

Моделирование колебательных спектров нанокластеров SiO_2

© А.Н. Руденко, В.Г. Мазуренко, А.В. Вольхин

Уральский государственный технический университет—УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: mvg@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2009 г.)

В окончательной редакции 4 ноября 2009 г.)

Проведены расчеты плотности колебательных состояний нанокластеров $\alpha\text{-SiO}_2$ различного диаметра. Расчеты выполнены на основе модели оболочек в рамках гармонического приближения. При уменьшении диаметра наночастиц наблюдается увеличение плотности колебательных состояний в низкочастотной области, сдвиг спектра в высокочастотной области и появление щелевых колебаний. Дается интерпретация наблюдаемых особенностей.

Работа выполнена в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ № 2.1.1/779.

В настоящее время исследование низкоразмерных и наномасштабных материалов является одним из ключевых направлений физики конденсированного состояния. Основной причиной актуальности подобных исследований является широкий потенциал использования таких объектов в различных технологических областях [1,2].

Настоящая работа посвящена моделированию колебательных спектров сферических нанокластеров диоксида кремния, построенных на основе $\alpha\text{-SiO}_2$. Несмотря на то что в настоящее время отсутствует какая-либо экспериментальная информация о структуре и стабильности таких объектов, теоретические исследования способны предсказать их необычные свойства, определить влияние размерных эффектов на эти свойства и выделить основные микроскопические механизмы их формирования. Эти исследования могут служить стимулом к целенаправленному синтезу и экспериментальному изучению таких систем с последующим технологическим применением в качестве компонент тех или иных перспективных устройств.

В настоящее время в литературе имеется информация о теоретическом изучении колебательных и термодинамических свойств ряда металлических [3–5] и ковалентных [6,7] нанокластеров. Исследования показывают, что основное отличие изучаемых свойств нанокластеров по сравнению со свойствами объемных кристаллических систем связано с изменением характера низкочастотных и высокочастотных колебаний. Это обстоятельство достаточно очевидно исходя из общего анализа колебательных свойств кристаллов при изменении размерности системы [8]. Однако такие особенности не являются универсальными и могут меняться не только количественно, но и качественно от материала к материалу. Так, направление высокочастотного смещения колебательного спектра может быть различно для наночастиц с разным типом химической связи, а низкочастотное колебательное поведение непосредственно связано с линейными размерами рассматриваемой системы. В этой связи изучение нанокластеров $\alpha\text{-SiO}_2$ представляет так-

же и фундаментальный интерес — как типичный пример двухкомпонентной системы с ионно-ковалентной связью. Еще одной особенностью данной системы является наличие щели в колебательном спектре. Как показывают теоретические исследования колебательных свойств поверхности α -кварца [9], поверхностные колебания могут давать вклад в щелевой области. Влияние же размерных эффектов на щелевые колебания в системах с ионно-ковалентной связью в настоящее время еще не изучено.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование особенностей колебательных спектров нанокластеров α -кварца в зависимости от их размера.

Корректное моделирование физических свойств наномасштабных объектов даже в случае, когда их линейный размер составляет лишь несколько нанометров, возможно только при использовании эмпирических и полуэмпирических подходов к описанию взаимодействия между атомами. В настоящей работе для описания межатомных взаимодействий использовали модель оболочек [10], предполагающую явное наличие электронной оболочки у кислорода. Используемая модель включала парные взаимодействия: $\text{Si}-\text{O}_{\text{shell}}$, $\text{O}_{\text{shell}}-\text{O}_{\text{shell}}$, описываемые потенциалом Букингема, взаимодействие $\text{O}_{\text{core}}-\text{O}_{\text{shell}}$, описываемое квадратичным потенциалом, и трехчастичное взаимодействие $\text{O}_{\text{shell}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{shell}}$, описываемое потенциалом косинусов. Здесь O_{core} и O_{shell} — соответственно ядро и оболочка кислорода. Параметризация используемых потенциалов, а также все представленные в работе расчеты проведены с использованием программного пакета GULP [11]. На начальном этапе были проведены расчеты плотности колебательных состояний (ПКС) объемных кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$, которые показали, что при использовании одинаковых параметров решетки плотность колебательных состояний практически идентична ПКС, полученной в работе [12] неэмпирическими методами, основанными на теории возмущения функционала плотности [13]. Этот результат подтверждает адекватность используемых модельных представлений.

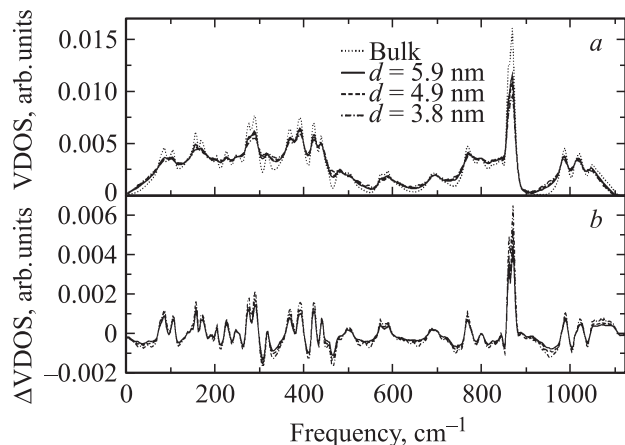


Рис. 1. *a)* Полная плотность колебательных состояний нанокластеров α -SiO₂ в сравнении с ПКС массивного кристалла α -SiO₂. *b)* Разность ПКС нанокластеров различного размера и ПКС массивного кристалла α -SiO₂.

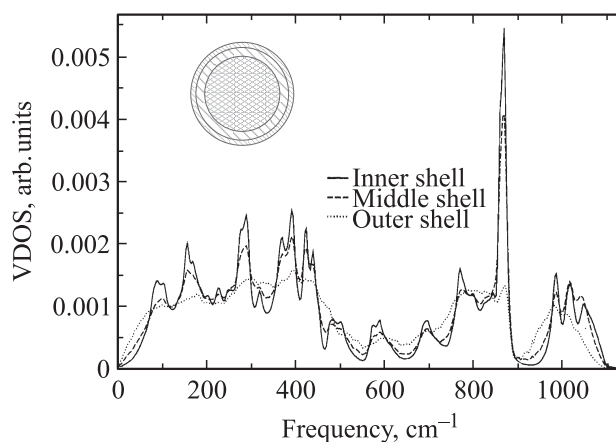


Рис. 2. PKS нанокластера α -SiO₂ диаметром $d = 3.8$ nm, спроектированная на различные области в кластере: внутреннюю оболочку (inner shell), промежуточную оболочку (middle shell) и внешнюю оболочку (outer shell).

Для моделирования атомной структуры нанокластеров SiO₂ были выбраны сферические кластеры диаметром от 2 до 6 nm, содержащие от 316 до 6600 атомов и имеющие решетку α -кварца. Дополнительная структурная оптимизация исходной геометрии, которая могла бы привести к некоторой релаксации и реконструкции поверхности кластеров, не проводилась. Основанием для исключения эффектов релаксации при исследовании колебательных свойств нанокластеров α -SiO₂ послужили данные рентгеновских исследований структуры ковалентных нанокластеров, показавших, что релаксация в них очень мала [14]. Вычисление PKS проводилось в рамках гармонического приближения путем численной диагонализации динамической матрицы и определения набора частот колебаний в прямом пространстве.

На рис. 1 приведены полученные плотности колебательных состояний для объемного кристалла α -SiO₂

и нанокластеров α -SiO₂ диаметром 3.8, 4.9 и 5.9 nm, состоящих из 1699, 3615 и 6600 атомов соответственно. Видно, что при увеличении числа атомов (диаметра кластера) спектры приближаются к спектру объемного кристалла, поскольку уменьшается доля поверхностных атомов.

В колебательных спектрах нанокластеров α -SiO₂ можно выделить следующие особенности.

1) Увеличение колебательных мод в длинноволновой области и близкий к линейному характер зависимости PKS по сравнению с квадратичной зависимостью, характерной для массивного кристалла в области 0–70 cm⁻¹. Эта особенность отмечалась во многих работах по исследованию наномасштабных систем и связана с эффектами конечного размера.

2) Наличие колебаний в щелевой области 900–950 cm⁻¹, не наблюдающихся для массивного кристалла. Появление таких колебаний, очевидно, связано с возникновением поверхностных колебательных мод за счет эффектов конечного размера в рассматриваемой системе.

3) Сдвиг граничной частоты колебательного спектра в область низких частот по сравнению со спектром массивного кристалла. Наиболее вероятно, что такое поведение связано с изменением координационного числа поверхностных атомов, повышением энергии межатомной связи, приводящей к уменьшению частот колебаний.

Для определения явных причин особенностей, наблюдаемых в спектрах нанокластеров, были проведены расчеты полных PKS, спроектированных на позиции атомов, находящихся в различном окружении. В качестве примера на рис. 2 приведена PKS нанокластера диаметром $d = 3.8$ nm, спроектированная на три пространственные оболочки кластера: внутреннюю и промежуточную. Для более наглядного сравнения спектров объем каждой оболочки был выбран равным и содержал одинаковое количество атомов. Таким образом, дополнительная нормировка спектров не проводилась.

Из рис. 2 виден общий характер зависимости атомных колебаний от расстояния до поверхности кластера. По мере приближения к поверхности начинают проявляться отмеченные выше особенности спектров: увеличение числа длинноволновых колебаний, щелевые колебания и высокочастотный сдвиг. Достаточно очевидно, что наиболее отчетливо эти особенности проявляются для поверхностных атомов. Если колебательные спектры внутренней и промежуточной области кластера очень близки друг к другу и имеют многопиковую структуру, то спектр поверхностной области существенно отличается — он сильно сглажен и практически не имеет пиков. Необходимо отметить, что низкочастотная зависимость спектра поверхностных атомов имеет ясный линейный характер, что согласуется с имеющимися представлениями о колебании низкоразмерных систем и удовлетворяет выражению $g(\omega) \sim \omega^{d-1}$, где d — размерность системы [8]. Таким образом, низкочастотная зависимость PKS для всего кластера должна иметь вид

$g(\omega) \sim c\omega^2 + (1 - c)\omega$, где c — некоторый коэффициент ($0 < c < 1$), зависящий от размера кластера.

Появление колебательных мод в шелевой области спектра в случае нанокластеров не может быть связано с наличием локализованных колебаний, поскольку структура кластеров локально изоморфна структуре массивного кристалла и не имеет дефектов. Таким образом, наиболее вероятным источником колебаний в области $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ является смещение оптических колебаний в диапазоне $950\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот. Причиной такого смещения являются, как уже упоминалось, пониженное число межатомных связей и дополнительные степени свободы атомов, способствующие возникновению колебаний с более низкими частотами. Однако такая тенденция не является универсальной для кластеров конечного размера и зависит от его химического состава и характера межатомного взаимодействия. Как было показано в работе [3], для металлических кластеров характерно, напротив, смещением спектра в сторону более высоких частот. Однако в данном случае оно не обусловлено эффектами конечного размера, а связано с эффектами релаксации, приводящими к уменьшению межатомного расстояния вблизи поверхности.

Несмотря на то что эффекты релаксации менее заметны в случае полупроводниковых кристаллов [15,16], их изучение довольно интересно с фундаментальной точки зрения. Непосредственная минимизация энергии системы со многими степенями свободы, какой являются рассматриваемые нанокластеры, достаточно трудоемка. Более того, при оптимизации в случае ионно-ковалентных кристаллов требуется учитывать как многочастичные взаимодействия, ответственные за корректное описание ковалентных связей, так и дальнедействующие, позволяющие моделировать взаимодействия между заряженными ионами. Указанное обстоятельство выводит такие исследования за рамки настоящей работы, но, несомненно, сохраняет интерес к дальнейшим исследованиям релаксационных эффектов в низкоразмерных фазах SiO₂.

Полученные результаты будут служить основой для дальнейших исследований колебательных и термодинамических свойств реальных наномасштабных материалов на основе диоксида кремния.

Список литературы

- [1] C.P. Poole, F.J. Owens. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J. (2003). 201 p.
- [2] Handbook of nanotechnology / Ed. V. Bhushan. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2004). 1258 p.
- [3] R. Meyer, L.J. Lewis, S. Prakash, P. Entel. Phys. Rev. B **68**, 104 303 (2003).
- [4] R. Meyer, P. Entel. Z. Kristallogr. **222**, 646 (2007).
- [5] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко. ФММ **98**, 22 (2004).
- [6] X. Hu, G. Wang, W. Wu, P. Jiang, J. Zi. J. Phys.: Cond. Matter **13**, L835 (2001).
- [7] H. Fu, V. Ozolins, A. Zunger. Phys. Rev. B **59**, 2881 (1999).
- [8] C. Kittel. Introduction to solid state physics. 7th ed. Wiley, N.Y. (1996). 689 p.
- [9] В.Г. Мазуренко, В.С. Кортов, А.Ф. Зацепин. Поверхность. Физика, химия, механика **11**, 110 (1987).
- [10] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. B **112**, 603 (1958).
- [11] J.D. Gale, A.L. Rohl. Mol. Simul. **29**, 291 (2003).
- [12] C. Lee, X. Gonze. Phys. Rev. B **51**, 8610 (1995).
- [13] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [14] H. Mänder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U. Klemradt, H. Lüth, R. Herio, M. Ligeon. Thin Solid Films **221**, 27 (1992).
- [15] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. Appl. Phys. Lett. **69**, 200 (1996).
- [16] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **79**, 1770 (1997).