**Влияние метилирование поверхности на устойчивость наночастиц кремния**

C. Б. Худайберганов, А. Б. Нормуродов, А.П. Мухтаров

Интерес к наноразмерному кремнию возник в связи с открытием эффекта фотолюменесценции в этих материалах. Происхождение и характеристики их люминесценции связаны не только с размером наночастицы, но и с его формой и поверхностью.

Экспериментально, квантовый выход фотолюминесценции от образцов кремниевых наноструктур широко варьируется от менее чем 5% до более чем 50%. Вообще общепринято, что такой квантовый выход обусловлен наличием двух семейств частиц: частиц, которые излучают с приблизительно 100% квантовым выходом, и дефектных частиц, которые не излучают. Фундаментальное понимание разницы между этими «яркими» и «темными» семействами частиц важно для улучшения квантового выхода и, в конечном счете, для увеличения эффективности светоизлучающих приборов, основанных на этих частицах.

Хотя было проведено большое количество теоретических исследований в области люминесцентных свойств и стабильности кремниевых наночастиц, несовершенным наночастицам с нерегулярной (неправильной) формой уделялось очень мало внимания. Фактически есть только одно такое исчерпывающее моделирование для насыщенной водородом частицы, содержащей 29 атомов кремния, диаметром 1 нм. Все другие расчеты были выполнены для идеализированных, квази-сферических структур частиц с алмазоподобной структурой или со слабыми модификациями таких структур. Пассивированные кремниевые частицы, в отличие от голых частиц кремния, не могут иметь тенденции к формированию компактных структур из-за эффективного насыщения оборванных связей кремния такими группами как -H, -OH, -CH3, или большими органическими молекулами во всех процессах, включающих в себя их синтез и модификацию поверхности.

Люминесцентные свойства и стабильность кремниевых наноструктур и их зависимость от пассивации поверхности представляют чрезвычайно важный научный и технологический интерес.

Гидрогенизация поверхности кластеров позволяет сохранить конфигурацию и основные свойства нанокремния, однако оно не может предотвратить окисление наночастиц кремния в воздухе. Эффективный способ стабилизации поверхности частиц и их фотолюминесцентных (ФЛ) свойств представляет собой пришивку органического монослоя на водородо-насыщенную поверхность наночастиц путем реакции гидросилизации. Однако, в общем это ранее не представлялось возможным для кремниевых наночастиц, излучающих голубой цвет (~1 нм в диаметре). Получение органически защищенных наночастиц кремния, испускающих голубой цвет, и остающихся стабильными в воздухе, оставалось проблематичным. Природа голубого излучения кремниевых наночастиц кажется зависит от метода получения и, в общем, недостаточно хорошо понята. Группа Свихарта развила метод для приготовления в макроскопических количествах люминесцентных наночастиц кремния, излучающих в пределах от красного до зеленого цвета. Метод основан на разложении SiH4-H2-He смеси CO2 лазером с последующим травлением в концентрированной HF/HNO3 смеси.

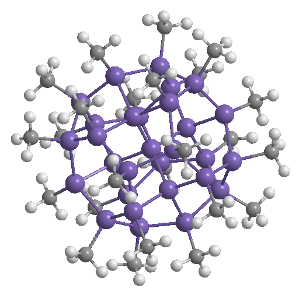
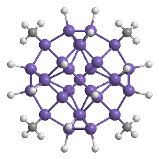
Опыты показали, что даже частичное метилирование нанокластеров приводит к резкому сокращению процесса окисления, что объясняется большой устойчивостью органических групп к кислороду. Кроме того, объемные органические функциональные группы закрывают поверхность кластера и тем самым уменьшают вероятность встречи поверхностных атомов с молекулами кислорода. Тем не менее, в настоящее время отсутствует микроскопическая модель такого насыщения, степень насыщения и ее влияние на устойчивость кластера и зонные характеристики.

Эти водородо-насыщенные люминесцентные частицы кремния вступали в реакцию с разными насыщающими молекулами с двойными связями. Это давало защищенные органическими молекулами наночастицы кремния с высоким покрытием поверхности пришитыми органическими молекулами. Эти частицы достаточно стойки к оксидизации. Однако, когда нагревают частиц до 140° C или освещают ультрафиолетовым излучением с длиной волны 254 нм в течение нескольких часов, поверхность частиц без пришитых органических молекул частично оксидизируется, в то время как наночастицы с пришитыми органическими молекулами остаются неизменными. В конечном итоге это приводит к большому сдвигу в голубой области ФЛ спектра, однако механизм происхождения такого сдвига еще недостаточно хорошо понят. В практическом отношении это дает способ получения органически покрытых частиц со стабильной голубой эмиссией из относительно легко получаемых частиц, излучающих желтый цвет. Фундаментальное понимание этих изменений в ФЛ спектре необходимо для широкого применения этой технологии.

В данном сообщении мы приводим результаты исследований малых наночастиц кремния, содержащей 29 атомов Si, поверхностные болтающиеся связи которых насыщены водородом в различных сочетаниях. Для расчета пространственной и электронной структуры кластеров нами был использован нетрадиционный метод сильной связи, недавно развитый З.М.Хакимовым.[1,2]

В данной работе предпринята попытка моделировать кластер минимального размера Si29 с поверхность которой насыщена частично или полностью метильными группами. При этом, в качестве исходного кластера принят димеризованный кластер Si29D. В случае частичного насыщения поверхностных атомов кремния метильными группами, остальные несвязанные орбитали насыщены атомами водорода.

Нами рассмотрены иммобилизация метильных групп на поверхность димеризованного гидрогенизированного кластера в различных соотношениях, например, кластеры с 1, 2, 4 и 24 метильными группами. Следует отметить, что диаметр нанокластера кремния Si29H24, составляет ~1.1 нм. Ядро кластера, состоящая из атомов кремния, имеет диаметр 0.77 нм.



**а б**

Рис. 1. Структура кластеров с частичным (а) и полным (б) метилированием поверхности.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния гидрогенизации на метил-содержащий кластер Si29D, откуда видно, что хотя насыщение приводит к уширению щели ВЗМО-НСМО, тем не менее метильная группа сужает щель до 0.814 эВ. Это на 0.16 эВ меньше, чем в чистом гидрогенизированном кластере Si29H24 (0.972 эВ). Энергия атом-атомного отталкивания с учетом эффектов корреляции электронов в случае водородного насыщения уменьшается на ~10%. Энергия химического связывания между атиомами кремния также уменьшается, что по-видимому связано с оттоком части электронной плотности к периферийным атомам, связанным с атомами водорода. Заряд на атоме кремния, связанном с метильной группой не изменяется с гидрогенизацией. Однако, наблюдается дополнительный отток электронов от кластера к атому углерода и его заряд увеличивается от (-0.88) до (-0.92).

Табл. 1. Влияние иммобилизованного на поверхность кластера метильной группы на свойства кластера.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **СH3-Si29** | **Si29H24** | **Si29D** |
| Eg, эВ | 0,814 | 0,0035 |
| ESiSi, эВ | -5,061 | -5,197 |
| ESiC, эВ | -5,418 | -5,462 |
| ZSi(C) | 0,63 | 0,64 |
| ZC | -0,92 | -0,88 |

Влияние зарядового состояния гидрогенизированного кластера Si29H24, иммобилизованного метильной группой изучена для нейтральной, отрицательного, положительного и дважды положительного заряжовых состояний (табл.2).

Табл. 2. Влияние зарядового состояния метилированного кластера СH3:Si29H24 на энергию когезии и распределение зарядов между атомами.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **0** | **+** | **++** |
| Eполн., эВ | 190,724 | 184,055 | 174,717 |
| ΔZ | C (-0,92)  H (0,23)  Si (0,19)  -0,23  -0,12  0,013 | C (-0,82)  H (0,24)  Si (0,15)  -0,22  -0,02  0,03 | C (-0,78)  H (0,25)  Si (0,12)  -0,21  0,04  0,05 |

Нами также рассчитаны вертикальный и адиабатический потенциалы ионизаций и сродства к электрону данной системы. В частности, найдено, что разница вертикальной и адиабатической потенциалов ионизации в случае рассмотрения релаксации 1-й степени, т.е. только метильной группы, составляет 0.07 эВ. Зарядовое состояние кластера не влияет на силу отталкивания между центральными атомами кремния. Наведенный заряд в кластере распределяется в основном по периферийным атомам кремния, оставляя неизменным зарядовое состояние центральных атомов. Атомы водорода, окружающие кластер, также остаются индифферентными к изменениям заряда кластера. Отрыв электрона от кластера приводит также к уменьшению отрицательного заряда на атоме углерода.

Табл. 3. Зависимость степени метилирования поверхности на энергию когезии и зарядовое распределение кластера.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| (СH3)nSi29H24-n | n=1  (0) | n=2  (+) | n=4  (+) | n=24  (++) |
| Eg | 0,814 | 0,68 | 0,35 | 0,22 |
| ZSiSi | 1,047 | 0,904 | 0,85 | 1,207 |
| ESiSi | -5,061 | -4,577 | -4,56 | -5,18 |
| Eпол | 190,724 | 183,276 | 187,830 | 252,988 |

Зависимость стабильности кластера от количества иммобилизованных метильных групп показано в табл.3.**,** откуда видно, что с увеличением количества метильных групп на кластере, ширина запрещенной зоны кластера сужается. Следует особо отметить, что с увеличением углеводородов, кластер становится стабильным преимущественно в положительно заряженном состоянии. В случае полного охвата кластера Si29D метильными группами (Si29-(CH3)24) наиболее выгодной оказывается дважды положительное зарядовое состояние, причем это не оказывает существенного влияния на величину атом-атомного отталкивания между кремниевыми атомами. Диаметр кластера Si29D, полностью покрытого метильными группами, составляет 1.35 нм.

**Литература**

1. Z.M. Khakimov, et al., Phys. Rev. B **72**, 115335 (2005)