

УДК 530.145 + 678.9

*В.В. Ковальчук, д.ф.-м. н.

**А.В. Андрианов, к.т.н.

*О.В. Афанасьева

*В.А. Рац

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЭЛЕМЕНТОВ НАНОКЛАСТЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ

*Одесская государственная военная академия, Одесса, lslvv@rambler.ru

**Одесский национальный политехнический университет

В статье рассмотрена проблема диагностики свойств наночастиц, которые формируют кластеризованную подсистему. Результаты работы могут быть использованы для вычисления характеристик нанообъектов.

Ключевые слова: модель, дипольные моменты, кластерная подсистема

Введение и постановка задачи

Современные исследования в области глубокосубмикронной электроники направлены на выяснение фундаментальных свойств квантовых точек (КТ), как составных частей приборов электронной техники [1; 2]. Плодотворной представляется идея формирования из КТ (типа атомарных кластеров (АКС) [3]) кластерной фазы (КФ) [4], которая способна функционально модифицировать свойства вещества [5]. В таком контексте особый интерес представляет задача, направленная на проведение диагностики свойств АКС, формирующих КФ на границе гетероперехода (ГП). Рассмотрению этого вопроса посвящена данная статья.

Изложение основного материала

Как показывают расчеты полной и удельной энергии АКС на основе кремния (Si-АКС), находящихся в основном и возбужденном состоянии [5;6], уплотнение структуры связано с перегибридизацией химических связей. Эксперименты, в которых проводились измерения свойств нейтральных и ионизованных кластеров кремния в газовой фазе (с размерами 2,5-40 ангстрем), подтверждают не только факт существования «магических чисел» для структурных элементов, но и подтверждают возможность перехода от алмазной к более компактной структуре кластера размером до 15 ангстрем [7,8]. Установлено, что энергетически выгодные Si-АКС содержат до десятка атомов кремния и характеризуются кубической октаэдрической либо икосаэдрической симметрией. Оценки плотности электронных состояний таких АКС дают ширину запрещенной зоны менее чем в 1,1 эВ. Более того, изменение плотности электронных состояний при переходе к «первородным» тетраэдрическим кластерам приводит к нулевой ширине запрещенной зоны.

Заметим, что тетраэдрически симметричные (аналогичные кристаллическому кремнию, c-Si) кластеры характеризуются наличием парамагнитных свойств, обусловленных характерным для них большим количеством оборванных химических связей (ОХС). Теоретические оценки удельной энергии Si₁₀ АКС свидетельствуют о том, что фрагмент который как будто вырвали из кристаллической решетки вещества являются энергетически нестабильным (первородный кластер-ПК). ОХС существуют также на чистых поверхностях объемного кремния.

Поэтому энергия сформированных ОХС, может стать причиной реконструкции поверхности полупроводника. Например, (7x7) реконструкция поверхности Si(111) уменьшает количество ОХС на 60%. Уменьшение концентрации ОХС снижает химическую активность системы. В соответствии с теоретическими вычислениями, реконструкция АКС-Si₁₀, также пассивирует ОХС. В этой связи, степень окисления Si-АКС позволяет судить не только о химической активности этих структур, но и о плотности геометрической «упаковки» атомов в АКС. Раман-спектроскопия и электронная микроскопия свидетельствуют, что плотная упаковка атомов в АКС является более типичной для металлической нежели ковалентной структуры [9;10]. Для кластеров средних размеров (приближающихся к сотне атомов в АКС) ситуация становится запутаннее, поскольку методы расчета становятся тем более грубее, чем больше атомов в кластерной конфигурации. С другой стороны, возникает эффективная аналогия связанная с

существованием углеродных каркасных структур - больших (а иногда и гигантских) молекул, новой аллотропной формы углерода (в дополнение к давно известным: алмазу и графиту) [6]. Поэтому можно предположить, что кластеры, содержащие примерно в 27 атомов кремния, вероятно представляют собой полиэдры, характеризующиеся эллипсоподобной формой, а те, которые содержат гораздо большее число атомов (60, 78 и т.д.) - сферически-симметричны. Факт существования небольших полиэдрических Si-АКС в определенном органическом матричном окружении не противоречит экспериментам исследователей из Японии [10] и по фотоионизации АКС [9]. В этой статье ограничимся рассмотрением полиэдрических кластеров (Si-ПАКС) с числом до 20 атомов кремния, которые можно считать составными компонентами более массивных соединений. Сфокусируем свое внимание на оптических характеристиках (дипольных моментах, электрической поляризуемости) Si-АКС.

Предлагаемые к обсуждению результаты расширяют возможности исследования «степени металличности» АКС на основе кремния, открывая новые возможности на пути идентификации измеряемых макроскопических параметров и рассчитываемых микроскопических данных. Эта задача вызывает интерес также и по причине выяснения связи с данными высоко-эффективной масс-спектрометрии, где было получено распределение по размеру для Si-АКС (до 20 атомов) в ионной ловушке. Магические числа, которые были выявлены для Si-АКС с числом атомов кремния $n=3-29$, отражает расхождение физико-химических свойств Si-АКС. Экспериментально показано [10], что сублимация с поверхности кремния сопровождается инъекцией не отдельных атомов, а Si-АКС с шестью, десятью атомами кремния. Теоретические оценки показывают, что АКС Si₆, Si₁₀ представляют собой достаточно стабильные конфигурации. Кроме ПК существует две, наиболее энергетически выгодные конфигурации АКС-Si₁₀. Их стабильность связана с оптимальной пространственной симметрией. Геометрическая структура таких АКС отличается от симметрии ПК и такие изомеры имеют достаточно близкие энергетические характеристики.

Поэтому вероятность существования именно этих кластеров (а не ПК), как изолированных фрагментов является достаточно высокой. Такие ПК-АКС имеют высокую плотность упаковки атомов: некоторые из атомов имеют КЧ, больше, чем четыре. Фактически такие структуры, по своим характеристикам, ближе к металлической фазе высокого давления, т.е. структуры типа олова (beta-Sn). Теоретические оценки по алгоритму GAMESS и метода ФЭП [6] АКС разных конфигураций, показывают, что энергия, которую необходимо для создания плотно упакованного ПК-Si₁₀ отвечает энергии в ~ 5,0 эВ. Кроме этого, на примере АКС-Si₁₀ проиллюстрировано, что в процессе перехода к плотно упакованной конфигурации имеет место существенное увеличение числа ХС: от 12 (ПК) до 24 (два других изомера). Это свидетельствует о том, что, в процессе определенной конформной реконструкции АКС, возникают дополнительные ОХС. Механическое напряжение не реконструированных ХС способствует возникновению механически хрупких АКС. Структурная реконструкция АКС вызывает пере-гибридизацию межатомных ХС и ведет к изменению симметрии кластера. При проведении оценок полной энергии соединения, на первом этапе предусматривается, что атомы в АКС имеют идеальную тетраэдрическую координацию: т.е. четыре sp^3 -гибридизованные атомные орбитали (ГАО), принадлежащие каждому атому Si (центрируемому, например, в точке R_i), направлены к четырем ближайшим соседним атомам (R_j).

Хотя для поверхностных атомов степень гибридизации χ_{ij} каждой из ГАО отличается от объемного значения ($\chi_{ij} = 3$), т.к. идеальная геометрия тетраэдра здесь нарушена реконструкцией (релаксацией) АКС. Отклонение от идеального расположения атомов (т.е. тетраэдра) вызывает изменение значения величины $\chi_{ij} \neq 3$. Величина χ_{ij} определялась через матрицу порядков связи $P_{\mu\nu}$, коэффициентов разложения АОР_и для конкретной МОΨ_и:

$$\chi = \frac{\sum_{\mu=1}^p P_{\mu\mu}}{\sum_{\mu=1}^s P_{\mu\mu}}, \text{ где } P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{occ} g_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (1)$$

Зависимости $\chi(n)$, где n - число атомов в АКС, для центрального и периферийных атомов Si имеет немонотонную зависимость. Перегибридизация АО количественно может быть оценена

из соотношения для энергии гибридизации ($\epsilon_{ij}^{гибр}$):

$$\epsilon_{ij}^{гибр} = \frac{\epsilon_s + \chi_{ij} \cdot \epsilon_p}{1 + \chi_{ij}} - \left(Q_i \cdot E_{ee} + e^2 \cdot \sum_{k \neq i} \frac{Q_k}{|R_i - R_k|} \right) \quad (2)$$

где ϵ_s, ϵ_p - энергия электрона на s-АО, p-АО, соответственно ($\epsilon_s = -13,55$ эВ, $\epsilon_p = -6,52$ эВ); Q_i - заряд, локализованный на атоме, центрируемом в точке R_i ; e - элементарный электрический заряд; E_{ee} - энергия межатомного электрон - электронного взаимодействия sp^3 -АО (для Si - $E_{ee} = 8,39$ эВ). Энергия $\epsilon_{ij}^{гибр}$ зависит от морфологии АКС (рис.1).

Дополнительными эффектами изменения $\epsilon_{ij}^{гибр}$ являются эффекты перезарядки атомов, за счет перераспределения электронной плотности на атомах АКС, т.е. возникновение ионной составляющей ХС. В эту составляющую входит межатомная (маделунговская) и межорбитальная компоненты.

Атомный заряд (Q_i) может быть определена через степень (α_{ij}) поляризации АКС, которая, в свою очередь, также определяется его геометрией (рис.2).

Для четырех ХС с ближайшими соседними атомами Si:

$$\alpha_{ij} = \frac{0,5 \cdot (\epsilon_{ij}^{гибр} - \epsilon_{ji}^{гибр})}{\sqrt{E_{ij}^2 + 0,25 \cdot (\epsilon_{ij}^{гибр} - \epsilon_{ji}^{гибр})^2}} \quad (3)$$

где E_{ij} - матричные элементы гамильтониана АКС между двумя АО, которые принимают участие в гибридизации, и направлены от атома R_i к атому R_j , и находятся на расстоянии $R_{ij} = R_i - R_j$, E_{ij} - энергия ковалентной составляющей ХС.

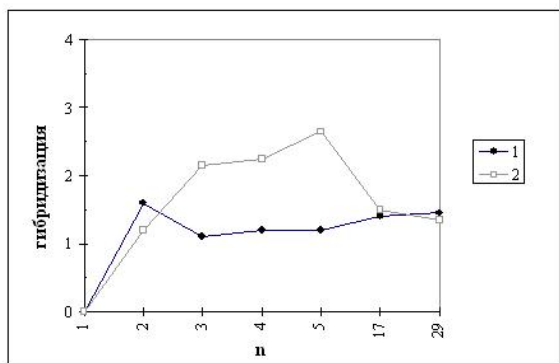


Рис.1. Зависимость степени гибридизации от размеров АКС ((1- результат расчета по методу авторов работы [3], 2 – результат расчета методом ПФЭП [6])

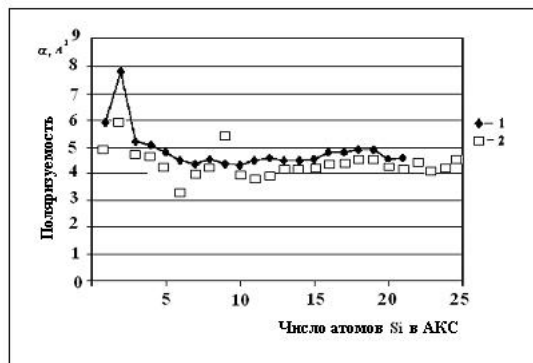


Рис.2. Зависимость поляризуемости от размеров АКС ((1- результат расчета по методу авторов работы [3], 2 – результат расчета методом ПФЭП [6])

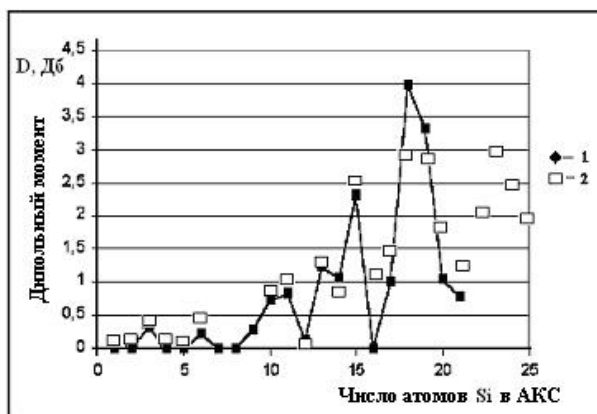


Рис. 3. Дипольный момент (D) кластера-Si_n, как функция его размера (n).

(1- результат расчета по методу авторов работы [3], 2 – результат расчета методом ПФЭП [6]).

Для Si она может быть определена достаточно корректно ($E_{ij} = 6,86$ эВ). Функциональные

зависимости поляризуемости(α) и дипольного момента (D) от числа атомов в кластере (n), полученные нами, носят немонотонный характер, что иллюстрирует **рис.3**. Заметим, что численное значение D зависит от пространственного расположения атомов в кластере, в отличие от поляризуемости, значение которой не существенно изменяется для релаксированной, или нерелаксированной структуры кластера.

Мы провели теоретическую диагностику энергетического спектра АКС при изменении не только межатомных расстояний, но и углов между ХС соседних атомов, или кластерных фрагментов. Выяснилось, что сила химического взаимодействия растет при уменьшении углов параллельно с обычным радиальным сокращением ХС.

Это позволяет сделать вывод, что радиальные силы являются существенными лишь для ближайших соседей.

С нашей точки зрения, переход от ковалентной к металлической стадии существования Si-АКС соответствует изменению углов между ХС для ближайших соседних атомов, а именно: $\theta=60^{\circ}$ - металлическая фаза $\theta\sim 110^{\circ}$ - ковалентная. Но что влияет на изменение углов? Расчеты показали, что сдвиг электронной плотности от атома кремния Si к галогену (X) становится причиной уменьшения угла (θ) между соседними ХС в малых АКС типу SiF₄ от $109^{\circ}28'$ до значения $104^{\circ}31'$. Атом галогена (X) имеет значительно большую величину электроотрицательности, по сравнению с атомом Si. Поэтому произвольный Si-Si-ХС, которая находится вблизи атома галогена, деформируется и поляризуется. Это вызывает увеличение частоты колебания Si-Si- связи и усиливает поглощение излучения с соответствующей длиной волны. Такое индуцированное галогеном явление можно использовать в исследованиях сетки Si-Si- связей в α -Si, насыщенном галогенами.

Выводы

Итак, рассмотрена связь дипольных моментов с внутренней структурой АКС, которые наблюдались в экспериментах [7-10]. Проиллюстрировано влияние разных факторов на величину дипольного момента Si-АКС. Если в кластере существуют вращательные структурные фрагменты, тогда общий дипольный момент такого кластерного соединения имеет зависимость от температуры, потому что именно повышение температуры влияет на усиление свободного вращения.

Список литературных источников

1. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС.- М.:Техносфера, 2003. – 367 с.
2. Ковальчук В.В., Долінська Л.В. Принципи дослідження апаратурного забезпечення нановимірювань // Метрологія та прилади. - 2010. - №4(24).-С.49-59
3. Alivatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science.-1996. -v.271.- P933-941
4. Kovalchuk V.V., Osipenko (Afanas'eva) O.V. Silicon surface with clusters // Photoelectronics.- 2008.-№ 18. – P.13-18
5. Ковальчук В.В. Кластерная модификация полупроводниковых гетероструктур. Наукове видання К.: Ні-Tech., 2007.- 309 с.
6. Дроздов В.А., Ковальчук В.В. Електронні процеси в наноструктурах с субфазим кремнієм // Журнал фізичних досліджень.-2003.- № 4.- С.25-32
7. Ковальчук В.В. Оптические и электрические свойства гетероперехода, содержащего пленочную подсистему // Вісник інженерної академії України.-№2.-2010.-С.12-16
8. Marsen B., Lonfat M., Scheier P., Sattler K. The energy gap of pristine silicon clusters // J.Electr.Spectr.Rel.Phenom.- 2008. - v. 109. - p.157-168
9. Ковальчук В.В. Твердотельные гетероструктуры на основе кремния с нанокластерной подсистемой. – Дисс. на зд. вч. ст. д. фіз.-мат. н.- Дніпропетровськ, 2010.-304 с.
10. Sita L.R, Kinoshita I. Decakis (2,6-diethylphenyl) decastanna [5] prismane-characterization and molecular structure // J.of the Am.Soc.-2009.- v. 113 (5)- P. 1856-1857