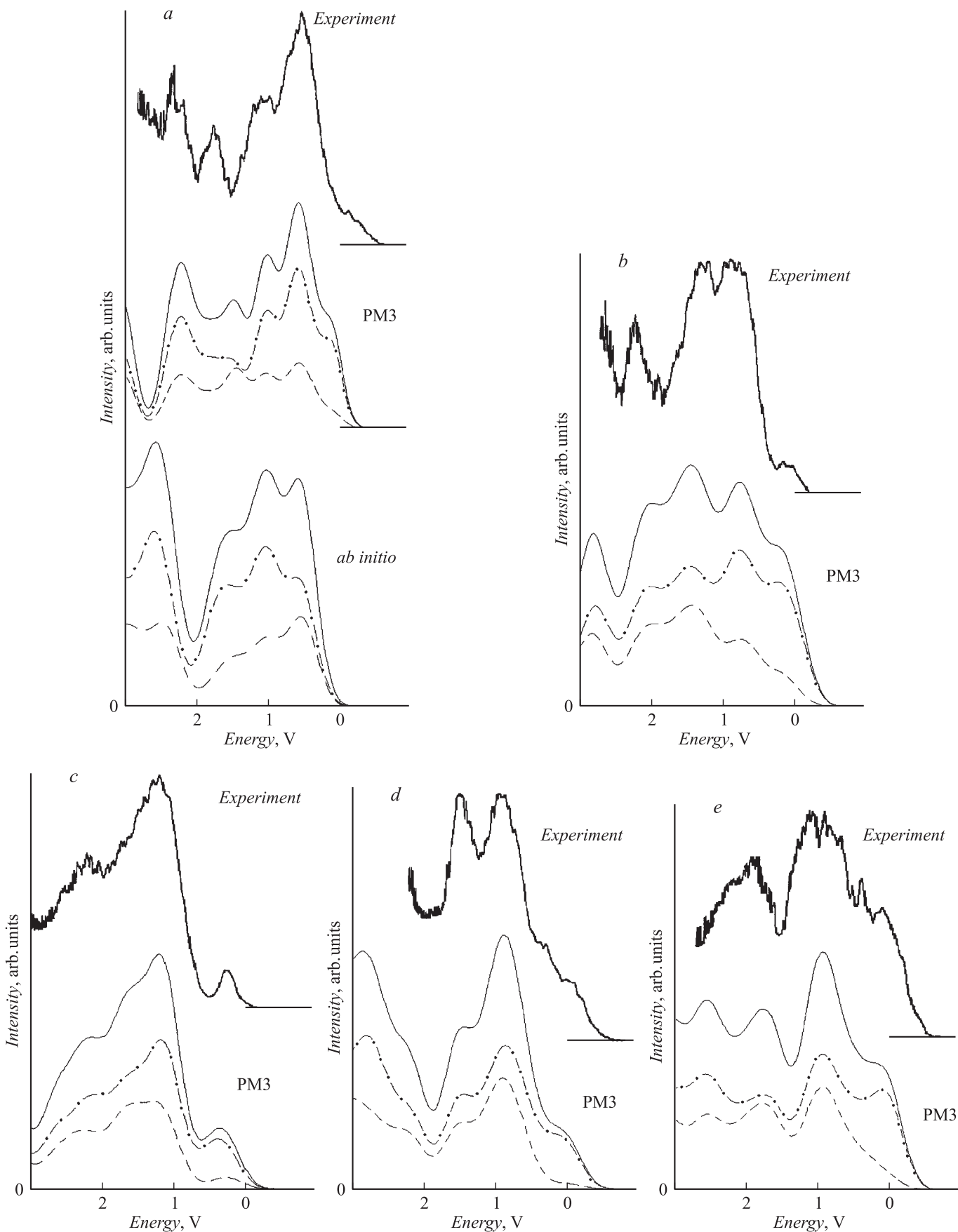


Рис. 2. Экспериментальные [5] и теоретические фотоэлектронные спектры кластеров Si_{12}^- (a), Si_{13}^- (b), Si_{14}^- (c), Si_{15}^- (d), Si_{16}^- (e) (сплошные кривые). Штриховые кривые — вклады $\text{Si}s$ -состояний, штрихпунктирные — вклады $\text{Si}p$ -состояний.

стеров и ширина щели между самой верхней заполненной и самой нижней незаполненной орбиталью (щели НОМО–LUMO). Эти значения приведены в табл. 3.

5. Заключение

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы.

1) Геометрическая структура кластеров Si_{12}^- и Si_{13}^- может быть представлена как шестиугольная бипирамида с дополнительными атомами. Исключение составляет структура кластера Si_{13}^- в состоянии с мультиплетностью 6.

2) Структуры кластеров Si_{14}^- – Si_{16}^- представимы как икосаэдры с дополнительными атомами, центрированные в случае кластеров Si_{15}^- и Si_{16}^- .

3) Соответствие экспериментальных и рассчитанных фотоэлектронных спектров кластеров Si_{12}^- – Si_{14}^- получено для состояния с мультиплетностью 6, для кластеров Si_{15}^- и Si_{16}^- соответствие наблюдается в случае мультиплетностей 4 и 2 соответственно. Для кластера Si_{12}^- полумпирический метод позволил получить спектр, значительно лучше согласующийся с экспериментальным, чем спектр, полученный в результате неэмпирического расчета.

4) Вблизи потолка валентной полосы всех кластеров доминирует вклад $\text{Si}p$ -состояний. В кластерах Si_{14}^- – Si_{16}^- максимум спектра $\text{Si}s$ -состояний расположен значительно ближе к потолку валентной полосы, чем в спектрах $\text{Si}s$ -состояний в кластерах Si_{12}^- и Si_{13}^- .

Список литературы

- [1] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo. *Nature*, **408**, 440 (2000).
- [2] B.K. Panda, S. Mukherjee, S.N. Behera. *Phys. Rev. B*, **63**, 45 404 (2001).
- [3] D.K. Yu. R.Q. Zhang, S.T. Lee. *Phys. Rev. B*, **65**, 245 417 (2002).
- [4] K.M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.Y. Lu, C.Z. Wang, G.W. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold. *Nature*, **392**, 582 (1998).
- [5] M. Astruc Hoffmann, G. Wriggle, B. Issendorff, J. Muller, G. Gantefor, H. Haberland. *Europ. Phys. J.*, **D16**, 9 (2001).
- [6] H. Huiira, T. Miyazaki, T. Kanayama. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1773 (2001).
- [7] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- [8] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- [9] *Полумпирические методы расчета электронной структуры*, под ред. Дж. Сигала (М., Мир, 1980) т. 1.

Редактор Л.В. Шаронова

Geometrical structure and spectral properties of silicon nanoparticles

S.I. Kurganskii, N.A. Borsch

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract In this work the results of geometrical structure optimization and electronic structure calculation of anion silicon clusters Si_{12}^- – Si_{16}^- are presented. In calculating a semi-empirical method PM3 was used. The states with various multiplicity ($2S + 1 = 2, 4$ and 6) were considered. The comparison of our results with experimental photoelectron spectra has shown that for Si_{12}^- – Si_{16}^- clusters good agreement of calculation and experiment is observed for states with the multiplicity 2. For clusters Si_{15}^- and Si_{16}^- , spectra with multiplicity 4 and 2, are in good agreement with experiment, respectively.