

# Термическая неустойчивость фуллеренов кремния, стабилизируемых водородом. Компьютерный эксперимент

© А.Е. Галашев<sup>†</sup>

Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 10 июля 2007 г. Принята к печати 19 сентября 2007 г.)

Методом молекулярной динамики теоретически исследована структура и кинетические свойства полого однослойного кластера  $\text{Si}_{60}$ , имеющего структуру фуллерена, в области температур  $10 \leq T \leq 1760$  К. Выполнено 5 серий расчетов с созданием у кластера  $\text{Si}_{60}$  следующих сред: вакуума, внутренней области фуллерена, заполненной 30 и 60 атомами Н при наличии и без наружного водородного окружения из 60 атомов. Средний радиус  $\bar{R}_{cl}$  кластера кремния увеличивается с ростом температуры, достигая наибольшего значения при отсутствии водорода вблизи кластера и приобретая более низкие значения в случае полной компенсации свободных связей у атомов Si атомами водорода, находящимися внутри кластера, при отсутствии снаружи водородной „шубы“. С увеличением температуры уменьшаются среднее число Si-Si-связей  $\bar{n}_b$ , приходящихся на атом в кластере кремния, и средняя длина  $\bar{L}_b$  этих связей. Более высокую стабильность значений  $\bar{n}_b$  и  $\bar{L}_b$  во всем исследуемом температурном интервале проявляет фуллерен  $\text{Si}_{60}$ , окруженный водородной „шубой“ и содержащий внутри себя 60 атомов Н. Такой кластер имеет более низкие значения коэффициента самодиффузии при высоких температурах. Этот стабилизированный водородом фуллерен устойчив по отношению к образованию линейных цепочек атомов вплоть до температур  $\sim 270\text{--}280$  К.

PACS: 61.48.+c, 64.70.Nd, 81.05.Tr

## 1. Введение

Кластеры полупроводниковых материалов играют существенную роль в развитии микроэлектроники. В современном производстве микросхем требуется материал в виде частиц очень малого размера. Кластеры полупроводников обладают ковалентной связью и получают при низком давлении пара. С точки зрения микроэлектроники важным является изменение физико-химических свойств при переходе от кластера к наночастице. Методы исследования процесса роста кластеров должны принимать во внимание изменение химического состава, диссипацию энергии, испарение и динамику молекулярного уровня, наблюдаемую в течение нескольких пикосекунд. Здесь уместно применить компьютерный эксперимент, использующий методы молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло. Так, методом МД была изучена термическая устойчивость некристаллических наноразмерных кремниевых структур размером от 300 до 500 атомов [1].

В последние годы выполнено большое число исследований для кластеров кремния, подвергнутых воздействию водорода. Теоретически наиболее интенсивно изучались кластеры малого ( $N < 25$ ) и промежуточного ( $25 \leq N \leq 60$ ) размеров [2]. Экспериментально в большей степени исследованы кремниеводородные кластеры, имеющие электрический заряд. Присутствие в кластерах электрического заряда почти не влияет на их устойчивость [3]. Благодаря применению ионной ловушки были обнаружены катионы  $\text{Si}_5\text{H}_x^+$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_x^+$  [4,5]. Используя источник разряда с радиочастотным нагревом силана ( $\text{SiH}_4$ ), были получены ионы  $\text{Si}_N\text{H}_x^-$

( $N = 1\text{--}44$ ) [6]. По масс-спектрам было установлено, что кластеры с  $N > 10$  имеют широкое распределение отношения  $N_{\text{H}}/N_{\text{Si}}$  с максимумом при величине  $\sim 4/3$ . Такое соотношение между числом атомов водорода  $N_{\text{H}}$  и кремния  $N_{\text{Si}}$  в кластерах не может быть объяснено только наружным покрытием частицы кремния водородом. Кластеры малых размеров с низким содержанием водорода были получены также путем расширения аргонводород-силановой плазмы [7].

Квантово-механическими методами исследовались структура, устойчивость, определялись физико-химические свойства кластеров  $\text{Si}_N\text{H}_x^+$  и  $\text{Si}_N\text{H}_x^-$  [8–10]. Расчеты методом Монте-Карло показали, что наиболее устойчивой структурой кластеров  $\text{Si}_N\text{H}_x^+$  не всегда являются фрагменты решетки алмаза [11]. Однако при насыщении водородом, компенсирующим плавающие связи, такие фрагменты становятся устойчивыми практически при любом их размере. Вследствие образования частиц  $\text{Si}_N\text{H}_x$  в пористом кремнии появляется фотолюминесценция [12,13]. Концентрация водорода в кластерах  $\text{Si}_N\text{H}_x$  уменьшается с ростом температуры. Так, предельно возможное содержание водорода в кластерах  $\text{Si}_{14}\text{H}_x^+$  сокращается от  $x = 28$  при  $T = 301$  К до  $x = 8$  при  $T = 943$  К [3]. Наибольшую устойчивость с изменением температуры проявляют кластеры стехиометрического состава, т.е.  $\text{Si}_N\text{H}_N$ .

Структура  $\text{C}_{60}$  или фуллерен представляет собой усеченный икосаэдр, содержащий 20 гексагонов и 12 пентагонов на почти сферической поверхности. Кремний соседствует с углеродом в IV группе Периодической таблицы. Стабильного фуллерена  $\text{Si}_{60}$  до сих пор получить не удалось, хотя известны несколько сообщений о структуре  $\text{Si}_{60}$  [14]. Теоретические модели подтверждают, что

<sup>†</sup> E-mail: galashev@ecko.uran.ru

Таблица 1. Параметры потенциала Терсоффа для кремния

$A$ , эВ	$B$ , эВ	$\lambda_1$ , нм <sup>-1</sup>	$\lambda_2$ , нм <sup>-1</sup>	$\lambda_3$ , нм <sup>-1</sup>	$n$	$c$	$d$	$R$ , нм	$D$ , нм	$\beta$	$h$
1830.8	471.18	2.4799	1.7322	0	0.78734	$1.0039 \cdot 10^5$	16.217	0.285	0.015	$1.1 \cdot 10^{-6}$	-0.59825

структура фуллерена Si<sub>60</sub> более предпочтительна, чем сеточная структура (типа структуры нафталина) или цилиндрическая структура. Структура фуллерена, имеющая икосаэдрическую симметрию, имеет локальный минимум на поверхности потенциальной энергии. Однако эта структура для кремния не стабильна и подвержена релаксации к структуре „мяча со складками“. В целом и в этом случае наблюдается перестройка атомов с тенденцией воссоздания тетраэдрической геометрии. Не принимая во внимание нестабильность структуры фуллерена Si<sub>60</sub>, в работе [15] была рассчитана его электронная структура и ее изменение при олигомеризации. Сделан вывод, что энергетически возможен широкий набор открытых и закрытых структур на основе фуллерена Si<sub>60</sub>. Однако не были найдены пути для синтетической реализации этого нового класса соединений.

Цель данной работы — изучить изменение с температурой структуры полых кластеров кремния, находящихся в вакууме или в среде водорода. Частицы кремния представляют собой 60-атомный фуллерен. Атомы водорода могут находиться как внутри, так и снаружи этого кластера.

## 2. Потенциальные функции для ковалентных связей

В работах [16,17] была предложена новая форма связывания двух атомов в модели с учетом многоатомных корреляций. Центральная идея состоит в том, что в реальных системах сила каждой связи зависит от локального окружения, так что атом со многими соседями формирует более слабые связи, чем связи только с несколькими ближайшими соседями. Потенциал Терсоффа [16,17] можно представить в следующей форме:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $f_A$  и  $f_R$  — парные потенциалы притяжения и отталкивания, а  $f_C$  — функция гладкого обрезания. Явный вид функций  $f_R$  и  $f_A$  задается в форме потенциала Морзе, так что

$$f_R(r) = Ae^{-\lambda_1 r}, \quad f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r}. \quad (2)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right), & R - D < r < R + D, \\ 0, & r > R + D. \end{cases} \quad (3)$$

Параметры  $A$  и  $\lambda_1$  определяют силу отталкивания, а  $B$  и  $\lambda_2$  — силу притяжения. Параметры потенциала  $R$  и  $D$  выбираются так, чтобы включить только слой первых соседей для объемной структуры кремния, графита и алмаза. Функция  $f_C$  уменьшается от 1 до 0 в области  $R - D < r < R + D$ . Главной особенностью этого потенциала является присутствие члена  $b_{ij}$ . Сила связи зависит от локального окружения и уменьшается, когда число соседей достаточно велико. Такое поведение характера связи определяется членом  $b_{ij}$ , который увеличивает или уменьшает отношение силы притяжения к силе отталкивания согласно следующей функциональной форме:

$$b_{ij} = \frac{1}{(1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{1/2n}}, \quad (4)$$

где

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3],$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta)^2]}. \quad (5)$$

Член  $\xi_{ij}$  отражает эффективное координационное число атома  $i$ , т.е. число ближайших соседей, определяемое путем учета относительного расстояния между двумя соседями  $r_{ij} - r_{ik}$  и угла связи  $\theta$ . Функция  $g(\theta)$  характеризует зависимость координационного числа от угла связи. Параметр  $d$  определяет, насколько быстро изменяется функция  $g(\theta)$ ,  $c$  — задает характер изменения силы в зависимости от угла  $\theta$ . Параметры к потенциалу  $V_{ij}$  были выбраны путем подгонки теоретических и экспериментальных данных, полученных для реальных и гипотетических конфигураций. К числу таких данных можно отнести энергию связи, постоянную решетки, объемный модуль упругости. Используемые параметры потенциала Терсоффа для кремния приведены в табл. 1. В исходной конфигурации, представляющей фуллерен Si<sub>60</sub>, каждый атом Si связан с соседями тремя связями, длина которых составляет 0.24 нм.

## 3. Представление взаимодействий в связях Si—H и H—H

При моделировании Si—H-взаимодействий возникает проблема обеспечения моновалентности H. В работе [18] для моделирования аморфной Si—H-системы был развит подход, использующий разные потенциалы для описания связанных и несвязанных Si—H-взаимодействий. Такой подход делает молекулярно-динамический расчет очень медленным практически при

Таблица 2. Параметры потенциалов взаимодействия в парах атомов Si–H и H–H

$A_1, \text{эВ}$	$A_2, \text{эВ}$	$\lambda_1, \text{нм}^{-1}$	$\lambda_2, \text{нм}^{-1}$	$B_H, \text{эВ}$	$\alpha, \text{нм}^{-2}$	$\alpha_H, \text{нм}^{-2}$	$r_{c_1}, \text{нм}$	$r_{c_2}, \text{нм}$	$\mu_1, \text{нм}$	$\mu_2, \text{нм}$	$\varepsilon, \text{эВ}$	$\alpha_{\text{HH}}$	$r_m, \text{нм}$
1113.967	-700	27.801	23.616	22.6526	30.34373	60.334	0.39527357	0.18	0.0312058	0.02	0.147	15.20	0.19

любой конечной температуре. В работе [19] предложен потенциал, описывающий Si–H-взаимодействие в произвольной конфигурации без необходимости учета связанных и несвязанных пар Si–H. Этот потенциал состоит из двух частей, одна из которых представляет описание парных взаимодействий, а другая определяет тройные взаимодействия. Двухчастичный потенциал Si–H задается так

$$V_{\text{Si-H}}^{(2)} = [A_1 \exp(-\lambda_1 r) + A_2 \exp(-\lambda_2 r)] f_c^H(r), \quad (6)$$

где  $f_c^H$  — функция обрезания:

$$f_c^H(r) = \begin{cases} 1, & r \leq 0.17 \text{ нм}, \\ 0.5 + 0.5 \cos\left[\frac{\pi}{0.2}(r - 0.17)\right], & 0.17 < r < 0.19 \text{ нм}, \\ 0, & r \geq 0.19 \text{ нм}. \end{cases} \quad (7)$$

Параметры  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , полученные подгонкой к вычислениям *ab initio* энергии находящегося на кластере кремния водорода [19], представлены в табл. 2. Двухчастичный потенциал (6)–(7) дает минимальную энергию  $-3.05 \text{ эВ}$  при  $r = 0.15 \text{ нм}$ , что находится в хорошем согласии с энергией Si–H-связи и со средней длиной связи в аморфной системе Si–H. Этот потенциал приводит также к значению  $2023 \text{ нм}^{-1}$  моды Si–H валентных колебаний, что также хорошо согласуется с экспериментальным значением этой моды в *a*-Si:H. Короткодействующий характер взаимодействия создается функцией обрезания  $f_c^H$ , представимой в виде простой гладкой функции.

Трехчастичный потенциал, имеющий существенное значение для моделирования ковалентного Si–H-взаимодействия и стабилизации тетраэдрического строения для Si, задается в форме [19]

$$V^{(3)}(r_{12}, r_{13}, \theta) = B_H \phi_{1,2}(r_{12}) \phi_2(r_{13}) (\cos \theta + 1/3)^2 \times g_{c_{1,2}}(r_{12}) g_{c_2}(r_{13}). \quad (8)$$

Будем относить индексы 1, 2 к Si–Si- и Si–H-взаимодействиям соответственно. Радиальные функции  $\phi_1(r)$  и  $\phi_2(r)$  определяются как

$$\phi_1(r) = \exp(-ar^2) \quad \text{и} \quad \phi_2(r) = \exp(-\alpha_H r^2),$$

а функции обрезания  $g_{c_1}$  и  $g_{c_2}$  задаются в виде

$$g_{c_{1,2}}(r) = \{1 + \exp[(r - r_{c_{1,2}})/\mu_{1,2}]\}^{-1}.$$

Значения параметров  $B_H$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha_H$ ,  $r_{c_i}$ ,  $\mu_i$  представлены в табл. 2. Параметры  $B_H$  и  $\alpha_H$  получены путем подгонки моды качания H–Si ( $630 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационной моды ( $897 \text{ см}^{-1}$ ) в *a*-Si:H. Этот трехчастичный потенциал описывает взаимодействия Si–Si–H, H–Si–H и Si–H–Si, причем самая низкая энергия создается, когда атом H связывается одним атомом Si.

Используемый потенциал отталкивания H–H предотвращает нефизическое сближение атомов водорода [20]:

$$V_{\text{HH}}^{(2)}(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha_{\text{HH}}}} \left\{ \frac{6}{\alpha_{\text{HH}}} \exp\left[\alpha_{\text{HH}} \left(1 - \frac{r}{r_m}\right)\right] - \left(\frac{r}{r_m}\right)^6 \right\}. \quad (9)$$

Образование молекул  $\text{H}_2$  в этой схеме невозможно. Модель включает в рассмотрение только атомарный водород. Значения параметров  $\varepsilon$ ,  $\alpha_{\text{HH}}$  и  $r_m$  даны в табл. 2.

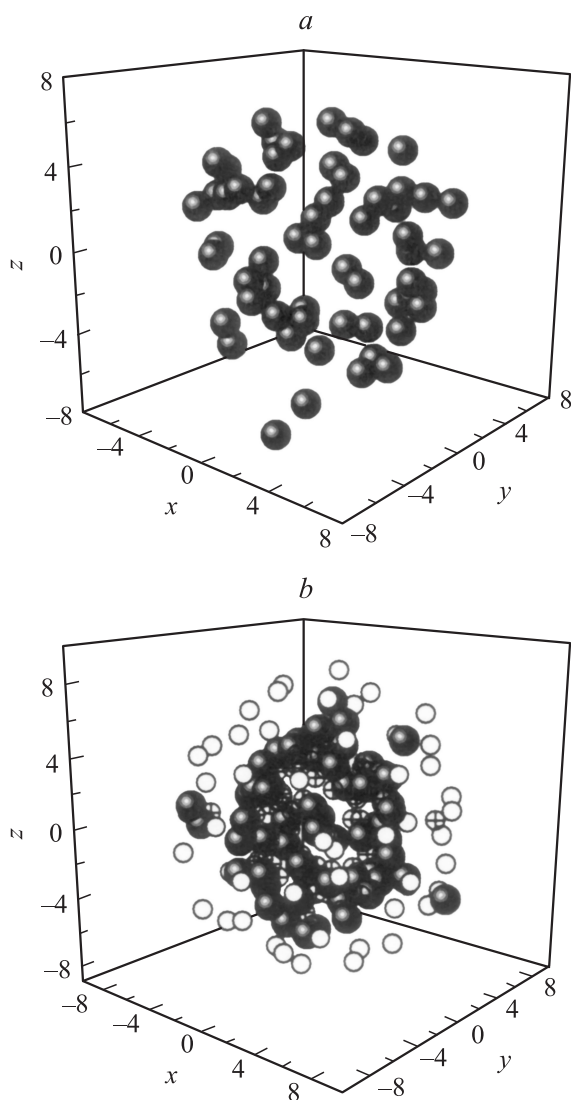
#### 4. Молекулярно-динамическая модель кластеров $\text{Si}_{60}\text{H}_x$

Молекулярно-динамический расчет основывался на интегрировании уравнений движения методом Рунге–Кутты 4-го порядка с временным шагом  $\Delta t = 10^{-16} \text{ с}$ . Пять серий расчетов были выполнены для кластеров кремния. Исходное состояние каждой серии расчетов определялось температурой  $10 \text{ К}$ . Длительность расчетов при каждой температуре составляла 1 млн временных шагов или 100 пс. Конечная конфигурация атомов, полученная при более низкой температуре, в дальнейшем использовалась в качестве исходной конфигурации для следующего расчета при более высокой температуре. Температура каждого последующего расчета поднималась приблизительно на  $100 \text{ К}$ . Последний расчет был выполнен при температуре  $1711 \text{ К}$ . Начальной конфигурацией для проведения первой серии расчетов служил 60-атомный фуллерен. Минимальное расстояние ( $0.24 \text{ нм}$ ) между атомами в этой упаковке было близким к аналогичной характеристике в макрокристалле кремния ( $0.235 \text{ нм}$ ). Исходная конфигурация второй серии расчетов задавалась фуллереном, внутрь которого помещались 30 атомов водорода. Эти атомы размещались на лучах, соединяющих центр масс фуллерена с центрами каждого второго из атомов Si, образующих фуллерен. Расстояние между атомами Si и H в каждом случае составляло  $0.18 \text{ нм}$ . Третья серия расчетов для фуллерена начата с помещения внутрь его указанным выше способом 60 атомов H. Началу расчета четвертой и пятой серии предшествовало помещение фуллерена  $\text{Si}_{60}$ , заполненного 30 или 60 атомами водорода, в виртуальную сферу одного и того же диаметра. Радиус сферы подбирался таким образом, чтобы

в пространство между частицей и сферой случайным образом помещалось 60 атомов водорода, находящихся друг от друга и от атомов кремния на расстоянии не меньше, чем 0.22 нм. Таким образом, исходная плотность водородной шубы составляла  $\sim 42\text{--}43 \text{ кг/м}^3$ . Экспериментальное значение плотности жидкого водорода при 20 К составляет  $\sim 70 \text{ кг/м}^3$ . Расчеты для частиц кремния в присутствии водорода и без него проводились в каноническом ансамбле.

## 5. Структура кластеров

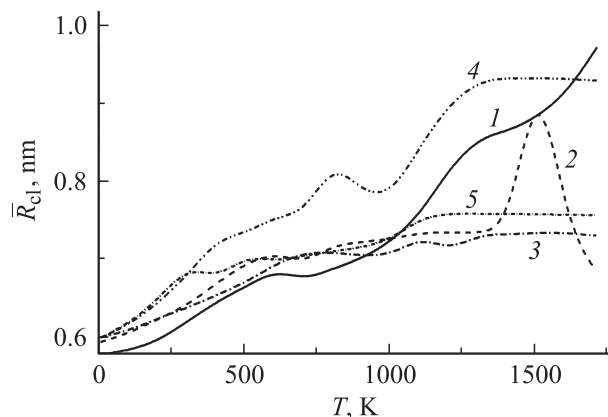
Влияние водорода на форму и структуру кластера  $\text{Si}_{60}$  отражает рис. 1, где показана конфигурация этого кластера при температуре 1500 К в момент времени 100 пс в отсутствие водорода и при наличии внутри и снару-



**Рис. 1.** Конфигурации фуллерена кремния, соответствующие температуре 1500 К: *a* — в окружении вакуума, *b* — при наличии водородной „шубы“ и заполнении его внутренней части 60 атомами водорода. Координаты атомов представлены в нанометрах.

жи кластера. Атомы водорода, изначально помещенные внутрь фуллерена, отмечены крестиком внутри кружка, а атомы Н, находящиеся снаружи кластера кремния в момент времени  $t = 0$  при  $T = 10 \text{ К}$ , представлены открытым кружком. Видно, что объем кластера, находящегося в вакууме (рис. 1, *a*), значительно превышает объем фуллерена  $\text{Si}_{60}$ , заполненного 60 атомами водорода и окруженного таким же количеством атомов Н снаружи (рис. 1, *b*). Испарившиеся атомы кремния присутствуют в том и другом случае, однако в вакууме они удалены от кластера на большие расстояния. Кроме того, кластер кремния, находящийся в водородной среде, лучше сохраняет сферическую форму и равномерность размещения атомов по поверхности сферы. Таким образом, положительная роль водорода в стабилизации формы и структуры кластера  $\text{Si}_{60}$  очевидна. Тем не менее и в водородной среде фуллерен кремния оказывается не вполне устойчивым и теряет свои атомы с увеличением температуры. Заметим также, что некоторые атомы водорода, изначально (при  $T = 10 \text{ К}$ ) находящиеся внутри кластера, при высоких температурах выходят наружу.

В ходе расчета осуществлялся контроль за размером кластера путем определения его эффективного радиуса. Считалось, что атом Si принадлежит кластеру, если он связан с ним хотя бы одной Si–Si-связью. Для установления Si–Si-связи на каждом временном шаге проверялось, не удалился ли каждый из атомов Si на расстояние  $r > r_{\text{max}} = 0.3 \text{ нм}$  от всех других атомов кремния. Связь атома Si с кластером считалась потерянной, если на 10-ти последовательных временных шагах более чем в пяти случаях все его расстояния до других атомов Si были больше  $r_{\text{max}}$ . Испаряющиеся атомы имели достаточно высокую относительную кинетическую энергию и не возвращались обратно в кластер. Для всех вариантов расчета число испарившихся из кластера  $\text{Si}_{60}$  атомов за время наблюдения 100 пс не превысило трех. За эффективный радиус кластера  $R_{\text{cl}}$  принималось расстояние от его центра масс до центра наиболее удаленного от этой точки атома Si, связанного с кластером хотя бы одной Si–Si-связью. Зависимости среднего по времени значения  $\bar{R}_{\text{cl}}$  от температуры для пяти вариантов расчета (без и с участием водорода) показаны на рис. 2. В целом во всех случаях  $\bar{R}_{\text{cl}}$  увеличивается с ростом температуры. Когда определение  $\bar{R}_{\text{cl}}$  идет с участием испаряющегося атома, как правило, в зависимости  $\bar{R}_{\text{cl}}(T)$  наблюдаются пики. Такие пики четко проявляются в зависимостях: 2 (1510 К) и 4 (820 К), т.е. при наличии 30 атомов Н внутри кластера кремния без и с наружным окружением кластера водородом. Наиболее сильное увеличение  $\bar{R}_{\text{cl}}$  в температурном интервале  $10 \leq T \leq 1711 \text{ К}$  происходило, когда кластер находился в вакууме (зависимость 1), а самые низкие значения  $\bar{R}_{\text{cl}}$  наблюдались в случае присутствия внутри кластера 60 атомов Н (зависимость 3). Также небольшое увеличение  $\bar{R}_{\text{cl}}$  при высоких температурах происходило при наличии 60 атомов водорода внутри и снаружи кластера (зависимость 5). Нестабильным оказывается размер кластера в случаях, когда внутри него находятся 30 атомов Н (зависимости 2



**Рис. 2.** Средний радиус фуллерена кремния  $\bar{R}_{cl}$ , находящегося в условиях: 1 — вакуума; 2, 3 — компенсации свободных связей у атомов Si внутри (2 — 30 атомами H, 3 — 60 атомами H); 4, 5 — присутствия снаружи „шубы“ из атомов водорода и наличия атомов H внутри фуллерена (4 — 30 атомов H, 5 — 60 атомов H).

и 4). Причем при окружении такого кластера 60 атомами водорода снаружи (зависимость 4)  $\bar{R}_{cl}$  имеет наиболее высокие значения среди других вариантов расчета на температурном интервале  $310 \leq T \leq 1630$  К.

## 6. Параметры связи Si—Si

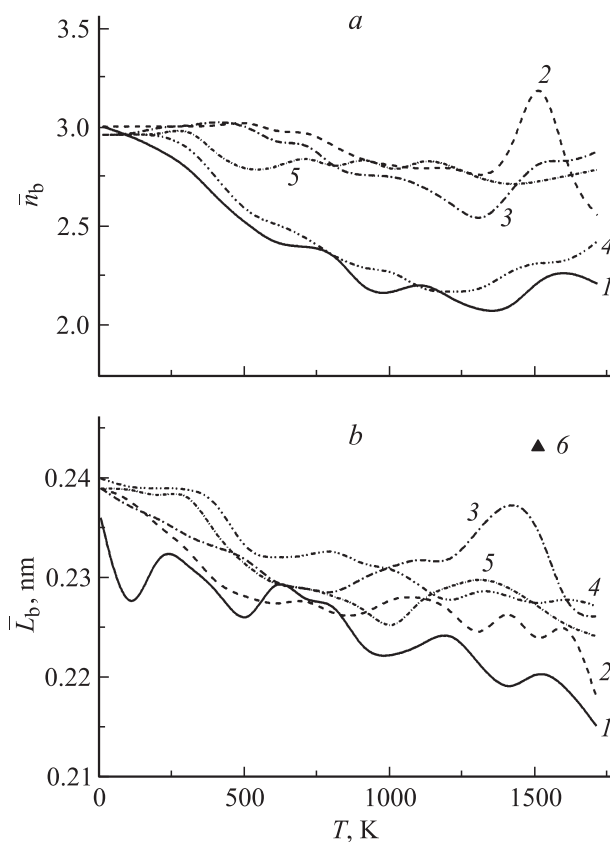
Изменение с температурой числа приходящихся на атом связей  $\bar{n}_b$ , устанавливаемых вышеописанным методом, и их средней длины  $\bar{L}_b$  показано на рис. 3. При низких температурах (до  $\sim 500$  К) значения  $\bar{n}_b$  для кластера Si<sub>60</sub>, заполненных атомами H и не имеющих водородной „шубы“, остаются постоянными либо несколько увеличиваются, а для остальных фуллеренов уменьшаются (рис. 3, а). Однако при дальнейшем повышении температуры величина  $\bar{n}_b$  уменьшается у всех кластеров. Особенно сильное сокращение значений  $\bar{n}_b$  происходит при нахождении кластера кремния в вакууме (зависимость 1) и при наличии 30 атомов H внутри кластера и 60 атомов H снаружи (зависимость 4). Наиболее стабильное значение  $\bar{n}_b$  имеет кластер кремния, внутри и снаружи которого находится по 60 атомов водорода (зависимость 5). Во всем исследуемом температурном интервале значения  $\bar{n}_b$  в этом случае не опускаются ниже 2.7. Как в отсутствие, так и при наличии водорода в окрестности кластера кремния значения  $\bar{n}_b$  не поднимались выше величины 3.2.

Средняя длина связи  $\bar{L}_b$  в кластере кремния уменьшается с ростом температуры (рис. 3, б). Наиболее существенное снижение  $\bar{L}_b$  (на  $\sim 9\%$ ) происходит в кластере в условиях вакуума (зависимость 1). Самые высокие значения  $\bar{L}_b$  при высоких температурах имеет кластер, внутри которого находится 60 атомов H (зависимость 3). Наиболее стабильными значениями величины  $\bar{L}_b$  характеризуются кластеры кремния, окруженные

водородом, внутренняя область которых заполнена атомами H (зависимости 4 и 5). В этом случае при наличии внутри кластера 30 атомов водорода значение  $\bar{L}_b$  на температурном интервале  $10 \leq T \leq 1711$  К сократилось на 5%, а когда внутри находилось 60 атомов H — на 6%.

Точка 6 на рис. 3, б отражает значение длины связи Si—Si в кластере Si<sub>200</sub>, поверхность которого была покрыта монослоем водорода, содержащим 74 атома [21]. Для моделирования Si—Si-взаимодействий в работе [21] использован модифицированный потенциал Стиллинджера–Вебера [22]. Взаимодействия Si—H и H—H описывались потенциалом Коуэна–Талли–Стиллинджера [23]. Кластер Si<sub>200</sub> представлял собой небольшую часть сплошного материала, т.е. не имел пустот. Средняя длина Si—Si-связи (0.243 нм) в кластере Si<sub>200</sub> при 1500 К превышает  $\bar{L}_b$  кристаллического кремния (0.235 нм).

При помещении фуллерена в вакуум и в случае, когда внутри фуллерена находилось 30 атомов H, а снаружи его была водородная „шуба“, наблюдалось быстрое снижение величины  $\bar{n}_b$  на температурном интервале от 10 до 1350 К. В отсутствие водорода снижение  $\bar{n}_b$  сопровождается быстрым уменьшением средней длины связи  $\bar{L}_b$ . С изменением температуры функция  $\bar{L}_b(T)$  совершает осцилляции. Выраженные максимумы в этой



**Рис. 3.** Зависимости среднего числа связей (а), приходящихся на атом ( $\bar{n}_b$ ), и средней длины связи Si—Si (б) от температуры для фуллерена Si<sub>60</sub>. Обозначения 1–5 соответствуют аналогичным обозначениям на рис. 2; 6 — кластер Si<sub>200</sub>, молекулярно-динамический расчет [21].

зависимости для серии 1 (рис. 3, *b*) относятся к температурам 241, 630, 1195 и 1528 К.

Заметим, что в отсутствие водорода на интервале  $710 \leq T \leq 800$  К наблюдается задержка падения величины  $\bar{L}_b$ . При температуре 773 К проводился отжиг пленок *a*-Si:H толщиной от 100 до 500 нм, в результате которого была получена новая модификация кремния — силицин [24]. Силицин состоит из линейных цепочек атомов, которые испытывают изломы через каждые 5–10 атомов. Атомы в цепочках имеют две связи Si–Si, а на изломах — 3. Среднее число Si–Si-связей, приходящихся на атом, в силицине близко к величине  $\bar{n}_b$ , наблюдаемой нами для фуллерена кремния при  $T > 789$  К в сериях 1 и 4 (рис. 3, *a*). На рис. 1, *a* видны цепочки из 2–5 атомов Si, наряду с которыми наблюдаются сгустки атомов с объемной упаковкой. Таким образом, при разрушении фуллерена кремния при высоких температурах формируются линейные цепочки атомов. Подобные цепочки участвуют в формировании структуры силицина.

## 7. Коэффициенты диффузии и линейного расширения

Подвижность атомов в исследуемых кластерах кремния отражает рис. 4. При низких температурах (вплоть до 550 К) присутствие водорода не оказывает заметного влияния на коэффициент самодиффузии  $D$  атомов кремния. Все пять вариантов расчета дают практически одинаковую зависимость  $D(t)$ . Существенное влияние водорода на кинетику атомов Si в кластерах происходит при  $T > 770$  К. Особенно значительные изменения  $D$  проявляются для кластера кремния, содержащего внутри себя 60 атомов водорода. Сначала давление, производимое водородом, снижает подвижность атомов в кремнии, а затем происходит резкое увеличение  $D$ , связанное с испарением атомов Si. После  $T \approx 1500$  К значения  $D$  для этого кластера возвращаются в „русло“ зависимостей  $D(t)$  для кластеров серий 1, 4 и 5. Когда атомов водорода внутри кластера кремния вдвое меньше (т.е. 30, зависимость 2 на рис. 4), чем в расчетах серии 3, резкий рост зависимости  $D(t)$  происходит позднее, начиная с температуры  $\sim 1370$  К, и тоже связан с испарением атомов Si. При наличии водорода внутри и снаружи кластера (серии 4 и 5) при  $T > 1180$  К наблюдаются осцилляции функции  $D(t)$ . Причем уравнивание числа внутренних и внешних атомов водорода приводит к затуханию осцилляций  $D(t)$  при высоких температурах. Функция  $D(t)$  для кластера кремния, находящегося в вакууме (зависимость 1), при  $T > 1180$  К совершает осцилляции с еще большей амплитудой, чем зависимости 4 и 5 на рис. 4.

Кривая 6 на рис 4 представляет молекулярно-динамический расчет [21] коэффициента самодиффузии кластера кремния, состоящего из 6400 атомов. На поверхности этого кластера присутствовал монослой из 785 атомов водорода. В отличие от исследуемого нами кластера

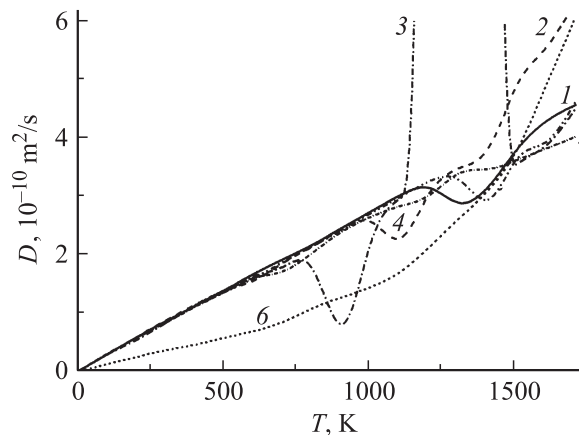


Рис. 4. Зависимости коэффициента самодиффузии атомов в фуллерене  $\text{Si}_{60}$  от температуры. Обозначения 1–5 соответствуют аналогичным обозначениям на рис. 2; 6 — кластер  $\text{Si}_{6400}$ , молекулярно-динамический расчет [21].

$\text{Si}_{60}$ , кластер  $\text{Si}_{6400}$  не содержал полостей. Видно, что в области температур  $10 \leq T \leq 1350$  К значения коэффициента самодиффузии кластера  $\text{Si}_{6400}$ , как правило, заметно уступают соответствующим значениям  $D$  для исследуемых нами кластеров. Однако при  $T > 1500$  К рост с температурой коэффициента  $D$  для кластера  $\text{Si}_{6400}$  становится более быстрым, чем для рассматриваемых нами кластеров. Скорее всего это связано с использованием потенциала Стиллинджера–Вебера для описания Si–Si-взаимодействий в кластерах. Этот потенциал дает более высокие значения  $D$ , чем используемый нами потенциал, вследствие сильного увеличения подвижности атомов поверхности при высокой температуре.

Оценка коэффициента линейного расширения  $\beta$  кластера  $\text{Si}_{60}$  в области температур 511–611 К показывает, что фуллерен кремния, заполненный 60 атомами водорода, имеет наибольшее значение  $\beta$  ( $6.09 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), а кластер  $\text{Si}_{60}$ , покрытый 60-атомными оболочками водорода изнутри и снаружи, — наименьшее ( $-1.51 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Отрицательное значение  $\beta$  указывает, что в последнем случае происходит игра факторов, связанных с давлением, создаваемым водородом (как изнутри, так и снаружи), и поверхностным натяжением фуллерена в вакууме. Фуллерен кремния, находящийся в вакууме и имеющий кинетическую энергию, соответствующую температуре 561 К, характеризуется коэффициентом  $\beta$  как минимум на порядок большим, чем средняя величина  $\beta$  ( $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) для кристаллического кремния [25] при такой же температуре.

## 8. Заключение

В этой работе методом молекулярной динамики исследован эффект стабилизации структуры и формы полого однослойного кластера кремния  $\text{Si}_{60}$  — аналога фуллерена  $\text{C}_{60}$  с помощью создания в его внутренней

части или снаружи водородного слоя. В температурном диапазоне  $10 \leq T \leq 1711$  К исследовано поведение пяти систем, образованных кремниевым фуллереном и оболочками (внутренней и/или внешней) из атомов водорода. Проведенные расчеты показали, что фуллерен кремния  $\text{Si}_{60}$  не является устойчивым образованием, каким может быть его углеродный аналог  $\text{C}_{60}$ . При низких температурах находящийся в вакууме фуллерен  $\text{Si}_{60}$  схлопывается, чему способствуют образование коротких цепочек, небольших объемных фрагментов и уменьшение средней длины связи. В области высоких температур разрушенный фуллерен  $\text{Si}_{60}$  увеличивает свой первоначальный объем, часть его атомов испаряется, а оставшиеся атомы группируются в цепочки и сверхмалые кластеры из 2–8 атомов. При этом сокращается число Si–Si-связей, приходящихся на атом, уменьшается средняя длина связи. Наполнение фуллерена  $\text{Si}_{60}$  водородом, особенно в количестве, полностью компенсирующем свободные связи атомов Si, вносит заметное ограничение в сокращение величин  $\bar{n}_b$  и  $\bar{L}_b$  (числа приходящихся на атом связей и их средней длины), но не предохраняет от испарения атомов при температурах, больших 1100 К. При более низких температурах ( $100 \leq T \leq 800$  К) полная компенсация свободных Si–Si-связей водородом внутри фуллерена может создать эффект диффузионного „торможения“, когда коэффициент самодиффузии уменьшается приблизительно вдвое. Создание водородной „шубы“ снаружи фуллерена дополнительно к его заполнению водородом изнутри способствует снижению вероятности испарения атомов Si, однако не гарантирует от резкого уменьшения числа приходящихся на атом связей с ростом температуры. Быстрое сокращение числа  $\bar{n}_b$  наблюдалось при неполной компенсации у атомов Si числа свободных связей водородом изнутри фуллерена. В наиболее успешной из выполненных серий (60 атомов H как внутри, так и снаружи фуллерена) эффект от водородной стабилизации составил не более 270–280 К, т. е. на такой температурный интервал может быть продлено начало необратимого уменьшения значений  $\bar{n}_b$  и  $\bar{L}_b$  вследствие использования водорода. Другими словами, вблизи 270–280 К фуллерен  $\text{Si}_{60}$ , заполненный 60 атомами H, при наличии снаружи водородной „шубы“ будет находиться вблизи границы термической устойчивости.

## Список литературы

- [1] А.Е. Галашев, И.А. Измодепов, А.Н. Новрузов, О.А. Новрузова. ФТП, **41**, 196 (2007).
- [2] T.P. Martin, H. Schaber. J. Chem. Phys., **83**, 855 (1985).
- [3] G.A. Rechtsteiner, O. Hampe, M.F. Jarrold. J. Chem. Phys., **105**, 4188 (2001).
- [4] H. Murakami, T. Kanayama. Appl. Phys. Lett., **67**, 2341 (1995).
- [5] M.O. Watanabe, H. Murakami, T. Miyazaki, T. Kanayama. Appl. Phys. Lett., **71**, 1207 (1997).
- [6] C. Hollenstein, W. Schwarzenbach, A.A. Howling et al. Vac. Sci. Technol. A, **14**, 535 (1996).

- [7] W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram. Appl. Sci. Technol., **16**, 3199 (1998).
- [8] K. Raghavachari. J. Chem. Phys., **92**, 452 (1990).
- [9] K. Raghavachari. J. Chem. Phys., **95**, 7373 (1991).
- [10] K. Raghavachari. J. Chem. Phys., **96**, 4440 (1992).
- [11] V. Meleshko, Y. Morokov, V. Schweigert. Chem. Phys. Lett., **300**, 118 (1999).
- [12] M. Rohlfing, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett., **80**, 3320 (1998).
- [13] M. Hirao, T. Uda. Surf. Sci., **306**, 87 (1994).
- [14] B.-X. Li, P.-L. Cao, D.-L. Que. Phys. Rev. B, **61**, 1685 (2000).
- [15] Е.Ф. Шека, Е.А. Никитина. ДАН, сер. Химия, **378**, 208 (2001).
- [16] J. Tersoff. Phys. Rev., **37**, 6991 (1988).
- [17] J. Tersoff. Phys. Rev. B, **39**, 5566 (1989).
- [18] N. Mousseau, L.J. Lewis. Phys. Rev. B, **43**, 9810 (1991).
- [19] I. Kwon, R. Biswas, C.M. Soukoulis. Phys. Rev. B, **45**, 3332 (1992).
- [20] P. Biswas, D.R. Hamman. Phys. Rev. B, **36**, 6434 (1987).
- [21] T. Hawa, M.R. Zachariah. J. Chem. Phys., **121**, 9043 (2004).
- [22] F.H. Stillinger, T.S. Weber. Phys. Rev. B, **31**, 5262 (1985).
- [23] D. Kohen, J.C. Tully, F.H. Stillinger. Surf. Sci., **397**, 225 (1998).
- [24] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **67**, 646 (1998).
- [25] А.И. Шельых, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов и др. ФТТ, **48**, 202 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

## Thermal instability of silicon fullerene, stabilized by hydrogen. Computer experiment

A.E. Galashev

Institute of Industrial Ecology, Ural Division,  
Russian Academy of Science,  
620219 Yekaterinburg, Russia

**Abstract** The structure and kinetic properties of void single-layered cluster with fullerene structure in the field of temperatures  $10 \leq T \leq 1760$  K has been investigated by the molecular dynamics method. 5 series of calculations were executed with creation of the following mediums at the  $\text{Si}_{60}$  cluster: vacuum, internal area of fullerene filled with 30 and 60 hydrogen atoms with and without an external hydrogen proximity of 60 atoms. The mean radius of silicon cluster increases with temperature growth, reaching the greatest value in absence of hydrogen in cluster's proximity and getting lower values in the case of full compensation of free bonds of Si atoms by the hydrogen atoms taking place inside the cluster, in the absence of external hydrogen „fur coat“. The mean number  $\bar{n}_b$  of the Si–Si bonds per atom in the silicon cluster, and the mean length  $\bar{L}_b$  of these bonds decrease with the temperature increase. Fullerene surrounded by hydrogen „fur coat“ and containing 60 H atoms inside itself, shows higher stability of values  $\bar{n}_b$  and  $\bar{L}_b$  in researched temperature interval. Such cluster has lower values of self-diffusion coefficient at high temperatures. Stabilized by hydrogen fullerene is steady in relation to formation of linear chains of atoms up to temperatures  $\sim 270$ –280 K.