ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 4 (2003) с. 393–401

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 4 (2003) p. 393–401

ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В НАНОСТРУКТУРАХ ІЗ СУБФАЗНИМ КРЕМНІЄМ

В. О. Дроздов[1], В. В. Ковальчук[2]
[1] *Одеський інститут сухопутного війська,*
вул. Фонтанська дорога, 14, Одеса, 65082, Україна
[2] *Південноукраїнський педагогічний університет імені К. Д. Ушинського,*
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса, 65091, Україна

(Отримано 4 січня 2003 р.)

У контексті сучасного розвитку нанорозмірних технологій модельні дослідження наноструктур (НС) кремнію, як основних складових нано-електронних приладів, особливо актуальні. Результати багаторічного вивчення НС у вигляді кластеризованих матеріялів (КМ) стали могутнім мотивувальним чинником інтенсифікації досліджень атомарних кластерних сполук (АКС). Використання коректних модельних підходів дає змогу виявити механізми зародження, росту та формування АКС у вигляді ультрадисперсійних субфаз (УДСФ). Накопичений досвід комп'ютерного квантовохемічного моделювання (КХМ) за останні 25 років XX ст. засвідчує, що саме просторова симетрія АКС визначає специфіку властивостей НС, а отже і КМ. У запропонованій статті наведено результати молекулярно-динамічного КХМ УДСФ у вигляді АКС з використанням параметричного методу функціоналу електронної густини (ПФЕГ). Розрахунковий метод ґрунтується на GAMESS ФЕГ-процедурі. Подано результати оцінок енерґетичних характеристик АКС, які класифіковані за двома категоріями: тетраедрично координована сітка атомів (Т-АКС) і поліедрична структура (П-АКС). Показано, що Т-АКС та П-АКС суттєво різняться експериментальною процедурою гідрогенізації. Або, мовою моделювання, тип "насичення" обірваних хемічних зв'язків атомів кремнію, які утворюють ту чи іншу УДСФ, воднем, галогенами чи кластерними фрагментами визначає фізико-хемічні властивості НС. Розглянуто можливість варіювання властивостями УДСФ шляхом інтеркалювання (капсулювання) у П-АКС атомів легких елементів (наприклад, Li, Na). Такий метод "управління" властивостями ґрунтується на утворенні т. зв. клатратних (clathrate) систем. Проілюстровано ефективність використання n-атомних ($n = 3, 4, 5, 6$) кілець як складових щодо розбудови кулястих, поліедричних АКС. Отже, сьогодні сформувався перспективний напрямок у розвитку фізики кремнію: розробка таких дисперсних середовищ, до складу яких входять УДСФ у формі АКС.

Ключові слова: кремній, моделювання, субфази, кластер.

PACS number(s): 36.40.−c, 31.10.+z, 31.15.−p, 02.70.−c, 31.15.Ar 31.15.Ew

Безперечно, кремній (Si) сьогодні стоїть у центрі сучасної електронної індустрії: світовий товарообіг його становить понад 100 млрд. доларів на рік, виявляючи при цьому щорічну тенденцію до зростання [1]. Водночас мікроелектроніка, поступово перетворюючись у наноелектроніку (НЕ), завойовує ключові позиції в розвитку технологій виробництва XXI століття [2]. У такому контексті нанорозмірні структури (НС) кремнію розглядають як основні складові майбутніх електронних приладів [3, 4]. З іншого боку, результати багаторічного вивчення НС у вигляді кластеризованих матеріялів (КМ) стали могутнім мотивувальним фактором інтенсифікації досліджень атомарних кластерних сполук (АКС) на основі кремнію (Si-АКС) [5, 6]. "Кластерні" дослідження ставлять перед собою проблему з'ясувати зміни фундаментальних властивостей матеріялів як функцію їх геометричного розміру в діяпазоні від ізольованого атома або малої молекули до об'ємної фази. Матеріяли, що являють собою певний розподіл ансамблю АКС, є новим типом ґранульованих матеріялів з квантовими обмеженнями, які визначають їхні властивості [7].

Використання коректних модельних підходів дає змогу виявити механізми зародження, росту та формування АКС у вигляді ультрадисперсійних субфаз (УДСФ) [8]. Накопичений досвід комп'ютерного квантовохемічного моделювання (КХМ) за останні 25 років XX ст. засвідчує, що саме просторова симетрія АКС визначає специфіку властивостей НС, а отже і КМ.

У запропонованій роботі наведено результати молекулярно-динамічного КХМ УДСФ у вигляді АКС з використанням параметричного методу функціоналу електронної густини (ПФЕГ) [9], що ґрунтується на *ab initio* ФЕГ-процедурі [10], та емпіричних потенціялів [11]. Модельні недоліки, що властиві "параметричним" розрахунковим системам, усували за допомогою алґоритму та програми GAMESS [12].

Здебільшого в ранніх теоретичних роботах з КХМ (70–80 рр.) вивчали різні за розмірами й симетрією об'ємноподібні Si-АКС, т. зв. "первородні" АКС (ПАКС). Це пов'язано з припущенням, що Si-АКС утворюють por-Si [13]. Власне Si-АКС з високою концентрацією "обірваних" хемічних зв'язків (ХЗ) являють собою ПАКС. За результатами КХМ, як правило, ці структури є енерґетично невигідними просторовими конфіґураціями [14]. "Геометрія" стабільних

АКС істотно відрізняється від структури об'ємного матеріялу [15]. Отже, визначення теоретично обґрунтованої оптимальної геометрії Si_N-АКС (де N — кількість атомів у кластері) не втрачає актуальности.

К. Раґавачарі зі співробітниками докладно розрахував геометричні характеристики Si-АКС, що містять 2–7 і 10 атомів кремнію. Ці результати наведені в роботі [14]. Розрахунки проведено неемпіричним методом Гартрі–Фока (HF) з урахуванням ефектів поляризації та електронної кореляції. Для відкритих електронних оболонок (триплети, квартети тощо) використано необмежений метод HF. Оптимізацію геометрії АКС впроваджено шляхом пошуку глобального мінімуму на поверхні потенціяльної енерґії за допомогою ґрадієнтного методу з використанням мінімального набору (БН) типу STO-3G. Подальша оптимізація БН дозволяла одержувати довжину Si–Si-ХЗ з точністю до $0.1 \div 0.2$ Å щодо експериментальних даних [15]. Так, оптимальне геометричне розташування атомів у структурах $\mathrm{Si_2}$ і $\mathrm{Si_3}$, знайдене за допомогою БН 6–31G* з поляризованими ХЗ, можна вважати тестовим.

I. ІЗОМЕРИ З ТРЬОМА ТА ЧОТИРМА АТОМАМИ КРЕМНІЮ

За GAMESS оцінками, серед низки ізомерів АКС типу $\mathrm{Si_3H}_x$ (де індексом x позначають кількість атомів водню), найстабільнішою є $\mathrm{Si_3H_2}$ 2π-планарна трикутникова конфіґурація (1, рис. 1). Довжина подвійного міжатомного Si–Si-ХЗ становить r(Si=Si)=2.11 Å, одинарного — r(Si–Si)=2.28 Å(для порівняння ca-Si-структури r(Si–Si)=2.24 Å). Подолання відносно низького потенціяльного бар'єра: $\Delta E_a = 0.543$ еВ та $\Delta E_a = 0.590$ еВ (5, рис. 1) дозволяє одержати інші планарні ізомери $\mathrm{Si_3H_2}$. Розрахунки за ПФЕГ дали змогу отримати інформацію стосовно ізомеру $\mathrm{Si_3H_2}$ із симетрією C_s (4, рис. 1), який є менш стабільним за $\mathrm{Si_3H_2}$ 2π-АКС ($\Delta E_a = 0.2864$ еВ) (1, рис. 1). Зауважимо, що циклічний планарний $\mathrm{Si_3}$-кістяк залишається стабільним завдяки трицентровій π-електронній взаємодії.

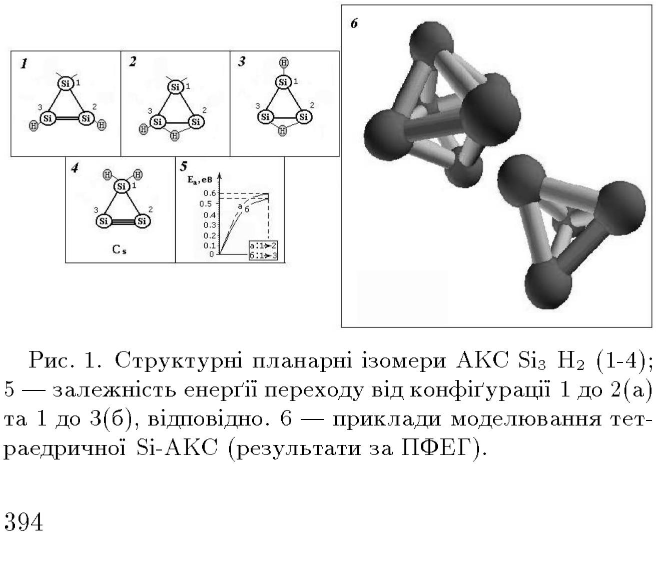

Рис. 1. Структурні планарні ізомери АКС $\mathrm{Si_3\ H_2}$ (1-4); 5 — залежність енерґії переходу від конфіґурації 1 до 2(а) та 1 до 3(б), відповідно. 6 — приклади моделювання тетраедричної Si-АКС (результати за ПФЕГ).

$\mathrm{Si_4H_4}$-АКС широко вивчали за допомогою різних за рівнем апроксимації методів: з урахуванням поляризаційних функцій, електронної кореляції тощо [16–18]. КХМ планарної квадратної $\mathrm{Si_4\ H_4}$-конфіґурації з D_{2h}-симетрією (1, рис. 2) за методом ПФЕГ доводить, що π-електронна взаємодія приводить до аналогічного з $\mathrm{Si_6H_6}$-АКС ефекту "гофрування". Визначено, що для квадратної структури опір σ-кістяка до порушення її симетрії є меншим за рахунок меншої кількости ХЗ, аніж для $\mathrm{Si_6H_6}$-АКС. Геометричний ізоморфізм $\mathrm{Si_4H_4}$-АКС виникає завдяки домінуючому характерові деформації σ-кістяка. $\mathrm{Si_4H_4}$-конфіґурація з D_{2h}-симетрією на поверхні потенціяльної енерґії не має глобального мінімуму. Геометрична оптимізація за ПФЕГ переводить D_{2h}-структуру в C_{2h} (2,7, рис. 2) ($\Delta E_{\text{пит}} = -0.0434$ еВ). Завдяки зміні геометрії АКС від C_{2h} до D_{2d}–$\mathrm{Si_4H_4}$-конфіґурації (3,8, рис. 2), питома енерґія знижується: $\Delta E_{\text{пит}} = -1.41$ eB (GAMESS, БН типу HF/6-31G), $\Delta E_{\text{пит}} = -1.11$ eB (ПФЕГ, БН типу HF/3-21G), $\Delta E_{\text{пит}} = -0.755$ eB (ПФЕГ, БН STO/DZ), $\Delta E_{\text{пит}} = -1.51$ eB (метод HF, БН MP2/6-31G* [14]), $\Delta E_{\text{пит}} = -0.204$ eB (напівемпірична схема МІЕНТ-α [19], БН типу STO-DZ).

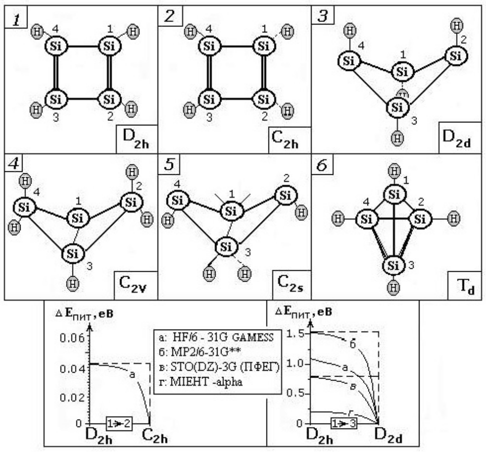

Рис. 2. Ізомірні КС $\mathrm{Si_4H_4}$ та зміна питомої енерґії у процесі геометричних перетворень (МІЕНТ-α [19]).

Рис. 3. Приклад формування кубічної Si-АКС (результати за ПФЕГ).

Високу стабільність D_{2d}-$\mathrm{Si_4H_4}$-структури можна пояснити зниженням енерґії деформації: $E_{\text{деф}}(D_{2h}) = 1.68$ eB $> E_{\text{деф}}(D_{2d}) = 0.36$ eB, MP2/6-31G*. D_{2d}-$\mathrm{Si_4H_4}$-система на $\Delta E_{\text{пит}} = 0.195$ eB менш стійка за Si-АКС з симетрією C_{2v} (4, рис. 2). Ще стабільнішою є АКС типу C_s-$\mathrm{Si_4H_4}$: $\Delta E_{\text{пит}} = 0.326$ eB (5, рис. 2).

Особливий інтерес викликає тетраедрична Si_4H_4-конфіґурація із симетрією T_d (6, рис. 2). З усіх вище розглянутих АКС Si_4H_4-T_d-структура є найменш стабільною як енерґетично, так і з позиції кінетики. З іншого боку, за рахунок деяких замінникових радикальних груп синтезовано та ідентифіковано тетраедричні АКС за допомогою γ-кристалографії. З огляду на геометричні параметри D_{2h}-Si_4H_4-АКС, оцінки довжин ХЗ дають такі значення (ПФЕГ): подвійного — $r(\mathrm{Si{=}Si}) = 2.149$ Å, одинарного — $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.365$ Å (для порівняння GAMESS: $r(\mathrm{Si{=}Si}) = 2.123$ Å та $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.381$ Å БН HF/6-31G). З іншого боку, D_{2d}-Si_4H_4-конфіґурація має 4 еквівалентні Si–Si-ХЗ з довжинами (ПФЕГ, HF/3-21G): $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.300$ Å (GAMESS: $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.301$ Å; $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.298$ Å HF/6-31G).

II. ШЕСТИАТОМНІ КЛАСТЕРНІ СПОЛУКИ КРЕМНІЮ

Проводячи експериментальні дослідження, аналізуючи ІЧ, УФ та резонансні спектроскопічні характеристики, багато фахівців (Barton T., Banasink D., 1977, Burns G., Solouki B., 1980, Jutzi P., Maier G., 1989–1991 та ін.), починаючи з 1977 року, експериментально визначили (у температурному інтервалі від 90 K до 170 K) фізичні та хемічні властивості силанобензольних планарних сполук. Такі АКС являли собою бензольне кільце, у якому один (чи більше) атомів вуглецю було замінено атомом кремнію. Ідентифікацію геометричного розташування атомів у такій системі визначали за допомогою спектра ІЧ та електронної адсорбції.

Попередні та наступні розрахунки таких систем проводили на рівнях теоретичних наближень: MINDO/3, HF/STO-2G, HF/3-21G**, HF/3-31G* (пояснення абревіатур див. [9, 10,12]). Найбільш дієспроможною є апроксимація B3LYP/6-311+G**, яку запропонували N. Tokitoh, S. Nagase та ін. [17]. Дванадцять замінників, а саме F, Cl, OH, OCH_3, NH_2, PH_2, CH_3, SiH_3, CN, NO_2, COOH, закріплювали до ipso-, ortho-, meta- та para- положення (рис. 4). Розрахунки проводили з усіма згаданими замінниками. Визначали: відносну енерґію ізомерів, ступінь ароматичности, розподіл електронної густини та дипольний момент.

Розгляньмо таку сполуку, як Si_6H_6, тобто повну кремнієву аналогію до бензолу, що викликає неабиякий інтерес. Першим постає питання: а чи є Si_6H_6-АКС планарною аналогічно до бензолу C_6H_6 з відповідною симетрією D_{6h}? Розрахунки за ПФЕГ доводять, що симетрія структури варіюється між D_{6h} і D_{3h}. Чисельні результати з оптимальною геометрією Si-АКС D_{6h} та D_{3h} за різними схемами розрахунків наведено на рис. 6.

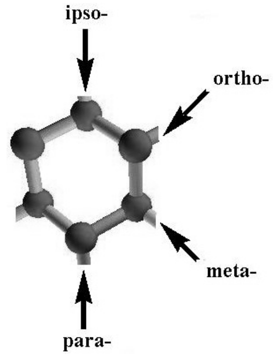

Рис. 4. Планарна конфіґурація АКС кремнію ($N = 6$, шестиатомне “кільце”) з чотирма ймовірними позиціями.

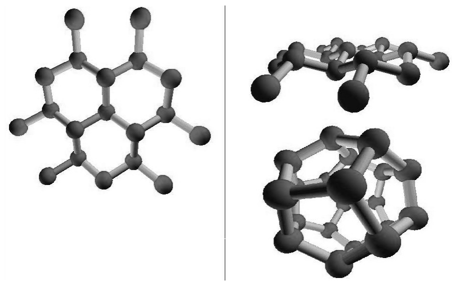

Рис. 5. Приклад формування додекаедричної кластерної сполуки (за допомогою шестиатомних “кілець”; результати за ПФЕГ).

Додавання d-функцій до БН робить коректнішими розрахунки, але спостерігаємо збільшення бар’єра між структурами D_{6h} та D_{3h}: зростає потенціяльна енерґія Si-АКС (D_{6h}) і зменшується аналогічна величина для структури типу D_{3h}. Тобто оптимальною є просторова конфіґурація, що подібна до “крісла” з відповідними значеннями між’ядерних відстаней (ПФЕГ, HF/3-21G) $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.271$Å та $r(\mathrm{Si{-}H}) = 1.476$Å (для порівняння HF з БН типу B3LYP/6-311+G** дає $r(\mathrm{Si{-}Si}) = 2.240$Å, а HD/3-31G* — $r(\mathrm{Si{-}H}) = 1.471$Å [10, 14, 17, 18].

Для Si-АКС D_{3h} відхилення від планарности відносно невелике і приблизно становить 16.5° (за оцінками ПФЕГ), а оцінки за GAMESS з БН HF/6-31G дають кут у 13.5°. Стосовно виграшу в енерґії маємо $\Delta E = 8.47 \cdot 10^{-2}$ еВ (відповідно до ПФЕГ з БН типу HF/3-21G) та $\Delta E = 4.17 \cdot 10^{-2}$ еВ [17].

Розбіжність геометричних та енерґетичних даних може бути зрозумілою, якщо взяти до уваги результати розрахунків з використанням розширеного БН ХФ (DZ d-ХФ HF/6-31G (2 d,p) або f-функцій HF/6-31G (df,p)) [14]: виникає обернений ефект щодо стабільности АКС D_{6h} та D_{3h}. Тобто мінімум енерґії має система D_{6h}.

Урахування ефектів електронної кореляції знижує поверхню потенціяльної енерґії АКС Si_6H_6, віддаючи перевагу все ж таки конфіґурації D_{3h} порівняно з планарною структурою D_{6h} ($\Delta E = 9.98 \cdot 10^{-2}$ еВ — B3LYP/6-311+G**; $\Delta E = 18.66 \cdot 10^{-2}$ еВ — MP2/6-

31G** [10, 14]); водночас відхилення від планарности зростає: 16.5° та 19.0° за MCSCF/ZD та MP2/6-31G** відповідно. Таким чином, найбільш достовірними є результати, згідно з якими шестиатомне кільце (6-АК) набирає конфіґурації "крісла", що відповідає симетрії D_{3h}.

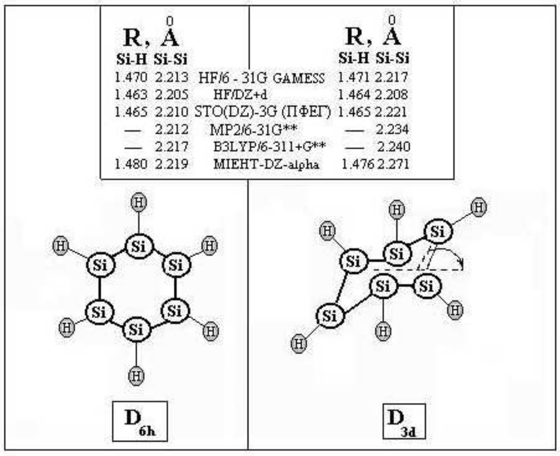

Рис. 6. Оптимізовані, за різними розрахунковими схемами, АКС Si_6H_6.

Перевагу структури D_{3h} над D_{6h} S. Nagase та ін. [17] завбачили, ґрунтуючись на концепції локалізації π-електронів на кожному з атомів кремнію АКС, ґенеруючи властивості радикала, подібного до SiH_3^+; при цьому Si_6H_6 має пірамідальну структуру. З іншого боку, детальний модельний аналіз електронної структури Si_6H_6 (за ПФЕГ та GAMESS) показує, що схильність до "зморщення" АКС (тобто відхилення від планарности) виникає за рахунок впливу на електронну кореляцію σ-кістяка, водночас π-електрони неістотно впливають на цей процес. Але зауважимо, що, незважаючи на рівень комп'ютерної апроксимації, відстані Si–Si у D_{6h} та D_{3h} аналогічні й у середньому коливаються в межах: для одинарного ХЗ $r_{\mathrm{Si-Si}} = 2.350$ Å та для подвійного ХЗ $r_{\mathrm{Si=Si}} = 2.150$ Å.

Розділивши ефекти від σ- та π-електронів (тобто ΔE_σ, ΔE_π відповідно), можна зробити висновок, що тенденція до симетричности або викривлення геометрії визначається як результат двох конкурентних рушійних сил — σ-кістяк завжди симетризований, а π-електрони впливають на характер його локалізації (тобто, якщо $\Delta E_\sigma + \Delta E_\pi > 0$, тоді ця структура має симетричний σ-кістяк з делокалізованою електронною густиною. За GAMESS (БН HF/6-31G) Si_6H_6, маємо $\Delta E_\sigma = 0.23$ еВ, $\Delta E_\pi = -0.104$ еВ. Схильність π-електронів до локалізації залежить від синґлет-триплет енерґетичної смуги π-зв'язків, тобто від міцности ХЗ.

Стосовно структурних ізомерів Si_6H_6, а виділяють ще п'ять до наведених вище Si_6H_6 ізомерів, зазначимо, що вони мають різну геометричну конфіґурацію. Оцінки енерґетичних характеристик ізомерів Si_6H_6 свідчать, що найстабільнішою структурою є гексопризматична планарна конфіґурація (рис. 7) [20, 21].

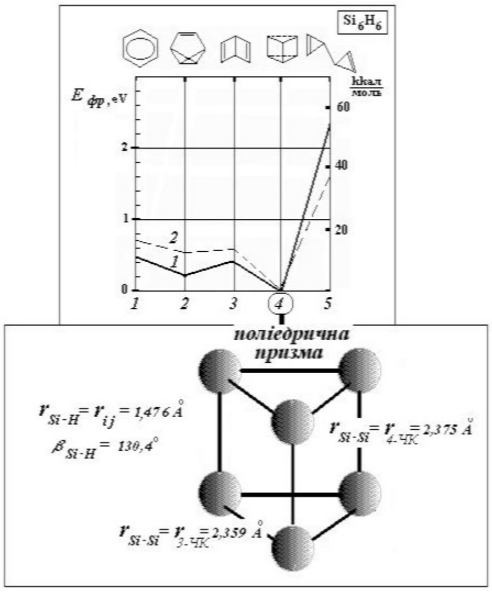

Рис. 7. Енерґія фрагментації ізомерів АКС Si_6H_6 (1 — MP2/6-31G**; 2 — GAMESS, БН HF/6-31G).

Наші розрахунки показують також, що енерґія подвійного ХЗ ($E_{\mathrm{Si=H}}$) нижча за подвоєну величину одинарного ХЗ ($E_{\mathrm{Si-H}}$). Ця різниця значніша для атомів кремнію, аніж для атомів вуглецю: енерґії дисоціяції ХЗ C-C та Si-Si ($E^{\text{дис}}_{Z-Z}$) у сполуках типу H_3Z-ZH_3 та $H_2Z=ZH_2$ (де символ Z позначає атом C або атом Si) мають відповідні значення $E^{\text{дис}}_{\mathrm{C-C}} = 3.767$ еВ, $E^{\text{дис}}_{\mathrm{C=C}} = 7.673$ еВ (MP2/6-31G**) [18] та $E^{\text{дис}}_{\mathrm{Si-Si}} = 3.042$ еВ, $E^{\text{дис}}_{\mathrm{Si-Si}} = 2.595$ еВ (GAMESS, HF/6-31G). Це пояснює більшу стійкість Si-структури, а також факт більшого впливу σ-зв'язків порівняно з π — ХЗ. Отже, стабільність кластерної сполуки зростає, за оберненою залежністю, від кількости подвійних ХЗ типу Si=Si.

Беручи до уваги результати розрахунків аналогічних органічних сполук, зауважимо, що енерґія деформації шестиатомного призматичного кільця (конфіґурація 4 на рис. 7) кремнію на величину $\Delta E_{\text{деф}} = \Delta E_{\text{деф}}(\mathrm{Si}) - \Delta E_{\text{деф}}(\mathrm{C}) = 1.693$ еВ менша за ідентичну величину для вуглецевого кільця тієї ж симетрії.

Інтуїтивно можна запропонувати співвідношення для оцінки енерґії фраґментації $E_{\text{фр}}$ [19]: $E_{\text{фр}} = d \cdot E_\delta$, де символ d позначає кількість подвійних зв'язків у АКС, E_δ визначається як $E_\delta = 2 \cdot E^{\text{хз}}_{Z-Z} - E^{\text{хз}}_{Z=Z}$, де $E^{\text{хз}}_{Z-Z}$ — енерґія одинарного ХЗ, а $E^{\text{хз}}_{Z=Z}$ — подвійного ХЗ.

Рис. 7 ілюструє зміну величини $E_{\text{фр}}$ для ізомерних АКС кремнію із шістьма атомами кремнію. У результаті порівняння значення $E_{\text{фр}}$ з енерґією деформації $E_{\text{деф}}$ АКС було доведено, що найбільш стабільній сполуці (4, рис. 7) відповідає максимальне значення енерґії деформації ($E_{деф} = 4.34$ еВ: GAMESS, БН HF/6-31G). Шестиатомна сполука, що подібна до бензольного кільця (1 на рис. 7), є більш нестабільною за призматичну конфіґурацію (4, рис. 7).

Проводячи оптимізацію геометрії, ми проаналізували вплив замінників на перерозподіл електронної густини в різних ізомерних АКС типу Si_6X_6 (де символ X позначає атоми фтору або ж кластерного фраґмента SiH_3). Ефект заміни атомів водню в АКС цими замінниками кількісно ілюструє табл. 1. Вплив інших пасиваторів ми детально розглянули у статті [21].

Замісник	$r_{Si=Si}$, Å		$\beta_{пл}$, град		$\Delta E_{н/пл}$, еВ		ΔE_n, еВ	
H	$2.231^{1)}$	$2.22^{2)}$	12.7	$16.5^{2)}$	$-0.0174^{1)}$	$-0.0240^{2)}$	$-0.1129^{1)}$	$-0.024^{2)}$
F	$2.278^{1)}$	$2.28^{2)}$	50.3	$55.4^{2)}$	$0.6250^{1)}$	$-0.550^{2)}$	$-0.3342^{1)}$	$-0.550^{2)}$
SiH_3	$2.226^{1)}$	$2.22^{2)}$	0	$0^{2)}$	$-^{1)}$	$-0.0123^{2)}$	$-0.0434^{1)}$	$-0.0123^{2)}$

Таблиця 1. До ілюстрації впливу замінників на деякі характеристики АКС типу Si_6H_6.

У таблиці 1 позначено енерґії:

$$\Delta E_{н/пл} = \Delta E_{непланарн} - \Delta E_{планарн}$$

(знак "мінус" позначає, що непланарна конфіґурація стабільніша за планарну),

$$\Delta E_n = \Delta E_{пірамід} - \Delta E_{планарн}$$

(знак "мінус" позначає, що пірамідальна конфіґурація стабільніша за планарну);

$\beta_{пл}$ — кут відхилення від планарности;

індекси $^{1)}$ та $^{2)}$ позначають методику розрахунків: MP2/6-31G** та ПФЕГ (БН типу HF/3-21G) відповідно.

З таблиці видно, що фтор не лише "нав'язує" АКС суттєве відхилення від планарности (кут $\beta_{пл}$ перевищує 50°), але також збільшує міжатомну відстань ($r_{Si=Si}$). Цей результат свідчить про збільшення об'ємности ("пірамідалізації") Si-АКС $(H_3Si)_2Si$–F. Кількісні оцінки за методом ПФЕГ енерґетичного переходу від планарної структури до піраміди дають величину $\Delta E_n = 0.0550$ еВ. Крім цього, ми вважаємо, що саме σ — донорний кістяк SiH_3 стабілізує Si_6H_6 АКС, також "пірамідалізуючи" її.

Замінникові ефекти, що описані вище, дуже схожі на аналогічні ефекти в АКС типу Si_2H_6 (H_3Si–H_3Si), але атом F збільшує довжину Si = Si ХЗ та викликаєє ґофрування планарної системи. Слід зауважити, що АКС $(H_3Si)_2Si$=$(H_3Si)_2Si$ є все ж таки планарною.

Під час заміни атомів кремнію в АКС типу Si_6H_6 елементами IV групи таблиці Менделєєва також збільшується відхилення конфіґурації від планарности. Так, для АКС: 1) $Si_3Ge_3H_6$ GAMESS розрахунки дають величини $\beta_{пл} = 36.8°$, $\Delta E_n = 0.208$ еВ; 2) Ge_6H_6 — $\beta_{пл} = 38.0°$, $\Delta E_n = 0.395$ еВ; 3) Sn_6H_6 — $\beta_{пл} = 50.8°$, $\Delta E_n = 1.003$ еВ; 4) Pb_6H_6 — $\beta_{пл} = 58.0^{circ}$, $\Delta E_n = 2.747$ еВ. Ефекти зростання значення кута відхилення від планарности, а також різниці між енерґіями (ΔE_n) конфіґурації D_{6h} та D_{3h} для елементів IV групи пов'язані зі зростанням π-електронної локалізації, до того ж з проявом зростаючого ефекту пірамідалізації під час переходу від однієї АКС до іншої: $Si_6H_6 \rightarrow Si_3Ge_3H_6 \rightarrow Ge_6H_6 \rightarrow Sn_6H_6 \rightarrow Pb_6H_6$.

III. СФЕРОПОДІБНІ КАРТАТІ КЛАСТЕРНІ СПОЛУКИ КРЕМНІЮ

Геометричний та енерґетичний аналіз тетра-, пента- та гексо-планарних кластерних аґреґацій (див. [9]) показує, що зростання кутів між ХЗ у n-атомних кільцях (n-АК) пов'язане зі збільшенням деформації АКС. Так, для $Si_{20}H_{20}$-АКС зміна валентного кута для ідеальної тетраедричної конфіґурації (109.5°) до величини 144° спричиняє зростання енерґії деформації сполуки до величин $\Delta E_{деф} = 10.94$ еВ (хоча для $C_{20}H_{20}$-структури ця величини є набагато більшою: $\Delta E_{деф} = 21.36$ еВ [10]).

$S_{20}H_{20}$-АКС існує у трьох ізомерних просторових конфіґураціях: [10]-призма, пагодан та додекаедр (рис. 8, 9). Останні дві є менш деформованими структурами, а значить, стабільнішими за призмоподібну АКС: $\Delta E_{пит} = 8.68$ еВ та $\Delta E_{пит} = 9.548$ еВ ($\Delta E_{деф} = 1.402$ еВ та $\Delta E_{деф} = 1.892$ еВ) відповідно для пагодана та додекаедра. I_h-картата структура (додекаедр) утворена кістяком з атомів кремнію, з'єднаних між собою ХЗ, кут між яким близький до тетраедричного.

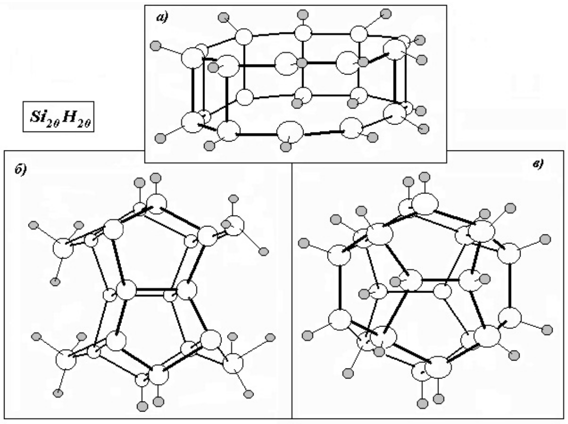

Рис. 8. Ізомери АКС $Si_{20}H_{20}$.

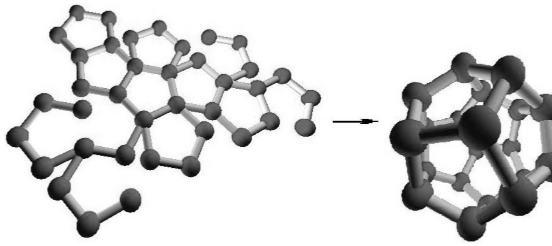

Рис. 9. Приклад моделювання Si-АКС (результати за ПФЕГ).

Істотний розвиток комп'ютерних технологій дав змогу застосовувати потужність параметричних та *ab initio* підходів для коректних оцінок енерґетичних та геометричних параметрів АКС з досить великою кількістю (до сотні) атомів. Першою спробою теоретичного аналізу сферичноподібних КС кремнію (силафулеренів) були розрахунки S. Nagase S_{60}-конфіґурацій, починаючи з 1991 року (див. [8, 18]).

Початковим кроком у моделюванні кулястої S_{60}-конфіґурації є розбудова, за аналогією з C_{60}-фулереном [22], структури, до складу якої входить 12-п'яти атомних кілець (5-АК) та 20 6-АК. Ікосаедричну кулясту I_h-структуру ми аналізували в роботі [23]. Експериментальний аналіз розподілу кластерних йонів Si_6- та Si_{10}-типу в газовій фазі [24] став підставою для припущення, що великі за розмірами АКС, "скирдуючись", утворюють ізомерні S_{60}-системи. Два такі ізомери з D_{2h}- та C_{2v}-симетрією мають циліндричну форму. Оцінки характеристик S_{60}-ізомерів за HF/DZ апроксимацією (S. Nagase та K. Kobayashi) показують, що найстабільнішою є ікосаедрична I_h-структура. Остання стабільніша за C_{2v}-АКС на енерґетичну величину $\Delta E_{\text{пит}} = 0.707$ eB [18] (за GAMESS оцінками у БН STO-3G, цей бар'єр дорівнює величині у 0.916 eB). Отже не дивно, що Si_{60}-АКС у D_{2h}- та C_{2v}-модифікаціях мають досить високу енерґію деформації: $\Delta E_{\text{деф}} = 6.857$ eB та $\Delta E_{\text{деф}} = 9.895$ eB відповідно ($\Delta E_{\text{деф}}$ позначає різницю між енерґіями деформації S_{60}-ізомерних АКС $\Delta E_{\text{деф}}(C_{2v})$, $\Delta E_{\text{деф}}(D_{2h})$, $\Delta E_{\text{деф}}(I_h)$: $\Delta E_{\text{деф}}(C_{2v}$ або $D_{2h}) - \Delta E_{\text{деф}}(I_h)$. Напівемпіричні оцінки за методом МІЕНТ-α [19] дають значення $\Delta E_{\text{деф}} = 26.3$ eB для I_h- та C_{2v}-конфіґурацій. Отже, можна передбачити, що процес газофазної фраґментації та кластеризації Si_{60}-АКС не є простим, а проходить через низку метастабільних перетворень. У поперечному перерізі D_{2h}- та C_{2v}-симетричних конфіґурацій маємо два та одне, відповідно, 6-АК.

Злипання планарних пентагонів (тобто 5-АК) є енерґетично невигідним процесом: зростає деформаційна напруга АКС. Якщо збільшується кількість сусідних 5-АК, а кількість 6-АК залишається постійною, то сферичноподібна АКС стає меншою за розміром, при цьому її стабільність зменшується. Про це свідчать розрахунки: за $Si_{60}I_h$-конфіґурацію менш стабільними є кулясті АКС: $Si_{50}(D_{5h} - \Delta E = 0.0868$ eB); $Si_{30}(C_{2v} - \Delta E = 0.252$ eB); $Si_{24}(D_3 - \Delta E = 0.404$ eB). У великих за розмірами кулеподібних АКС: Si_{70}, Si_{78}, Si_{84} зростає кількість гексагонів (6-АК) (рис. 10).

Термодинамічна стабільність цих систем не набагато перевищує Si_{60}-АКС. Повна пасивація атомами водню Si_{60}-АКС веде до утворення структури $Si_{60}H_{60}$. Оптимізація геометрії без обмежень у симетрії $Si_{60}H_{60}$-АКС на засадах молекулярно-динамічного розрахунку [23] показує оптимальність просторового розташування атомів, що відповідає I_h-симетрії, або нижче. Оцінки енерґії деформації $Si_{60}H_{60}$-АКС дають величини $E_{\text{деф}}(I_h) = 4.95$ eB (S. Nagase) та $E_{\text{деф}}(I_h) = 8.984$ eB (ПФЕГ), тобто значно менші за аналогічні величини для C_{60}-фулеренів $E_{\text{деф}} = 23.0$ eB [22]. $I_h - S_{60}$-АКС має два типи Si–Si-ХЗ: 1) у суміжних 6-АК: $r(Si_6–Si_6)$; 2) у сусідніх 6-ЧК та 5-ЧК: $r(Si_6–Si_5)$. Для порівняння геометричних параметрів I_hSi_{60}-АКС, отриманих за різними теоретичними розрахунковими КХМ, пропонуємо таблицю 2.

Тут d позначає діяметр порожньої "клітчастої" кластерної кулі. За оцінками [22], для C_{60}-фулеренової АКС $d = 7.1$ Å. Порівнюючи різні розрахункові схеми (табл. 2), можна дійти висновку — *розміри базисного набору неістотно впливають на величину* Δr, тобто врахування ефектів електричної кореляції несуттєво змінюють енерґетичні характеристики таких КС.

Однією з найцікавіших властивостей кулястих АКС є спроможність цих конфіґурацій "закапсулювати" атом, йон чи невелику молекулу, тобто утворення так званих "ендоедричних" комплексів (наприклад, для "капсули" Y_{60}-КС використовують позначення за допомогою символів $X@Si_{60}$, де X — закапсульований атом, йон, молекула). Наведена нижче табл. 3 ілюструє залежність енерґетичних параметрів кулястих I_h-симетричних C_{60}-, Si_{60}-, Ge_{60}-АКС з різними пасиваторами окремого ХЗ. E_{cm} позначає енерґію, яка потрібна для стабілізації АКС. I_h-Si_{60}-АКС є поляризованою порівняно з I_h-C_{60}-структурою, тому формування ендоедричних кулястих комплексів можливе з великими за розмірами атомами та йонами. Цілу низку йонів проаналізували S. Nagase та K. Kobayashi ($X@Y_{60}$, де $Y =$Si, Ge; $X =$Ne, Na^+), Cioslowsky, Fleischmann, Geerlings ($X@Y_{60}$, де $Y =$C, Si, Ge; $X = Li^+$, Na^+, K, Rb^+, Br^-, I^-) [6, 25].

$r(Si_6–Si_6)$, Å	$r(Si_6–Si_5)$, Å	Δr, Å	d, Å	БН (метод)
2.092	2.297	0.205	11.1	[18]
1.879	2.247	0.368	11.92	GAMESS (STO-3G)
2.189	2.226	0.037	12.3 ± 0.04	МІЕНТ–α
2.062 ± 0.04	2.152 ± 0.04	$0.085 \pm 0,01$	11.37	STO/DZ ПФЕГ
2.213 ± 0.04	2.301 ± 0.04	0.088 ± 0.01	–	HF/3–21G ПФЕГ
2.229	2.307	0.078	–	MP2/6–31G

Таблиця 2. Геометричні характеристики $I_h Si_{60}$-АКС.

Головні висновки, що випливають звідси:

1) передача заряду від йона (атома), що знаходиться в центрі АКС до кулястої клітини типу Y_{60} (та навпаки), є незначним. Природа взаємодії у кластерному сферично-симетричному комплексі є електростатичною й спричиняє поляризацію;

2) радіус йонів усередині I_h-АКС суттєво зростає порівняно з їхнім ізольованим станом, особливо у великих Si_{60}-, Ge_{60}-системах;

3) капсулювання катіонів усередині картатої кулі I_h-типу: C_{60}-, Si_{60}-, Ge_{60}-структури фактично дозволяє зберігати орбітальну симетрію нейтральної Y_{60}-АКС. Тобто обидві енерґетичні границі — E_c та E_v — стабілізуються (фіксуються) закапсульованими катіонами, за рахунок чого зростає потенціял йонізації та споріднености з електроном Y_{60}-АКС. Для $X^+@Si_{60}$-АКС зона, аналогічна до E_k, слабо зменшується і зовсім не змінюється для структур $X^+@C_{60}$ та $X^+@Ge_{60}$ (за оцінками ПФЕГ). Якщо аніоном замінити катіон ($X^-@Y_{60}$), тоді ситуація різко змінюється на протилежну: граничні молекулярні орбіталі істотно дестабілізуються, що спричиняє зростання неґативности до електронної спорідненості картатої кулі;

4) енерґію стабілізації (E_{cm}) (табл.3) оцінювали за формулою: $E_{cm} = E_{X@Y_{60}} - (E_X - E_{Y_{60}})$, тут $E_{X@Y_{60}}$ — загальна енерґія $X@Y_{60}$ АКС, E_X, $E_{Y_{60}}$ — енерґія закапсульованого (X) атому (іону, молекули) та кластерної кулі (Y_{60}) в ізольованому стані відповідно.

Розрахунки E_{cm} дали змогу з'ясувати, що вона залежить від: а) електростатичного потенціялу капсули; б) індукованої дипольної взаємодії йона (X) з поляризованою картатою кулею (Y_{60}); в) електростатичного розштовхування між йоном та електронами Y_{60}-АКС. Порівняння поведінки аніонів та катіонів (GAMESS та ПФЕГ) всередині картатої структури Y_{60}-типу дає змогу проаналізувати концепцію "жорсткої" та "м'якої" взаємодії. Для Si_{60}-, Ge_{60}-АКС катіони виконують істотно стабілізуючу роль, тоді як аніони дестабілізують структуру. У C_{60}-фулеренах усі йони виконують стабілізуючі функції, за винятком "великих" (Rb^-, Br^-, I^-), радіус яких є сумірним з радіусом C_{60}-структури, що може викликати просторову дестабілізацію ендоедричного комплексу.

Розрахунки геометричних, енерґетичних характеристик Si_{60}-АКС та Si_{20}-АКС (з D_{5h}-симетрією) (ПФЕГ) дають змогу дійти висновку, що кремнієві АКС мають більш локалізовану структуру, аніж карбонові C_{60}. Але Si_{70}-АКС є більш делокалізованими за Si_{60}-АКС. Аналогічний ефект спостерігаємо для C_{70}- та C_{60}-фулеренів [22]. Si_{70}-АКС має $E_k = 4.02$ еВ (ПФЕГ), тобто меншу за аналогічну величину для Si_{60}-АКС ($E_k = 4.62$ еВ). За теоремою Купманса, $\Delta E_k = 0.37$ еВ. Цей факт свідчить, що електронна делокалізація збільшується в Si_{70}-сполуках порівняно з Si_{60}-АКС. Отже, електрони в Si_{70}-АКС значно поляризуються порівняно з Si_{60}.

Картаті АКС типу Si_{78}, Si_{84} є термодинамічно стабільнішими за Si_{60}-АКС, тому що кількість гексагонів зростає. Саме це дозволяє припустити більшу достовірність синтезу великих картатих АКС.

Отже, систематизуючи результати нашої статті підкреслимо, що вибір замінників у АКС є важливим чинником вдалого синтезування та виділення реальних Si-АКС. "Обірвані" Si–Si-ХЗ у малих плоских циклічних сполуках добре окислюються, тому що найвищі орбіталі атомів є суттєво деформованими. Повного "захисту" атомів кістяка можна домогтися за допомогою громіздких замінників, що нейтралізують атаку з боку зовнішніх реаґентів. Поміж іншим, з'ясування механізмів синтезу поліедричних та картатих Si-АКС, незважаючи на експериментальні труднощі, суттєво змінилося на краще за останні роки [26–28]. Це надає оптимізму щодо проведення розрахунків та розвитку нових теоретичних підходів.

E_{HOMO}, еВ	E_{LOMO}, еВ	E_{cm}, еВ	E_g, еВ	Метод	Йон
C_{6-}-структура [22]					
−8.3	−0.69	–	7.61	HF/3-21G	–
−8.0	−0.3	–	7.3	MP2/6-31G	–
−4.79	2.81	−22.54	7.59	HF/3-21G	F^-
Si_{60}-структура					
−6.38	−1.95	–	4.98	GAMESS HF/3-21G	–
−6.5	−2.1	–	4.4	MP2/6-31G	–
−8.0	−3.38	–	4.62	HF [25]	–
−4.16	0.26	6.69	4.42	GAMESS HF/3-21G	F^-
−4.15	0.29	8.21	4.44	ПФЕГ	F^-
−4.18	0.26	5.8	4.44	ПФЕГ	Cl^-
−7.0	−1.89	–	5.11	ПФЕГ	–
Ge_{60}-структура					
−5.99	−1.73	–	4.26	GAMESS HF/3-21G	–
−3.89	0.35	6.73	4.24	GAMESS HF/3-21G	F^-
−6.12	−1.81	–	4.31	ПФЕГ	–
−3.90	0.34	–	4.24	ПФЕГ	F^-
−3.91	0.36	5.98	4.27	ПФЕГ	Cl^-

Таблиця 3. Енерґетичні параметри I_h-КС.

Один з авторів (В. К.) виносить щиру подяку Tsukuru Ohwaku (Tokyo University) за надану можливість користуватися пакетом GAMESS, а також проф. Р. Нойманові та проф. К. Шварцові (GSI, DARMSTADT, Німеччина) за можливість працювати на комп'ютерній платформі GSI (ґрант DAAD 325-me/2000).

[1] M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lydrng, Nanotecnology **11**, 70 (2000).
[2] K. Tanaka, Thin Solid Films **341**, 120 (1999).
[3] М. Г. Мильвидский, В. В. Чалдышев, Физ. техн. полупр. **32**, № 5, 513 (1998).
[4] Y. Kanzawa, Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Solid State Commun. **102**, 533 (1977).
[5] A. P. Alivisatos, Science **271**, 933 (1996).
[6] B. Marsen, M. Lonfat, P. Scieier, K. Sattler, J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. **109**, 157 (2000).
[7] X. Chen, J. Zhao, G. Wang, X. Shen, Phys. Lett. A **212**, 285 (1996).
[8] В. В. Ковальчук, Технология и конструирование в электронной аппаратуре № 3, 6 (2002).
[9] V. V. Kovalchuk, Photoelectronics № 10, 12 (2000).
[10] P. Blaudeck, and others, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6368 (1992).
[11] Г. В. Халдеев, С. Н. Петров, Усп. химии **67**, 107 (1998).
[12] M. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Bjatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, J. Comp. Chem. № 14, 1347 (1993).
[13] В. Г. Голубев, А. В. Медведев, А. Б. Певцов, А. В. Селькин, Н. А. Феоктистов, Физ. тверд. тела **41**, 153 (1999).
[14] L. A. Currtiss, K. Raghavachari, *Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy* (Kluver Acad. Publ., Dordrecht., 1995).
[15] Y. W. Yang, P. Coppens, Solid State Commun. **15**, 1555 (1994).
[16] D. Tomanek, M. A. Schluter, Phys. Rev. B. **36**, 1208 (1987).
[17] S. Nagase, M. Nakano, T. Kuto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **2** 60 (1987).
[18] S. Nagase, Acc. Chem. Res. **28** (11), 469 (1995).
[19] В. В. Ковальчук, Вісн. Чернів. ун-ту **32**, 8 (1999).

[20] В. А. Дроздов, В. В. Ковальчук, Фотоелектроніка № 11, 34 (2002).
[21] В. В. Ковальчук, Фізика конденсованих високомолекулярних систем № 9, 27 (2002).
[22] А. Е. Алексенский, М. В. Байдакова, А. Я. Вуль, В. И. Сиклицкий, Физ. тверд. тела **41**, № 4, 740 (1999); M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
[23] В. В. Ковальчук, Фотоэлектроника № 9, 120 (2000).
[24] M. O. Watanabe, T. Miyazaki, T. Kanayama, *Book of Abstracts 9th International Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters*, (Lausanne (Switzerland), 1998), p. 10.
[25] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70**, 1643 (1993).
[26] Z. Vardeny, T. X. Zhou, H. A. Stoddart, J. Taue, Solid State Commun. **65**, № 9, 1049 (1988).
[27] K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. **66**, № 10, 1291 (1995).
[28] Y. Kamenutsu, K. Suzuki, M. Kondo, Phys. Rev. B. **51**, 10666 (1992).

ELECTRONIC PROCESSES IN NANOSTRUCTURES WITH SILICON SUBPHASE

V. A. Drozdov[1], V. V. Kovalchuk[2]
[1] *Odessa Military Institute, Department of Physics and Chemical, 14 Fontanska Road, Odesa, UA–65082, Ukraine*
[2] *The South Ukrainian Pedagogical University named after K. D. Ushynsky, 26 Staroportofrankivska Str., Odesa, UA–65091, Ukraine*

In the context of modern development of nanotechnologies, the mode ling research of silicon nanostructures, as the basic component of nanoelectronic devices, is especially significant. The results of a long-term study of NS as clustersing materials (CM) were a motivating factor for increasing of atomic cluster systems (ACS). The correct modeling approaches allow to determine the mechanisms of the beginning, growth and formation of ACS as ultra disperse of sub-phases (UDSP). The experience of computer quantum-chemical modeling (QCM) for the last 25 years proves that space symmetry of ACS determines the specificity of the NS and KM properties. The results of molecular-dynamic QCM of UDSP as ACS by parametrical density functional theory (DFT) are given in the article. The calculation method is based on GAMESS DFT-PROCEDURE. The results of the estimation of the energy and geometry ACS's characteristics are present. These data are classified by two categories: tetrahedral coordinated grid of atoms (T-ACS) and polyhedral structure (P-ACS). It is shown, that of T-ACS and P-ACS essentially as regards experimental hydrogenisation procedure. And, in the language of modeling, the type of saturation of the torn off chemical bonds of Si-atoms, which form different UDSP, hydrogen, halogen or cluster fragments, defines the physics-chemical properties of NS. The variation by UDSP's properties is considered by inter-channeling (capsulation) inside the P-ACS atoms of eight elements (for example, Li, Na). Such a method of 'management' of properties is based on the formation of the so-called clathrate. The efficiency of the use of n-atomic ($n = 3, 4, 5, 6$) rings, as a component ball-like, polyhedral ACS is illustrated. Thus, a perspective direction in the development of physics of silicon today appeared: development of such disperse media of containing UDSP in the form of ACS.