

· 研究简报 ·

# Si<sub>6</sub> 和Si<sub>10</sub>微集团结构的X $\alpha$ -SW研究

孙国耀 刘惠周

陈昌远

(中山大学物理学系)

(盐城师范专科学校物理系)

**摘 要** 本文分析了Si原子微集团中存在幻数的原因,并用自洽场一多重散射X $\alpha$ 方法,从能量最低原理,研究了6个Si原子微集团和10个Si原子微集团的可能构型,指出悬挂键在Si微集团中起了重要作用,同时必须考虑键角畸变的因素。

**关键词** 悬挂键, 自洽场一多重散射X $\alpha$ 方法

半导体微集团的原子数分布和特性,由一些实验小组得到了有价值的信息。近来微集团飞行时间质谱仪实验,揭示了Si微集团中原子数为6, 10, 14, 18的集团数特别丰富,称这些集团中的原子数为幻数<sup>[1~3]</sup>。原了数比较多的微集团理论研究,都采用了半经验方案。Martin和Schaber用推广的Huckel方法,提出了Si<sub>2</sub>~Si<sub>6</sub>微集团的可能的基态构型。本文首先从悬挂键占原子总的价电子数的比例,分析了出现幻数的原因。并用自洽场一多重散射X $\alpha$ 方法(SCF-X $\alpha$ -SW)计算了Si<sub>6</sub>和Si<sub>10</sub>微集团的可能构型。发现悬挂键在这里扮演了重要角色。悬挂键使得原子数目少的硅微集团中原子排列完全不同于晶体内的原子排列。

## 1 Si微集团中出现幻数的悬挂键分析

假定硅微集团中的原子排列仍按晶体体内的方式排列。我们采用的各种大小的Si微集团的几何构型见图1。为了分析悬挂键在硅微集团中的作用,采用未成键价电子数与总的价电子数之比作为一个标尺,即定义

$$R = \text{未成键价电子数} / \text{总的价电子数}$$

按图1模型,经计算得到R与原子数n之间的关系见表1。

表1 未成键电子数与总电子数之比(R)随原子数(n)的变化  
Tab.1 Variation of R(unbonded-to-tatol ratio) with n(number of atoms)

原子数n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	1	0.75	0.67	0.63	0.6	0.5	0.57	0.563	0.56	0.4
原子数n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
R	0.41	0.42	0.423	0.41	0.433	0.438	0.441	0.42	0.447	0.45

本文1992年10月4日收到,1992年12月31日完成修改稿

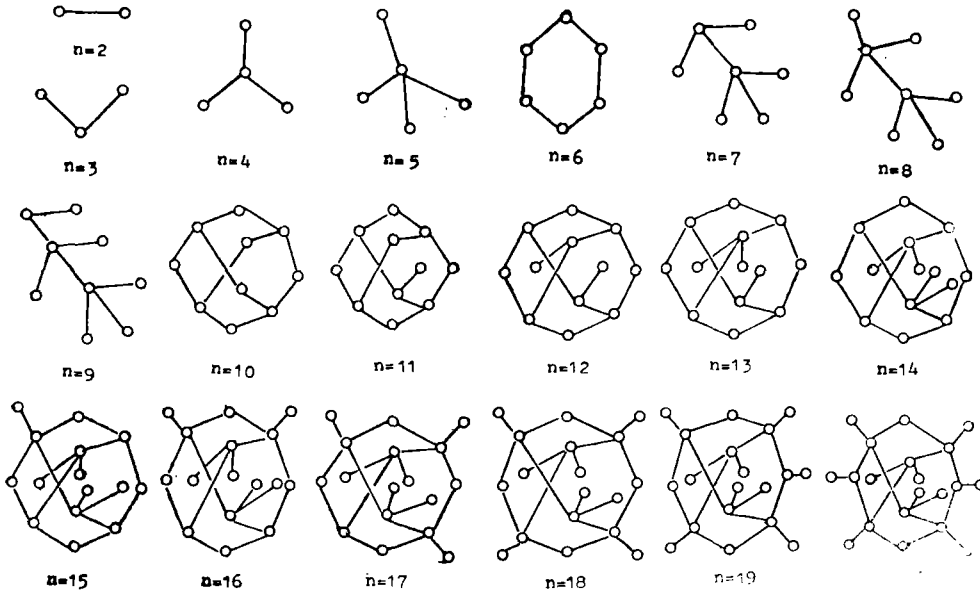


图1 Si微集团中的原子排列

Fig.1 Atomic geometrical arrangement of Si microclusters

$Si_6$ ,  $Si_{10}$ ,  $Si_{14}$ 和 $Si_{18}$ 微集团的 $R$ 值正好是曲线的4个极小值。这与飞行时间——质谱仪实验得到的结果定性上是完全一致的。这表明, 尽管这个模型很粗糙, 但它正确反映了减少悬挂键的相对数目是微集团存在幻数的主要原因。

## 2 总能计算方法与模型

本文利用自洽场—多重散射 $X\alpha$ 方法(SCF- $X\alpha$ -SW)计算了不同构型 $Si_6$ 和 $Si_{10}$ 微集团的总能<sup>[4]</sup>。SCF- $X\alpha$ -SW是由Slater和Johnson等人建立和发展起来的量子化学理论方法, 现已广泛用于研究固体材料的电子结构和特性。与从头计算比较, SCF- $X\alpha$ -SW具有计算量小, 消耗计算机机时少, 适于进行较大分子, 特别是原子簇的计算研究。用SCF- $X\alpha$ -SW方法计算硅与锗的体能带<sup>[5]</sup>以及硅中的杂质能级<sup>[6]</sup>都获得了比较满意的结果。由SCF- $X\alpha$ -SW计算, 可以得到系统的总能量, 以及轨道能级等。由于SCF- $X\alpha$ -SW方法中采用了Muffin-tin近似, 在原子球表面势能有突变, 而实际势能是缓变的, 为了减少计算误差, 计算中我们采用了重叠球模型。所采用的参量列于表2。其中

表2 SCF- $X\alpha$ -SW计算参量Tab. 2 Calculation parameters of  $X\alpha$ -SW

交换参量		$\alpha = 0.72751$
原子球半径		$r_{si} = 2.3214$ 原子单位(a.u.)
外球半径	模型1	$r_{out} = 4.25$ (a.u.)
	模型2	$r_{out} = 3.1421$ (a.u.)
	模型3	$r_{out} = 6.2710$ (a.u.)
	模型4	$r_{out} = 5.1314$ (a.u.)
	模型5	$r_{out} = 3.23$ (a.u.)

交换参数 $a$ 选自文献[7], 各原子的最大分波数 $l_{max}$ 取值如下:

$$l_{max}^{外球} = 5, \quad l_{max}^{Si} = 2$$

键长取4.44a.u., 取自晶体Si体内的键长值.

对于Si<sub>6</sub>微集团, 本文考虑了3种可能构型(见图2).

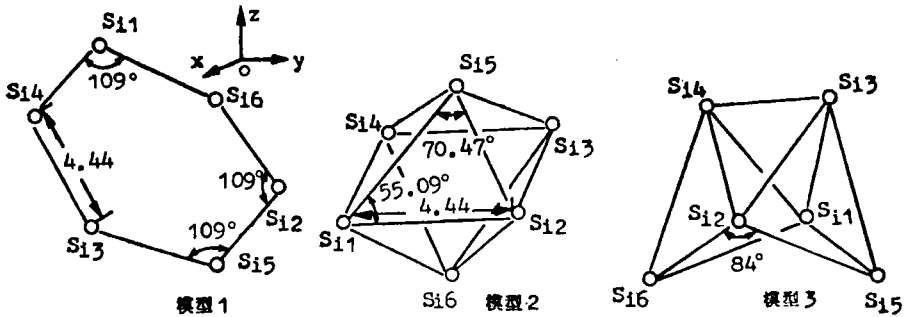


图2 Si<sub>6</sub>微集团的3种构型

Fig. 2 Three geometrical arrangements in Si<sub>6</sub> microcluster

模型1是6个硅原子组成环己烷结构(这种结构可以在金刚石结构的晶体Si中找到)属3m点群, 模型2是属4/mmm点群的四面体锥体结构; 最后一个, 模型3是属mm2点群的蝴蝶形结构.

对于Si<sub>10</sub>微集团, 我们设计了2种构型(见图3).

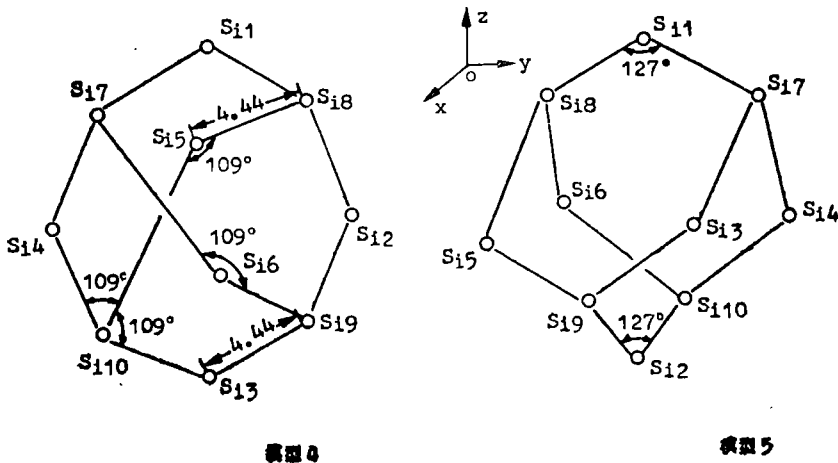


图3 Si<sub>10</sub>微集团的2种构型

Fig. 3 Two geometrical arrangements in Si<sub>10</sub> microcluster

模型4是金刚石结构, 这种Si<sub>10</sub>集团结构的Si原子可分为两类, 一类原子有6个, 从Si<sub>1</sub>~Si<sub>6</sub>; 另一类原子有4个, 从Si<sub>7</sub>~Si<sub>10</sub>. 第二类4个Si原子构成规则的四面体, 整个集团属432点群对称性. 模型5是雌黄结构的Si<sub>10</sub>集团, 属mm2点群对称性. Si<sub>6</sub>和Si<sub>10</sub>微集团模型1~5的R值, 分别为: 0.5, 0, 0.08, 0.4, 0.4.

### 3 结果与讨论

对 $\text{Si}_6$ 微集团的3种构型,经计算得到的总能列在表3.

表3  $\text{Si}_6$ 原子微集团和 $\text{Si}_{10}$ 和原子微集团总能

Tab. 3 Total energy of three models of  $\text{Si}_6$  microcluster and two models of  $\text{Si}_{10}$  microcluster

项目	模型1	模型2	模型3	模型4	模型5
-Et(总能) (Rydberg)	$3.2867 \times 10^3$	$2.2306 \times 10^3$	$3.4440 \times 10^3$	$5.7946 \times 10^3$	$5.7501 \times 10^3$

总能量计算结果表明,模型3构型总能比模型1和模型2总能更低,在我们所研究过的模型中,它是 $\text{Si}_6$ 微集团最有可能形成的构型.这3个模型中,模型1结构保持金刚石结构的键长和键角,但它的悬挂键最多,在能量上看是不利的.尽管模型2结构的 $R$ 值在3个 $\text{Si}_6$ 微集团中是最低的( $R=0$ ),似乎它的结构最为稳定.但是,如果我们注意到这种结构的两个顶角硅原子 $\text{Si}_5$ 和 $\text{Si}_6$ 对平面的4个Si原子 $\text{Si}_1 \sim \text{Si}_4$ 形成的键角 $70.47^\circ$ 远远小于金刚石结构硅体内的键角 $109^\circ$ ,形成新键所挣得的能量不足以抵消键角畸变的能量,因此,模型2结构反而在3个 $\text{Si}_6$ 微集团中的总能最高.而模型3结构的 $R$ 值比模型1小( $R=0.03$ ),畸变不是很大,反而使这种结构的总能最低.这一结果清楚表明,尽管悬挂键的减少在形成稳定系统中起着决定性的作用,但键角的畸变是一个不可忽视的因素.若键角畸变太大,形成新键在能量上是得不偿失的.这两个因素的均衡,决定了微集团的结构.

$\text{Si}_{10}$ 微集团的计算结果表明,模型4构型的微集团的总能比模型5微集团的总能更低,结构更稳定.这也可以从悬挂键占总的价电子数和键角的畸变这两个因素来分析.尽管 $\text{Si}_{10}$ 微集团两种构型(模型4和模型5)的 $R$ 值是一样的,但是模型5的畸变比模型4大.由于畸变, $\text{Si}_{10}$ 微集团的模型5总能更高.

对于 $\text{Si}_{10}$ 微集团计算,我们还没有比较各种可能的模型,更没有考虑原子间应力的弛豫,所以,我们认为还不能根据这两个 $\text{Si}_{10}$ 微集团的结果就断言 $\text{Si}_{10}$ 微集团是按硅的金刚石结构排列.相反,根据表面结构的规律<sup>[8]</sup>, $\text{Si}_{10}$ 微集团按金刚石排列是不大可能的.

由此,可得以下结论:①原子数少的时候,硅微集团的结构有可能不同于晶体Si体内的四面体结构.②基于我们对Si微集团幻数的存在和对Si微集团的原子结构计算,结合对晶体表面原子结构的计算<sup>[8]</sup>,我们发现悬挂键在缺少平移对称性的系统中,扮演了重要角色.悬挂键的分析可作为零级近似的讨论,它可以得到定性的结果.但是,SCF-X $\alpha$ -SW计算表明,悬挂键的分析,最多也只能作为零级近似的考虑.键长、键角的因素是不可忽略的.它在决定不同构型的微集团的总能中,往往扮演着关键的角色.由于这些因素,使得微集团中的原子排列完全不同于大块晶体体内的原子排列.这就决定了微集团具有大块材料所没有的完全新的性质.

中山大学徐耕教授、浙江大学唐景昌教授提供了X $\alpha$ 计算程序,本校计算中心对计算工作给予支持,特此致谢.

## 参 考 文 献

- 1 Harris A, Kidwell R S, Northby J A. Phys Rev Lett, 1984,53:2390
- 2 Knight W D, Clemeger K, Heer W A *et al.* Phys Rev Lett, 1984,52:2142
- 3 Rohlfing E A, Cox D M, Kadlor A G. J Chem Phys, 1984,84:3322
- 4 潘毓刚, 李俊清, 祝继康等.  $X_\alpha$ 方法的理论和应用. 北京: 科学出版, 1987
- 5 Cartling B, Roos B, Wahlgren U. Chem Phys Lett, 1973,21:380
- 6 唐九耀, 唐景昌, 黄绮等. 半导体学报, 1987,8:67
- 7 Schwarz K. Phys Rev, 1972, B5:2466
- 8 刘惠周, 李哲吟. 物理学报, 1989,38:1568

## Study of $\text{Si}_6$ and $\text{Si}_{10}$ Microclusters with Self-consistent-Field and Multi-scattering $X_\alpha$ Method

Sun Guoyao\* Liu Huizhou Chen Changyuan

**Abstract** The mechanism of existing the magic number of silicon microclusters is analyzed by considering the dangling bonds. The possible structures of  $\text{Si}_6$  and  $\text{Si}_{10}$  are studied by using the self-consistent-field and  $X_\alpha$  scattered wave method and by taking into account the minimum total energy of the clusters. It is shown that both the dangling bonds and the distortion of the bond angles play roles in silicon microclusters.

**Keywords** dangling bond, SCF- $X_\alpha$ -scattered wave method

\* Department of Physics, Zhongshan University