

Володимир КОВАЛЬЧУК¹, Дмитро КОРБАН², Максим ЯКОВЕНКО³

Україна, м. Одеса, ¹Одеський технологічний університет «ШАГ»;

²Національний університет «Одеська морська академія»;

³Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТІВ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ

Розраховано та проаналізовано характеристики нанокластерів як компонентів підсистеми матеріалів кремнієвої електроніки. Підібрано ефективні моделі для оцінювання їхніх структурних, енергетичних і кінетичних властивостей. Для аналізу стабільності геометричної топології та розподілу електронної густини запропоновано фізичну модель на основі квантової теорії хімічного зв'язку й міжатомних потенціалів. Оцінено вплив матричного оточення та встановлено ефект “перемикання” хімічних зв'язків у нанокластерах, який можна використати для створення хроматично-чутливих напівпровідникових елементів.

Ключові слова: кремнієві нанокластери, гетеропереходи, матричне оточення, квантово-хімічне моделювання, пасивація, катіонізація, перемикання хімічних зв'язків.

Попри швидкий розвиток альтернативних матеріалів кремній залишається основою сучасної електронної елементної бази. Водночас розвиток нанотехнологій демонструє, що нанокластери (НК) виявляють унікальні властивості, відмінні від макрофази відповідної речовини [1]–[3]. Дослідження кремнієвих НК, як ізольованих, так і у складі матриці, є критично важливим для підвищення швидкодії та інформаційної ємності напівпровідникових приладів на основі квантово-розмірних ефектів. Нанокластери дозволяють ефективно керувати фізико-хімічними характеристиками матричного оточення [4]. Стохастично розподілені уздовж межі розділу в плівковому гетеропереході, вони формують нанокластерну підсистему [5]. Такі гетероструктури є перспективними об'єктами досліджень завдяки своїм унікальним функціональним властивостям [6].

У методичному контексті для виявлення зв'язку між атомним складом і внутрішньою структурою кластеризованої речовини, а також властивостями її складових — НК — можуть використовуватися технології штучного інтелекту [7]–[8]. За допомогою таких інструментів можна виявляти закономірності під час обробки великих масивів експериментальних даних (отриманих за допомогою атомної силової, растрової електронної або просвічувальної мікроскопії), а також інтерпретувати їх із застосуванням аналітичних підходів і алгоритмів комп'ютерного моделювання. Результати аналізу, спрямованого на вимірювання розмірів НК, ідентифікацію кластерних фаз, виявлення пор та інших характеристик напівпровідникових матеріалів, дають можливість спрогнозувати довговічність приладів електронної техніки та швидкість їх деградації в різних умовах, що є кри-

тично важливим для забезпечення надійності й безпеки інженерних систем нового покоління.

Мета цієї роботи полягала у визначенні структурних, електронно-енергетичних, транспортно-кінетичних характеристик кремнієвих нанокластерів з різною кількістю атомів, а також дослідженні впливу матричного оточення на їхні властивості.

Фізико-хімічні характеристики нанокластерів

Основними структурними, електронно-енергетичними, транспортно-кінетичними характеристиками напівпровідникових НК і наночастинок (НЧ) на їх основі у застосуванні в функціональній електроніці, зокрема у наноелектроніці, є:

- розмір та геометрична структура НК/НЧ;
- енергія зв'язку як критерій стійкості структури;
- розподіл заряду та електричного потенціалу всередині НК/НЧ та поблизу їхньої поверхні;
- енергетична щілина ΔE між верхнім заповненим E_{HOMO} та нижнім вільним E_{LUMO} енергетичними станами ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), що є аналогом забороненої зони в об'ємних напівпровідниках;
- величина першого потенціалу іонізації I_1 та робота виходу електрона E_{e}^- ;
- енергія спорідненості до електрона E_{aff} і рівень Фермі E_{F} ;
- електрична ємність НК/НЧ (ефективну власну ємність C_{eff} об'єктів молекулярного масштабу можна оцінити за формулою $C_{\text{eff}} = 2e^2/(I_1 - A_1)$, де e — елементарний електричний заряд; A_1 — спорідненість до електрона);
- електронний та фононний спектри;
- характер залежності зазначених властивостей від електричного та магнітного полів, а також від температури та механічних напружень.

Розрахункові моделі характеристик нанокластерів

З початку XXI століття методи математичного моделювання фізико-хімічних характеристик нанокластерів, наночастинок та кластеризованих матеріалів на їх основі постійно вдосконалюються. Точність більшості використовуваних квантово-механічних моделей визначається рівнем наближень, ефективність яких можна встановити, порівнюючи експериментальні дані із результатами розрахунків:

- із застосуванням потенціалів міжатомної взаємодії — для наночастинок із кількістю ≥ 100 атомів;
- за допомогою методів *ab initio* (та близьких до них) квантової хімії — для менших за розмірами НК-систем (у наших розрахунках це від 2 до 50 атомів Si, що відповідає розмірам від 0,23 нм до 1,5 нм).

У разі низької щільності електронів перенесення заряду вздовж ланцюжка НК відповідно до математичної моделі описується гамільтоніаном

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H}_4. \quad (1)$$

Оператор енергії збудження $\mathbf{H}_1$ задається співвідношенням

$$\mathbf{H}_1 = \sum_n \varepsilon_n a_n^+ a_n + \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda (b_\lambda^+ b_\lambda + 1/2), \quad (2)$$

де a_n^+ , a_n — оператори народження та знищення збудженого електрона з енергією ε_n у n -й наночастиці;

b_λ^+ , b_λ — оператори народження та знищення фонона з енергією $\hbar \omega_\lambda$.

Оператор Гамільтона $\mathbf{H}_2$ описує процес перенесення електрона між n -м та m -м НК, зумовлений перекриванням електронних орбіталей з інтегралом перекривання J_{mn} :

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{n,m} J_{nm} a_n^+ a_m. \quad (3)$$

Оператори $\mathbf{H}_3$ та $\mathbf{H}_4$ враховують вплив коливань ґратки на рух електронів. Відповідний оператору $\mathbf{H}_3$ діагональний матричний елемент ($n=m$) вносить зміни в енергію електрона, локалізованого в положенні n , при взаємодії з фононами:

$$\mathbf{H}_3 = \sum_{\lambda,n} g_{n\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^+ a_n (b_\lambda + b_{-\lambda}^+), \quad (4)$$

де $g_{n\lambda}$ — безрозмірна стала електрон-фононної взаємодії.

Гамільтоніан (4) записано за припущення, що електрон взаємодіє лише з однією гілкою нормальних коливань ґратки. Урахування інших фононних гілок потребує додавання всіх внесків із відповідною статистичною вагою.

Оператор $\mathbf{H}_4$ ототожнює вплив лінійних коливань на ймовірність переходу з одного стійкого положення до іншого і записується для випадку, коли $n \neq m$:

$$\mathbf{H}_4 = \sum_{n,m,\lambda} f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^+ a_m (b_\lambda + b_{-\lambda}^+), \quad (5)$$

$f_{nm\lambda}$ — константа взаємодії.

За допомогою математичної моделі, що описує конкретні НК, неможливо врахувати всі перелічені компоненти гамільтоніана, оскільки в операторі (1) існують обмеження: використовують лише перші два доданки — $\mathbf{H}_1$ та $\mathbf{H}_2$, а іншими нехтують. Для визначення $\mathbf{H}_3$ та $\mathbf{H}_4$ необхідно розрахувати основні квантово-енергетичні параметри НК, що беруть участь у перенесенні заряду.

Для модельного опису перенесення заряду в НК зручно скористатися квантово-механічною моделлю руху заряду в послідовності потенціальних бар'єрів [1]. НК можуть бути відокремлені один від одного лігандною оболонкою (далі — матричне оточення [4]). Останнє можна подати у вигляді низки потенціальних ям, що містять електронні рівні основного та збудженого станів. Для атомів, які формують НК і перебувають в основному стані, валентні електрони є локалізованими. При переході атомів у збуджений стан відкривається можливість тунелювання носіїв заряду через непровідне середовище. Електропровідність можна змінювати, регулюючи відстань між НК за допомогою матричного оточення (про це йдеться далі). Транспорт носіїв струму в НК можна подати у вигляді перенесення хвильового пакета електрона через певну послідовність потенціальних бар'єрів.

Структура Si-НК із кількістю атомів до 100 відрізняється від структури c-Si [1]–[3]. Згідно з результатами модельного аналізу, викладеними, зокрема, у наших працях та роботах інших дослідників, геометрична форма НК здатна змінюватися так, щоб забезпечувати їхню енергетичну стабільність. Так, Si-НК із кількістю атомів до 10 (0,3–0,5 нм) утворюють планарні атомарні кільця (АК), ланцюжки або навіть НК-цятки у вигляді компактного острівця. Для НК з кількістю атомів до 26 (0,5–0,9 нм) досить характерною є видовжена форма. Для НК до 50 атомів (0,9–1,5 нм) характерна більш симетрична, сфероподібна структура [9]. Визначення розподілу електронної густини у таких НК, а також їхніх структурних та енергетичних характеристик при зміні заряду є важливою задачею моделювання. Для її розв'язання використовують потенціали міжатомної взаємодії (ПМАВ) та/або методи квантової хімії.

Потенціали міжатомної взаємодії. На сьогодні існує чимало моделей ПМАВ, які застосовують для розрахунку енергетичного спектра НК. З розвитком технологій штучного інтелекту процес вибору потенціалу можна оптимізувати та сформулювати обґрунтовані рекомендації щодо його використання.

Аналіз фахових літературних джерел засвідчує широкий вибір наявних підходів. Ключове завдання полягає у виборі конкретної моделі відповідно до специфіки об'єкта та мети дослідження: розмірів нанокластерів, очікуваних результатів тощо.

У наших дослідженнях використано добре зарекомендований ПМАВ Стілінджера–Вебера у модифіко-

ваній версії (MSW) [10], [11]. Розроблена програмна платформа забезпечує високоякісну візуалізацію характеристик не лише НК, а й наночастинок та нанокластерних підсистем у молекулярно-динамічному наближенні. Пакет містить зручні інтерфейси, генерує детальну графіку для чіткої інтерпретації моделей НК та їхніх властивостей, а також забезпечує високу інтерактивність завдяки широкому набору меню та підменю.

При застосуванні методу MSW гамільтоніан має такий вигляд:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2 \dots \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{\text{int}}^{(2)}(\vec{r}_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{\text{int}}^{(3)}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jk}); \quad (6)$$

$$V_{\text{int}}^{(2)}(\vec{r}_{ij}) = \begin{cases} A \left(B \frac{1}{r_{ij}^p} - 1 \right) \exp \left(\frac{\Lambda}{r_{ij} - a} \right), & \vec{r}_{ij} < 2,5\sigma_{AB}; \\ 0, & \text{others} \end{cases} \quad (7)$$

$$V_{\text{int}}^{(3)}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jk}) = \Pi_{ijk} + \Pi_{kij} + \Pi_{jki};$$

$$\Pi_{ijk} = \Lambda \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left(\frac{\delta_{ijk}}{r_{ij} - a} + \frac{\delta_{ijk}}{r_{ik} - a} \right), \quad (8)$$

де $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$ — координати атомів;

$V_{\text{int}}^{(2)}, V_{\text{int}}^{(3)}$ — відповідно, дво- та тричастинковий потенціал взаємодії;

θ_{ijk} — кут;

$\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}$ — вектор між i -м та j -м атомами у ґратці з рівноважною відстанню між двома найближчими сусідами (r_0), $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

За оцінками ПМАВ типу MSW для кристалічно-го кремнію (с-Si) відстань r_0 дорівнює 2,351 Å, а в межах простого SW — 2,0951 Å. При застосуванні ПМАВ MSW енергія міжатомної взаємодії між найближчими сусідами в с-Si (хімічний зв'язок $E_{\text{Si-Si}}$) відповідає величині 2,1675 еВ. Методику обчислення параметрів A, B, p та Λ у ПМАВ MSW описано в [11].

На одному з етапів дослідження реальну поверхню кремнію моделювали із застосуванням ПМАВ MSW, транслюючи елементарні комірки із тетраедричною симетрією (до 100 атомів). Така тривимірна модель поверхні дала змогу визначити різні аспекти її молекулярної структури, зокрема хімічну топологію, деталі конформації тощо. Надалі досліджували процеси адсорбції на такій поверхні Si-НК, різних за розміром (від 2 до 50 атомів), формою та симетрією: від простих до щільно упакованих і поліедричних.

Методи квантової хімії. Для перевірки точності запропонованої математичної моделі розрахунку енергетичних характеристик складних систем виконано розрахунок Si-НК із застосуванням методу самоузгодженого поля в різних квантово-хімічних наближеннях [12]: напівемпіричних методів НДП (з нульовим диференціальним перекриттям) та РМЗ, неатомного методу Хартрі–Фока (ХФ) у мінімальному (початковому) базисі 3-21G та розширеному базисі 6-31G*, методу МР2, а також методу функціонала електронної густини (B3LYP/6-31G*). Отримані результати наведено у **табл. 1** (експериментальні значення мають похибку близько 5–10%).

Методичні результати. Розрахунок різних за розміром Si-НК (від 2 до 50 атомів Si у матричному оточенні або без нього) дав такі практичні результати. Переважна більшість Si-НК має від'ємні значення енергії зв'язку, що свідчить про їхню хімічну стійкість. Величина енергії зв'язку, яка припадає на один атом ($E_{\text{зв}}/\text{ат}$), зростає зі збільшенням кількості атомів у складі нанокластера.

Потенціал іонізації I_1 за абсолютною величиною теоретично наближається до енергії вищої заповненої орбіталі $E_{\text{НОМО}}$, що повністю узгоджується з теоремою Купманса. Величина енергетичної щільності $\Delta E = E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$ для наведених у табл. 1 Si-НК відрізняється від енергії спорідненості до електрона A_1 . Це свідчить про перебудову зовнішніх електронних орбіталей під час захоплення додаткового електрона. Симетрія та форма Si-НК визначають вели-

Таблиця 1

Параметри Si_2 , розраховані різними методами квантової хімії

Параметр	НДП	РМЗ	ХФ		МР2 (6-31G*)	B3LYP (6-31G*)	Експеримент
			3-21G	6-31G*			
$d(\text{Si-Si}), \text{\AA}$	2,03	2,30	2,37	2,25	2,26	2,34	2,25
$d(\text{Si-Si})^+, \text{\AA}$	2,14	2,48	2,42	2,41	2,41	2,38	(подовження зв'язку)
$d(\text{Si-Si})^-, \text{\AA}$	2,10	1,97	2,39	2,16	2,16	2,20	(скорочення зв'язку)
$E_{\text{НОМО}}, \text{eV}$	-11,93	-7,61	-8,11	-8,02	-7,38	-5,62	—
$\Delta E, \text{eV}$	8,52	3,56	7,48	7,58	6,03	1,70	—
I_1, eV	11,7	7,5	7,2	7,5	6,7	7,8	7,5
A_1, eV	3,6	3,7	1,5	1,1	1,9	1,9	2,2

Примітка. $d(\text{Si-Si})$ — міжатомна відстань у нейтральній молекулі Si_2 ;

$d(\text{Si-Si})^+, d(\text{Si-Si})^-$ — відстань у катіоні Si_2^+ та аніоні Si_2^- .

чину цієї енергетичної щільності. Зі зменшенням розміру нанокластера вона зростає, і це змінює оптичні властивості матеріалу, зокрема спричиняє зсув спектра випромінювання [13].

Для оцінки провідникових властивостей Si-НК у наближенні методу РМЗ було побудовано вищі заповнені молекулярні орбіталі (НОМО) для нейтральних (НК⁰) та аніонних (НК⁻) структур. У табл. 1 наведено результати розрахунків лише тих НК, які мають замкнуту електронну оболонку. Дані свідчать, що провідникові властивості мають геометрично оптимізовані НК, а саме ті, що складаються з п'яти, семи та восьми атомів. Проте навіть за мінімальної зміни заряду структури її провідникові властивості зникають.

Слід зазначити, що під час тунелювання носіїв струму через напівпровідникові НК малих розмірів їхній заряд протягом певного часу (наприклад, напівперіоду часу тунельного переходу $t/2$) змінюється на величину елементарного електричного заряду e , внаслідок чого відбувається істотна зміна енергетичної структури: положення новоутвореного вищого заповненого рівня не збігається з нижнім вільним рівнем нейтрального нанокластера. Також існує невизначеність оцінювання енергії, пов'язана з частотною межею використання подібних одоелектронних приладів на основі НК:

$$\omega_{\max} \cong \hbar / (E_{\text{LOMO}}^0 - E_{\text{НОМО}}^-) = \hbar / (\Delta E - A_1), \quad (9)$$

де E_{LOMO}^0 — енергія нижнього вільного рівня нейтрального НК;

$E_{\text{НОМО}}^-$ — енергія вищого заповненого рівня НК із зарядом $-e$.

Для розглянутих Si-НК ця максимальна частота становить приблизно 10^{15} Гц, що відповідає діапазону оптичного випромінювання та є практично недослажною в реальних приладах, призначених для передачі та обробки електричних сигналів.

Порівнюючи використані методи квантової хімії (див. табл. 1), можна зробити такі висновки.

1. Найточніше довжину хімічного зв'язку Si-Si визначає метод Хартрі-Фока в розширеному базисі хвильових функцій (6-31G*).

2. У разі відриву електрона (катіонізації) довжина зв'язку в Si-НК збільшується, а при захопленні (аніонізації) — зменшується. Отже, за зміни заряду НК його геометрію необхідно обов'язково оптимізувати.

3. Енергію спорідненості до електрона та потенціал іонізації для підвищення точності розрахунку слід обчислювати у наближенні ПФЕГ. Проте при оцінюванні довжини зв'язку похибка методу ПФЕГ є порівнянною з результатами наближеного методу ХФР у базисі 3-21G*.

4. Енергія вищого заповненого рівня $E_{\text{НОМО}}$ у наближенні ХФР у базисі 6-31G* добре узгоджується з потенціалом іонізації, що відповідає теоремі Купманса.

5. Застосування методу MP2/6-31G* знижує значення потенціалу іонізації, тоді як енергія спорідненості до електрона обчислюється досить точно.

6. Різниця енергій $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$ у НК близька до значення енергії спорідненості до електрона, тому цю величину слід обчислювати за допомогою методу ПФЕГ у базисі V3LYP/6-31G*, оскільки інші методи дають значні похибки.

Крім того, можна зазначити, що для якісної оцінки стабільності, геометрії та електронної структури Si-НК найефективнішим є метод РМЗ. Надалі геометрію структури можна уточнювати методом ХФР у розширеному базисі 6-31G*, а для кількісного розрахунку основних енергетичних і транспортних параметрів НК — методи MP2/6-31G* та ПФЕГ. Слід зазначити, що під час дослідження процесу осадження Si-НК на поверхню твердотільної кристалічної підкладки (с-Si) необхідно обов'язково враховувати вплив не лише підкладки, а й зовнішнього електромагнітного поля. Енергетичну схему взаємодії поверхні з Si-НК (адсорбатом) наведено на **рис. 1**.

Якщо вищий заповнений енергетичний рівень ($E_{\text{НОМО}}$ на рис. 1, а) Si-НК розташований вище за рівень Фермі (E_F) у твердому тілі, то електрон може перейти на поверхню, а адсорбований кластер набуває додатного заряду (перетворюється на катіон). Якщо незаповнений рівень (E_{LUMO} на рис. 1, б) адсорбованого НК розташований нижче за рівень Фермі, то електрон може захоплюватися нанокластером, який при цьому набуває від'ємного заряду (перетворюється на аніон).

Згідно з нашими розрахунками (див. табл. 1), довжина міжатомного хімічного зв'язку в НК змінюється: у катіонному стані (НК⁺) зв'язок подовжується, а в аніонному (НК⁻) — скорочується. Імовірність таких процесів визначається висотою енергетичного бар'єру між НК та поверхнею підкладки (твердого тіла).

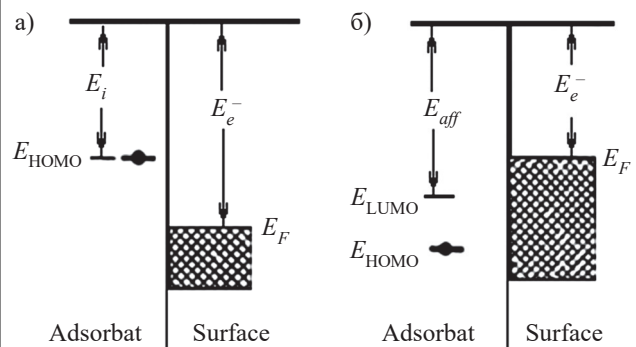


Рис. 1. Схематичний енергетичний опис взаємодії адсорбованого НК із поверхнею підкладки (твердого тіла):

а — перехід електрона на поверхню підкладки (утворення катіона НК⁺); б — захоплення електрона нанокластером (утворення аніона НК⁻)

Вплив оточення на властивості нанокластерів

Матричним оточенням НК можуть бути ліганди, що виконують роль пасиваторів розірваних хімічних зв'язків атомів кремнію: атоми водню, галогенів, НК-фрагменти та ін. [4].

Призматичний Si-НК. Призматичний Si-НК у органічному матричному середовищі, насиченому вуглеводнем (алканом) з хімічною формулою C_6H_{14} (рис. 2), характеризується спектром поглинання в жовто-помаранчевій області оптичного діапазону [14]. Гексан є неполярним розчинником з відносно низькою діелектричною проникністю (1,89). На межі розділу між ним та Si-НК виникають діелектричні обмеження: електрони і дірки зазнають потужної кулонівської взаємодії. Це зумовлено тим, що силові лінії електричного поля проходять через середовище з низькою діелектричною проникністю, де кулонівська взаємодія екранується слабо. Для електрона матричне оточення гексану слугує потенціальним бар'єром, а отже, НК є глибокою квантовою ямою.

Розглянутий призматичний НК, на відміну від НК тетраедричної симетрії та сфероподібного НК, суттєво порушує просторову симетрію, що зумовлює анізотропію оптичних переходів (електронні та діркові стани розщеплюються, роблячи спектри поглинання та люмінесценції чутливими до поляризації світла) та зміну положення енергетичних рівнів. Саме останній параметр залежить від геометричних розмірів НК.

Розрахунки розподілу електронної густини в інших НК з атомами елементів IV групи періодичної системи (Si, Ge, Sn), виконані в програмі GAMESS (базисний набір 6-31G), показують, що під час утворення подвійних хімічних зв'язків атоми активніше змінюють гібридизацію своїх атомних орбіталей. У результаті отримуємо призматичну конфігурацію (з повністю пасивованими хімічними зв'язками), яка є стабільнішою за планарні бензеніподібні Si-НК. У призматичних НК можуть утворюватися подвійні Si-Si хімічні зв'язки. Оскільки у такому НК носії струму є просторово обмеженими, НК ефективно поглинають та випромінюють світло в видимому або ближньому ІЧ-діапазоні. Цей факт виокремлює осо-

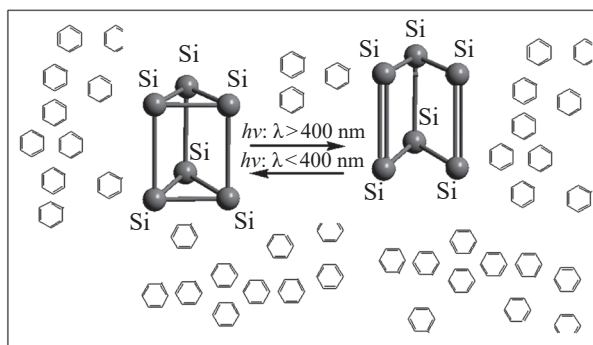


Рис. 2. Оптичні переходи для двох типів шестиатомних призматичних Si-нанокластерів у матричному середовищі з гексану [13]

бливості призматичного Si-НК, оскільки у звичайному стані кристалічний кремній, як непрямозонний напівпровідник, майже не випромінює світла. Прояв високої фоточутливості призматичного Si-НК у органічному матричному середовищі відбувається під дією УФ-випромінювання з довжиною хвилі 340–380 нм. За низьких температур виникають смуги поглинання при 335 нм, 455 нм та 500 нм. Під дією оптичного збудження НК світлом з довжиною хвилі $\lambda > 460$ нм ці смуги регенерують. Очевидно, це зумовлено руйнуванням одного з кілець НК, що складається з чотирьох атомів кремнію. У цьому разі можливим є утворення подвійних хімічних зв'язків через “перемикання” одинарних зв'язків Si-Si.

Проведені теоретичні розрахунки призматичних НК показують, що незначна енергія перемикання хімічних зв'язків свідчить про високу реакційну здатність подвійного зв'язку Si=Si. Завдяки вузькій забороненій зоні призматичного НК термічна реакція, що відбувається вищезазначеним шляхом переходу до зв'язку Si=Si, є формально забороненою. Проте взаємодія хімічних зв'язків спричиняє розщеплення молекулярних орбіталей на зв'язувальні та розпушувальні. Переходи між цими електронними рівнями відповідають експериментально визначеним смугам поглинання при $\lambda = 455$ нм та 335 нм відповідно. Найнижча енергія переходу відповідає ширині забороненої зони. Відносно слабкою є лінія поглинання при $\lambda = 500$ нм.

Вплив матричного оточення на атомарні НК-кілця. Проведений аналітичний аналіз ілюструє більшу стабільність тих ізомерів НК Z_6H_6 ($Z = Si, Ge, Sn$), які мають меншу кількість подвійних хімічних зв'язків. Відповідно до розрахунків, у пасивованого чотирма атомами водню НК, що містить чотири атоми кремнію (НК-Si₄H₄), довжина хімічного зв'язку Si-Si (r_{Si-Si}) складає 2,314 Å. Такий зв'язок є коротшим за одинарний у тому ж НК, довжина якого становить 2,52 Å.

Збільшення кількості атомів Si у НК призводить до зростання міжатомних відстаней:

$$r_{Si-Si}(Si_4H_4) = 2,314 \text{ Å} < r_{Si-Si}(Si_6H_6) = 2,359 \text{ Å} < r_{Si-Si}(Si_8H_8) = 2,396 \text{ Å}.$$

Величина r_{Si-Si} у циклічному трьохатомному НК менша ніж у циклічному чотириатомному:

$$r_{Si-Si}(Si_3) = 2,241 \text{ Å} < r_{Si-Si}(Si_4) = 2,373 \text{ Å}.$$

Ця тенденція посилюється для вищих замісників IV групи періодичної таблиці. Результати розрахунків доводять, що немає підстав пов'язувати довжину хімічного зв'язку з його міцністю. Так, хімічний зв'язок у триатомному НК-кілці (3-AK) є “слабшим”, ніж у 4-AK. Це зумовлено тим, що для аналогів вуглецю (елементів IV групи) в НК характерне збереження певного типу гібридизації задля втримання триатомного каркаса із конкретною симетрією, навіть попри

енергетичні витрати. Для компенсації втрати енергії довжина хімічного зв'язку між атомами каркаса скорочується доти, доки це сприяє стабілізації самого НК. Ступінь гібридизації є достатнім для компенсації такого скорочення попри те, що це призводить до деформації та послаблення зв'язку у 3-АК.

Для чотирьохатомних поліедричних НК кремнію, що складаються виключно з 3-АК, характерною є деформація та послаблення хімічного зв'язку під впливом лігандів. Як приклад розглянуто два можливі ізомери НК $\text{Si}_4(\text{SiH}_3)_4$, представлені на **рис. 3**. Ці НК відрізняються розтягненням конкретного Si–Si-зв'язку в ядрі НК під впливом пасиваторів.

Результати теоретичних оцінок (на платформі GAMESS у базисному наборі 6-31G [15]) отримано для симетричного НК- Si_4Y_4 , де роль лігандів Y відіграють НК-фрагменти типу SiH_3 . Для таких структур характерним є виникнення енергетичного бар'єру внаслідок зміни просторового розташування лігандів. На **рис. 3** ліганди виділені колами навколо основного Si–НК (чотирьохатомного НК-ядра, розташованого в центрі). Коли ліганди змінюють своє положення у просторі, змінюється довжина хімічного зв'язку Si–Si в основному ядрі НК. Зближення пасиваторів SiH_3 призводить до збільшення між-атомної відстані та навіть можливого розриву зв'язку (**рис. 3, А**). Унаслідок поглинання додаткової енергії ($E_a = 0,43$ еВ) пасиватори віддаляються один від одного (**рис. 3, Б**), що сприяє формуванню ненапружених хімічних зв'язків Si–Si в основному ядрі НК кремнію. Отже, у такому матричному оточенні синтез чотирьохатомного НК, повністю утвореного з 3-АК, є високоімовірним.

Велике механічне напруження та послаблений хімічний зв'язок у 3-АК дають підстави зробити важливий для практики висновок про неможливість використання подібних циклічних блоків для формування великих НК-поліедрів [16]. У **табл. 2** наведено енергії деформації НК для різних типів пасиваторів (лігандів) обірваних зв'язків. Заміна атомів водню (H) групою SiH_3 призводить до зниження деформаційного напруження у НК.

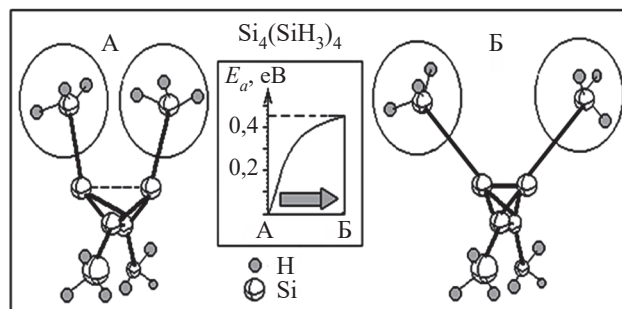


Рис. 3. Енергетичний бар'єр, що виникає в процесі формування чотирьох трьохатомних НК-кілець внаслідок збільшення відстані між пасивуючими НК-фрагментами з подовженням (А) і звичайним (Б) хімічним зв'язком Si–Si

Таблиця 2

Енергія деформації поліедричних НК Si_nY_n для різних типів пасивуючого ліганду ($\text{Y} = \text{H}, \text{SiH}_3$)

НК (група симетрії)	$E_{\text{деф}}(\text{Si}_n\text{H}_n)$, еВ	$E_{\text{деф}}(\text{Si}_n(\text{SiH}_3)_n)$, еВ
Si_4H_4 (T_d)	6,14	4,90
Si_6H_6 (D_{3h})	4,96	4,13
Si_8H_8 (O_h)	4,10	3,30

Примітка. Розраховано за алгоритмом GAMESS у базисі 6-31G.

Аналіз розподілу заряду, локалізованого на атомах НК, підтверджує, що НК SiH_3 , на відміну від поодиноких атомів (наприклад, галогенів), відіграє роль електропозитивного пасиватора. Слід підкреслити, що з'ясована перевага електронно-донорних замісників над електронно-акцепторними забезпечує зниження енергії деформації НК, що є ключовим чинником для досягнення їхньої термодинамічної стабільності. Залежність енергії деформації та поверхневої енергії від розміру НК добре узгоджується з даними для інших НК-систем. Розрахунки показують, що збільшення від'ємного заряду на атомах каркаса НК зменшує різницю в розмірах між валентними s - та p -орбіталями, внаслідок чого гібридизація атомних орбіталей поліпшується: енергія s - p -промоції знижується, коли на атомах каркаса накопичується від'ємний заряд. Тобто навіть 3-АК з групами SiH_3 є досить ефективними блоковими НК-системами.

Висновки

Отже, у роботі визначено основні структурні, електронно-енергетичні та транспортно-кінетичні характеристики НК. Встановлено такі ключові моменти:

- досліджувані Si–НК мають від'ємні значення енергії зв'язку, що свідчить про їхню хімічну стійкість;
- збільшення кількості атомів у НК призводить до зростання питомої енергії зв'язку;
- у разі зміни зарядного стану НК довжина хімічного зв'язку між атомами збільшується при втраті електрона (катіонізації) і зменшується при захопленні (аніонізації). Це означає, що у таких випадках геометрія НК потребує обов'язкової оптимізації;
- для первинної оцінки геометрії та стабільності Si–НК найзручнішим є метод PM3 із подальшим уточненням у базисі ХФР/6-31G*. Метод ХФР (6-31G*) забезпечує найвищу точність у визначенні довжини зв'язку Si–Si та корелює з теоремою Купманса за значеннями $E_{\text{НОМО}}$. Для кількісного розрахунку енергетичних і транспортних параметрів рекомендується застосовувати методи MP2 (6-31G*) та ПФЕГ;
- в процесі утворення подвійних хімічних зв'язків гібридизація атомних орбіталей інтенсивніше змінюється у матричному оточенні;

• спостерігається висока активність подвійного зв'язку Si=Si через малу енергію його перемикачання, що зумовлено відносно вузькою забороненою зоною НК;

• ізомери Z_6H_6 (де $Z=Si, Ge, Sn$) з меншою кількістю подвійних зв'язків демонструють вищу стабільність, при цьому НК із повністю пасивованими зв'язками у формі призми є більш стабільною конфігурацією, ніж планарні бензолподібні Si-НК;

• природа пасиваторів (атомів водню або, наприклад, фрагментів SiH_3) впливає на енергію деформації поліедричних НК типу Si_nY_n . Високе механічне напруження та послаблений хімічний зв'язок у 3-АК вказують на неможливість використання таких циклічних блоків для формування великих НК-поліедрів.

Результати досліджень НК визначеної симетрії та морфології різного розміру можуть бути використані в процесі створення кремнієвих світлодіодів (LED), нанолазерів та оптичних хвилеводів, що ефективно інтегруються у мікросхеми, а також як структурні елементи нанoeлектронних транзисторів, випрямлячів та інших пристроїв функціональної електроніки.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

- [1] Ю. М. Поплавко, *Фізика твердого тіла*, т. 1, Структура, квазічастинки, метали, магнетика. Київ: КІП ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017.
- [2] K. Jackson and J. Jellinek, "Si clusters are more metallic than bulk Si," *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 24, p. 244302, 2016, doi: 10.1063/1.4972813.
- [3] S. Manna, Y. Wang, A. Hernandez et al., "A database of low-energy atomically precise nanoclusters," *Sci. Data*, vol. 10, pp. 308–311, 2023, doi: 10.1038/s41597-023-02200-4.
- [4] В. В. Ковальчук, Д. О. Корчевський, Д. О. Дячок, і Д. О. Попряга, "Методи формування матричного оточення нанокластерів у випадку біологічних об'єктів", *Acta Carpathica*, вип. 2, с. 106–114, 2025, doi: 10.32782/2450-8640.2025.2.11.
- [5] V. V. Kovalchuk, D. O. Dyachok, and D. O. Popriaha, "Film heterojunction with nanocluster subsystem for new type of photocells," *Technology and design in electronic equipment*, no. 3, pp. 9–14, 2025, doi: 10.15222/ТКЕА2025.3-4.09
- [6] В. В. Ковальчук і Д. О. Попряга, «Формування нанокластерної підсистеми плівкового гетеропереходу», *Сенсор. електроніка і мікросистем. технології*, т. 22, вип. 3, с. 58–65, 2025, doi: 10.18524/1815-7459.2025.3.339805.

роніка і мікросистем. технології, т. 22, вип. 3, с. 58–65, 2025, doi: 10.18524/1815-7459.2025.3.339805.

[7] О. Г. Пашинська та А. В. Завдовесів, «Штучний інтелект у матеріалознавстві: зміни у відкритті та розробці матеріалів», *Науковий журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки*, № 5, с. 152–163, 2025, doi: 10.32782/3041-2080/2025-5-17.

[8] M. Uchida, T. Yokoi, Y. Ogura, and K. Matsunaga, "Artificial-neural-network descriptor enhancing accuracy of machine-learning interatomic potential and its application to lattice defects in Si," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 10, no. 8, p. 103805, 2024, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.8.103805.

[9] W.-H. Yang, W.-C. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, "How big does a Si nanocluster favor bulk bonding geometry?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1966–1970, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11004.

[10] N. E. Mohammad, "Comparing empirical interatomic potentials to modeling silicon surface stress," *Solid State Commun.*, vol. 344, p. 114656, 2022, doi: 10.1016/j.ssc.2022.114656.

[11] M. Uchida, T. Yokoi, Y. Ogura, and K. Matsunaga, "Application of neural-network potential based on trainable descriptor to crystallographically complex lattice defects in silicon," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 9, p. 113804, 2025, doi: 10.1103/3gx6-zp38.

[12] N. Pangeni, C. Shahi, J. Perdew, V. Subramanian, B. Kanungo, V. Gavini, and A. Ruzsinszky, "Hartree-Fock density functional theory works through error cancellation for the interaction energies of halogen and chalcogen bonded complexes," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 3–11, 2025, doi: 10.26434/chemrxiv-2025-wff19-v2.

[13] В. В. Ковальчук, «Optical properties of clusters», *Journal of physics and electronics*, т. 26, № 1, с. 29–34, 2018, doi: 10.15421/331804.

[14] A. Sekiguchi and H. Sakurai, "Exotic polyhedral oligogermanes and related molecules," in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, R. Steudel, Ed. New York, NY, USA: Elsevier, 1992, pp. 101–123.

[15] В. В. Ковальчук та М. О. Яковенко, «A systematic analysis of calculation schemes in quantum chemical bonding theory using the GAMESS platform», у *Матеріали IX Міжнар. наук.-практ. конф. «Ricerche scientifiche e metodi della loro realizzazione: esperienza mondiale e realtà domestiche»*, Болонья, Італія, 10 лип. 2026, с. 78–82, [Online]. Available: <https://archive.logos-science.com/index.php/conference-proceedings/article/view/3771>.

[16] S. Ali and E. Neyts, "Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 792–800, 2016, doi: 10.1039/C5CP06153A.

Надійшла до редакції 2.06.2026

Прийнято до друку 17.06.2026

Відомості про авторів

Володимир Ковальчук, докт. фіз.-мат. наук, ректор, Одеський технологічний університет «ШАГ», Україна; e-mail: slsvvas@ukr.net; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7460-8092>

Дмитро Корбан, канд. техн. наук, доцент, Національний університет «Одеська морська академія», Україна; e-mail: korbandmv@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6798-2526>

Максим Яковенко, аспірант, Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського, Одеса, Україна; e-mail: maksyakovenko1@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-0038-0437>

About the authors

Volodymyr Kovalchuk, Dr. Sc, Rector, Odesa Technological University IT STEP, Ukraine; e-mail: slsvvas@ukr.net; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7460-8092>

Dmitro Korban, Ph.D., Associate Professor, National University «Odesa Maritime Academy», Ukraine; e-mail: korbandmv@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6798-2526>

Maxim Yakovenko, Grad. Student, South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky, Odesa, Ukraine; e-mail: maksyakovenko1@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-0038-0437>

CHARACTERISTICS OF NANOCLUSTER SUBSYSTEM COMPONENTS OF HETEROJUNCTIONS

A calculation and analysis of the characteristics of nanocluster (NC) subsystem components as structural elements for silicon electronics materials have been performed. Effective computational models were selected to evaluate the structural, energetic, and kinetic characteristics of NCs of various sizes. To analyze geometric topology stability and electron density distribution, a physical model based on quantum-chemical methods and interatomic interaction potentials is proposed. Atomic structure optimization and electronic property analysis of silicon nanostructures revealed that chemical bond lengths increase during cationization and decrease during anionization. The influence of the matrix environment on nanocluster properties was analyzed. A phenomenon defined as the “switching” of interatomic chemical bonds within the nanocluster was identified. This effect yields practical optical capabilities that can be utilized to design color-sensitive semiconductor devices.

Keywords: silicon nanoclusters, heterojunctions, matrix environment, quantum-chemical modeling, passivation, cationization, chemical bond switching.

REFERENCES

- [1] Yu. M. Poplavko, *Solid State Physics* (in Ukrainian), vol. 1, *Structure, Quasiparticles, Metals, Magnetism*. Kyiv, Ukraine: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Publishing House “Polytechnica”, 2017.
- [2] K. Jackson and J. Jellinek, “Si clusters are more metallic than bulk Si,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 24, p. 244302, 2016, doi: 10.1063/1.4972813.
- [3] S. Manna, Y. Wang, A. Hernandez *et al.*, “A database of low-energy atomically precise nanoclusters,” *Sci. Data*, vol. 10, pp. 308–311, 2023, doi: 10.1038/s41597-023-02200-4.
- [4] V. V. Kovalchuk, D. O. Dyachok, D. O. Korchevskyi, and D. O. Popriaha, “Methods of forming the matrix environment of nanoclusters in the case of biological objects” (in Ukrainian), *Acta Carpathica*, vol. 44, no. 2, pp. 106–114, 2025, doi: 10.32782/2450-8640.2025.2.11.
- [5] V. V. Kovalchuk, D. O. Dyachok, and D. O. Popriaha, “Film heterojunction with nanocluster subsystem for new type of photocells,” *Technology and design in electronic equipment*, no. 3, pp. 9–14, 2025, doi: 10.15222/TKEA2025.3-4.09.
- [6] V. V. Kovalchuk and D. O. Popriaha, “Formation of a nanocluster subsystem of a film heterotransfer,” (in Ukrainian) *Sensor Electron. Microsyst. Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 58–64, 2025, doi: 10.18524/1815-7459.2025.3.339805.
- [7] O. H. Pashynska and A. V. Zavdoveev, “Artificial intelligence in materials science: Changes in discovery and development of materials” (in Ukrainian), *Sci. J. Metinvest Polytech. Ser. Tech. Sci.*, no. 5, pp. 152–163, 2025, doi: 10.32782/3041-2080/2025-5-17.
- [8] M. Uchida, T. Yokoi, Y. Ogura, and K. Matsunaga, “Artificial-neural-network descriptor enhancing accuracy of machine-learning interatomic potential and its application to lattice defects in Si,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 10, no. 8, p. 103805, 2024, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.8.103805.
- [9] W.-H. Yang, W.-C. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, “How big does a Si nanocluster favor bulk bonding geometry?,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1966–1970, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11004.
- [10] N. E. Mohammad, “Comparing empirical interatomic potentials to modeling silicon surface stress,” *Solid State Commun.*, vol. 344, p. 114656, 2022, doi: 10.1016/j.ssc.2022.114656.
- [11] M. Uchida, T. Yokoi, Y. Ogura, and K. Matsunaga, “Application of neural-network potential based on trainable descriptor to crystallographically complex lattice defects in silicon,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 9, p. 113804, 2025, doi: 10.1103/3gxx-zp38.
- [12] N. Pangeni, C. Shahi, J. Perdew, V. Subramanian, B. Kanungo, V. Gavini, and A. Ruzsinszky, “Hartree-Fock density functional theory works through error cancellation for the interaction energies of halogen and chalcogen bonded complexes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 3–11, 2025, doi: 10.26434/chemrxiv-2025-wfft9-v2.
- [13] V. V. Kovalchuk, “Optical properties of clusters,” *J. Phys. Electron.*, vol. 26, no. 1, pp. 29–34, 2018, doi: 10.15421/331804.
- [14] A. Sekiguchi and H. Sakurai, “Exotic polyhedral oligo-germanes and related molecules,” in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, R. Steudel, Ed. New York, NY, USA: Elsevier, 1992, pp. 101–123.
- [15] V. V. Kovalchuk and M. O. Yakovenko, “A systematic analysis of calculation schemes in quantum chemical bonding theory using the GAMESS platform,” in *Proc. IX Int. Sci. Pract. Conf. Ricerche Scientifiche e Metodi della Loro Realizzazione: Esperienza Mondiale e Realtà Domestiche*, Bologna, Italy, July 10, 2026, pp. 78–82, [Online]. Available: <https://archive.logos-science.com/index.php/conference-proceedings/article/view/3771>.
- [16] S. Ali and E. Neyts, “Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 792–800, 2016, doi: 10.1039/C5CP06153A.



Copyright: © 2026, The author(s). Licensee: Politekhperiodika, Odesa, Ukraine. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).