

Першо-принципні розрахунки кластерів парової фази матеріалів системи As-S

Ковтуненко В.С., доцент; Мешко Р.О., аспірант;

Рябощук М.М. доцент

Ужгородський національний університет, м. Ужгород

Неодноразові спроби «розшифрувати» деталі атомної будови аморфних матеріалів поки що не дали реальних результатів. По відношенню до плівок така задача може бути вирішена лише при врахуванні всіх фізико-хімічних процесів формування атомної сітки аморфних шарів в умовах їх вакуумної конденсації. Зокрема, наявність у паровій фазі матеріалів системи As-S стабільних багато атомних комплексів і загартування їх неупорядкованих структур у конденсованих плівках є суттєвим фактором формування різних структурних одиниць атомної сітки халькогенідів миш'яку. З цієї причини важливими є експериментальні мас-спектрометричні дослідження парової фази цих матеріалів. Але із їх результатів можна визначити лише хімічний склад та концентрацію різних частинок цієї фази. У якій формі ці частинки перебувають у парі, яка їх структура та енергія – на ці питання мас-спектрометрія відповіді не дає. Для їх отримання ми застосовуємо першо-принципні методи квантово-механічних розрахунків різних частинок-кластерів As_nS_m ($n, m = 0 - 4, n + m < 5$) методом DFT за допомогою комп'ютерного пакету GAMESS.

У результаті розрахунків встановлено, що із семи можливих двохатомних частинок у парі з найбільшою імовірністю мають реалізовуватися кластери у вигляді молекул As_2 і S_2 та радикала AsS з подвійним хімічним зв'язком. Всі інші двохатомні радикали мають значно вищу енергію утворення і їх присутність у парі малоімовірна.

Для трьохатомних частинок As_nS_m вивчено 17 різних ізомерних форм кластерів As_3 , As_2S , AsS_2 та S_3 . Всі ці кластери проявляються у мас-спектрах матеріалів системи As-S. Із усіх вказаних структур лише сім мають досить низьку енергію утворення і, відповідно, можуть бути присутні в парових потоках матеріалів системи As-S. П'ять із таких стабільних кластерів мають трикутну геометричну форму, а два кластери AsS_2 мають ланцюгову форму.

Оцінки показують, що кількість різних ізомерних форм чотирьохатомних кластерів As_nS_m перевищує 70. Більшість із них є

радикалами і лише невелика їх частка може вважатися молекулами або близькими до молекул атомними утвореннями. При цьому лише останні є досить стабільними в паровій фазі кластерами матеріалів системи As-S і утворюють 12-14 найімовірніших геометрій. Основною із них є чотирикутник, який характерний для шести чотирьохатомних кластерів всіх хімічних складів As_nS_m . Іншими найбільш імовірними стабільними геометричними формами таких кластерів є ланцюг, зірка та тетраedr. У залежності від хімічного складу кількість стабільних кластерів розподіляється так: $S_4 - 3$, $AsS_3 - 3$, $As_2S_2 - 3$, $As_3S - 1$, $As_4 - 3$. Цікаво відмітити, що у мас-спектрах матеріалів системи As-S практично не зустрічаються саме кластери As_3S , які мають всього одну стабільну структурну форму.

У межах середньої похибки квантово-механічних енергетичних розрахунків для всіх досліджених найбільш стабільних 23 кластерів As_nS_m енергія їх утворення на один атом лежить у діапазоні від 1,9 до 2,5 еВ/атом із середнім значенням $\sim 2,2$ еВ/атом. Крім того, розраховані енергії хімічних зв'язків у кластерах As_nS_m добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. При цьому у замкнутих кластерах розраховані енергії зв'язків на 10-20 % менші в порівнянні з ланцюжковими атомними утвореннями. Така поведінка також корелює із експериментальними величинами енергій зв'язків у різних матеріалах системи As-S.

Отримані результати показують ефективність поєднання експериментальних мас-спектрометричних досліджень з квантово-механічними розрахунками для вивчення структури та енергетики парових потоків при випаровуванні ковалентних матеріалів. Такі дослідження дозволяють розв'язати багато й інших нерозв'язаних актуальних питань сучасної нанофізики ковалентних матеріалів: чому в парах концентрація одних кластерів дуже велика, інших мала, а деякі кластери взагалі не зустрічаються в паровій фазі; який є розподіл частинок парової фази за енергіями їх утворення; які структурні та енергетичні параметри хімічного ув'язування атомів визначають стабільність ковалентних кластерів; чи сильно впливає процес іонізації багатоатомних частинок пари, який проходить у мас-спектрометрі, на їх енергетичний стан та структуру та інші?

Керівник: Іваницький В.П., *професор*