

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ К. Д. УШИНСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОПРЯГА ДІАНА ОЛЕКСАНДРІВНА

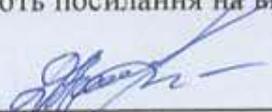
УДК 538.975:620.3:539.2:621.315.592:546.28(043)

ДИСЕРТАЦІЯ
КЛАСТЕРНО-МОДИФІКОВАНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ З
НАНОКЛАСТЕРНОЮ ПІДСИСТЕМОЮ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


_____ **Діана ПОПРЯГА**

Наукові керівники:

Ковальчук Володимир Володимирович, професор, доктор фізико-математичних наук.

Дячок Дмитро Олександрович, доцент, кандидат фізико-математичних наук

Одеса – 2026

ПОПРЯГА Діана Олександрівна. Кластерно-модифіковані гетероструктури з нанокластерною підсистемою. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика і наноматеріали. Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського». Одеса, 2026.

Анотація

Фізика твердого тіла та нанофізика становлять одну з ключових галузей сучасної прикладної фізики, що досліджує фундаментальні властивості речовини на мікро- та нанорівнях. Модифікування матеріалів засобами кластеризації, розширює горизонти фізичного матеріалознавства, зокрема у нанoeлектроніці, нанорівневої інженерії, біомедицини.

Розглядання матеріалів, як нанорозмірних структур, дозволяє винайти емпіричним шляхом нові їх композиційні та функціональні характеристики, адже саме шляхом кластеризації матеріалів, вони набувають нових властивостей. Ці дослідження мають прикладне значення для створення високотехнологічних матеріалів, здатних забезпечити прорив у галузях електроніки, оптоелектроніки, енергетики, біомедицини та інформаційних технологій.

В роботі досліджено випадки, що підтверджують потенційну здатність нанокластерів функціонально модифікувати властивості базового матеріалу. Вивчення, таких випадків дозволяє розробити критерії пошуку таких систем, як принципово нових типів гетеро напівпровідників – кластеризованих гетероструктур.

У дисертації розкрито зміст категорії «кластерно-модифіковані матеріали», зазначені їх сутнісні характеристики.

Кластеризація матеріалів – це інноваційний синтетичний нанoeлектронний напрям у галузі фізики і наноматеріалів, який відкриває широкі перспективи у напівпровідниковій мікроелектроніці.

Відсутність уніфікованого експериментального підходу до отримання нанокластерів кремнію (сферично подібних), зумовила застосування теоретичних методів прогнозування механізмів формування таких систем.

Розроблено теоретичні методи модельного дослідження атомної, електронної та фононної структур нанокластерів, що базуються та методи функціоналу електронної густини, з урахуванням градієнтного розкладу в рамках наближення локальної електронної щільності. Застосовано параметризацію з використанням емпіричних параметрів.

Розроблений підхід мінімізує дослідницькі зусилля у визначенні конкретних фізико-хімічних характеристик з достатньою точністю результатів. Даний підхід уможливорює проведення досліджень динамічних процесів, використовуючи стандартну молекулярно-динамічну процедуру.

Зважаючи на переваги процедури проведення комп'ютерного моделювання динаміки атомів у нанокластерах, враховано характер *перегібридизації атомних орбіталей у процесі атомних перебудов* (зокрема, релаксації). Доведено, що відбувається безперервне «оновлення» потенціалу взаємодії відносно локального енергетичного мінімуму (миттєвого розташування атомів).

Отримано результати для структурування квантових рівнів, розподілу електронної густини та інших фізико-хімічних характеристик нанокластерів кремнію в ізольованому стані.

Нанокластерна підсистема розглядається у дослідженні як система пов'язаних між собою нанокластерних фрагментів. Доведено, що механізм формування хімічних зв'язків між нанокластерними фрагментами реалізується через молекулярні орбіталі кластерного центру.

Доведено, що *нанокластерна підсистема*: відтворює властивості атомарних нанокластерів, дозволяє вивчити їх ознаки на перетині реальної і модельної системи; передбачає сформованість методологічної бази даних для вирішення практичних задач твердотільної електроніки; виявляє і визначає

співвідношення різних механізмів утворення атомарних нанокластерів, як в ізольованому стані так і у матричному оточенні.

В межах такого підходу висунуто ідею, згідно з якою кластерний центр являє собою кластерне ядро, а атоми, що класифікуються як зовнішні по відношенню до цього ядра, визначаються як поверхневі атоми кластерного центру.

Доведено, що *схеми інтегрування рівнянь руху при проведенні молекулярно-динамічних розрахунків* відкривають можливості застосування потенціалів взаємодії між атомами і нанокластерами. Завдяки порівнянню реальних і модельних нанокластерних центрів схарактеризовано нові можливості в процесі вирішення конкретних технологічних завдань твердотільної напівпровідникової електроніки, підвищення надійності та стійкості мікроелектронних приладів і апаратури.

Запропоновано *теоретичні методи вивчення механізмів формування і фізико-хімічних властивостей нанокластерів кремнію*. Розглянуто відхилення від планарності для нанокластерних сполук кремнію.

Доведено, що релаксація довжини хімічного зв'язку в планарних сполуках існує не за рахунок делокалізації електронів, а завдяки виникненню релаксаційних сил у скелеті симетричних структур. Встановлено, що в процесі створення симетричних і несиметричних нанокластерів кремнію існує два конкуруючих процеси. Ці процеси пов'язані з фактором симетризації скелета, з одного боку, і «найкращою» локалізацією в несиметричних конфігураціях електронів, з іншого.

Описано відносно високу стабільність пірамідальних кластерних центрів, що пояснюється наявністю електронних ефектів, що є характерною лише для кремнію.

Виявлено наступні особливості: істотний вплив ступеня поливалентності міжатомних зв'язків у процесі стабілізації нанокластерів. Зафіксовано, що стабільність структури зростає обернено пропорційно до залежності кількості подвійних зв'язків.

Оптимізація геометрії кластерів дозволила продемонструвати вплив замісників на перерозподіл електронної щільності в різних ізомерних нанокластерах.

Доведено, що поведінка енергії деформації поліедричних структур (ПС) залежить від числа планарних кілець: напруга спадає, коли останніх стає більше. Енергія деформації зменшується для ПС, якщо кількість чотирьох атомних кілець (4-АК) в них зростає. Крім того, в цих ПС деякі кути між зв'язками в n-АК є близькими до «ідеальних» величин - $109,5^{\circ}$ (характерна величина для c-Si). Енергія механічної напруги різко зростає при подальшому збільшенні числа атомів в ПС, незважаючи на збільшення числа 4-АК. Причиною такої поведінки є відхилення кутів між зв'язками в циклічних структурах ($120,0^{\circ}$ для 6-АК; $135,0^{\circ}$ для 8-АК) в n-АК від тетраедричних значень («ідеальних» кутів - $109,5^{\circ}$). Найменшою енергією деформації характеризується ПС, що має в перерізі п'ятиатомне кільце. Цей висновок підтверджує можливість синтезу десятиатомної ПС.

Представлено методи дослідження гетеропереходу (ГП) $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$, який заслуговує на увагу на шляху вирішення завдань сучасної оптоелектроніки, при розробці фотоперехідних елементів (ФЕ). Пропонований технологічний метод отримання гетеропереходу ґрунтується на формуванні текстурованих шарів сірчистої міді мозаїчного типу. Модифікація властивостей $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$ -ГП реалізується за допомогою квазіметалевих нанокластерних центрів у вигляді НКП.

Доведено, що зміна структури ГП може відбуватися через процес імплантації кластерного растру острівкової структури на кремнієву підкладку перед напыленням шару сірчистої міді.

Встановлено, що варіювання швидкості формування нанокластерів і температури підкладки відкриває можливість імплантації нанокластерів розмірами від 10 до 150 ангстрем. При цьому спостерігаються спектрально-інверсований фотоперехідний ефект. Процес за своєю природою є

екстенсивним, оскільки обумовлений, здебільше, геометрією нанокластерів, а не їх матеріалом.

Доведено, що дія спектрально-інверсованого гетеропереходу $p\text{Cu}_2\text{S}(\text{НКП})-n\text{Si}$ забезпечується поєднанням в одному переході двох істотно різних механізмів вентильного фотоефекту, розділених за відповідними їм активними областями спектру. Перший з них реалізує схему вентильного фотоефекту в р-п-переході, за якою п-область (кремній) заряджається при освітленні негативно. Механізм фотовольтаїчного ефекту на нанокластерів найближчий до схеми «fed in - feed out». Таке припущення впливає з аналізу навколокластерної енергоситуації, яку можна визначити з урахуванням конкретних умов в гетеропереході так: з одного боку, нанокластери межують з сильно вираженим дірчастим, а з іншого - електронним напівпровідниками.

Доведено, що зі збільшенням розмірів нанокластерів до сотні і більше ангстрем, фотовентильний ефект не тільки не посилюється, але й, навпаки, зовсім зникає. Виготовлення такого фотоелемента включає операцію нанесення на поверхню кремнієвої пластини (при 100°C) кластерного растру колоїдної дисперсності.

Представлено *спектрально-інверсійний фотоприймач*, крім самостійного застосування, може бути використаний в конструкціях бістабільних оптронів, спільно з біхроматичним світлодіодом на основі арсеніду галію з керованою частотою випромінювання.

Ключові слова: нанокластери, модель, синтез, наноструктури, наносенсори, наночастинки, моделювання, властивості, плівка, підсистема, густина, фотоелемент, поляризація, фотолюмінісенція, біосенсор, модель частинок, комп'ютерна мікроелектроніка, деформація, дефекти, нанокластерна підсистема.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ З ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових фахових виданнях України

1. Д. О. Попряга, В. В. Ковальчук. Формування нанокластерної підсистеми плівкового гетеропереходу *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 2025 – Т. 22, № 3 С. 58-65.

URL: <http://semst.onu.edu.ua/article/view/339805/328770>

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.3.339805>

2. Д. О. Попряга, В. В. Ковальчук. Dipole moments of a nanocluster subsystem ISSN 2616-8685. *JOURNAL OF PHYSICS AND ELECTRONICS* Vol. 33(1-2), 2025. С.41-49.

URL: <https://jphe.dnu.dp.ua/index.php/jphenew/article/view/207>

DOI: <https://doi.org/10.15421/332505>

3. Д. О. Попряга, Д. О. Дячок, В. В. Ковальчук, Д. О. Корчевський. Методи формування матричного оточення нанокластерів у випадку біологічних об'єктів. ISSN 3041-2269. *Acta Carpathica*. №2 С.106-114.

URL: <https://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpathica/article/view/659>

DOI: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2025.2.11>

4. Д. О. Попряга, Д. О. Дячок, В. В. Ковальчук. Плівковий гетероперехід з нанокластерною підсистемою для фотоелементів нового типу. ISSN 3083-6549. *Technology and design in electronic equipment*. №3-4 С. 9-14.

URL: <https://tkea.com.ua/index.php/journal/issue/view/ТКЕА2025.3-4>

DOI: <https://doi.org/10.15222/ТКЕА2025.3-4>

Публікації в іноземному науковому періодичному виданні

1. **Popriaha D.,** Kovalchuk V. Optical Properties of the Semiconductor Nanoclusters. *Technium (2025): Romanian Journal of Applied Sciences and Technology*, 28, P.35–42.

URL: <https://techniumscience.com/index.php/technium/article/view/12625>

DOI: <https://doi.org/10.47577/technium.v28i.12625>

Публікації апробаційного характеру

1. **Попряга Д. О., Ковальчук В. В.** Нанокластерна підсистема, як складова твердотілого гетеропереходу *Modern Science, Economy and Digital Innovation* The 2nd International scientific and practical conference “ *Modern Science, Economy and Digital Innovation* ” March 12-14, 2025, Bucharest, Romania. 2025. С. 203-205.

2. **Попряга Д. О.** Дослідження властивостей матеріалів і речовини з використанням нанокластерного підходу *Scientific Forum: Theory and practice of research: Proceedings of the IIIV International Scientific and Theoretical Conference* (March 21, 2025) San Francisco, USA. Scientia. 2025. С. 115-119.

POPRIAHA Diana Oleksandrivna. Cluster-Modified Heterostructures with a Nanocluster Subsystem. Qualification scientific work in the form of a manuscript. Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 Applied physics and nanomaterials. State institution «South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky». Odesa, 2026.

Abstract

Solid-state physics and nanophysics constitute one of the key fields of modern applied physics, investigating the fundamental properties of matter at the micro- and nanoscale levels. Modification of materials by means of clustering expands the horizons of physical materials science, particularly in nanoelectronics, nanoscale engineering, and biomedicine.

Considering materials as nanoscale structures makes it possible to empirically identify new compositional and functional characteristics, since clustering imparts novel properties to materials. These studies are of applied importance for the creation of high-tech materials capable of ensuring breakthroughs in electronics, optoelectronics, energy, biomedicine, and information technologies.

The dissertation examines cases confirming the potential ability of nanoclusters to functionally modify the properties of a base material. The study of such cases makes it possible to develop criteria for identifying such systems as fundamentally new types of heterosemiconductors – clustered heterostructures.

The work reveals the content of the category «*cluster-modified materials*» and defines their essential characteristics.

Material clustering is presented as an innovative synthetic nanoelectronic direction in the field of physics and nanomaterials, opening broad prospects in semiconductor microelectronics.

The absence of a unified experimental approach to obtaining silicon nanoclusters (quasi-spherical) has necessitated the application of theoretical methods to predict the mechanisms of formation of such systems.

Theoretical methods for modeling the atomic, electronic, and phonon structures of nanoclusters *have been developed* based on the electron density functional method, taking into account gradient expansion within the framework of the local electron density approximation. Parameterization using empirical parameters has been applied.

The proposed approach minimizes research efforts in determining specific physicochemical characteristics while ensuring sufficient accuracy of results. *This approach* enables the study of dynamic processes using standard molecular dynamics procedures.

Given the advantages of computer modeling of atomic dynamics in nanoclusters, *the rehybridization of atomic orbitals during atomic rearrangements* (in particular, relaxation) has been taken into account. It has been proven that there is a continuous «updating» of the interaction potential relative to the local energy minimum (instantaneous atomic configuration).

Results have been obtained for the structuring of quantum levels, the distribution of electron density, and other physicochemical characteristics of silicon nanoclusters in an isolated state.

The nanocluster subsystem is considered as a system of interconnected nanocluster fragments. It is shown that the mechanism of chemical bond formation between nanocluster fragments is realized through the molecular orbitals of the cluster center.

It has been demonstrated that the *nanocluster subsystem* reproduces the properties of atomic nanoclusters, enables the study of their features at the intersection of real and model systems, provides a methodological database for solving practical problems of solid-state electronics, and reveals the relationship between different mechanisms of atomic nanocluster formation both in isolated states and in a matrix environment.

Within this approach, the idea is proposed that the cluster center represents a cluster core, while atoms external to this core are defined as surface atoms of the cluster center.

It is shown that *integration schemes of the equations of motion in molecular dynamics calculations* allow the application of interaction potentials between atoms and nanoclusters. Through comparison of real and model nanocluster centers, new possibilities for solving technological problems in solid-state semiconductor electronics, as well as improving the reliability and stability of microelectronic devices, have been identified.

Theoretical methods for studying the formation mechanisms and physicochemical properties of silicon nanoclusters are proposed. Deviations from planarity in silicon nanocluster compounds are analyzed.

It has been proven that relaxation of bond lengths in planar compounds occurs not due to electron delocalization, but owing to the emergence of relaxation forces within the framework of symmetric structures. It is established that two competing processes occur during the formation of symmetric and asymmetric silicon nanoclusters: skeleton symmetrization, on the one hand, and «optimal» electron localization in asymmetric configurations, on the other.

A relatively high stability of pyramidal cluster centers is described, explained by specific electronic effects characteristic of silicon.

The following features have been identified: a significant influence of the degree of polyvalency of interatomic bonds on nanocluster stabilization. It has been established that structural stability increases inversely with the number of double bonds.

Optimization of cluster geometry has demonstrated the influence of substituents on the redistribution of electron density in various isomeric nanoclusters.

It has been shown that the deformation energy of polyhedral structures (PS) depends on the number of planar rings: mechanical stress decreases as their number increases. The deformation energy decreases for polyhedral structures (PS) with an increasing number of four-atom rings. In such PS, certain bond angles n -AC approach the «ideal» value of 109.5° (typical for c-Si). However, further increase in the number of atoms leads to a sharp rise in mechanical stress due to deviations of

bond angles in cyclic structures (120° for 6-AC and 135° for 8-AC) in n-AK from tetrahedral values. The lowest deformation energy is characteristic of structures containing five-membered rings in cross-section, confirming the possibility of synthesizing ten-atom PS.

Methods for studying the heterojunction pCu₂S–nSi are presented, which are promising for solving problems in modern optoelectronics, particularly in the development of photovoltaic elements (PhE). The proposed technological method is based on the formation of mosaic-type textured copper sulfide layers. Modification of the properties of the pCu₂S–nSi heterojunction is achieved using quasi-metallic nanocluster centers (NCC).

It is shown that structural modification of the heterojunction can be realized via implantation of a cluster raster with an island structure onto a silicon substrate prior to copper sulfide deposition.

It has been established that variation of nanocluster formation rates and substrate temperature enables the implantation of nanoclusters with sizes ranging from 10 to 150 Å. Under these conditions, a spectrally inverted photovoltaic effect is observed. This process is predominantly extensive in nature, as it is mainly determined by the geometry of nanoclusters rather than their material.

It has been demonstrated that the operation of the spectrally inverted pCu₂S(nanocluster)–nSi heterojunction is ensured by the combination of two fundamentally different mechanisms of the photovoltaic effect, separated by their respective active spectral regions. One mechanism corresponds to a p–n junction, where the n-region (silicon) acquires a negative charge under illumination. The photovoltaic mechanism in nanoclusters is closest to the «fed in - feed out» scheme, which follows from the analysis of the near-cluster energy configuration: nanoclusters are adjacent to both hole-type and electron-type semiconductors.

It has been proven that as nanocluster sizes increase to hundreds of angstroms or more, the photovoltaic effect not only does not intensify but disappears entirely. The fabrication of such a photoelement includes the deposition of a cluster raster of colloidal dispersion onto a silicon surface at 100°C.

A *spectrally inverted photodetector* is presented, which, in addition to standalone applications, can be used in bistable optoelectronic devices in combination with a bichromatic light-emitting diode based on gallium arsenide with a controlled emission frequency.

Keywords: nanoclusters, model, synthesis, nanostructures, nanosensors, nanoparticles, modeling, properties, film, subsystem, density, photovoltaic cell, polarization, photoluminescence, biosensor, particle model, computational microelectronics, deformation, defects, nanocluster subsystem.

LIST OF PUBLICATIONS ON THE DISSERTATION TOPIC

Publications in scientific professional journals of Ukraine

1. **Popryaha, D. O.**, Kovalchuk, V. V. (2025). Formation of a nanocluster subsystem of a film heterojunction. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 22(3), 58–65.

URL: <http://semst.onu.edu.ua/article/view/339805/328770>

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.3.339805>

2. **Popryaha, D. O.**, Kovalchuk, V. V. (2025). Dipole moments of a nanocluster subsystem. *Journal of Physics and Electronics*, 33(1–2), 41–49.

URL: <https://jphe.dnu.dp.ua/index.php/jphenew/article/view/207>

DOI: <https://doi.org/10.15421/332505>

3. **Popryaha, D. O.**, Diachok, D. O., Kovalchuk, V. V., Korchevskiy, D. O. (2025). Methods of forming the matrix environment of nanoclusters in the case of biological objects. *Acta Carpathica*, (2), 106–114.

URL: <https://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpatica/article/view/659>

DOI: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2025.2.11>

4. **Popryaha, D. O.**, Diachok, D. O., Kovalchuk, V. V. (2025). Film heterojunction with a nanocluster subsystem for a new type of photovoltaic cells. *Technology and Design in Electronic Equipment*, (3–4), 9–14.

URL: <https://tkea.com.ua/index.php/journal/issue/view/TKEA2025.3-4>

DOI: <https://doi.org/10.15222/TKEA2025.3-4>

Publication in a foreign scientific periodical

1. **Popryaha, D. O.**, Kovalchuk, V. V. (2025). Optical properties of the Semiconductor Nanoclusters. *Technium (2025): Romanian Journal of Applied Sciences and Technology*, 28, P.35–42.

URL: <https://techniumscience.com/index.php/technium/article/view/12625>

DOI: <https://doi.org/10.47577/technium.v28i.12625>

Publications of approbation character

1. **Popryaha, D. O.**, Kovalchuk, V. V. (2025). Nanocluster subsystem as a component of a solid-state heterojunction. In *Modern Science, Economy and Digital Innovation: Proceedings of the 2nd International Scientific and Practical Conference* (March 12–14, 2025, Bucharest, Romania), 203–205.

2. **Popryaha, D. O.** (2025). Study of the properties of materials and substances using the nanocluster approach. In *Scientific Forum: Theory and Practice of Research. Proceedings of the IIIV International Scientific and Theoretical Conference* (March 21, 2025, San Francisco, USA). Scientia, 115–119.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	
ВСТУП	18
Розділ 1. ОГЛЯД МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ РЕЧОВИНИ	27
1.1. Методи визначення складу нанокластерної підсистеми речовини	28
1.2. Постановка задачі	35
Висновки до розділу 1	37
Розділ 2. МЕТОДИ КОНТРОЛЮ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ РЕЧОВИНИ	38
2.1. Методи контролю нанокластерної підсистеми речовини	38
2.2. Класифікація методів контролю нанокластерної підсистеми	58
Висновки до розділу 2	65
Розділ 3. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЯ	66
3.1. Конденсатно-острівний спосіб формування нанокластерної підсистеми речовини.	67
3.2. Фрактальні методи формування нанокластерної підсистеми речовини	87
Висновки до розділу 3	94
Розділ 4. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЛАСТЕРІВ, ЩО ФОРМУЮТЬ НАНОКЛАСТЕРНУ ПІДСИСТЕМУ РЕЧОВИНИ	96
4.1. Математичні методи діагностики властивостей НК	96
4.2. Параметризований метод контролю розподілу електронної густини в НКП	116
4.3. Алгоритм і процес контролю побудови нанокластерної підсистеми речовини	132
Висновки до розділу 4	139
РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ З НАНОКЛАСТЕРНОЮ ПІДСИСТЕМОЮ	141
5.1. Фотоелектричні властивості ГП за наявності НКП	141
Висновки до розділу 5	148
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	150
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	154
ДОДАТКИ	170

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КС – кластеризована структура
НКП – нанокластерна підсистема
НК – нанокластер
ФЕ – фотовентильні елементи
НТ – нанорозмірних технологій
КРС – квантово-розмірні структури
КТ – квантові точки
КН – квантові нитки
КД – квантові дроти
НС – наноструктура
ГП – гетероперехід
КВТП – кварцовий вимірювач товщини плівки
СЕ – сольватований електрон
ЕПР – електронний парамагнітний резонанс
ЕПР СЕ – електронний парамагнітний резонанс сольватованого електрона
ММВ – модель міжматомної взаємодії
ВАХ – вольт-амперна характеристика
ЛАХ – люкс-амперна характеристика
МСП – механізм струмового перенесення
ЕРС – вентильна електрорушійна сила
МОС – металоорганічні сполуки
Si-НК – нанокластер кремнію
Si-НКП – нанокластерна підсистема кремнію
ТТР – твердотільна речовина
СТМ – скануючий тунельний мікроскоп
МДП – метал-напівпровідник-діелектрик
АТМ – атомно-силова мікроскопія
МТМ – метод тунельної мікроскопії
ПАР – поверхнево-активні речовини
ДФ – детерміністичні фрактали
СФ – статистичні фрактали
НС – наноструктура
ФС – структура з дробовою розмірністю
4-АК – чотири атомні кільця
ПС – поліедричні структур
ВЈН – метод Barret-Joynner-Halenda
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
СУП – самоузгоджене поле
ФРР – функціонально робочий розподіл
ФЕГ – функціональна електронна густина
ПФЕГ – параметризована функціональна електронна густина
ЛЕЩ – локальна електронна щільність
ХФ- хвильова функція

ХФР – метод Хартрі-Фока-Рутаана
НДВ – нульове диференціальне відхилення
ЛКАО – лінійна комбінація атомних орбіталей
ПДП – подвійне диференціальне перекривання
МІЕНТ – модифікований ітераційний розширений метод Хюккеля
МД – молекулярно-динамічне

ВСТУП

Актуальність теми. Електроніка є фундаментальним каталізатором науково-технічного прогресу, забезпечуючи інтеграцію новітніх досягнень науки у практичну сферу виробництва та технологій. Водночас, сам прогрес у технічних галузях зумовлює постійну потребу в удосконаленні електроніки, яка на кожному етапі розвитку повинна адаптувати свої методи, інструменти та засоби до зростаючих вимог сучасної науки й індустрії. Таким чином, між електронікою та технічним прогресом формується взаємозалежний і динамічний зв'язок, що визначає траєкторію розвитку високотехнологічних систем та інноваційних рішень у глобальному науковому просторі [1]. Назване детермінується стрімким зростанням вимог до точності вимірювань, необхідністю автоматизації вимірювань при організації масового випуску виробів електронної та побутової техніки, стрімким розвитком нових інформаційних й електронних технологій у всіх галузях [2]. Це питання є особливо актуальним у контексті підвищення точності, чутливості, швидкодії та надійності електронних приладів [3].

Сучасний розвиток наноелектроніки та фізики твердого тіла характеризується переходом від традиційних об'ємних матеріалів до низьковимірних систем, зокрема наноструктур, властивості яких визначаються квантово-розмірними ефектами. У цьому контексті особливого значення набувають нанокластерні системи, які завдяки своїй дискретній будові та високій чутливості до зовнішніх впливів відкривають нові можливості для керування фізико-хімічними характеристиками матеріалів.

Одним із перспективних напрямів розвитку сучасної прикладної фізики є створення гетероструктур з керованими властивостями, зокрема шляхом введення нанокластерних підсистем у приповерхневі або міжфазні області. Такі системи демонструють нові електронні, оптичні та фотоелектричні ефекти, що не спостерігаються у традиційних напівпровідникових структурах. Зокрема, кластерно-модифіковані гетероструктури можуть бути використані при розробці високочутливих фотоприймачів, сенсорних елементів,

енергоєфективних фотоелементів та інших функціональних пристроїв сучасної електроніки.

Водночас аналіз сучасного стану досліджень свідчить, що, незважаючи на значну кількість робіт, присвячених нанокластерам та гетероструктурам, недостатньо дослідженими залишаються питання, пов'язані з формуванням нанокластерних підсистем у складі гетеропереходів, механізмами їх впливу на електронні та фотоелектричні властивості матеріалів, а також розробкою ефективних методів їх діагностики та моделювання. Відсутність узагальненої теоретичної моделі, яка б описувала процеси кластеризації та їх вплив на властивості гетероструктур, суттєво обмежує можливості цілеспрямованого конструювання таких систем.

Особливої актуальності набуває використання сучасних методів комп'ютерного моделювання (зокрема теорії функціонала щільності), які дозволяють досліджувати структуру та властивості нанокластерів на атомному рівні, прогнозувати їх поведінку та оптимізувати параметри гетероструктур без значних експериментальних витрат.

Дослідження кластерно-модифікованих гетероструктур спрямоване на встановлення закономірностей їх формування та впливу на електронні і фотоелектричні властивості матеріалів, що створює передумови для підвищення ефективності електронних компонентів і є актуальним у контексті технологічного розвитку та відновлення економіки країни.

Теоретичні засади дослідження. У дисертації репрезентовано еволюцію розгортання наукової думки щодо специфіки кластерного формату в теорії і практиці фізики твердого тіла, нанотехнологій. У межах цього напрямку переважно досліджуються особливості електронних сольватів і гідратів. Дослідження здійснено з опорою на те, що електрони можуть слугувати ініціювальним чинником та параметром структуризації в процесі кластеризації матричного середовища.

Теоретичні дослідження дисертаційної роботи ґрунтуються на фундаментальних положеннях теорії Л. Ландау про електрон, що рухається у

діелектрику, поляризує останній, орієнтує частинки діелектрика таким чином, що, власне, саме електрон захоплюється і входить у рівновагу з електричним полем середовища.

Продуктивними для розробки концепції дослідження виявились наукові напрацювання представників київської наукової школи С. Пекара (1951). Вченими доведено, що в результаті локальної поляризації електроном діелектрика виникає ефективна потенціальна «яма» з дискретним спектром, і електрон опиняється в одному з квантових станів.

Феноменологію проблематики застосування кластерно-модифікованих гетероструктур у фізиці розширено науковими й емпіричними студіями І. Ліфшица і С. Гредескула (1969), які розглянули взаємодію електрона з середовищем за допомогою слабких короткодіючих сил, що викликають сильну поляризацію з утворенням кластера.

Наприкінці 80-х років 20 століття Р. Блюмфельдом вперше отримано нанокластери кремнія у вакуумі шляхом фотофрагментації та верифіковано емпіричними методами результати здійсненого експерименту.

У 1989 році набула фундаменталізації ідея існування не модельного, а реального атомарного нанокластеру, яку було розвинено у подальших наукових розвідках А. Брюханова, О. Гохмана.

Науковці F. Jardali, B. Keary, F. Silva, J. Vanel, C. Bonnassieux, M. Leulmi, M. Vach досліджують гідрогенізовані нанокластери кремнію з постійним електричним диполь-моментом для контрольованої збірки кремнієвих наноструктур.

Металоподібні типи зв'язування в нанокристалах кремнію, утворених у плазмі, для нанорівневої інженерії студіює Н. Vach.

Вчені F. Rivic, A. Lehr, R. Schäfer опрацьовують закони і закономірності масштабування постійного електричного дипольного моменту в ізольованих кремнієвих кластерах, наближених за формою до сферичних.

Дослідники K. Xu, W. Sun, Y. Shao, F. Wei, X. Zhang, W. Wang, P. Li досліджують етапи розвитку режиму PeakForce Tapping атомно-силової

мікроскопії та алгоритми його застосування у сфері нанонауки та нанотехнологій.

У дослідженнях I. Eisel, L. Kevan представлено емпіричний алгоритм визначення величин, що називають ступенем гетерогенності. У 2001 році Т. Міузакі вперше отримано стійкі кластери з 12-ти та 18-ти атомів кремнію із замкнутою структурою.

Принципове значення для здійснення дослідження мали ґрунтовні наукові та експериментальні роботи А. Ківа, О. Гохмана, Т. Кавецького, І. Дончева, В. Соловйова, Ю. Ніцука, Р. Балабай.

Дослідження ґрунтується на концептуальних теоретичних положеннях теорії кластеризації в твердотільному гетеропереході В. Ковальчука та специфікантив кластерної модифікації гетероструктур із нанокластерними підсистемами речовини Д. Дячка.

Розширено діапазон упровадження результатів концептуальних та емпіричних студій Д. Дячка та В. Ковальчука з фізичного матеріалознавства, чий висновок постали фундаментом для розроблення концепції дисертаційної роботи та доведення перспективності отриманих емпіричних результатів в нанoeлектроніці, нанорівневої інженерії, біомедицині.

Пріоритетним методологічним вектором удосконалення приладів електронної техніки є розробка гетероструктур нового покоління з використанням нанотехнологій. Гетероструктури утворюються двома (або більше) співставними поверхнями різного типу твердих тіл, зокрема, напівпровідників. Важливим кроком розвитку цього напрямку є введення процедури кластеризації у такий гетероперехід (ГП) [2;4]. До складу останніх можуть входити квантово-розмірні утворення – атомарні нанокластери (НК), що стохастично розподілені на границі їх розділу і визначають властивості такого ГП [5]. Таку систему позиціоновано як нанокластерну підсистему (НКП). Керування властивостями таких приладів може здійснюватися саме завдяки наявності останньої [6-8].

Вивчення механізмів формування НКП на поверхні напівпровідника, зокрема – кремнія, відкрило нові можливості створення надійних, з великим діапазоном дії електронних приладів. Забезпечення цих умов ми пов'язуємо з розробкою ефективних методів неруйнівного контролю та проведення функціональної діагностики плівкових ГП з НКП [9].

Наукове обґрунтування змісту такого феномена, яким є «нанокластерна підсистема» є надзвичайно важливим. Ідея дослідження полягає в тому, що на поверхні напівпровідника формується нанокластерна підсистема, яка складається з атомарних НК різної симетрії, різних геометричних розмірів, різної фрактальної розмірності [10;11]. Проведення тестової діагностики об'єктів, сформованих шляхом кластерної модифікації речовини, ґрунтувалось на розумінні механізмів формування квантово-розмірних систем, до яких належать атомарні НК як в ізольованому стані, так і в матричному оточенні [12-14].

Визначення складу кластеризованої речовини, дослідження механізмів її формування ускладнюється тим, що в експериментах, де для дослідження поверхнево-чутливих матеріалів застосовуються спектрофотометрія, мас-спектрометрія, хроматографія, як правило, фіксується лише кінцевий результат, тобто, факт виникнення вже стабільних НК та його комплексів [14-16]. Тому дослідження характеристик приладів, створених на основі таких ГП є надзвичайно актуальною задачею.

Представлений у дисертації підхід до вивчення властивостей ГП з НКП є динамічний синтез науково-дослідницько-аналітичних та експериментально-інженерних складових, що вможливають поглиблення наших уявлень про керування властивостями складної гетероструктури, а отже і приладів на їх основі [17;18].

Зазначені вище положення слугували дослідно-емпіричним орієнтиром багатоступеневого аналізу методів контролю та визначення складу речовин різної фізичної природи, зокрема ГП з НКП [2;5-9].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в межах наукової теми інноваційних технологій та методики навчання природничих дисциплін «Нові комп'ютерні моделі у нанотехнологіях», що є частиною плану наукової та науково-технічної діяльності Південноукраїнського національного університету імені К. Д. Ушинського.

Мета дослідження полягала у теоретичному обґрунтуванні й експериментальній перевірці ефективності впливу нанокластерної підсистеми речовини на властивості гетероструктур у вигляді плівкових гетеропереходів.

Концепція дослідження передбачала розробку методів: а) функціональної діагностики таких об'єктів як ГП, які містять НКП; б) контролю та визначення властивостей НК, які формують склад НКП у ГП.

Завдання дослідження. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні дослідницькі завдання:

1. Увести у науковий дискурс категорію «кластерно-модифіковані матеріали» й обґрунтувати її зміст. Синтезувати результати теоретичних та емпіричних положень теорії кластерів в єдиному наноелектронному напрямі.

2. Розробити теоретичні методи модельного дослідження атомної, електронної та фононної структур НК. Визначити переваги процедури проведення комп'ютерного моделювання динаміки атомів у НК. Отримати результати структури квантових рівнів, розподілу електронної густини та інших фізико-хімічних характеристик НК. Розглянути НКП як систему пов'язаних між собою нанокластерних фрагментів.

3. Використати теоретичні підходи вивчення механізмів формування і фізико-хімічних властивостей НК. Розглянути процеси, що пов'язані з фактором стабілізації і симетризації НК. Дослідити можливість формування НКП, як системи стохастично розподілених НК вздовж границі розділу у плівковому напівпровідниковому ГП.

4. Розробити методи і дослідити ГП до складу якого входить НКП. Довести перспективність такої гетероструктури. Запропонувати технологічний метод отримання ГП з НКП.

Об'єкт дослідження: процес контролю і визначення властивостей ГП з НКП речовини.

Предмет дослідження: НКП речовини та ГП на їх основі.

Методи дослідження. У дослідженні застосовано *ab initio* методи, що ґрунтуються на методі функціоналу електронної густини у параметризованому вигляді; методи дослідження потенціалу міжатомної взаємодії (зокрема, модифікований потенціал Стілінджера-Вебера: Modified Stilling-Weber's potentials).

За допомогою математичних моделей на основі комбінованого використання методів квантової хімії здійснено молекулярно-динамічні моделювання і визначено властивості не лише реальних атомарних НК кремнію, але і НКП, взагалі [23-26].

При вирішенні задач дисертаційного дослідження використані експериментальні методи отримання зображень із застосуванням електронної та атомної силової мікроскопії. Теоретичне моделювання ґрунтувалося на комбінованому використанні методів квантової хімії з перших принципів (так званні *ab initio* методи, що ґрунтуються на методі функціоналу електронної густини у параметризованому вигляді) та потенціалів міжатомної взаємодії (зокрема, модифікованого потенціалу міжатомної взаємодії Стілінджера-Вебера).

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено загальні фізичні закономірності утворення низьковимірних систем у вигляді Si-нанокластерів на основі принципів масштабної інваріантності переходу від модельної до реальної у вигляді багаторівневої НКП; визначено фізичні властивості ТТ ГС гетероструктур на основі Si з НКП; розроблено принципи виготовлення ТТ ГС у вигляді гетеропереходу (ГП), який включає операцію нанесення тонкої плівки на поверхню кластеризованої підкладинки кремнію; виявлено

спектрально-інверсований ефект у ГП типу $p\text{Cu}_2\text{S}-\text{НКП}-n\text{Si}$ та аномально високу чутливість фотоелементів на цій основі при надвеликих дозах опромінення фотонами.

При цьому отримано нові результати:

- розроблено математичну модель об'єкта нанометрового діапазону зі складною просторовою структурою, яка на відміну від відомих добре описує геометрію та морфологію НК кремнія;
- запропоновано модель формування НКП речовини шляхом синергетичного гетерофлуктуаційного об'єднання НК;
- виявлено ефекти, що можуть бути використані для керування властивостями плівкового напівпровідникового ГП;
- запропоновано метод виготовлення фотоелемента, який включає операцію нанесення на поверхню кремнієвої пластини НКП;
- виявлено спектрально-інверсований фотопентильний ефект у плівковому ГП з НКП, що може бути запропонований для проведення діагностики чутливості фотоелементів при великих дозах освітлення.

Практичне значення роботи. У дослідженні розроблено метод контролю фізичних властивостей та складу ТТ ГС з НКП; розроблено технологію виготовлення фотопристрою за допомогою операції нанесення на поверхню пластини кластерного растру субколоїдної дисперсності.

Результати теоретичного опрацювання досліджень електронних та оптичних властивостей нанокластерів кремнія в ізольованому стані і у матричному оточенні можуть бути використані для подальшого розвитку функціональної кремнієвої електроніки.

Апробація результатів дисертації і публікації. Основні результати та положення дисертації висвітлено у наукових публікаціях: 4 статі у фахових виданнях України (категорія Б), 1 стаття у міжнародному журналі, 2 публікації у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків до розділів, загальних висновків, списку використаної літератури, додатків. Обсяг основного тексту роботи складає 172 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ РЕЧОВИНИ

Питанням вивчення кластерного формату в теорії та експерименті присвячена низка робіт, які розробляли цю ідею за кількома напрямками. Найбільш важливі результати були отримані Ж. І. Алфьоровим [4], А. С. Давидовим [28], Л. Ландау [29], М. Дейгеном і С. Пекарем [30;31], Е. Хартом і Дж. Боагом [32], І. Ліфшицем і С. Градескулом [33], Н. Кестнером і Дж. Джортнером [34], М. Кривоглазом [35-37] та іншими фахівцями щодо дослідження структури та механізмів формування кластерів у оточуючому середовищі. Разом з тим у даних роботах не розглядаються питання оптимальної кластеризації речовини, існування в умовах дестабілізуючих факторів зовнішнього і внутрішнього середовища системи, вимірювання морфологічних і енергетичних характеристик з урахуванням їх особливостей.

Існуючі на сьогодні лазерні технології дозволяють виділяти і виводити у відкритий простір структурні фрагменти будь-якої дисперсності [38]. З іншого боку, кластерний підхід використовується на шляху розвитку кардинально нових технологічних процесів управління властивостями речовини, який ґрунтується на формуванні в матричному оточенні кластеризованих структур (КС) [2;12;39].

Все це, зумовлює необхідність розробки теорії та принципів побудови НКП речовини на основі нових моделей. У зв'язку з цим, у цьому розділі проведено аналітичний огляд робіт у щодо формування, методів вивчення властивостей НКП речовини, аргументовано актуальність та сформульовано задачу дослідження роботі.

1.1. Методи визначення складу нанокластерної підсистеми речовини

Виходячи з результатів експериментальних досліджень, безліч атомних агрегацій можна класифікувати наступним чином: 1) атомні конфігурації з лінійними розмірами до 10-50 Å – кластери; 2) від 50 Å до 1000 Å – малі частинки [2].

Евристично цінними в проведенні функціональної діагностики кластеризованої фази речовини є дослідження електронних сольватів і гідратів, початок яким було покладено Боагом і Хартом (Boag J.W., Hart E.J.) [32;40]. Результати вказують на те, що електрони можуть служити ініціюючим фактором і структурним елементом в механізмі кластеризації матричного середовища. Узагальнено їх можна розглядати як квазічастинки, які здатні взаємодіяти з колективними збуреннями середовища.

Отримала творчий розвиток ідея Л. Д. Ландау [29], згідно з якою електрон, що рухається в діелектрику, може поляризувати його, тобто орієнтувати частинки діелектрика таким чином, що сам електрон буде захоплений і приведений до деякого рівноважного положення електричним полем утвореного збурення середовища. Ідея Л. Д. Ландау [29] виявилася дуже плідною стосовно полярних кристалів, яким присвячений відомий цикл робіт київської школи С. І. Пекара [31]. Було продемонстровано, що в результаті локальної поляризації електроном, діелектричного середовища – може виникнути ефективна потенціальна яма з дискретним спектром і електрон опиняється в одному з квантових станів, що реалізують цей спектр – це полярон.

Наступний крок був зроблений І. М. Ліфшицем і С. А. Гредескулом [33], які розглянули взаємодію електрона з середовищем, за допомогою слабких короткодійючих сил, що викликають при низьких температурах досить велику поляризацію з утворенням кластерів - щільного скупчення елементів середовища в досить великому обсязі. Розміри кластера визначаються відстанню, на якій хвильова функція основного стану електрона в потенційній

ямі, створеній кластером, істотно відрізняється від нуля та відносні зміщення елементів середовища при цьому дуже великі [41].

Ситуація, що виникає, є зворотним граничним випадком стосовно утворення полярона і зобов'язана своєю появою квантовій специфіці задачі. У розглянутій моделі середовище представляє сукупність важких класичних частинок. Легка квантова частинка (для визначеності ми будемо умовно говорити про «електрон») взаємодіє з частинками середовища за допомогою короткодіючих сил тяжіння. У запропонованій моделі ефективні сили взаємодії електрона з середовищем, вважались досить малими, тому:

$$J_s = (ak_0)^s \ll 1, \quad (1.1.)$$

де s - розмірність координатного простору задачі, a - радіус дії сил тяжіння, k_0 - хвильовий вектор. Для утворення зв'язаного стану електрона (масою m) поблизу однієї важкої частинки (тобто в області, розміри якої порядку a_s) необхідна наявність дискретного рівня:

$$\varepsilon_0 = w_0 (J_s)^{-2/s} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (1.2.)$$

що, значно перевищує глибину ями (характерна величина потенціалу взаємодії):

$$w_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (1.3.)$$

У випадку, описаному рівнянням (1.3.), тривимірний потенціальна яма, взагалі не містить дискретних рівнів, а у двох та одновимірних випадках має один дискретний рівень $|u_0| \ll w_0$, розташований біля поверхні потенціальної ями. Однак, рівень $|E_0| \sim w_0$ може існувати, як колективний в ефективній потенційній ямі, створеній щільним скупченням частинок - кластером - в досить великому обсязі.

І. М. Ліфшиц і С. А. Гредескул [33] підкреслюють, що утворення кластера, може бути вигідним лише в тому випадку, коли виграш в енергії

електрона, локалізованого на рівні , перевершує роботу, необхідну для створення скупчення, на якому реалізується цей рівень. Потенціал взаємодії електрона з частинкою, не обов'язково повинен відповідати вузькій знакопостійній потенційній ямі малої інтенсивності. Вся запропонована теорія відноситься до такого випадку, коли взаємодія така, що для досить великого скупчення частинок потенціал може бути знакозмінним.

При кінцевій температурі T , тепловий рух частинок протидіє утворенню кластера, а характерна енергія цього руху за порядком величини відповідає $N_C T$, де N_C - число частинок у кластері. Пряму взаємодію між частинками, будемо вважати відсутньою на відстанях, більших за a і такою, що призводить до непроникності на відстанях порядку a . Тому, для стабільності кластера, має виконуватися, принаймні, така умова:

$$|E_0| \sim \varepsilon_0 (J_s)^{-2/3} \geq TN_C, \quad (1.4.)$$

Якщо $N_C \gg 1$, то можна говорити, про кластер, як про макроскопічне утворення. Таким чином, у розглянутій моделі, можливість утворення щільного макроскопічного скупчення частинок обумовлюється виконанням нерівностей:

$$1 \gg J_s \gg \left(\frac{\varepsilon_0}{T}\right)^{3/2}, \quad (1.5.)$$

Якщо m - маса електрона, a - характерна відстань між атомами, то $\varepsilon_0 \sim 10^5$ °К, існує досить широка область зміни параметрів T і J_s , де, задовольняються наведені вище нерівності. Ці оцінки показують, що утворення кластера стає «вигідним» за цілком розумних умов та підтверджують, доцільність більш точного розрахунку.

У розглянутій І. М. Ліфшицем, С. А. Гредескулом задачі, формування кластерів (щільних скупчень) пов'язане з виникненням ефективної далекодіючої взаємодії важких частинок через електрон. У цьому випадку, кластер можна назвати однією фазою, а навколишню його область другою фазою (надалі ми будемо ідентифікувати цю область, як матричне оточення) і

говорити про одночасне існування з чіткою поверхнею розділу¹. Такий поділ є суто формальним, оскільки термодинамічні величини не мають сенсу для кожної з таких фаз окремо.

Перехід від «газового» розподілу частинок до щільного кластера відбувається у вузькому інтервалі температур ($\frac{\Delta T}{T} \sim J_s$) і ускладнений наявністю енергетичного бар'єру (хоча і спадаючого з підвищенням температури). Однією з можливих реалізацій моделі, може бути система неупорядкованих домішок малої концентрації, що відіграють роль важких класичних частинок, які утворюють середовище в даній моделі. При досить низьких температурах термодинамічний бар'єр, який перешкоджає утворенню кластерів, для одномірних і двовимірних випадків відсутній.

Необхідно зазначити, що вибір конкретної моделі, був зроблений з метою більш детального дослідження можливих узагальнень. Так, при описі поведінки системи, у випадку великої кількості «електронів» при низьких температурах може реалізуватися одна з трьох можливостей:

- всі електрони локалізовані на одному кластері, утворюючи єдину конденсовану систему;
- кожен електрон «створює для себе» окремий кластер;
- існує певний розподіл електронів між різними кластерами.

Відповідь на питання про те, яка з зазначених можливостей реалізується, пов'язана з дослідженням енергії НК і ентропійного члена ($T \cdot \ln C_e$), у виразі для вільної енергії системи. При малій концентрації електронів, незалежно від величини енергетичної взаємодії, переважає ентропійний член ($T \cdot \ln C_e$), що призводить до квазі ідеального газу однакових кластерів, що містять по

Поняття фаза (від грец. phasis - прояв) є ширшим, ніж поняття агрегатний (від лат. aggregatus – з'єднання в одне ціле) стан. Добре відомі дві тверді фази вуглецю - графіт і алмаз. У 1985 р. було відкрито новий стан вуглецю - кластер (cluster - гроно, скупчення) C_{60} - поліедричне з'єднання з 60 атомів «діаметром» в 1 нм. Атоми розташовані у вершинах 20 правильних шестикутників і 12 правильних п'ятикутників, що лежать на поверхні сфери. П'ятикутники мають спільні сторони тільки з шестикутниками, кожен з яких межує з трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками. Ця модифікація вуглецю отримала назву фулерен на честь американського архітектора Р. Б. Фуллера, відомого своїми конструкціями куполів з прямих стрижнів [43].

одному електрону кожен. При підвищенні концентрації, починають відігравати роль енергетичні члени. Маючи на увазі, простіший випадок, можна виключити з розгляду пряму взаємодію між «електронами», яка в реальних системах часто виявляється екранованою.

Однак, завдяки принципу Паулі, характер термодинамічно рівноважного стану, багато в чому визначається енергетичним спектром електрона в кластері і аналіз поведінки системи в цьому випадку, вимагає додаткового дослідження. До дуже цікавих результатів, може привести і врахування взаємодії важких частинок між собою. Нехай, зокрема, ця взаємодія така, що в газі важких частинок при певній температурі відбувається конденсація. Електрон, що слабо притягує частинки, стає в такій системі, ніби квантовим центром конденсації. Тому, наявність електронів в системі, істотно змінює її термодинаміку, приводячи до появи стабільних гетерофазних флуктуацій і підвищуючи при цьому, наприклад, температуру переходу.

М. Кривоглаз і А. Карасевський [37], розглянули можливість, локалізації електрона поблизу ділянки другої фази, нерівноважної при даній температурі. Такі стаціонарні утворення були визначені, як «фазони». Останні, є термодинамічно вигідними і здійснюються в системах, де можливими стають фазові переходи 2-го роду. Формування фазонів, характеризується різкою зміною електронних і деяких інших характеристик речовини. Структурні утворення, більш загального типу, при яких електрон локалізується в області зміни внутрішнього параметра, що є нестабільною флуктуацією за відсутності електрона, стабілізуються за рахунок енергії останнього. Визначено характеристики макроскопічних фазонів у випадках непіроелектричної, піроелектричної та металевий другої фази.

Обговорюється можливість виникнення ділянок другої фази з декількома локалізованими електронами.

У цьому контексті, існування флуктуонів (або фазонів) великого радіусу, виявляється можливим внаслідок нелінійної залежності термодинамічного

потенціалу, від відповідного внутрішнього параметра, при досить великих значеннях, відношенням:

$$W_S/kT, \quad (1.6)$$

де, W_S - енергія зв'язку, k - стала Больцмана, T – температура.

За певних умов, електропровідність, в неметалевій речовині, може локалізуватися біля невеликої ділянки нерівноважної фази II, яка знаходиться в рівноважній фазі I. Поблизу точки фазового переходу щільності термодинамічних потенціалів обох фаз близькі, так що, при невеликій міжфазній поверхневій енергії, зниження енергії електрона, при його локалізації, може компенсувати збільшення об'ємного і поверхневого термодинамічного потенціалу. Виникнення, при цьому ділянки фази II з локалізованим, біля неї електроном, буде термодинамічно вигідним. В результаті, більшість електронів поблизу точки фазового переходу, може перейти в самоузгоджені стани.

У випадках, коли невелика теплота переходу, різниця щільності фаз, залишається невеликою, навіть на значній відстані від точки переходу і стабільно локалізовані електронні стани, можуть існувати, в широкому інтервалі температур. У зовнішньому електричному полі на електрон, локалізований біля ділянки фази II, діє сила, що викликає поступальний рух всього утворення і механізм рухливості, якого визначається кінетикою фазових перетворень.

Таким чином, залежно від конкретного типу фазового переходу величина рухливості, може змінюватися в найширших межах, відповідаючи або практично нерухомим локалізованим утворенням, що мають лише дуже невелику дифузійну рухливість або порівняно швидко рухомим квазічастинкам, що мають помітну довжину вільного пробігу. Ці поступально рухомі або малорухливі рівноважні утворення, тобто електрони, локалізовані поблизу ділянки фази II, рівновагу якої вони самі підтримують, і отримали назву фазонів. Утворення фазонів призводить до зміни електронних

властивостей речовини (зокрема, до появи нової смуги поглинання світла за рахунок електронних переходів у потенційній ямі фазону), що особливо різко проявляється в області фазового переходу.

Крім того, це може призвести до зміни деяких його атомних властивостей, сприяючи створенню стабільних ділянок фази II вже в рівноважній області фази I; електрони при цьому можуть істотно прискорити фазове перетворення I у II при переході системи в рівноважну область фази II. Особливо помітно прояв цього ефекту, в тому випадку, коли R_0 перевищує критичний радіус зародків фази II. Зауважимо, що фазони в деякій мірі аналогічні утворенням фази II поблизу домішкових іонів, однак, в утворення фазонів істотний внесок вносять квантові ефекти, обумовлені малою масою електрона і його великою кінетичною енергією.

Можливість, появи флуктуонів, відносно великого радіусу, можна проілюструвати на прикладі електрона, що знаходиться в неупорядкованому твердому розчині з одним атомом в комірці. Фактично, ці результати застосовні також до електрона в ідеальному парамагнетика і до електрона в рідкому неполярному розчині. На відміну, від звичайної постановки задачі, розглянуто область, відносно високої рухливості атомів і вважається, що перерозподіл атомів у невеликій області флуктуонної потенційної ями, встигає відбутися протягом часу життя електрона в цій ямі.

Період кристалічної решітки c-Si, виміряний за допомогою рентгенівських променів, являє собою середнє значення по матриці і НК-зонам. Аналогічна ситуація існує в твердотільному розчині, відмінність полягає в тому, що в даному випадку центрами спотворень замість окремих атомів є зони. Постійне значення періоду і незмінна гострота дифракційних ліній матриці характерні для зон і є наслідком їх когерентності з матрицею. Слід також зазначити, що, коли відбувається виділення, лінії матриці зміщуються і стають широкими. Різноманіття квазікристалів у формі поліедричних НК - це вкрай важлива обставина, що мотивує накопичення

експериментальних даних, що відносяться до квазікристалографії та кластерографії.

З іншого боку, правомірним є і прямо протилежне питання: чи можна пояснити, а можливо, і передбачити особливості структур квазікристалів (у формі поліедричних НК), використовуючи потенціали міжатомної взаємодії, які, як відомо, є загальною теоретичною базою як для кристалів, для квазікристалів та фрактальних складових речовини [42-47].

1.2. Постановка задачі

Труднощі багатьох теорій, що включають взаємодію електрона з матрицею як єдиною континуальною системою [28-37], послужили поштовхом до розвитку моделей, де враховується взаємодія з невеликою кількістю оточуючих електрон атомів, молекул, що існують незалежно від стану матриці. У цьому плані, особливий інтерес. представляє вивчення синергетичних процесів, відповідальних за самоорганізацію когерентних з матрицею надмолекулярних кластерів. Тому, далі ми будемо дотримуватися версії, заснованої на процесах синергетичної кластеризації матеріалів [2; 48].

У запропонованих нами моделях є і деякі загальні конструктивні особливості. Серед них особливе місце займають саме ті, що описують механізми формування нанокластерів (НК), які в конкретних випадках, можуть бути досить специфічними, з елементами синергетичного гетерофлуктуаційного зародження і «покрокового» структурування [7-9]. Визначальне значення при цьому, має різко виражена екстенсивність властивостей кластерної фази [2].

У запропонованих нами моделях є і деякі загальні конструктивні особливості. Серед них особливе місце у випадку металевих і квазіметалевих НК розмірною залежної виявляється енергія Фермі і, відповідно, електронні властивості окремих НК і кластеризованих гетероструктур. Як наслідок, виникають особливого роду сили взаємного зарядження, відповідальні за селективно-розмірну стабільність НК, їх морфологічні форми і топологію

просторового розподілу (растра) в масиві різнорозмірних НК. Це дозволяє не тільки провести дослідження загальних властивостей речовин з НКП із застосуванням неруйнівних методів контролю, але й відкриває можливості технологічного передбачення, наприклад, заданих наперед величин кластерних дипольних моментів, механічних властивостей і каталітичної активності кластеризованих матеріалів.

Прилади та методи контролю для визначення складу речовини, розроблені на принципах електроніки, сьогодні завойовують ключові позиції в технології приладобудування [49-52]. Успіх розвитку електроніки ґрунтується на просуванні інженерної технології в область проведення тестової діагностики об'єктів субмікронних просторових масштабів і фемтосекундних відрізків часу. Це, відкриває широкі перспективи розвитку абсолютно інших – нанорозмірних технологій (НТ): нанооптики, нанолітографії, нанолокальної спектроскопії [53-56]. У зв'язку з цим, як теоретично, так і експериментально інтенсивно досліджуються квантово-розмірні структури (КРС): нульмірні – квантові точки (КТ), одновимірні – квантові нитки (КН), квантові дроти (КД), двовимірні – леговані поверхневі структури з квантовими ямами, з локалізацією на поверхні кластеризовані фази, геометричні розміри яких визначаються нанометрами (нм) (нано голки, наноотвори, нанотрубки та ін.), тобто структури нанометрового формату - наноструктури (НС) [56].

Практика нанотехнологій, дозволяє вже сьогодні підвищити точність, чутливість, швидкодію і надійність приладів, створених на основі НКП [2].

Метою роботи є побудова цілісної теорії, що дозволяє описати НКП речовини, запропонувати методи контролю її властивостей, провести функціональну і тестову діагностику ГП, що містять її. На цій основі розробити прилади у вигляді плівкових гетеропереходів.

Висновки до розділу 1

1. В результаті аналітичного огляду робіт в області кластеризації речовини показано стан проблеми та її значимість.
2. Проведено аналіз існуючих методів і засобів визначення НКП речовини та визначено завдання щодо розробки нових математичних моделей.
3. Показано необхідність розробки моделей НКП ГП з використанням ефективних алгоритмів, а також аналітичних підходів щодо розрахунку характеристик просторово розподілених НК різної симетрії.
4. Обґрунтовано необхідність розробки теорії та принципів побудови гетероструктур на основі плівкових ГП, що містять НКП речовини. Проведення експериментальних досліджень з метою підтвердження розробленої теорії та встановлення параметрів НК і НКП речовини на їх основі.

Розділ 2

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ РЕЧОВИНИ

Методи контролю властивостей кластеризованої твердотільної речовини викликають великий інтерес дослідників різних галузей: фізиків, хіміків, біологів та ін. Аналіз результатів цих досліджень підкреслюють той факт, що різноманітність кластерних підсистем є досить великою: різного роду сольвати [35;38], гідрати [32;39;40;43;57], аерозолі [28], дифузні сегрегати типу зон Гінґе-Престона [58], центри прихованого фотографічного зображення [59], острівкові структури [60-62], фрактальні фрагменти [63;64], продукти фотограментації [65;66], тощо. Однак, у всіх дослідженнях не порушуються питання, що торкається методів контролю і з'ясування властивостей НК як єдиної системи. Отже, проведення класифікації методів і засобів контролю утворення кластерних фаз і дослідження процесу формування НКП речовини, зокрема, є предметом нашого дослідження.

У даному розділі отримано результати: проведено класифікацію методів контролю властивостей НКП речовини та запропоновано методи, які є найбільш ефективними при вивченні кластеризованих матеріалів, для проведення діагностики структурних властивостей НКП речовини; запропоновано єдиний підхід, який дозволяє системно вивчати об'єкти з НКП; створено основу структурно-морфологічного аналізу НК та їх синтезу в єдину НКП об'єкта.

2.1. Методи контролю нанокластерної підсистеми речовини

Поняття сольватованого електрона (СЕ), що трактується як квазічастинка, яка взаємодіє з колективними збудженнями середовища, виникло вперше при інтерпретації властивостей розчинів лужних металів в аміаку [30]. Розчини лужних металів в аміаку набувають синього, блакитного або бронзового забарвлення. Зменшення щільності і забарвлення безбарвного аміаку в

блакитний колір при введенні в нього невеликої кількості натрію, пояснюється утворенням СЕ в аміаку ($e^-_{ам}$). СЕ утворює навколо себе бульбашку, вільну від молекул розчинника, поглинаючи при цьому жовто-червону частину суцільного спектра і зберігаючи синьо-блакитну складову. Аналогічні ефекти, спостерігалися в ефірах і спиртах, тобто практично у всіх дипольних розчинниках, з молекулами яких електрони не реагують.

Це супроводжується зростанням електропровідності, при великих концентраціях аміаку і проявляються характерним блиском та іншими металевими властивостями [30;89]. Отже, розвитку теорії СЕ, започаткували роботи А. С. Давидова і М. Ф. Дейгена [28-31]. Явища, описані вище, пов'язували з утворенням специфічних молекулярних систем в результаті взаємодій, електронів з середовищем - сольватизованих електронів.

Сольват електрона, можна уявити у вигляді негативного заряду, оточеного безліччю дипольних молекул, притягнутих до нього своїми позитивними полюсами, тобто тією частиною, де спостерігається недолік локалізації електронної щільності.

Інтерес до СЕ особливо зріс після відкриття короткоживучого СЕ у воді та водних розчинах електролітів [33]. При цьому була з'ясована роль СЕ в радіаційно-хімічних перетвореннях і зміні фізичних властивостей опромінюваних водних систем.

Згодом СЕ, були виявлені в багатьох полярних рідинах: спиртах, кетонах, амінах [34;37]. Добре розроблені методи генерації СЕ шляхом катодної ін'єкції в певні електроліти, стимулювали появі моделей для опису ролі СЕ в електрохімічних реакціях.

Для діагностики властивостей СЕ застосовувалися різні методи: імпульсні та оптичні вимірювання з високою роздільною здатністю, радіоспектроскопія та ін. Отримані дані, виявилися в багатьох випадках несподіваними і не завжди ефективно вкладалися у відносно прості теоретичні схеми того часу. Особливо цікавими є результати з ідентифікації електронних станів у розчинах: поряд з локалізованими станами зафіксовані, так звані,

«сухі» електрони, багато в чому подібні до делокалізованих електронів провідності в металах. Аналогічні стани СЕ виявлені в неполярних рідинах, інертних газах, вуглеводнях [37;38].

Властивостями, близькими до властивостей СЕ, володіють електрони, захоплені в склоподібних матрицях при низьких температурах [43].

Інтерес до СЕ в полярних матрицях зріс після проведення експериментів, що демонструють різке збільшення електропровідності в аміаку. Іншими експериментами встановлено зростання електропровідності води в результаті її імпульсного опромінення електронами [89].

Утворення асоціатів у розчинах електролітів доведено за допомогою різних експериментальних методик [90]. Наприклад: криоскопічного, кондуктометричного, електрохімічного методів, шляхом вимірювання швидкостей реакцій, визначення коефіцієнта розподілу між незмішуваними рідинами, шляхом безпосереднього вимірювання оптичного поглинання, комбінаційного розсіювання, акустометрії, ядерного магнітного резонансу, а також рентгенівської дифракційної рельєфографії та інтроскопії [40].

Спектри оптичного поглинання в різних розчинниках є одним з основних джерел інформації про СЕ. Типові приклади спектральних кривих представлені на рис. 2.1.

Теорія фотоемісії СЕ була розроблена А. М. Бродським і Ю. Я. Гуревичем [91]. Характерною особливістю фотоемісії в електроліті є те, що прикладена різниця потенціалів практично падає до нуля на відстані d від катода, що дорівнює подвійному електричному шару [92]. Це призводить до зміщення порогу фотоэффекту W на величину $e \cdot \varphi$.

Змінюючи потенціал (при фіксованій частоті світла), можна отримати емітовані електрони з різною кінцевою енергією, а знаючи залежність фотоструму від потенціалу, пояснити природу емітованого електрона в розчині. Таким способом, вдалося виявити існування нижньої межі зони провідності в розчині, тобто зони з малим загасанням потоку електронів, а порівняння з результатами дослідів з фотоемісії у вакуумі, дозволило

встановити положення дна зони відносно вакууму, тобто енергію делокалізованого електрона в розчині. При цьому А. Н. Фрумкін, вказував на необхідність додаткового врахування стрибка потенціалу на межі «розчин-вакуум» [93].

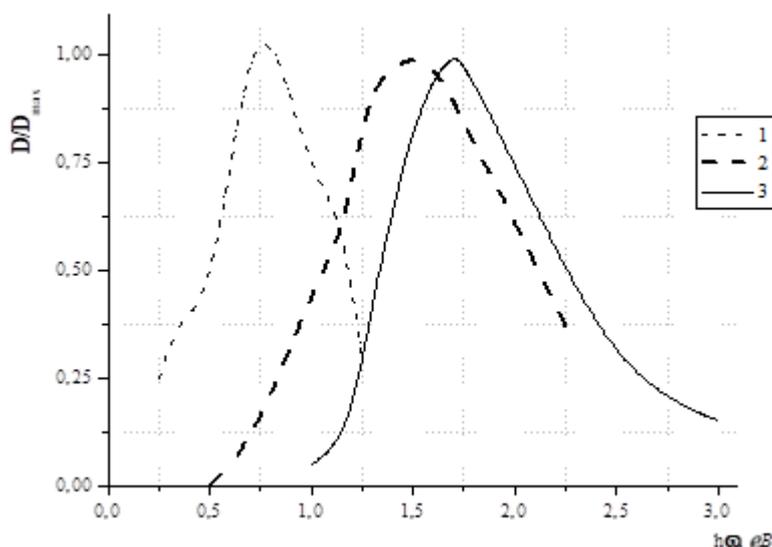


Рис. 2.1. Спектри фотопоглинання сольватованих електронів в аміаку (1), бутиловому спирті (2) і воді (3) [93]

У дослідах з фотоemisійної генерації примітним є той факт, що джерело «сухих» електронів локалізоване. Це дозволило, вивчаючи залежність фотоструму від концентрації акцепторів, визначати довжину пробігу до сольватації «сухого» електрона, а також залежність останньої від енергії. Так, для електронів з початковою кінетичною енергією близько 0,1-0,5 eV виміряна довжина пробігу виявилася рівною 30-100 Å.

Вченим Дж. Джортнером була запропонована методика вивчення фотоemisії електронів з полярних розчинів у газову фазу, що відкрила широкі можливості для визначення характеристик SE [94]. Процес фотоemisії електронів з рідини в газову фазу, представлений у вигляді декількох послідовних стадій. Перша стадія – передбачає утворення делокалізованих електронів у розчині при поглинанні світла фотоактивними речовинами (локальними емітерами), в результаті їх фотоіонізації. Такими емітерами

можуть бути, зокрема, самі СЕ. Доказ утворення делокалізованих електронів під впливом світла на СЕ за допомогою розглянутої методики є важливою обставиною, яку необхідно враховувати при інтерпретації спектрів поглинання. Далі відбувається транспортування утвореного «сухого» електрона до поверхні розділу фаз. І, нарешті, відбувається подолання потенційного бар'єру на межі розділу фаз.

Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) СЕ, як правило, являють собою синглет з g -фактором, близьким до g -фактора вільного електрона. Ширина лінії змінюється в різних системах, але залишається досить малою (менше 0,5 еВ). У процесі заморожування розчину ширина спектра ЕПР збільшується, приблизно, до 10 еВ. Форма ліній інтенсивності близька до розподілу Гаусса. Більш детальні дослідження дозволили виявити надтонку структуру, яка виникає в результаті взаємодії електрона з протонами. Характер спектру ЕПР СЕ якісно відрізняється від спектру F-центрів, ширина якого досягає 50-160 еВ [95]. Звуження лінії в розчинах пов'язується з рухом найближчих до локалізованого електрона молекул, що призводить до ефективної симетризації взаємодій електрона з протонами.

Дослідники М. Ф. Дейген і С.І. Пекар теоретично передбачили малу ширину лінії ЕПР полярона [31]. Ця обставина стала однією з причин ототожнення полярона зі станом СЕ. Вимірювання методом ЕПР підтверджують той факт, що розчини металів в аміаку містять СЕ.

З таблиці 2.1. видно, що дає дуже вузьку смугу поглинання з g -фактором 2,0012, близьким до g -фактора для вільного електрона 2,0023 [31]. Ця дуже вузька лінія з шириною $\sim 0,1$ еВ різко відрізняється від ліній F-центрів. У процесі заморожування системи (утворення твердотільної матриці - ТМ) лінії СЕ розширюються: при $T = -196$ °С лінія розширюється до 11 еВ. Згідно з експериментальними даними, захоплені електрони в лужному льоді характеризуються значенням g -фактора, близьким за величиною для неспареного електрона.

Аналіз хімічної кінетики радіолізу води, що продемонстрував наявність відновника (донора електронів), більш активного і рухливого, ніж радикал водню, вказав на утворення короткоживучого гідратованого електрона (ГЕ). Важливо підкреслити, що час життя СЕ у воді становить 10^{-4} секунди. Саме тому ГЕ можна зареєструвати лише методами імпульсного радіолізу та фотолізу, вперше запропонованих Хартом та Боагом (Boag J. W., Hart E. J.) [32]. Вимірювання швидкості хімічних реакцій у наносекундному діапазоні дозволило встановити, що у процесі радіолізу води виникненню СЕ передують «сухий» електрон [40]. Хімічні методи дозволяють також визначити склад асоціатів, до яких входить СЕ. М. А. Кривоглаз та А. І. Карасевський висунули ідею про утворення фрагментів «металевої фази» при конденсації СЕ в такій системі [37]. Е. І. Мальцевим експериментально встановлено, що з додаванням солей натрію в гексаметилфосфортриамідний розчин виникає асоціат $\text{Na}+(\text{e}_s^-)_2$, де e_s^- символ – позначає СЕ. Даний приклад представляє інтерес, оскільки, на відміну від наявності домішкових центрів у ЩГК, тут існує лише аналог F'-центру, проте утворення аналога F-центру асоціату $\text{Na}+\text{e}_s^-$ немає місця [96]. Дослідження термодинаміки хімічних реакцій дозволяють зробити висновки про термодинамічні характеристики СЕ, а аналіз кінетики реакцій дає інформацію про характер руху та ефективний радіус таких систем.

При перевірці різних теоретичних моделей СЕ представлялося цікавим вивчення кореляції його характеристик з мікро та макроскопічними властивостями оточення, наприклад, розчинника. Систематичні дослідження такого роду розпочалися у 70-ті роки ХХ ст., які проводились у двох напрямках. Перше – це вивчення властивостей електрона в різних матрицях з близькими значеннями макроскопічних параметрів, такими, наприклад, як щільність, діелектрична проникність, в'язкість. Зокрема, вивчалися спектри в гомологічних рядах сольвентів (у ряді спиртів), а також проаналізовано властивості СЕ у низці ізомерів [97].

Другий потік наукових досліджень присвячений вивченню характеристик СЕ у сумішах різних речовин. З'ясувалося, що явна кореляція між макроскопічними властивостями середовища та властивостями електрона відсутня. Хоча радіаційні виходи СЕ, як правило, вищі в середовищах з великими значеннями статичної діелектричної проникності, проте суворої кореляції між шириною, положенням максимуму поглинання і значеннями діелектричних постійних середовища не спостерігається. Більше того, спектри електронів у різних рідинах з практично однаковими діелектричними властивостями можуть істотно відрізнятися.

Показовими є дослідження спектрів СЕ в сумішах органічних рідин. Було встановлено, що добавка 2% полярного компонента неполярної рідини забезпечує існування СЕ, спектр поглинання якого майже повністю відповідає спектру електрона, сольватованого в чистому полярному компоненті. У той же час, діелектричні властивості суміші при додаванні настільки малої кількості молекул полярної речовини практично не змінюються. Лінійна залежність інтенсивності поглинання від концентрації полярного компонента, мабуть, виключає можливість освіти у разі кластерів з полярних молекул. Слід зазначити, що у ряді органічних речовин спостерігається сильна залежність властивостей «зайвого» електрона при переході від одного ізомеру до іншого. Ця залежність відноситься як до енергетики, так і до кінетичних властивостей (часу життя, рухливості).

Таким чином, експериментальна діагностика за допомогою дифузійно-контрольованих реакцій, аналіз фотоемісійних спектрів, методи імпульсного радіолізу дозволили у 70-ті роки ХХ ст. зробити висновок про наявність двох різних станів електрона в полярних розчинах: локалізованому СЕ та справакалізованому, «сухому», електроні. «Сухий» електрон за своїми кінематичними властивостями аналогічний електрону в зоні провідності кристала (час його життя всього 10^{-11} с.). Однак, відстань, яка може пройти «сухий» електрон до сольватації, досить велика (30-100), що дає підставу у багатьох випадках розглядати його як електрон провідності.

На початку 70-х р. XX ст. запропоновано інший механізм руху локалізованого електрона [98]. У межах цього підходу кінетика руху SE відрізняється від дифузії іонів. Механізм руху SE носить активаційний характер з енергією активації, що дорівнює 1,6 ккал/моль, тобто втричі менше енергії активації дифузії іонів солі NaBr у гексамітил фосфор тріаміді. Рухливість SE становить $5,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, що значно більше рухливості катіонів лужних металів. Відзначено, особливості провідності концентрованих розчинів лужних металів у рідкому та замороженому аміаку (NH₃): температурна залежність провідності має немонотонний характер і в деякій температурній області опір розчину настільки мало, що дозволило цю систему розглядати як надпровідну. Остання обставина, пояснювалося ефектом утворення асоціатів SE типу біполяронів [99] .

Доречно помітити, що ідея формування «металевої фази» з атомів кремнію в напівпровідникової матриці, наприклад, в кремнії, шляхом формування НКП у формі надмолекулярних кластерних структур кремнію, суттєво пов'язана з морфологією та геометрією НК [100]. Цей результат є теоретичним узагальненням експериментальних фактів існування магічних чисел.

Теорія SE в аміаку, яка претендує на кількісний опис, була розвинена в роботах [31]. Згідно з цим підходом, навколо електрона в аміаку утворюється сферична порожнина радіусу R_0 . При цьому вважається, що молекули аміаку на межі цієї порожнини створюють ефективну сферичну потенційну яму з нескінченно високими стінками. У середині ями енергія електрона складається з позитивної кінетичної енергії T , яка оцінювалася із співвідношення невизначеностей, та енергії взаємодії V з полем поляризації:

$$V = -\frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (2.1.)$$

Механізм утворення порожнини не розглядався. Значення радіусу R_0 розраховувалося шляхом мінімізації повної енергії системи. Збільшення обсягу матриці за рахунок присутності SE зіставлялося з розширенням аміаку,

що експериментально спостерігалось, при розчиненні в ньому лужних металів. Порушення середовища оптичним квантом призводить до того, що СЕ залишає порожнину. Отримані при цьому значення частоти поглинання СЕ і отримані при цьому значення $R_0 = 20 \text{ \AA}^0$ якісно не узгоджувалися із експериментальними даними. І тим не менш, що отримала розвиток сама ідея введення поняття про порожнину (у нашому випадку - матриці), безсумнівно, стимулювала подальші дослідження. Саме ця ідея розрахунку (з мінімізацією або повної енергії, або вільної енергії системи електрон-середовище) покладена в основу сучасного опису локалізованих електронних станів у матричній ізоляції інертних газів, рідин, твердих тіл.

Вперше використовуватиме описи електронів в аміаку теорію Ландау – Пекара, розвинену для електронних станів у кристалах йоду, запропонував А. С. Давидов [28]. Цю пропозицію розвинув М. Ф. Дейген [30]. Зазначена поляронна модель дозволила пояснити цілу низку властивостей СЕ, насамперед, положення смуги оптичного поглинання, що зв'язується з франк-кондонівським $1s-2p$ -переходом. Вона відіграла важливу роль при передбаченні оптичних властивостей і самого існування короткого СЕ. Однак, ця теорія не дозволяє пояснити багато властивостей СЕ, зокрема, температурну залежність положення максимуму оптичного поглинання, характеру впливу фазового стану і тиску на форму і положення кривої оптичного поглинання. Проблемою теорії є зазначена вище відсутність кореляції між характеристиками СЕ та значеннями діелектричних проникностей відповідних середовищ.

Теорію СЕ розвинули автори робіт [31; 32]. Ідея отримала подальший розвиток Дж. Джортнером. Він поєднав ідею порожнини з поляронною моделлю [34]. У цій роботі, як у теорії Давидова-Дейгена, використовується адіабатичне наближення і враховується тільки низькочастотна частина поляризаційних коливань середовища. Для кількісного опису руху електрона пропонується використовувати рівняння Шредінгера з ефективною центрально-симетричною потенційною ямою виду:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{\beta e^2}{R_0}, & r < R_0 \\ -\frac{\beta e^2}{r}, & r > R_0 \end{cases}, \quad (2.2.)$$

$$\text{де } \beta = \epsilon_0^{-1} - \epsilon_\infty^{-1}.$$

Однак, переконливе мотивування подібного спрощення у роботах Дж. Джортнера є відсутнім. Зазначається лише, що кулоновський «хвіст» при $r > R_0$, визначається поляризацією середовища, а постійний потенціал при $r < R_0$ пов'язується з наявністю порожнини. Рішення рівняння Шредінгера з потенціалом (2.1.) та знаходження власних значень енергії, може бути виконане підсумовуванням рішень у постійному та кулонівському потенціалах, однак, у розглянутих роботах для знаходження стаціонарних рівнів використано варіаційний метод.

Радіальна функція основного стану СЕ задається у вигляді $R(r) = r \cdot \exp(-kr)$ с зі значенням k , що розглядається як варіаційний параметр. Мінімізація виразу енергії при заданому значенні R_0 , дає вираз для $k=k(R_0)$. Аналогічним чином трактувалося збуджений стан, як якого бралася кулонівська $2p$ -хвильова функція. Для електронів аміаку найбільш вдалим виявилось значення $R_0 = 3,2$ А. При такому значенні радіусу порожнини виходить величина енергії переходу між $1s$ - та $2p$ -станами, що дорівнює $0,81$ еВ, що відповідає фактичному положенню центру смуги оптичного поглинання. Надалі модель була деталізована: розраховані фізико-хімічні параметри на основі мікроскопічних даних [38]. У наступних, зокрема наших, роботах застосовувалися методи розрахунку із сучасної квантової хімії [2;55;73;76;82].

Кількісні оцінки відстані між атомами водню у воді (1,5 А) та аміаку (3,52 А) проводилися в рамках розширеного методу Хюккеля [2;109]. При цьому NH_3 електрон, головним чином, локалізується в просторовій області розташованій між молекулами димера, а у воді - безпосередньо на молекулах

димера. Навіть такі грубі розрахунки, дозволяють пояснити значно більше розширення рідкого аміаку, ніж води, при сольватації електронів.

Слід наголосити, що позитивним моментом кластерного підходу є той факт, що в його рамках інтерпретується слабка залежність властивостей СЕ від зміни макроскопічних характеристик середовища.

Довгий час найістотніші заперечення проти кластерного підходу, пов'язувалися з відсутністю експериментального підтвердження результатів розрахунку. Так, мас-спектроскопічні вимірювання, не дозволяли фіксувати негативно заряджених кластерів води та аміаку, проте вдалося експериментально виявити СЕ у воді при температурі вище критичної. Це свідчення того, що у цьому випадку формування стабільних кластерів є малоімовірною подією. Саме тому, більшість експериментальних результатів вивчення кластеризованих структур разом із квантово-хімічними методами розрахунку не в змозі підтвердити існування ділокалізованого електрона.

Кластерні моделі і кластеризовані об'єкти заслуговують глибокої уваги, оскільки, мабуть, тільки поєднання короткодіючих хімічних взаємодій з колективними ефектами середовища здатне пояснити явища, що спостерігаються.

У цьому сенсі, була теоретично отримана температурна залежність максимуму оптичного поглинання СЕ, що збігається з експериментом. Цю залежність отримали при чисельному розрахунку конкретної кластерної моделі із сольватною оболонкою електрона, що відтворює одну із структур (тетраedr) льоду [97].

Експериментальні дані дуже чітко вказують, що в теорії СЕ повинні враховуватися, як мікроскопічні взаємодії з молекулами найближчого оточення (сольватної оболонкою), так і взаємодії з колективними збудженнями молекул розчинника. Істотну роль грають, також специфічні особливості рідкого розчинника: неупорядкованість його структури, рухливість утворюють його молекулярних утворень, існування молекулярних кластерів.

Облік всіх взаємодій з колективними коливаннями середовища становить значні труднощі.

Розглянемо різні можливості постановки відповідної теоретичної задачі, які тим чи іншим чином пов'язані з поляронною теорією Пекара [31].

У формалізмі вторинного квантування, що враховує можливість народження та знищення фононів, гамільтоніан аналізованої системи записується, як відомо, у вигляді [31]:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{int},$$

$$H_{int} = N^{-1/2} \sum_{|q| < q_0} c_q^{opt} \cdot \exp(iqt) b_q + \text{к.с.}, \quad (2.3.)$$

$$c_q^{opt} = i\omega_{ph} \left(\frac{S_{opt}}{3} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{q}{q_0} \right)^{-1},$$

$$S_{opt} = \left(\frac{\beta e^2 q_0}{\omega_{ph} \pi} \right),$$

де H_e і H_{ph} - вільні відповідно електронні та фононні гамільтоніани; N - число елементарних осередків; b_q - оператор знищення фонону з імпульсом q ; ω_{ph} - фононна частота; q_0 - дебаївський вектор. Підсумовування (2.2) проводиться за всіма імпульсами і модами коливань. Якісною особливістю гамільтоніана (2.2.) є наявність у $\left| c_q^{opt} \right|^2$ множника q^2 - сингулярного у нулі.

З цієї причини, дана взаємодія наводить в адіабатичному наближенні до ефективного електронного потенціалу «самодії» з далекою складовою кулонівського виду, що відіграє важливу роль у теоріях СЕ.

Конкретні методи розв'язання задач із гамільтоніанами виду (2.2.) докладно описані в літературі [33]. Такі розрахунки, в які входять тільки діелектричні проникності середовища, явно не дозволяють уявити основні властивості СЕ. Це означає, що необхідно у якомусь напрямку відійти від простої постановки задачі з гамільтоніаном виду (2.2.).

Одна з можливостей полягає в обліку взаємодії не тільки з поздовжніми оптичними, а й акустичними фононами. При цьому зберігається структура

гамільтоніана (2.2.), слід лише додати підсумовування акустичної гілки колективних збуджень. Відповідні матричні елементи $C_q C$, якщо прийняти найпростіші закони дисперсії для акустичної гілки, можна подати у вигляді:

$$c_q^{ac} = i u q_0 (S_{ac})^{1/2} \cdot \left(\frac{q}{q_0} \right)^{1/2}, \quad (2.4.)$$

$$S_{ac} = \frac{E_d^2 d}{2u^3 q_0},$$

де u - швидкість звука; m - маса елементарної комірки; E_d - константа деформаційного потенціалу. Випадок сильно пов'язаного полярона великого радіусу відповідає граничному переходу $q_0 \rightarrow \infty$ при кінцевих α , $s_{opt}/q_0 \sim N/q_0^3$

Облік взаємодії з акустичними фононами дозволяє більш послідовно описувати ефекти деформації середовища, ніж, наприклад, у теорії, де просто вводиться уявлення про існування порожнини. В обох випадках (2.2.) і (2.3.), для існування локалізованого стану, при якому електрон рухається в кінцевому обсязі - самоузгодженого поля коливань решітки, необхідний сильний зв'язок. Поява локалізованих станів у разі сильного зв'язку підтверджена варіаційними розрахунками з різними пробними електронними функціями, проте, як і раніше, залишається невирішеною до кінця ціла низка питань і, зокрема, питання про причини порушення трансляційної інваріантності. Тут, можливо, проявляється, так зване, порушення інваріантності, що становить інтерес для різних розділів фізики, де розглядаються системи з нескінченним числом ступенів свободи.

При розгляді останнього питання, необхідно врахувати у фононному гамільтоніані дисперсію та нелінійні взаємодії, які можуть виявитися визначальними у даному випадку СЕ.

При розгляді збуджених станів особливо стає проблематичною придатність адіабатичного наближення, згідно з яким електрони безінерційно йдуть за іонами. Відомо, що поблизу межі безперервного спектра дане наближення явно не застосовується. Слід підкреслити, що всі збуджені

електронні стани при обліку неадіабатичності перестають бути стаціонарними і переходять у резонансні стани, які розпадаються, випромінюючи фонони, якщо це не суперечить законам збереження.

Кластерні моделі, а також моделі, в яких СЕ трактується аналогічно F-центрам в іонних кристалах, можуть бути включені в схему, що розглядається, простим додаванням у вихідний гамільтоніан взаємодій з кластером, з окремим іоном, з сольватною оболонкою тощо.

У вихідний гамільтоніан можуть бути включені взаємодії з флуктуаціями потенціалу. Як зауважили М.Кривоглаз і А.Карасевський, флуктуації щільності, характерні для рідини, можуть призводити до утворення специфічних електронних станів, пов'язаних на флуктуації - флуктуонів [36]. Такі взаємодії є простим джерелом локалізації станів СЕ.

Отже, не виключена можливість, що колективні поляронні взаємодії виступають у розглянутому завданні тільки як малі поправки. Саме в цьому випадку виявляться виправданими теоретичні моделі взаємодії електрона з НК [2].

Перелічимо можливі теоретичні пояснення транспортних властивостей СЕ: електропровідності, термо-ЕРС та ефекту Холла. Якщо, СЕ не є стійким локальним утворенням типу іона, що переміщається звичайним дифузійним способом, то можливі чотири істотно різні механізми руху. По-перше, тунелювання електрона на великі відстані, наприклад, від однієї флуктуації до іншої або одного кластера до іншого. По-друге, стрибковий (естафетний) механізм руху кластерами, аналогічний механізму руху поляронів малого радіусу [31]. По-третє, поява електропровідності через теплове збудження СЕ в зону провідності. По-четверте, механізм руху СЕ відповідає механізму руху поляронів великого радіусу, тобто має зонний характер, причому рухливість визначається розсіюванням на фонах. Слід підкреслити при цьому, що лише другий та третій механізми мають активаційний характер.

Відповідно до теорії поляронів малого радіусу має існувати поглинання світла при енергіях кванта, рівних приблизно чотирьом енергіям активації

рухливості. У разі СЕ, таке поглинання повинно мати місце в інфрачервоній області спектра.

Розглянуті вище підходи може бути покладено основою різноманітних розрахунків. Задаючись певним видом гамільтоніана і вибираючи те чи інше наближення, можна виконати розрахунки не тільки енергій СЕ, а й спектрів оптичних переходів, довжин вільних пробігів, швидкостей хімічних перетворень та інших кінетичних характеристик. Однак, скільки-небудь обґрунтований вибір гамільтоніану, що дозволяє сподіватися на адекватний опис СЕ, при існуючому стані теорії зробити неможливо. З'ясування зазначених величин відкриває перспективи до дуже складних динамічних розрахунків з урахуванням фізично мотивованих моделей. Безмодельні розрахунки можуть спиратися на загальні квантово-механічні порогові та дисперсійні співвідношення, правила сум оптичних переходів та ін.

В останні роки, дослідження квазікристалічного стану речовини стало однією з найпопулярніших тематик у методах контролю, функціональній діагностиці об'єктів твердотільної мікроелектроніки. Згідно з Л. Полінгом (Pauling L.), ці об'єкти мають такі особливості, які виявляються себе в дифракційній картині. Наприклад, наявність некристалографіческих осей симетрії можна інтерпретувати наявністю когерентних зростків монокристалів, тобто. полідвійників. Зокрема, рентгеноструктурні дослідження змушують визнати реальність існування квазікристалічного стану, кластеризованого стану поверхні твердої речовини іноді навіть у формі досить великих НК [101-104].

Слід зауважити, що виокремлені вище результати послужили поштовхом до вдосконалення квантово-хімічних методів моделювання НК сформованих з елементів різних груп [105-114].

Оскільки в дефініціях, що відображають специфіку різних за природою конденсованих фаз, важливу роль відіграють поняття далекого і ближнього порядку, то у зв'язку з неоднозначним вживанням цих понять виникають додаткові складності: нерідко поняття далекого порядку, ототожнюється з

трансляцією ближнім порядком мають на увазі найближче координаційне оточення. Тим часом, квазікристалічний стан - це досить ємне по своїй суті поняття, що суттєво збагачує фундаментальне природознавство. Воно змушує переглянути деякі традиційні основи фізики, хімії, технології отримання та діагностики речовин. Тому, представляється актуальним суворо охарактеризувати особливості будови квазікристалічних фаз. Відповідно до канонічним визначенням, далекий порядок - це повна упорядкованість речовини за якимось структурним параметром (за набором параметрів) або за всіма структурними параметрами (нескінченна кореляційна довжина). Близький порядок означає відсутність далекого (кінцева кореляційна довжина). Зрештою, повна неупорядкованість відповідає нульовій кореляційній довжині.

Ідеальний кристал можна інтерпретувати як якусь фазу, що характеризується тривимірним далеким порядком за всіма параметрами за обов'язкової наявності тривимірного трансляційного впорядкування.

Існує ступінчастий перехід від ідеального кристала до ідеальної аморфної речовини з послідовною втратою далекого порядку за деякими структурними параметрами [104]. При цьому реалізуються, зокрема, двох та одновимірні кристали (у тривимірній речовині). Можливість ближнього порядку робить такий перехід безперервним.

Ідеальний квазікристал характеризується тривимірним порядком за всіма структурними параметрами, але трансляційне впорядкування в ньому відсутнє. Моделю двовимірного ідеального квазікристалу може служити плоска спіраль, моделю тривимірного квазікристалу - об'ємна реалізація спіралі з витками, що безперервно розширюються. Тим не менш, такі моделі погано відповідають уявленню про речовину, що складається з дискретних частинок (молекул, атомів, іонів, кластерів).

Заслугує на увагу, на наш погляд, двох і тривимірні візерунки Пенроуза [46;47], побудовані за строго певним законом з заповнюють простір ромбів і ромбодрів двох видів і при тому, що не мають трансляційної симетрії.

Наявність мозаїки подібного типу, вказує на можливість існування квазікристалів як поєднання НК, а отже формування НКП речовини. Більше того, примітною особливістю візерунків Пенроуза є наявність заборонених у кристалах осей симетрії п'ятого порядку, що стимулює пошук реальних об'єктів із подібною симетрією.

Однак з наведеного визначення квазікристалу зовсім не впливає обов'язкова наявність у квазікристалічній речовині некристалографічної вісі. Квазікристал також може характеризуватись точковою симетрією, яка відповідає одній з кристалографічних груп, за відсутності трансляційної симетрії [115]. Як і для кристала, тут може мати місце ступінчастий та безперервний перехід від ідеального квазікристалу до аморфної речовини [116]. Наслідуючи таку логіку, в частково неупорядкованих тривимірних фазах присутні одно і двовимірні квазікристали. Однак, квазікристалічний стан, взагалі кажучи, не можна вважати проміжним між кристалічним та аморфним. Така послідовна схема, природно, призводить і до можливості існування таких станів, де можуть поєднуватися кристалічна та квазікристалічна впорядкованість. Наприклад, по одному виміру речовина будується за законом квазікристалу, а за двома іншими - за законом симетрії кристала - двомірні трансляційні ґрати.

Загальна картина будови конденсованих фаз може бути представлена у вигляді трикутника, одна вершина якого відповідає ідеальному кристалу, інша - ідеальному квазікристалу, а третя - ідеальному (цілком неупорядкованому) аморфному речовині (або рідині) [116]. Очевидно, що реальні кристали і квазікристали завжди містять елементи безладдя, а в рідинах і аморфних фазах спостерігається деякий ближній порядок. Крапки на сторонах і всередині описаного трикутника відповідають різного роду проміжним фазам (наприклад, рідким кристалам).

Квазікристали, досліджувані нині, це, переважно, інтерметаліди. Проте, правомірною є ідея, згідно з якою квазікристал розглядається як квазімолекулярна тверда речовина – кластер. У такому підході, гіпотетична

модель рівноважної твердої речовини побудована з атомів з порушенням періодичності хоча б по одному з напрямків [116]. Така модель будується на основі розгляду симетрії потенційних функцій міжмолекулярної взаємодії. Незважаючи на те, що визначення «квазікристал» відсутнє, описане в ній гіпотетичне речення досить точно відповідає такому уявленню про квазікристал.

Звичайно, виникає припущення про те, що аморфна фаза в деяких випадках може розглядатися як рівноважний стан речовини (його поліморфна модифікація). Зазначені нами уявлення про квазікристалічний стан речовини вказують на те, що третій постулат термодинаміки носить характер лише певної тенденції і не є незаперечним законом природи, про що, втім, свідчать і інші факти.

Аналогічно до побудови квазікристалу типу інтерметаліду природно наводить кристалохімічна модель міжатомних взаємодій, запропонована Л.А.Аслановим [117]. У його дослідженнях привертають увагу два важливих, з погляду, обставини. По-перше, це особлива роль стабільного ікосаедричного кластера алюмінію з 13 атомів: саме утворення кластерів, найімовірніше, стимулює зростання квазікристалу. У молекулярному квазікристалі аналогічну роль може грати специфічна конформація молекули, що обумовлює жорсткість міжмолекулярного зчеплення (за принципом виступ до западини), що заважає утворенню звичайного кристала, спрямованість специфічних міжмолекулярних взаємодій. По-друге, це наявність в інтерметалевих квазікристалах підсистеми атомів, розташування яких точно відповідає трансляційній симетрії. Останнє вказує на зв'язок квазікристалів з нерозмірними фазами, а конформаційна перебудова кластерів призводить, у певних випадках, до фазового переходу. Завдяки цьому різноманіття структур квазікристалів стало сьогодні очевидним. Крім ікосаедричних відомі квазікристали з однією віссю симетрії 8, 10 або 12-го порядків, причому вздовж особливої осі квазікристали мають періодичність, а в площині перпендикулярної особливої осі існує квазікристалічна впорядкованість без

трансляційної симетрії. Але ікосаедричні квазікристали мають зовсім різні структури, наприклад, структура Al_6GuLi_3 істотно відрізняється від структури $\text{Al}_{100}\text{Si}_{14}\text{Mn}_{24}$ [118].

Структури згаданих ікосаедричних квазікристалів описуються в 6-вимірному просторі або за допомогою 3-вимірного візерунка Пенроуза.

Кристалохімічна модель міжатомної взаємодії (ММВ) дозволяє не лише описати ікосаедричні квазікристали, але й пояснити їх утворення та взаємозв'язок з кристалічним станом. Крім того, ця модель передбачає існування квазікристалів, що містять підсистему атомів, що має трансляційну симетрію. Це стало важливою складовою процесу моделювання нами НКП речовини [24-26].

Оскільки поєднання ікосаедричного квазікристала і трансляційної симетрії є не тривіальним, то при вивченні питання фазових переходів шляхом геометричних трансформацій НК структур, необхідно зважати на наступне. Теоретичний розгляд в рамках ММВ було розпочато з ікосаедрів Маккея. Тут зазначено, що додекаедр - це єдиний поліедр з числа правильних тіл Архімеда з симетрією I_h , який містить в собі як фрагмент куб, причому куб може бути обраний безліччю способів.

З огляду на вищезазначене, ми запропонували процедуру формування поліедричних нанокластерів, яка включає в себе таку послідовність дій. Кожна з вершин додекаедра в 3-й оболонці ікосаедрів Маккея утворює з трійкою вершин ікосадодекаедра з попередньої, 2-ї оболонки ікосаедрів Маккея, фрагмент ікосаедра, що складається з центрального атома і 3-х атомів у вершинах ікосаедра. Якщо припустити, що 13-атомне утворення з одним атомом у центрі і 12 атомами у вершинах ікосаедра є в умовах утворення квазікристала особливо стабільним, то можна припустити, що ікосаедри Маккея не будуть нарощувати одну оболонку за іншою, а кожен з описаних вище фрагментів ікосаедра буде добудовуватися до повного ікосаедра, а навколо нього буде нарощуватися 2-га оболонка ікосаедрів Маккея, і цей процес зростання квазікристала в принципі нескінченний.

Описаний вище процес моделювання реалізований автором у процесі побудови НК кремнію у формі поліедрів [119].

З іншого боку, комп'ютерне моделювання за допомогою потенціалів взаємодії є добре розробленим підходом у теорії «побудови» НК. Але як зазначено в роботі [119] і це дозволило виявити, що навколо центрального ікосаедра не зможуть розміститися НК (навіть по вершинах куба). Тому подальша побудова велася з урахуванням того що периферійні НК повинні розташуватися навколо центрального кластера по вершинах тетраедра (по 4 з 8 вершин куба). В результаті вийшла така структура квазікристала, де центральні атоми і перші ікосаедричні оболонки всіх без винятку НК розташовувалися за законом гранецентричного куба, а всі атоми двох оболонок ікосаедрів Маккея, що не увійшли до складу цих 13-атомних утворень, не підкорялися трансляційній симетрії, завдяки чому вся сукупність атомів утворювала квазікристал.

Для уявлення формування квазікристала в рамках методу послідовного перетворення елементарної кубічної решітки (рис. 2.2) нами запропоновано модель накладання на неї іншої решітки з тим же кроком, але орієнтованої під деяким кутом відносно первинної структури. З рис.2.2 б випливає, що такий «квазікристал» сприймається як безладна система. Легко уявити, наскільки ускладниться картина, якщо вкладені решітки будуть відрізнятися і за іншими характеристиками рис.2.2 с.

Така модель, може бути використана для діагностування структурно-морфологічних параметрів широкого класу реальних НК [110]. Але ймовірнісні властивості досліджуваних об'єктів обумовлюють необхідність застосування статистичних методів вимірювання і математичного опису даного класу структур. При цьому детерміновані числові оцінки повинні бути замінені ймовірнісними характеристиками, тобто функціями розподілу різних параметрів.

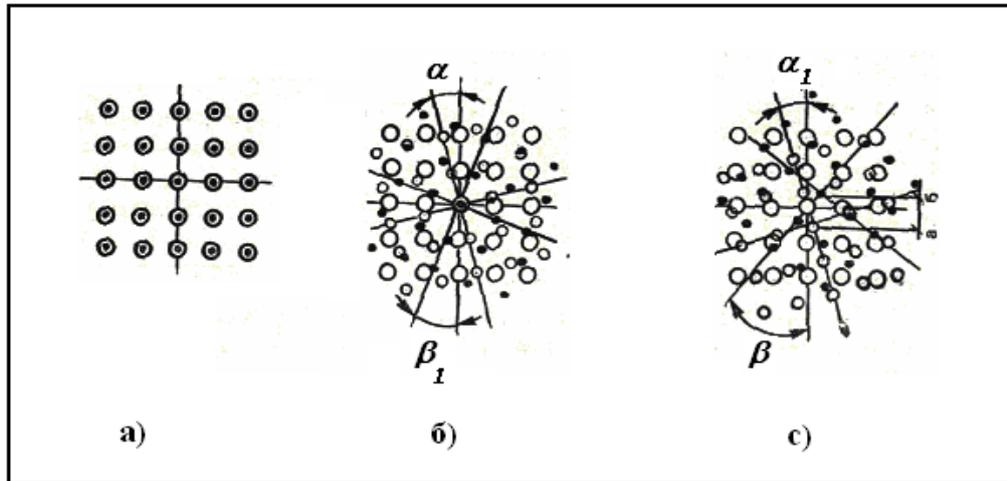


Рис. 2.2. Модель кристалічної структури типу «ґратка в ґратці»

Дифракційний варіант запропонованої моделі є прямим аналогом рентгеноструктурного аналізу в оптичному діапазоні довжин хвиль. При дифракції електромагнітного випромінювання на регулярних структурах у фокальній площині дифрактометра утворюється специфічна дифракційна картина об'єкта - його двовимірний спектр, що є інтегральною статистичною характеристикою. Зауважимо, що різноманіття квазікристалів у формі поліедричних НК - це важлива обставина, що мотивує накопичення експериментальних даних, що стосуються до квазікристалографії та кластерографії [115].

2.2. Класифікація методів контролю нанокластерної підсистеми

Класифікація методів неруйнівного контролю є загальною базою як для проведення модельних експериментів, так і для постановки та проведення експериментальних досліджень метрологічних характеристик кластерної підсистеми речовини.

Класифікація, окремі види і методи неруйнівного контролю, термінологія, визначення, область застосування, загальні технічні вимоги були визначені ще в ДСТУ «Контроль неруйнівний. Класифікація видів і методів». Залежно від фізичних явищ, покладених в основу методів неруйнівного контролю, вони поділяються на дев'ять основних видів: акустичний,

магнітний, вихрострумний, проникаючими речовинами, радіохвильовий, радіаційний, оптичний, тепловий і електричний.

Кожен з перерахованих видів неруйнівного контролю включає в себе методи, які класифікуються за такими ознаками: за характером безпосередньої взаємодії фізичних полів або речовин з контрольованим об'єктом (матеріали, напівфабрикати, готові вироби); за первинними інформативними параметрами, тобто за однією з основних характеристик фізичного поля або проникаючої речовини, що реєструються після їх взаємодії з контрольованим об'єктом; за способом отримання первинної інформації, тобто за способом реєстрації сукупності характеру фізичних полів або проникаючих речовин після їх взаємодії з контрольованим об'єктом.

Назва методу утворюється з класифікаційних ознак, властивих йому. У табл. 2.1 запропонуємо класифікацію методів неруйнівного контролю для магнітного, вихрострумного, акустичного видів, що було представлено на конференції [24].

Виходячи з цієї загальної класифікації, застосований нами метод (описаний у наступних розділах) не входить до запропонованої схеми, оскільки він відноситься до оптичного виду контролю; за первинним інформативним параметром – спектральний; за способом отримання первинної інформації – фотоелектричний.

Таблиця 2.1.

Класифікація методів неруйнівного контролю

Вид контролю	за характером взаємодії фізичних полів з контрольованим об'єктом	за первинним інформативним параметром	за способом отримання первинної інформації
Магнітний	Магнітний	Коерцитивної сили Намагніченості Остаточна індукція Магнітної проникливості	Магнітно-порошковий, індукційних, феррозондовий ефект Холла Магнітографічний Пондеромоторний
Вихро струмовий	Пройденого випромінювання	Амплітудний Фазовий	Трансформаторний Параметричний
	Відбитого випромінювання	Частотний Спектральний Багато частотний	
Акустичний	Пройденого випромінювання	Амплітудний Фазовий	П'єзо електричний Електро-магнітно-акустичний
	Відбитого випромінювання (ехо-метод) Резонансний Імпедансний Вільних коливань Акустико-емісійний	Часовий Частотний Спектральний	Мікрофонний Порошковий

В якості вхідного параметра виступає фотосигнал, а на виході – фотострум. Характеристики, що графічно ілюструють залежності - це вольт-

амперна характеристика (ВАХ) і люкс-амперна характеристика (ЛАХ). Вхідні параметри залежать від морфології НКП речовини, від статистичного розподілу НК в ній.

У наступних розділах, наведено ВАХ і ЛАХ для запропонованого нами плівкового ГП до складу якого входить НКП. Слід зауважити, що теоретично розрахована зонна діаграма конкретного ГП служить відправною точкою для отримання експериментальних залежностей. Присутність граничних станів у НКП природним чином може впливати на зонний профіль переходу і суттєво визначати його властивості. Аналіз типової ВАХ при малих напругах підтверджує наявність активних генераційно-рекомбінаційних процесів в області переходу. Відповідний параметр β в експоненті діодного рівняння дорівнює $\sim 2,09$ (для запропонованого нами плівкового ГП).

Знання електронної спорідненості речовини (наприклад, кремнію, як це буде зроблено в розділі 5) контактної різниці потенціалів, а також положень рівнів Фермі в базових областях плівки, нанесеної на кластерний шар (у нашому випадку - сірчистої міді) дозволяє, припускаючи термодинамічну рівновагу, за відомою шириною забороненої зони визначити електронну спорідненість плівки і величини міжзонних розривів у гетеропереході. Однією з найважливіших умов, що застосовується в нашій схемі, є те, щоб зонний «профіль» дослідженого нами плівкового ГП був «гладким» і, більш того, валентна зона практично не мала б розриву, або він був зовсім незначним. Подібний варіант ГП є досить перспективним в області фотоелектричних застосувань напівпровідникових гетероструктур. Наприклад, для виготовлення на його основі ефективних фотоелементів. Відповідні характеристики підтверджують це припущення, як буде показано далі.

Зауважимо, що детальний розбір механізмів струмового перенесення (МСП) не входить до кола основних завдань, оскільки МСП не завжди характеризує власне ГП, а є значною мірою похідними від варіацій технології. Найкращий приклад цього - виявлення неспроможності генераційно-

рекомбінаційної МСП Шоклі-Нойса-Саа у випадку високоякісних кремнієвих діодів [100].

Полярність вентиляльної електрорушійної сили (ЕРС), що виникає на зразках при освітленні, відповідає прямому зсуву на ГП. Активною є широка область спектру від 0,4 до 2,0 мкм., що пояснюється участю у фотovoltaїчному ефекті обох матеріалів ГП - плівки та підкладки, розділених НКП (у нашому випадку – це ГП типу $p\text{Cu}_2\text{S}$ -(НКП)- $n\text{Si}$ [6-9]). Таким ГП у зонних профілях є потенційні «зубці» і «мішки». Робоча смуга частот $p\text{Cu}_2\text{S}$ - $n\text{Si}$ -фотоелемента при модульованому освітленні відповідає ~ 1 МГц.

Для ГП з НКП спостерігається спектрально-інверсійний фотовентильний ефект, який і пропонується нами як неруйнівний метод контролю формування кластерної фази на поверхні речовини [5].

Загальною властивістю вентиляльних фотоелементів на основі кремнію, германію, селену, сульфїду кадмію та інших є збереження в межах всієї активної області спектра незмінної полярності фото-ЕРС, при якій, згідно зі звичайною схемою вентиляльного фотоефекту, на світлі n -область заряджається негативно по відношенню до p -області. Разом з тим, встановлено можливість звернення інверсії полярності вентиляльної фото-ЕРС при зміні довжини хвилі вздовж активної області спектру [5]. Такий варіант фотоелемента дозволяє оптимізувати рішення ряду важливих завдань оптоелектроніки: контроль і вимірювання колірних температур джерел випромінювання, розпізнавання колірних образів та ін.

Однак, відомі способи реалізації спектрально-інверсійного фотовентильного ефекту в практичному відношенні мають невелику ефективність, оскільки вони істотно обмежують ефективність фотоелектричного перетворення енергії.

Наші рекомендації зводяться до введення в область p - n -переходу різних домішок перехідних металів (наприклад, Fe, Ni, Co), що відіграють роль пасток і центрів рекомбінації нерівноважних електронно-діркових пар, або до виконання фотоелемента на основі складного ГП з різних матеріалів, що

містить два послідовно з'єднаних *p-n*-переходи зустрічної дії, фотоактивних в різних областях спектра [5-7].

В обох випадках fotocутливість приладу виходить невисокою, а спектральний розподіл фотовольтаїчного ефекту – високо асиметричним відносно точки інверсії полярності фото-ЕРС. У першому варіанті це виникає завдяки недостатньо високій ефективності зазначених домішок як центрів рекомбінації. У другому – через ускладнення оптико-фотоелектричних умов у гетеросистемі з послідовним ланцюгом переходів.

Нами була розглянута можливість створення вентиляного спектрально-інверсійного гетерофотоелемента типу *pCu₂S*-(НКП)-*nSi*, що конструктивно являє собою поєднання напівплівкового *p-n*-гетеропереходу, що виникає на контакті між плівкою (сірчистої міді) *p*-типу провідності і кристалом (кремнію) *n*-типу, з ультрадрібнодиспергованим кластерним растром (що можна створити за участю атомів Si, Cr, Fe, Co, Ni або Cu), стохастично розподіленим у площині ГП.

Кластерний растр утворює «острівкову» структуру, яка органічно входить до структури ГП і, зокрема, виявляється вкрапленою в плівку сірчистої міді.

Технологія отримання спектрально-інверсованого фотоелемента з *pCu₂S*-(НКП)-*nSi*-ГП в загальних рисах подібна до формування ГП без НКП. Тут виготовлення зразків починається з виконання на поверхні кремнієвої шайби (при 100°C) метало-кластерного растру субколоїдної дисперсності, з розміром окремих частинок менше 20 Å. Операція кластеризації ГП проводилася за допомогою термічного випаровування у вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Тор) або піролітичним розкладанням металоорганічних сполук (МОС) відповідного МОС Cr, Ni або інших елементів (від типу атомів залежності не виявлено), в режимі, що забезпечує отримання на контрольній підкладці, яка знаходиться в тих же умовах, що і основна підкладка, субколоїдного моношару металу, чітко розрізняваного за допомогою ефективних експериментальних методів [101-103;119-123].

Товщину НКП визначали за допомогою кварцового вимірювача товщини плівки (КВП) [124].

Цілеспрямоване вдосконалення технології запропонованого нами гетеропереходу дозволить істотно поліпшити якість фотоелементів.

Отже, пропонуваній нами метод неруйнівного контролю є компілятивним. Це пов'язано з тим, що більшість відомих на сьогодні методів неруйнівного контролю, представлених у табл. 2.1 і широко використовуваних раніше на практиці, не можуть задовольнити сучасним вимогам до отримання метрологічних характеристик квантово-розмірних систем: їх геометрія, морфологія, механічні параметри тощо. Так, метод фільтруючих частинок значно рідше застосовується в порівнянні з іншими методами капілярного виду неруйнівного контролю, те ж саме можна сказати про порошковий метод акустичного виду, пондеромоторний метод магнітного виду неруйнівного контролю. Однак, більшість з них широко використовують для виявлення в контрольованих об'єктах дефектів типу порушень суцільності, оцінки структури матеріалу, хімічного складу, фізико-механічних властивостей, вимірювання геометричних засобів неруйнівного контролю: впливу температури, вологості, тиску, механічних ударів; рівня шуму на робочому місці.

Різноманітність засобів неруйнівного контролю ускладнює регламентацію конкретних комплексів або окремих нормованих метрологічних характеристик для кожного виду. Тому нормовані метрологічні характеристики встановлюють для кожної групи або конкретного засобу неруйнівного контролю, причому таким чином, щоб можна було оцінити похибку вимірювань з необхідною довірчою ймовірністю і забезпечити відтворюваність результатів контрольних операцій, що було враховано нами в процесі отримання кластерної підсистеми речовини.

Такий комплексний підхід дозволив здійснити якісний зсув у стандартизації застосовуваного нами методу контролю з використанням КВП, у поєднанні з виявленим нами спектральним розподілом інверсованого

фотовентильного ефекту. Причому для цього методу неруйнівного контролю був врахований стандарт загальних технічних вимог до застосовуваного нами засобу (типу КВТП), призначеного для реалізації вимірювань товщини покриття поверхні напівпровідника кластерним шаром, встановлена область його застосування, а також розроблений стандарт методів і засобів вимірювання основних параметрів.

Висновки до другого розділу

1. Розглянуто методи контролю та проведено їх класифікацію, що дозволяє розробити основні принципи не тільки теорії формування НКП речовини, але й запропонувати методи контролю її властивостей, функціональної діагностики, механізми формування та властивості від сольватованого формату до квазікристалічного стану речовини.

2. Показано, що введення поняття НКП речовини є обґрунтованим. Більш того, сполучення результатів, що представляють кластерну тематику, охоплює новий єдиний напрямок, який відкриває широкі перспективи в новому форматі розробки засобів і методів неруйнівного контролю речовини.

3. Кластерний підхід дозволяє по-новому сформулювати матеріалознавчу концепцію, істотно розширити її можливості для вирішення сучасних проблем приладобудування та методів визначення складу речовини. Цей підхід позначає новий рубіж у фізичному матеріалознавстві та мікроелектроніці сьогодення, позначений нами як структурно-функціональна діагностика складу речовини.

Розділ 3

МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЯ

Системний аналіз результатів досліджень механізмів формування кластерної фази кремнію у вигляді НКП, дозволяє встановити, що різноманітність методів її експериментально-теоретичної (функціональної) діагностики є дуже великою [100-104;119-129]. До їх числа належать методи комп'ютерного моделювання процесів розупорядкування кристалічної решітки, методи синергетичного гетерофлуктуаційного покрокового структурування [87;129], методи коагуляції та синтезу високодисперсних аерозолів [126;130;131], методи формування центрів прихованого фотографічного зображення та фотохромного забарвлення [95;132], методи отримання острівцевих структур [133] і фрактальних фрагментів [134;135], глибокосубмікронних базових фрагментів, що використовуються в одному з розділів сучасної наноелектроніки (НЕ) – одноелектроніки [136-140].

Однак, тут не порушувалися питання, що стосуються системної структурно-морфологічної діагностики Si-НК та їх синтезу в єдину НКП, не проведено загальну класифікацію структурних властивостей останньої, не досліджено кінематику формування НКП з НК. У зв'язку з цим, у третьому розділі проведено теоретичний аналіз Si-НКП, виконано класифікацію загальних принципів і підходів до синтезу Si-НКП кремнію.

Важливим аспектом не є те, що управління функціональними можливостями електронних приладів здійснюють окремі атоми, молекули, НК. Ідея полягає в тому, що при проведенні діагностики властивостей речовини додатково до мікроскопічного і макроскопічного методу опису, пропонується автономізувати проміжний - мезоскопічний масштаб. У другому розділі теоретично показано, що саме до цієї категорії об'єктів, за всіма ознаками, слід віднести НК, які, на відміну від молекул, функціонально пов'язані з матричним середовищем [12].

У разі формування НКП, у зв'язку з наявністю матричного матеріалу, виявляється задіяним значно більша кількість ступенів свободи, ніж при утворенні молекул. Показано, що ця обставина наділяє НК специфічними властивостями. Цей факт має методологічне значення, оскільки дозволяє провести кількісні вимірювання характеристик об'єктів з НКП (як і якісний аналіз механізмів) розділити на два етапи. На першому етапі може відбуватися розрахунок змін, що відбуваються в окремих мезоскопічних групах атомів з урахуванням наявних в кожній з них конкретних локальних умов: варіації сил взаємодії, що беруть участь у формуванні НК, атомів і їх взаємного розташування, що визначає можливі кластерні фрагменти.

У розділі розглядаються методи діагностики та механізми формування, фізична природа і властивості кластеризованої мікрофази від субколоїдного до нанорозмірного формату в монофазі на субстратній основі і в обсязі матричного матеріалу. Особлива увага приділяється функціональній діагностиці речовини, що містить НКП, а також тим випадкам, коли НК модифікують властивості базового матеріалу. У цьому сенсі подібні об'єкти визначені нами як принципово новий тип речовин - кластеризовані структури [2]. Показано, що актуальним є системний підхід до вирішення завдань структурно-морфологічного аналізу НКП і вимоги, загальні для всього об'єкта.

3.1. Конденсатно-острівний спосіб формування нанокластерної підсистеми речовини

Умовою виникнення локальних градієнтів, концентрацій компонентів системи і густини заряду є утворення флуктуацій щільності речовини поблизу реакційних центрів поверхні, на якій відбуваються фізико-хімічні реакції. При вирішенні задач, пов'язаних з діагностикою поверхні речовини, важливу роль відіграє моделювання міжфазної границі, наприклад МДП-структура (метал-напівпровідник-діелектрик) здійснюється з урахуванням локальних колективних ступенів свободи системи. Застосування двох (2D) та трьох

вимірних (3D) моделей виявилось дуже ефективним для проведення функціональної діагностики поверхні речовини, дослідження динаміки фазових перетворень, прогнозування еволюції ієрархічних структур біля поверхні типу «кристал-плівка» (наприклад, в системі c-Si-Si(K)) за таких зовнішніх впливів, які, на відміну від радіації та температури, причина руйнування системи і тому може використовуватися в методах неруйнівного контролю [62].

Сприятливі умови для утворення НК пов'язані з процесами спінодального розпаду та впорядкування, тобто процесом епітаксійного росту безпосередньо на поверхні з наступним «заростанням» останньої [62;99] (рис. 3.3). Тут можливе формування двовимірних (леговані структури, структури з квантовими ямами, надгратками), одновимірних (квантові нитки) або нульвимірних (квантові точки) раманівських систем. В останньому випадку необхідно забезпечити утворення субмікронних острівців на зростаючій поверхні, ідентифікованих як НК [72; 76; 120].

Методи тунельної (МТМ) і атомно-силової мікроскопії (АТМ) стали ефективними методами діагностики поверхневих фаз. Поверхня c-Si у наших дослідженнях слугувала основним прототипом, за допомогою якого досліджують поверхневі електронні стани, процеси реконструкції та формування підсистеми з НК.

МТМ-топографія ілюструє морфологічні відмінності між стабільним станом відновленої поверхні, такої як Si(111)-7 7, і поверхнею, що містить метастабільні поверхневі фази, такі як $2 \times 2m$ (2Si(111) - $c2 \times 8$, $c2 \times 4$ и $c2 \times 8$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $2n+1 \times 2n+1$, $n > 3$) і сколена Si(111)- 2×1 – поверхня [103].

Діаграми, представлені на рис. 3.1, ілюструють вільні та заповнені електронними станами поверхні Si(111)- 2×1 (b, c), Si(111)- $c2 \times 8$ (e), Si(111)- 7×7 (d). Аналіз спектрів і виміряних густин електронних станів поверхонь різних типів і кремнію, дозволив констатувати металеву природу поверхні Si(111)- 7×7 , що відповідає певній хімічній активності щодо атомної або молекулярної адсорбції.

Поверхня Si(111)-c2X8 характеризується напівпровідниковими властивостями (оцінка ширини забороненої зони дає значення 0,8 eV).

Адсорбція атома водню поверхневим атомом кремнію викликає локалізацію електронної густини в напрямку адатома.

Проф. М. Ватанабе отримала СТМ-зображення чистої поверхні Si та гідрогенізованого Si:H [119].

Рис. 3.2 ілюструє типові зразки СТМ поверхні Si(111)-(7X7), що вказує на формування зон НК. Мас-спектрометричний аналіз дає змогу виявити, що найбільш стабільними в іонному потоці виявилися аніонні НК типу $\text{Si}_6\text{H}_{13}^+$. Ці експериментальні дані можуть слугувати підтвердженням реальності існування підсистеми НКП на поверхні c-Si.

Як правило, більшість фізичних процесів у багатокомпонентних напівпровідникових твердих розчинах зазвичай пояснюють у термінах статистичного розподілу компонентів [147;148]. Різниця в параметрах ґратки компонентів, що утворюють певний твердотільний розчин, зумовлює появу пружних деформацій у неупорядкованих областях, які є причиною фазових переходів. Останні зменшують пружну енергію твердотільної системи з появою ближнього або далекого впорядкування, тобто утворенням надструктур. Типовим проявом енергетичної нестабільності в таких системах є спінодальний розпад.

Відхилення розподілу компонентів на поверхні твердого тіла від середньо-статистичного впливає на властивості розчинів, що необхідно враховувати в процесі проведення структурно-функціональної діагностики таких речовин.

Для твердотільних розчинів з напівпровідниковими властивостями характерні зміни торкнуться ширини забороненої зони, коефіцієнту розсіювання носіїв заряду, спектрів люмінесценції і фононів, пластичних властивостей. Залежно від умов зростання твердотільного розчину, або його наступних термічних обробок можуть мати місце як ефекти впорядкування, так і спінодальний розпад.

На рисунку 3.1. подано результати СТМ досліджень епітаксiального росту кремнію на поверхні Si.

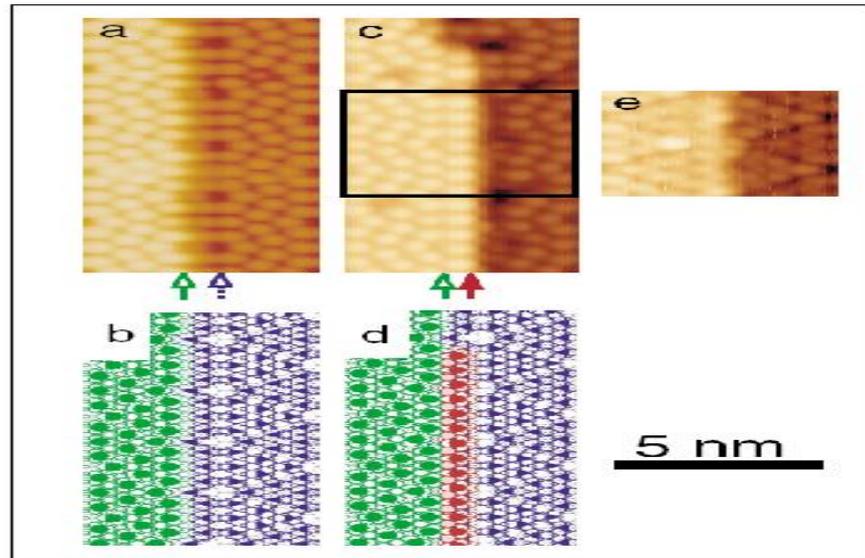


Рис. 3.1. Результати СТМ досліджень епітаксiального росту кремнію на поверхні Si(111)-(7X7) [150]. Діапазон напруги становив від -1,5 В до +1,5 В. Спостережувана площа становила 107 Å x 77 Å.

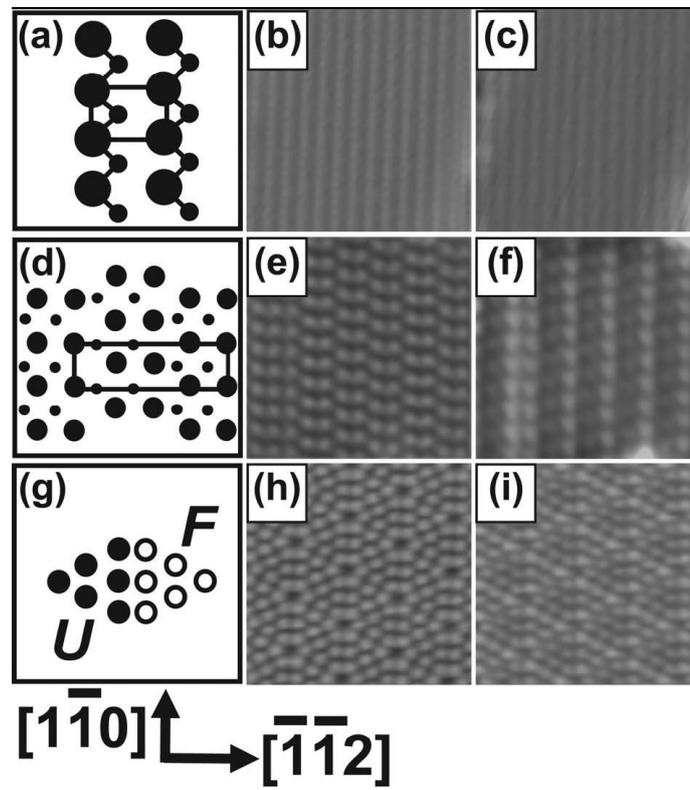


Рис. 3.2

Атомні (a, d, g) та СТМ діаграми поверхні кремнію [70]
 Si(111)-2 X 1 (b,c), Si(111)-c2X8 (e, f) , Si(111)-7X7 (h, i)

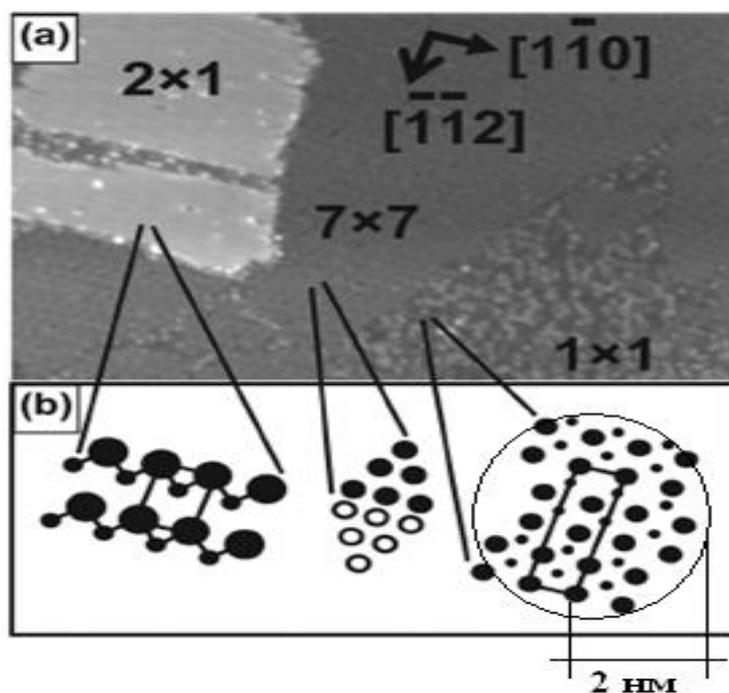


Рис. 3.3. СТМ діаграми поверхні кремнію
 Si(111)-2X1 , Si(111)-1X1 , Si(111)-7X7 [119;150]

З нашої точки зору, ефективними засобами керування такими процесами можуть бути: 1) підбір оптимальних теплових умов вирощування та режимів наступних теплових обробок; 2) регулювання станом ансамблю структурних дефектів кристалічної решітки.

У процесі комп'ютерного моделювання окисні фізико-хімічні реакції умовно поділяють на дві групи: - процеси з утворенням нової фази на підкладці - кристалізація (I), - процеси розчинення - декристалізація (II).

Аналіз стійкості двовимірних (площинних) НК свідчить про те, що стабільність визначається повною енергією системи «адсорбат-адсорбент», про що свідчить електроннограма (рис. 3.3).

Проведене авторкою моделювання з використанням найпростіших потенціалів взаємодії [151;152] показало, що динамічна квадратна решітка

перебудовується в енергетично більш стійку трикутну. Якщо брати до уваги орієнтацію спінів, то димери, з яких побудована квадратна решітка з антипаралельними спінами, орієнтованими вздовж певного кристалографічного напрямку, перебудовуються в одностадійному кооперативному акті, утворюючи більш стійку структуру Ізінга, при цьому щільність димерів зростає [148]. Перебудова структури відбувається в наступній послідовності: самоорганізація → високий порядок → низька ентропія → створення поверхневої структури низької ентропії.

Процес «руйнування» 2D адсорбційних решіток дозволяє описати природу їх перебудови - це перехід взаємопов'язаних атомів (ланцюжків) або окремих атомних фрагментів в розчин з відновленням покриття при достатній концентрації ПАР в матриці. Рівняння для швидкості руйнування (струм I) має «арреніусівську» залежність, яка визначається ступенем заповнення поверхні матриці поверхнево-активними частинками, що утворюють НК підсистему ($\theta_{ПAB}$),

$$I = \gamma_i(\theta_{ПAB})\theta_{ПAB}^n \exp\left[-\frac{E_a(\theta_{ПAB})}{kT}\right], \quad (3.1.)$$

де $\gamma_i(\theta_{ПAB})$ - фактор, що характеризує частоту коливань i -ї поверхневої частинки адсорбента (так, для металевої частинки він складає 10^{13} - 10^{14} Гц); n - порядок реакції взаємодії адсорбованих частинок; $E_a(\theta_{ПAB})$ - енергія активації взаємодії пасивуючих частинок в 2D-структурах.

Ступінь заповнення залежить від зовнішніх факторів і внутрішнього стану поверхнево-матричної системи. Залежність $E_a(\theta_{ПAB})$ є нелінійним, тобто при $\theta_{ПAB} \leq 0,2$ взаємодією частинок поверхнево – активної речовини в адсорбованому шарі можна знехтувати, за умовою, якщо $\theta_{ПAB} > 0,8$ (умова швидкого зростання сталої B_a), при визначені $E_a(\theta_{ПAB})$ необхідно ввести поправку на «притягування». Як правило,

$$E_a(\theta_{ПAB}) = E_{ce} - \Delta H_{adc}, \quad (3.2)$$

де $E_{св}$ - енергія зв'язку поверхнево-активних частинок, $\Delta H_{адс}$ - теплота їх адсорбції на поверхні матриці.

Передекспоненціальні члени кінетичного рівняння (3.2) враховують ізотерму адсорбції поверхнево-активної речовини на поверхні матеріалу матриці, яку можна розрахувати в рамках ґраткової моделі Ізінга. Це визначає зміну швидкості перебудови геометрії поверхневих кластерних фрагментів і, в кінцевому підсумку, величину струму на межі «матрична поверхня – адсорбент».

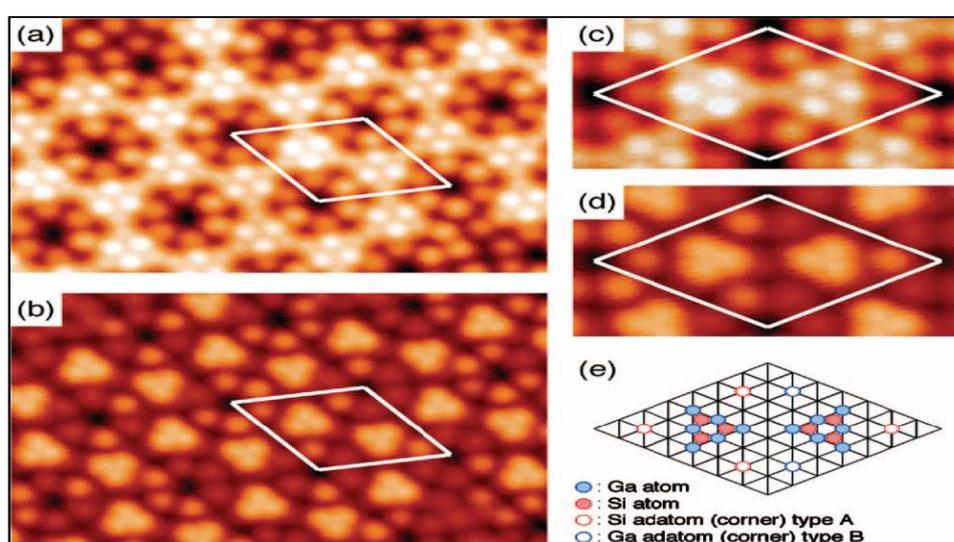


Рис. 3.4. Результати СТМ досліджень поверхні Si(111)-(7X7), що вкрита НК Ga (a-d) [101]. Інтервал напруги складає -2В до +2В. Площа, що спостерігалася дорівнює $107 \text{ \AA} \times 77 \text{ \AA}$. е) модель НК Ga_6Si_3

У рамках класичних уявлень розглянемо взаємодію 2D плівки з поверхнею підкладки, що сприяє утворенню деяких нових фазових утворень (прошарків). Така взаємодія характерна, наприклад, для процесу гальмування розчинення металів. Якщо адитивно врахувати тільки потенціали парних взаємодій «частинка в плівці – частинка в підкладці», то, згідно з [151], парний потенціал виражається як:

$$U(r) = \sum_i U_i(r) = -\frac{K_L}{r^6}, \quad (3.3)$$

де $K_L = \frac{3}{4} \hbar V_0 \varepsilon^2$ - стала величина, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - стала Планка, V_0 - характеристична частота коливань заряджених частинок, ε - поляризуємість частинок. Запишемо потенціал у вигляді:

$$U(r) = - \int K_L r_{ij}^{-6} N_A dV, \quad (3.4)$$

де N_A - число Авогадро, dV - елемент об'єму твердої фази (в окремому випадку це об'єм адсорбованої частинки), що знаходиться на відстані r_{ij} від частинки в першому при поверхневому шарі підкладки матриці, що задається координатою r . Враховуючи це $N_A = \text{const}$, рівняння (3.4) для потенціалу (3.3) можна записати:

$$U(r) = - \frac{N_A \pi K_L}{6l^3},$$

де l - найкоротша відстань між частинками адсорбата і адсорбента.

У моделі плоского конденсатора адсорбат і адсорбент є незалежними сферами; якщо шар ПАР вноситься в матричне середовище (в підкладку), то для оцінки $U(r)$ необхідно провести інтегрування по глибині підкладки l , в результаті чого отримуємо, що

$$U(r) = - \frac{\Gamma_{ПAB,М}}{12l^2 \pi}, \quad (3.5)$$

де $\Gamma_{ПAB,М} = \pi^2 N_A^2 K_L$ - стала.

Таке впровадження відбувається, наприклад, при адсорбції водню. Оскільки, розміри комірки та адсорбованого атома водню близькі, використання моделі Ізінга для оцінки адсорбції водню є цілком виправданим. При появі подвійного електричного шару і обміні зарядами між плівкою інгібіторних поверхнево-активних речовин і підкладкою матриці значення можна розрахувати шляхом підсумовування парних потенціалів об'ємних елементів, тобто:

$$\Gamma_1 = \frac{3}{4} \pi^2 N_{A,ПAB}^2 \varepsilon_{ПAB}^2 E_{i,ПAB}, \quad (3.6)$$

де $N_{A,ПAB}$ - число частинок у поверхнево-активній речовині в одному молі плівки, $\epsilon_{ПAB}$ і $E_{i,ПAB}$ - поляризуємість частинок поверхнево-активної речовини і потенціал іонізації поверхнево-активної речовини в плівці, відповідно.

За наявності взаємодії плівка-підкладка значення константи $\Gamma_{ПAB,М}$ в рівнянні (3.6) буде визначатися суперпозицією констант для плівки ($\Gamma_{ПAB}$) і для матричної підкладки (Γ_M):

$$\Gamma_{ПAB,М} = \Gamma_{ПAB} - 2\sqrt{\Gamma_{ПAB}\Gamma_M} \left(\frac{2\sqrt{E_{i,ПAB}E_i}}{E_{i,ПAB} + E_i} \right) + \Gamma_M, \quad (3.7)$$

де E_i - енергія іонізації матриці.

Якщо енергія іонізація у плівці і підкладці співвімірні, тобто $E_{i,ПAB} \approx E_i$, то співвідношення (3.7) можна спростити:

$$\Gamma_{ПAB,М} = (\sqrt{\Gamma_{ПAB}} - \sqrt{\Gamma_M})^2. \quad (3.8)$$

У 2D адсорбційній структурі взаємодія між адсорбованими частинками, яка оцінюється за формулою:

$$E_a(T, \theta_{ПAB}) = E_b + \Delta E_{lat}(T, \theta_{ПAB}), \quad (3.9)$$

має фізико-хімічну природу і значення $E_a(T, \theta_{ПAB})$ може бути як більше, так і менше 0,5 еВ, т.е. $\Delta E_{lat}(T, \theta_{ПAB})$ зменшується з підвищенням температури, а коли $\theta_{ПAB} \geq 0,2$.

Слід мати на увазі, що існує два типи взаємодії між частинками, які «утворюють» поверхнево-активну речовину на межі розділу: а) матрично інгібуюча плівка; б) в матриці-атоми підкладки. Ці два типи взаємодії внаслідок неоднакового енергетичного положення атомів підкладки призводять до утворення дефектів у плівці. Взаємодії частинок у 2D структурі адсорбційної плівки визначають певну ієрархію дефектів і 3D острівців ПАР, які сильно залежать від структурних особливостей підкладки.

При діагностиці описаних вище плівкових структур слід мати на увазі, що в рамках лінійної теорії пружності контакт плівок з поверхнею матриці слід розглядати з урахуванням двох величин – модуля пружності та відмінностей у

кристалографічних параметрах ґраток плівки та підкладки. Зазначимо, що якщо параметр ґратки адсорбованої 3D плівки більший за параметр ґратки підкладки, то релаксація напружень у плівці закінчується появою дислокацій (не відповідності), і вона не руйнується; при відсутності релаксації напружень плівка руйнується.

Для комп'ютерного моделювання використовуються моделі, що поєднують одночасне формування 2D і 3D структур на різномірних підкладках. Аналітичні рішення рівнянь, що описують гальмівні 2D структури (на сингулярних підкладках) і 3D острівці на поверхнях з рівномірно розподіленими дефектами однакової природи, можливі лише в моделі ґраткового газу.

Адсорбція інгібітора на неоднорідній поверхні матриці може супроводжуватися утворенням як 2D плівок, так і 3D структур. Перший випадок є менш ймовірним, ніж другий, проте в рамках розглянутих моделей для нього можна отримати більш точні рішення.

У випадку двовимірних структур на сингулярних гранях монокристалів при адсорбції легких частинок (H, O, N, CO та ін.), точно враховується дискретний заряд окремих атомів підкладки, жорстко пов'язаних в єдиний ансамбль. Однак, поведінку великої частинки на поверхні не можна змодельовати в рамках моделі Ізінга: у цьому випадку ситуація схожа на ту, коли потрібно грати в шахи фігурами, розміри яких перевищують розмір не тільки шахових полів, але й самої дошки. Виходом з цієї ситуації є розробка моделей, які враховують не тільки напрямок (скорельований зі структурою поверхні) руху частинок уздовж поверхні матриці (вздовж певних переважних траєкторій), але й наявність протяжних періодичних дефектів, поверхневих і підповерхневих дефектів.

На рис. 3.5 систематично проілюстровано можливі моделі росту підсистеми СФ на твердій поверхні. Під час адсорбції складних частинок (великих неорганічних і/або органічних молекул) поле підповерхневих і поверхневих дефектів створює умови для утворення острівців 3D-СР у вигляді

просторово подібної структури [12]. Об'ємні адсорбовані утворення інгібіторних частинок взаємодіють між собою як через підкладку, так і безпосередньо, створюючи власну ієрархічну структуру. Дослідження фазового переходу під час розчинення металеві матриці за наявності на поверхні 2D плівок є прикладом класичного підходу до розгляду проблеми корозії. Інгібіторні шари на неоднорідній металевій поверхні найчастіше формуються у вигляді суперпозиції 2D плівок і 3D структур.

Двовимірні плівки формуються на поверхнях терас кристалітів (зерен), які, як правило, являють собою неособливі ступінчасті високоіндексні грані. Протяжність (площа) терас на таких ступінчастих поверхнях досить велика, щоб вважати їх основними (за площею) структурними елементами. Для опису адсорбції інгібітора розчинення металу на щільно упакованих ідеальних терасах цілком застосовна модель ґраткового газу. В основі класичних моделей росту нової фази на поверхні кристала (їх можна поділити на три групи – рис. 3.5.) лежить утворення 2D плівок і 3D острівцевих структур.

Відповідно до моделі Франка-ван дер Мерве (рис. 3.5а), зростання інгібіторних плівок відбувається за механізмом «розгортання килима» 2D шару інгібітора на поверхні кристала. У рамках моделі Фольмера-Вебера (рис. 3.5, г) генеруються плоскі диски, які потім зростаються. Запропонована теорія росту Странського-Крастанова (рис. 3.5, в) передбачає одночасно поєднання 2D плівок і 3D острівців. Можливий також варіант моделі Фольмера-Вебера (рис. 3.5б), в основі якого нова фаза росте у вигляді стовпа, що складається з адсорбованих частинок, — моделі тверде тіло на твердому тілі. Відмінною особливістю цієї моделі є висока швидкість процесу (в окремому випадку висока катодна густина струму I_k), низьке перенасичення реагуючих частинок у приелектродному шарі та високе силове поле поверхневого (підповерхневого) активного центру, при якому виділяється нова фаза – СФ, або субфаза [2].

На основі оцінок зміни величини питомої поверхневої енергії ($E_{\text{пов}}$) визначається можливість використання тієї чи іншої моделі.

У разі гетероепітаксiального росту плівки (механiзм псевдоморфiзму), коли (при мiнiмiзацiї поверхневої енергiї) структура адсорбцiйної плiвки подiбна до геометрiї пiдкладки або зберiгає її симетрiю, механiзм росту за моделлю Франка-ван дер Мерве буде справедливим з високим ступенем ефективностi.

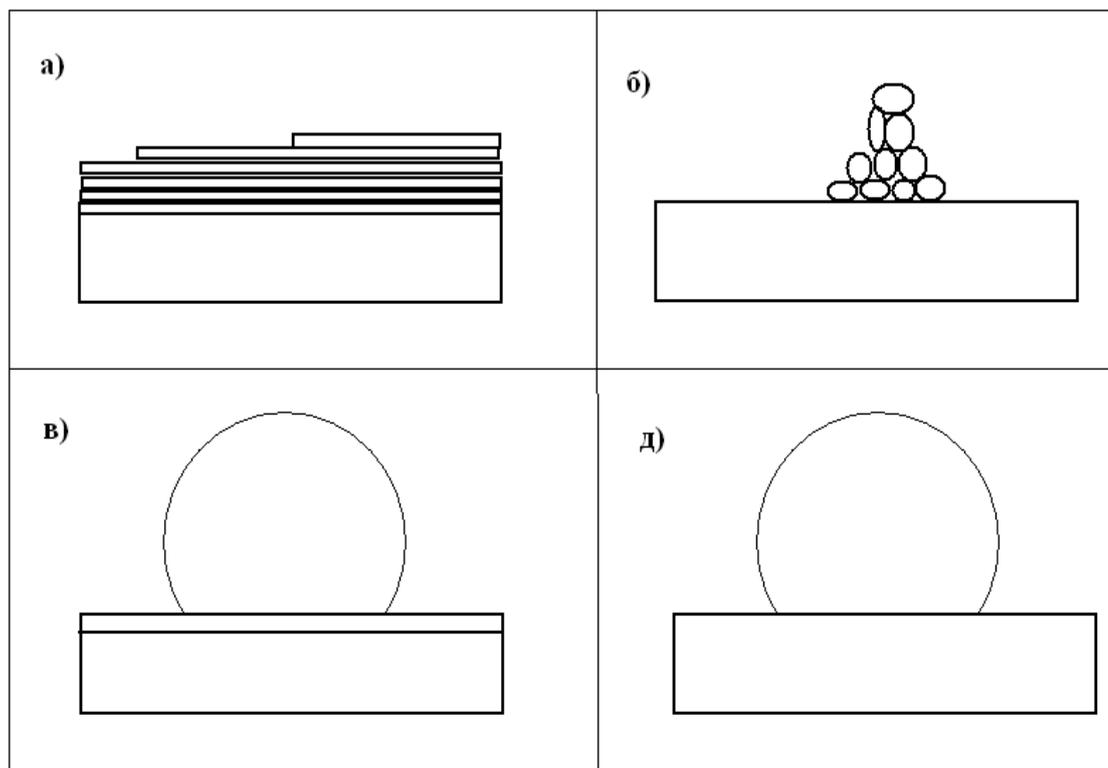


Рис.3.5. Схема росту 2D i 3D утворень на поверхні матриці
 Моделі: а) Франк-Ван дер Мерве (FvM); б) “стовпчик”;
 в) Странського-Крастанова (СК); д) Фольмер - Вебер (В.В.).

Так, при $E_{\text{пов}} = 0$ використовується модель Франка-Ван дер Мерве, при $E_{\text{пов}} > 0$ використовується модель Фольмера-Вебера, а при $E_{\text{пов}} < 0$ використовується модель Странського-Крастанова.

До речі, остання з моделей найчастіше використовується в комп'ютерному моделюванні. Відомо, що фазовий перехід ініціюється зміною поверхневого натягу, що виникає внаслідок невідповідності між періодами решітки підкладки та адсорбату. Основною складністю отримання повного кількісного опису систем матриця-плівка є адекватне представлення

періодичних 2D структур на рівні регулярно розташованих частинок (атомів, молекул, кластерів ПАР) та врахування квантово-хімічної природи взаємодії 2D плівки з підкладкою.

Одне з експериментальних підтверджень запропонованих схем формування СФ-підсистеми на поверхні кремнію проілюстровано на рис. 3.6, отриманому авторами [128].

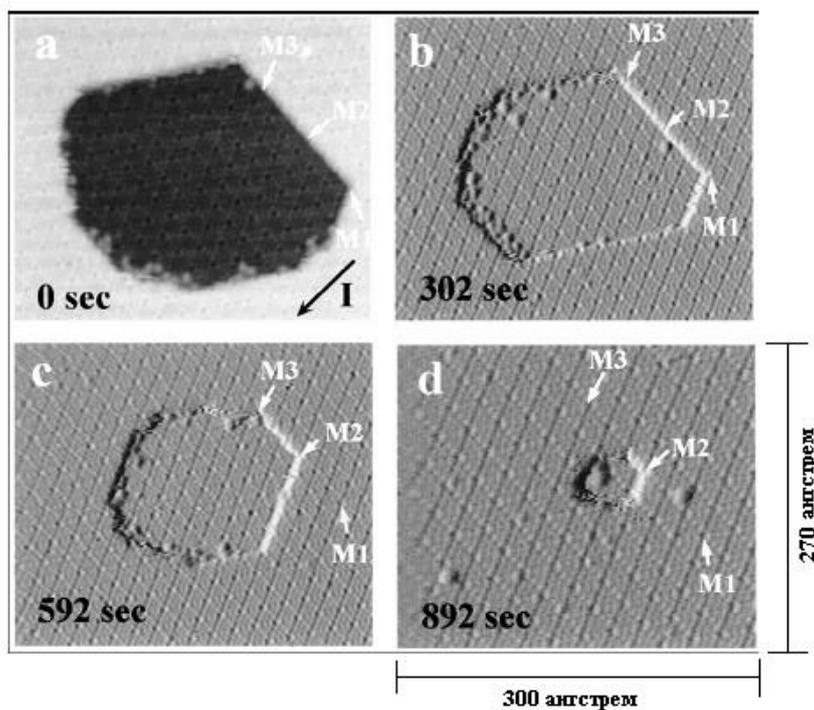


Рис.3.6. Експериментальна ілюстрація утворення Si - «магічних» кластерів (позначених літерою M) і утворення кратерів Si

Зразки СТМ (різної експозиції) мають розміри $350 \text{ \AA} - 300 \text{ \AA}$ (a) - (c) та $300 \text{ \AA} - 270 \text{ \AA}$ (d) [103].

Цю взаємодію можна описати за допомогою гамільтоніана моделі Андерсона-Ізінга-Хаббарда для кожної конкретної системи матриця-НКП. Розрахунки, проведені методами модельних гамільтоніанів, непрості; крім того, для складних фізико-хімічних систем гамільтоніани містять багато невизначених змінних, які часто замінюються параметрами, взятими з експерименту (так звані напівемпіричні та неемпіричні методи кількісного аналізу, систематизацію яких здійснено в наступному розділі.

Процес нуклеації також можна розглядати в кластерному наближенні, коли з'єднання і утворення плівок відбувається з фрагментів, більших за атоми, і окремих молекул, тобто поверхневих кластерів. Ступінь заповнення поверхні кристала інгібіторними частинками поверхнево-активної смоли в моделі ґраткового газу відображається формулою:

$$\theta_{ПАВ} = \frac{1}{Y_c} \sum_{i=1}^{Y_a} \langle C_i \rangle_T, \quad (3.10)$$

де Y_c , и Y_a - число вузлів решітки атомів субстрату та кількість зайнятих вузлів, відповідно; C_i – змінна заповнення ($C_i = 1$, якщо поверхневі вузли Y_c зайняті; $C_i = 0$, якщо ці вузли вільні). У формулі (3.10) значення $\theta_{ПАВ}$ - мольна частка заповнених активних центрів поверхні кристала, кутові дужки тут і далі означають статистичне усереднення за основним станом системи за певної температури T .

Співвідношення (3.10) впливає з основного рівняння для змінної заповнення

$$S = \frac{1}{N_3^d} \sum_{i=1}^{N_3^d} \delta_i, \quad (3.11)$$

де $d \geq 2$ — фрактальна розмірність (у двомірній моделі $d=2$).

Додавання у рівнянні (3.11) ведеться по всіх вузлах, розміри яких можна порівняти з розмірами частинок, що адсорбуються, поверхнево-активної речовини.

При певній середній температурі T формується моношарове покриття ПАР, частки якого пов'язані з частинками субстрату енергії E_b . Значення цієї енергії визначається сумою значень кореляційних функцій спина на поверхні кристала і спинів моношару ПАР, що пропорційно сполучається, з поверхневим шаром підкладки. Втрата механічної стійкості плоским фронтом зростання поверхні кристала (розчинення) призводить до утворення комірчастої структури поверхні. У цьому зростання осередків у процесі самоорганізації супроводжується лавинно-образними змінами у сумарному

розподілі спинів. Утворення конденсованих 2D-шарів у моделі ґратового газу описується методами статистичної механіки. Фази з низькою густиною, які випадково розташовані на поверхні кристала, перетворюються на конденсовані фази за рахунок дії хімічних і ван-дер-ваальсових сил.

Відмінністю типів адсорбційних осередків на поверхні будь-якої грані обумовлено утворення в 2D-плівці необмеженого своєрідного перколяційного кластера. Кінетика його формування визначається ймовірністю прилипання частинок ПАР до поверхні кристалічної матриці.

Для комп'ютерних розрахунків величин ймовірності прилипання зазвичай використовують співвідношення типу

$$S = S_0 (1 - \theta_{ПAB}) \exp\left(-\frac{E_{adc}}{RT}\right), \quad (3.12)$$

де E_{adc} - енергія активації адсорбції частинок ПАР на поверхні матриці. На поверхні електрода утворюється рухомий об'ємний своєрідний перколяційний кластер, що володіє високою концентрацією атомів (більшою або порівнянною з концентрацією атомів в обсязі). Поява перколяційного кластера можливе при осадженні поверхню електрода частинок в субфазному стані для формування композиційного покриття чи оксидних структур. При цьому приповерхневий шар – НКП - поводить, як рухливий 3D-електрод.

В рамках ФВ-моделі, потік частинок ПАР, які налітають на поверхню кристала (без урахування їх дифузії по поверхні), в результаті сполучення острівців з конденсованих фаз формує конденсовані шари. У моделі ґратового газу енергія адсорбції E_{adc} може бути визначена з урахуванням значення загальної (конфігураційної) тричастинної енергії (i,j,k) системи U_0 :

$$U_0 = -E_b \sum_{i=1}^{N_3} C_i - \sum_{i \neq j} E_{ij} C_i C_j - \sum_{i \neq j \neq k} E_l C_i C_j C_k ; \quad (3.13)$$

$$E_{ads} = \frac{\langle U_0 \rangle_T}{N_s} = -E_b \theta_{ПAB} - \frac{1}{N_s} \sum_{i \neq j} E_{ij} \langle C_i C_j \rangle_T - \frac{1}{N_s} \sum_{i \neq j \neq k} E_l \langle C_i C_j C_k \rangle_T, \quad (3.14)$$

де $E_{ij} = E_{NN}, E_{NNN}, E_3$, якщо i, j, k - сусідні, найближчі і треті до сусідніх вузлів відповідно; C_i, C_j, C_k - змінні заповнення; N_s - число активних заповнених вузлів решітки. Другий член у рівнянні (3.13) відбиває всі парні взаємодії, а третій - всі потрійні.

Співвідношення (3.14) записано для канонічного ансамблю при фіксованих незалежних T і $\theta_{ПАВ}$. Якщо в 2D-плівці має місце взаємодія адсорбованих частинок, то в рівняння (3.14) необхідно ввести член, який враховує це і дорівнює $-\mu_{ПАВ}N_a$ (тут $\mu_{ПАВ}$ - хімічний потенціал частинок ПАР у 2D-плівці, N_a - число зайнятих вузлів на поверхні кристалічної матриці). У цьому випадку гамільтоніан кристала, що рівноважно зростає, в моделі Ізинга має вигляд:

$$H = 2E_b \sum_{\langle i,j \rangle} [C_i(1-C_j) + (1-C_i)C_j] + \mu \sum_i C_i, \quad (3.15)$$

де E_b - енергія розриву міжатомного зв'язку найближчих NN-сусідів; підсумовування (i, j) ведеться за парами NN-сусідів; $\mu < 0$ - енергія утворення пропорційної «несшитої з поверхневим шаром кристала» адсорбованої 2D-фази. Зауважимо, що гамільтоніан системи, в якій з адсорбованих шарів утворюються неспівмірно «зшиті» плівки або добудовується грати кристала, складніший, оскільки включає члени, що описують взаємодію в «зшитих» шарах, тобто.

$$H = U_0 - \mu_{ПАВ}N_a = -(E_b + \mu_{ПАВ}) \sum_{i=1}^N C_i - \sum_{i \neq j} E_{ij} C_i C_j - \sum_{i \neq j \neq k} E_t C_i C_j C_k. \quad (3.16)$$

Співвідношення між $\mu_{ПАВ}$ і $\theta_{ПАВ}$ для ізотермічного процесу має вигляд:

$$\mu_{ПАВ} = \frac{1}{N_a} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta_{ПАВ}} \right)_T, \quad (3.17)$$

де F - вільна енергія системи;

$$F = -kT \ln Tr \exp \left[-\frac{H\{C_i\}}{kT} \right], \quad (3.18)$$

де $Tr = \sum_{i=1}^n a_{ij}$ означає підсумовування за всіма конфігураціями. Умова

$C_i=0,1$, накладається на гамільтоніан $H\{C_i\}$, означає відсутність взаємодій у поверхневих 2D-фазах між адсорбованими частинками ПАР. У моделі Ізинга з урахуванням другого обмеження значення змінної заповнення C_i визначаються за формулою:

$$C_i = \frac{1 - \delta_i}{2}, \quad \text{где } \delta_i = \pm 1.$$

У разі односортних частинок, що не взаємодіють між собою, адсорбуються ПАР при підвищенні температури кристала до температур десорбції ПАР з поверхні ($T \rightarrow \infty$) рівняння (3.12) спрощується:

$$E_{ads} = (T \rightarrow \infty) = -E_b \theta_{ПАР} - 0.5 \theta_{ПАР}^2 \sum_{i \langle \neq j \rangle} E_{ij} - 0.33 \theta_{ПАР}^3 \sum_{i \neq j \langle \neq k \rangle} E_t, \quad (3.19)$$

де $\theta_{ПАР}^2 = \langle C_i C_j \rangle$, $\theta_{ПАР}^3 = \langle C_i C_j C_k \rangle$.

Введемо означення: $\beta_{JT} = 0,5 \frac{E_b}{kT}$ (параметр Джексона - Темкіна),

$$m = \tanh \beta_{JT}, \quad \beta_{JT} = \ln \frac{1+m}{1-m} = \ln \frac{1-\theta_{ПАР}}{\theta_{ПАР}}.$$

Тоді з рівняння (1.34) получим ізотерму Ленгмюра у вигляді:

$$\frac{\mu_{ПАР} + E_{ads}}{kT} = \ln \frac{\theta_{ПАР}}{1-\theta_{ПАР}}, \quad (3.20)$$

де енергія зв'язку

$$E_b = 2(\mu_{ПАР} + E_{адс}).$$

Потенціювання ізотерми (3.20) показує, що у виразі $\exp[(\mu_{ПАР} + E_{адс})/kT]$ величина енергії активації $(\mu_{ПАР} + E_{адс})$ відповідає за подолання різниці потенціалів у подвійному електричному шарі, що сформувався з боку міжфазної межі. Ця енергія пов'язана з величиною енергії Фермі металу E_F при невідповідній взаємодії в системі плівка - підкладка та ступенем сольватації частинок ПАР у різних фазах, що змінюють заряд при фазовому переході. Конструкція гамільтоніана, що описує адсорбцію частинок ПАР в рамках моделі Андерсена - Ньюнса, має вигляд:

$$H = H_{\text{ПАВ}} + H_M + H_{\text{ПАВ-М}}, \quad (3.21)$$

де $H_{\text{ПАВ}}$ і H_M - гамільтоніани адсорбованої частинки та чистої підкладки, відповідно, $H_{\text{ПАВ-М}}$ - гамільтоніан зв'язок між ними. Зазвичай у (2.24) суму $H_{\text{ПАВ}} + H_{\text{ПАВ-М}}$ замінюють гамільтоніаном, що враховує адсорбцію ПАР на поверхні підкладки, тобто

$$H = H_M + H_{\text{ads}}, \quad (3.22)$$

де

$$H_{\text{ads}} = -kT \sum_{l,\gamma} \ln \{ 1 + \exp[-\beta_{JT} (E_{l\gamma} - \mu_{\text{ПАВ}})] \}.$$

Тут підсумовування ведеться по всіх заповнюваних адсорбційних осередках N_s : підсумовування l відображає одноцентрові (on top) позиції адсорбованих частинок ПАР, а по v - зачіпає їх місткові положення для потенціалу виду:

$$E_{l\gamma} = \sum_j \alpha_{lvj},$$

де α_{lvj} - константа взаємодії ПАР – поверхня-підкладинка.

При оцінці ступеня заповнення в моделі Ізинга враховується підсумовування всіх адсорбційних осередків $\{l,v\}$, при цьому формула (3.10) зводиться до такого конкретного вираження:

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \left\langle \sum_{lv} \frac{1}{\exp[(E_{l,v} - \mu_{\text{ПАВ}}) / kT] + 1} \right\rangle. \quad (3.10^*)$$

Частинки ПАР, що адсорбуються на поверхні кристалічної матриці, практично завжди індукують процеси перебудови, і насамперед у приповерхневих шарах - фазовий перехід другого роду, без теплового ефекту та зміни питомого обсягу.

Якщо електронна підсистема решітки кристала слабо реагує на адсорбцію ПАР, то при комп'ютерному моделюванні можливе використання гамільтоніану у вигляді:

$$H = 0.5 \sum_{i \neq j} E_{ij} \langle C_i C_j \rangle_T + \sum_{ij} C_i U(r_1^0 - r_1), \quad (3.23)$$

де E_{ij} - енергія міжчасткової взаємодії (адсорбат-адсорбент), U - потенціал взаємодії, r_I^0 и r_I - координати поверхневого атома адсорбента перед і після перебудови, відповідно.

Відповідно до класичних уявлень адсорбовані частинки мають коливальний, поступальний і обертальний ступінь свободи. Потенційна частина повної енергії цих рухів визначається електронною частиною гамільтоніана. При виявленні нових фізичних аспектів взаємодії в системі адсорбат-адсорбент модельний гамільтоніан змінюється. Ван-дер-Ваальсова взаємодія реалізується за рахунок перекривання та ортогоналізації хвильових функцій електронних станів підкладки та адсорбованого атома. Взаємодія між адсорбованими частинками може бути щонайменше чотирьох типів: електростатичний (кулонівський, диполь-дипольний), за рахунок перекривання орбіталей адсорбованих атомів, через фонони підкладки при прямій взаємодії ($\theta_{\text{ПАР}} \leq 1$), а також в результаті непрямой взаємодії через електронні стани кристалічної матриці.

Для адсорбційних шарів ПАР при дуже малих ступенях заповнення ($\theta_{\text{ПАР}} \ll 1$) конструюють модельний гамільтоніан Андерсена з використанням операторів Хаббарда. Застосування цих операторів дозволяє точно врахувати кореляцію електронів на домішковому (адсорбованому) атомі та подолати труднощі, пов'язані з необхідністю поєднувати квантовий характер електронної підсистеми з класичним відображенням ґрат кристала (модель Друде-Зоммерфельда).

Гамільтоніан для системи адсорбат-адсорбент, в якій відбувається реконструкція поверхні підкладки, що індукується адсорбованими частинками, має вигляд:

$$H = U - \mu_{\text{ПАР}} \sum_{i=1}^{N_a} \langle C_i \rangle, \quad (3.24)$$

де оператор - C_i , якщо адсорбція мала місце, і $C_i = 0$, коли ні. Потенціал взаємодії у цьому рівнянні можна представити у вигляді суми 4-х доданків:

$$U = U_0 + U_M + U_{\text{ПАР}} + U_{M-\text{ПАР}}, \quad (3.25)$$

де U_0 - потенціал 2D-моделі решітчастого газу адсорбованих частинок ПАР без врахування реконструкції поверхні підкладки; U_M - потенціал, що враховує парну взаємодію атомів всередині і на поверхні кристалічної матриці М; $U_{ПАР}$ і $U_{М-ПАР}$ - потенціали, що записані з урахуванням латеральних, диполь-дипольних взаємодій, взаємодій за рахунок перекриття орбіталей адсорбованих частинок ПАР, а також електронного та фононного впливів з боку підкладки. Найбільш сприятливими можливостями для експериментального отримання НК має метод газофазної епітаксії [9]. На відміну від інших, що існують на сьогодні, цей метод забезпечує широкі можливості для регуляції кількості, складу та розмірів ПК, а також для виявлення характеру їхнього розподілу у кристалічній ґратці епітаксійної композиції. Це відкриває нові ефективні напрями у процесі проведення функціональної діагностики та в управлінні фундаментальними властивостями традиційних напівпровідників, веде до створення принципово нових напівпровідникових об'єктів із прогнозованими властивостями.

Отже, підсумовуючи вищенаведене, зауважимо, що дуже ефективною сучасною технологією формування НК у вигляді НКП речовини є кристалізація за механізмом СК. У процесі нанесення тонкої епітаксійної плівки (на твердотільну підкладу з іншими структурними параметрами кристалічної ґратки) її вільна енергія залежить від товщини плівки та геометрії її поверхні. Якщо процесі зростання епітаксійної плівки її поверхню залишається планарною, то повна енергія поверхні не змінюється, а енергія пружної деформації лінійно зростає. Однак при досягненні певної критичної товщини плівки така ситуація стає енергетично невигідною. Мінімуму вільної енергії системи відповідає формування на «заміщеній» поверхні тривимірних острівців, причому основа таких острівців «на стику» з підкладкою деформована. При віддаленні межі розділу з підкладкою пружна деформація зменшується. Енергія деформації виступає тут як основна рушійна сила формування НКП. Одна з головних особливостей зазначеного методу формування ПК полягає в тому, що ПК формується безпосередньо на

поверхні, що нарощується, тобто, за умови значно більшої «свободи», ніж усередині матриці.

Слід підкреслити, що процедура формування НК залежить від засобів тонкого управління потенційним рельєфом поверхні, що «нарощується». Застосування різноманітних підходів неруйнівного маніпулювання морфологією поверхні унеможлиблює застосування термічних методів локального впливу на цю поверхню.

Додатково до нетермічної локальної стимуляції процесів епітаксійного зростання (радіація, іонна імплантація та ін.) не останню роль відіграє прецизійне управління: 1) структурним складом та процесом пересичення газової фази безпосередньо на межі фронту кристалізації; 2) механізмами та кінетикою процесу кристалізації.

3.2. Фрактальні методи формування нанокластерної підсистеми речовини

У цьому пункті наведено методи вивчення НКП речовини з позицій фрактальної концепції з метою розробки уніфікованого алгоритму процесу контролю її властивостей.

Після відкриття в 1985 фулерену C_{60} , з'явилися припущення, що Si також може утворювати сфероїдальні або, принаймні, замкнуті НК. Довгий час синтезувати такі структури не вдавалося.

У 1998 році Т.Міязакі (Т.Miyazaki) повідомив, що їм вдалося отримати стійкі кластери з 12-ти та 18-ти атомів кремнію із замкнутою структурою [119]. Для стабілізації кремнієвої решітки всередину її слід помістити атом перехідного металу. Структура отриманих ПК є шестикутною призму у разі кластера $MeSi_n$ (Me - метал) або дві шестикутні призми із загальним основою у разі кластера Me_2Si_{18} . У центрі призми закапсульовано атом металу. Такі кластери можуть служити складовими компонентами при отриманні кремнієвих нанотрубок - аналогів вуглецевих трубок [153-156].

На початку 60-х ХХ ст. Дж.Каспер (Kasper J.S.) синтезував сполуки, структура яких побудована із замкнених НК кремнію, всередину яких інкапсульовані атоми лужних металів - кремнієві клатрати [153]. Клатратні кристали кремнію є упорядкованою структурою, побудованою з правильних сфероїдів $Si_{20} + Si_{24}$ (структура першого типу - Si_{46}) або $Si_{20} + Si_{28}$ (структура другого типу - Si_{136}) [153].

Кремнієві клатрати Si_{46} термодинамічно нестійкі утворення. Ймовірно, для стабілізації такої структури необхідно запровадити атоми металу. Більш того, ізольовані ПК, з яких побудовано ґрати клатратів, отримати не вдається.

Виходячи з цього, для проведення діагностики кластерної підсистеми, що складається з клатратів, вивчення структурних, електронних властивостей ПК, що містять число атомів, яке, згідно з експериментами, визначається як магічне - це 20 (Si_{20}), 24 (Si_{24}), 28 (Si_{28}) та ін. атомів кремнію – є вкрай важливим. Саме тому теоретичному вивченню таких НК буде розглянуто далі.

Крім того, сфероїдальні кластери кремнію становлять значний інтерес і як самостійні об'єкти, оскільки властивості їх атомної, електронної структури істотно залежать і від числа атомів кремнію, і від сорту стабілізуючих атомів металу [154]. Це означає, що можна отримувати структури із заданими властивостями шляхом вибору атома металу або змінюючи кількість атомів кремнію, що утворюють сфероїд [157].

Для полегшення розуміння поданих далі результатів, нами наведено деякі категорії та визначення, а також коротко розглянуто підстави до застосування принципів фрактального аналізу для опису структури та визначення властивостей твердотільних систем. Згідно з існуючою класифікацією, фрактальні об'єкти можна розділити на два основні типи: детерміністичні та статистичні. Детерміністичні фрактали (ДФ) є самоподібні об'єкти, які точно конструюються на основі деяких базових законів. Найбільш важливими є дві властивості ДФ: можливість точного розрахунку фрактальної розмірності та необмежений інтервал їхньої самоподібності. Однак, ДФ не можна класифікувати без додаткового введення до фрактальної розмірності інших

параметрів. Це викликано тим, що лінію, площину або об'єм можна розділити на нескінченну кількість фрагментів різними способами, тому відкривається можливість побудови нескінченного числа ДФ з різними фрактальними розмірами. Статистичні фрактали (СФ) породжуються безладними (випадковими) процесами. Елемент безладдя характерний для більшості реальних фізичних явищ та об'єктів. Типовим прикладом ДФ є шлях статистичного блукання. Проте статистичні моделі часто некоректно описують реальні фізичні системи. Однією з причин є ефект виключеного обсягу. Значення ефекту полягає в геометричному обмеженні, що забороняє двом різним елементам системи займати той самий обсяг простору. Це обмеження має враховуватись у відповідних модельних побудовах.

Значна кількість експериментальних та теоретичних досліджень, виконаних за останні два десятиліття, дозволила запровадити концепцію фрактальної геометрії наноструктур (НС). Згідно з визначенням, фрактальні структури¹² мають розмірність, яка збігається з розмірністю простору у якому існують, тобто, ФС – це структури з дробовою розмірністю. Особливо плідним виявилось уявлення про фрактали для вирішення проблем діагностики НКП на поверхні речовини, де з усього різноманіття НК можна виділити цілу низку фрактальних агрегатів та фрактальних кластерів.

Аналіз ізотерм адсорбції-десорбції, тривалий час проводився за допомогою ВЈН (Barret-Joyner-Halenda) методу [158]. Ефективність цього методу визначалася хорошим розподілом за розмірами глибоко сумикронних (мезоструктур) структур речовини.

У роботі [2] наведено цілу серію даних, з яких випливає, що аналіз фрактальної розмірності аерогелів, проведений за допомогою ВЈН методу, не збігається з результатами SAXS-експериментів. ВЈН метод ефективний визначення розподілу за розмірами виключно для мезоскопічних пор.

¹² Фракталами називають самоподібні об'єкти, інваріантні щодо локальних дилатацій, тобто, об'єкти, які в процесі спостереження при різних збільшеннях повторюють ту саму форму [46;47].

Наприклад, у роботі [135] описані експериментально отримані розподілу мезоструктур в оточенні кремнезему. Спостерігається широке розподіл діаметрів пори в інтервалі 16-80 нм. Звуження діапазону розподілу (інтервал 10-40 нм) отримано пізніше, при цьому чітко визначався максимум - 24 нм. Г.Левіте визначив розподіл за розмірами для низки мезоструктур, що містять кластери: Si₄₀, Si₆₀, Si₁₀₀ та ін. Е.Ф.Вансант підтвердив отримані результати більш прецизійними експериментами. При цьому розподіл Si₄₀, Si₁₀₀ за розмірами був ширшим, ніж у П. Левітса.

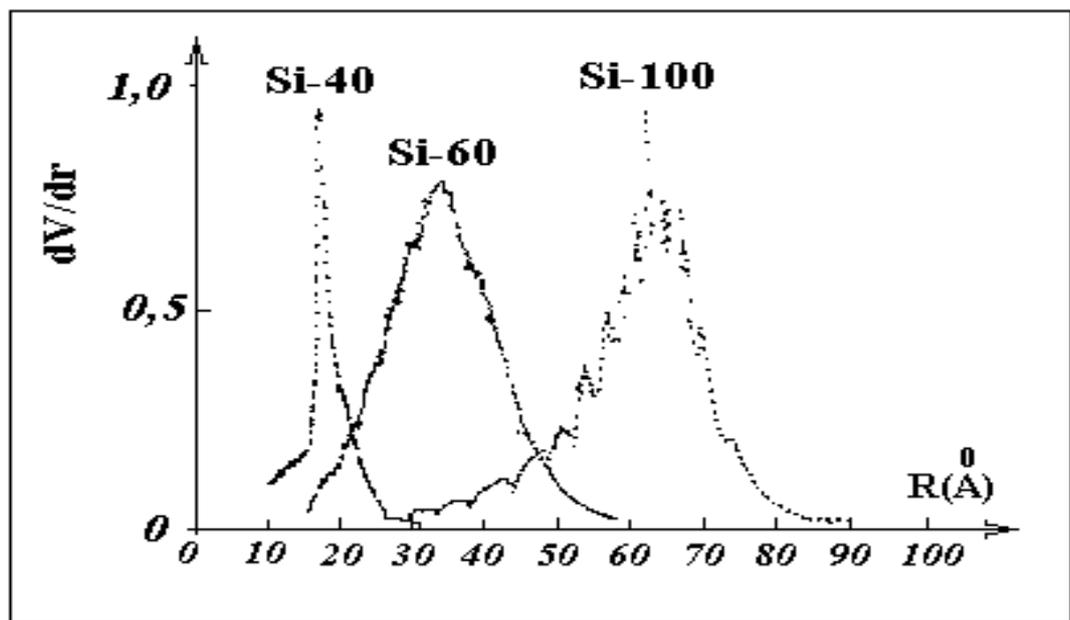


Рис.3.7. Розподіл пор за розміром у пористому кремнеземі, отримані при десорбції азоту (дані експерименту [159]) V -об'єм пори, r – відстань

Рис. 3.7. ілюструє експериментальні дані [159], отримані методом азотної десорбції, розподілу структур (у яких містяться кластери Si₄₀, Si₆₀, Si₁₀₀).

Ефективним методом функціональної та тестової діагностики фрактальних структур може бути метод ЯМР. Спираючись на цей метод, Ф. Деврекс довів, що фізико-хімічні властивості ПК пов'язані з їхньою геометрією [159]. Релаксації ядер мезоструктур викликані парамагнітними домішками, що знаходяться в кристалічній решітці речовини, що дозволяє безпосередньо оцінити фрактальну розмірність (D) із співвідношення маси, де

r – відстань. Відновлення намагнічування структури визначається поважною залежністю від часу: , де $a = D/6$. Ця залежність була перевірена на аерогелях кремнезему, отриманих конденсацією тетрасилану в органічному кислому середовищі. Нітрат хрому, доданий розчин, використовувався як релаксаційний ЯМР агент. Аерогелі відрізнялися парамагнітною концентрацією домішок. Після дії понад критичні умови гель виводився. Густина зразків зростала при нагріванні до 1000°C – у 5,9 разів, для 1200°C – у 13,12 рази (кристобалітна фаза кремнію). Мас-фрактальна розмірність становила $D=2,3$. Для щільних зразків, як і очікувалося, вона була близькою до трьох. Ці значення добре узгоджуються із результатами SAXS-експериментів. Згідно з ЯМР даними, фрактальна область CP знаходилася в межах нм діапазону, а саме: нм. SAXS-оцінки давали: довжину кореляції в нм, а геометричні розміри (діаметр) HC - нм.

Розбіжність у значенні фрактальної розмірності зразків, за SAXS та ЯМР оцінками можна пояснити тим, що співвідношення $\mu(t) \propto t^a$ визначає розподіл маси лише навколо магнітної домішки. Ілюстрацією сказаного служить статична залежність відновлення насичення намагнічування для різноманітних форм кремнезему (рис.3.10). Верхній масштаб – відстань, що відповідає закону $r = (A \cdot t)^{1/6}$, де $A=2$ нм⁶/с.

Діагностика фрактальності речовини визначається методами розсіювання. У залежності від того, яка структура вивчається, використовують відповідне радіаційне випромінювання: нейтрони, електрони та ін. Пучок електромагнітного випромінювання аналогічний потоку нейтронів. При цьому інтенсивність $I(q)$ розсіювання залежить від кута падіння (θ) і визначається через: а) концентрацію ρ розсіювачів; б) $P(q)$ – форм-фактор, який пов'язані з формою розсіювачів та його щільністю лежить на поверхні; в) $S(q)$ - структурним фактором, який залежить від просторового розташування розсіювачів, тобто, $I(q)=\rho P(q)S(q)$, де q - хвильовий вектор $q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$. Слід зауважити, що $I(q)$ визначають степеневу залежністю: а) в одиницях мас-

фракталу $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_m}$ при цьому $P(q)$ вважають постійною величиною; б) у разі фрактальної поверхні (тобто фрактальна розмірність поверхні $D_{\text{п}}$ (п - поверхня) змінюється в межах $2 \leq D_{\text{п}} < 3$): $I(q) \propto q^{D_{\text{п}}-6}$. У разі гладкої поверхні виконується закон Порода [160]: $I(q) \propto q^{-4}$ (рис.3.10.).

Такий підхід, очевидно, є спрощеним, т.к. останні співвідношення справедливі лише великих порогових значень. На противагу експериментальним SAXS і ВЖН вимірюванням, що дозволяють отримати розподіл мезоструктур за розмірами, методи розсіювання дозволяють розділити мас – і поверхнево-фрактальну структури (що мають одне й те значення величини $\Phi_{\text{р}} - D > 2$). Згідно з методами розсіювання, показник ступеня мас- $\Phi_{\text{р}}$ коливатиметься в межах , а в останньому випадку абсолютне значення $D < 3$.

Реальні наночастинки кремнію (можуть входити, наприклад, до складу кремнезему) складаються з фрактальних нанокластерів із середнім розміром. Такі частинки можуть бути утворені з поліедричних (сфероїдальних) структур, результати детального вивчення яких у рамках молекулярно-динамічної схеми.

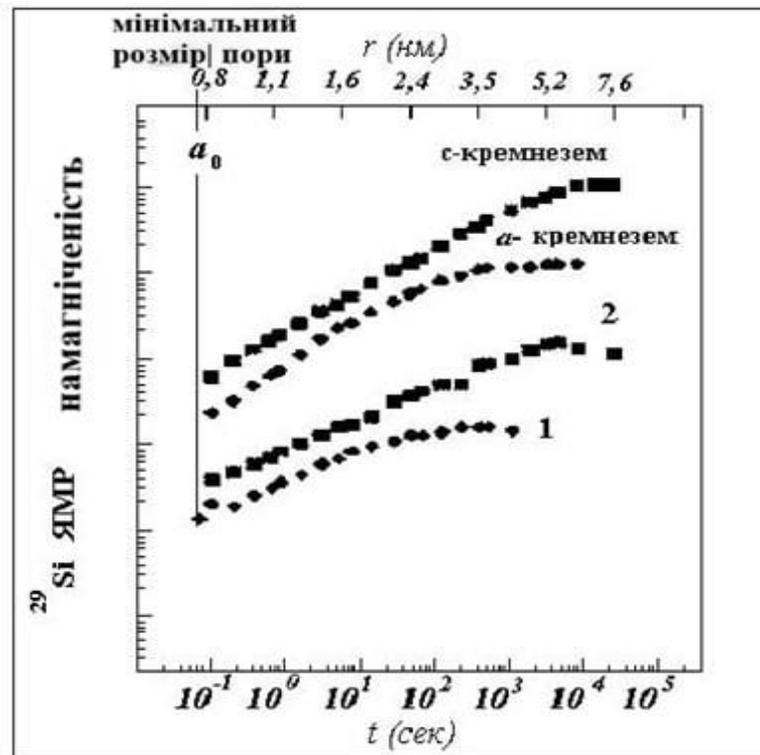


Рис.3.8. Ступінні залежності намагнічування $m \propto t^a$,
 $a = D/6$ для різних сполук кремнезему [160].

Отже, наведені у цьому пункті фрактальні методи контролю кластерної підсистеми свідчать, що: а) при зменшенні величини ξ (тобто, концентрація нанокластерів збільшується), або збільшення значень r_a (наприклад, в результаті старіння НК у розчині) відношення $\xi/r_a \rightarrow 0$. Тому фрактальна область може бути визначена з експериментальних кривих розсіювання; б) мас-ФрР, отримані за нахилом кривих $S(q,t)$, видають недооцінку істинних ФрР, якщо відношення ξ/r_a не є настільки великим, щоб їх можна було знехтувати (наприклад, для таких ефектів, при яких поперечний переріз сфокусованого променя є мінімальним). Зіставляючи розрахункові дані з результатами експерименту, можна виділити три різні області зміни хвильового вектора, ідентифіковані через $I(q)$.

Виходячи з чого далі пропонується алгоритм та процес проведення діагностичної оцінки дослідження наночастинок за допомогою фрактального

підходу. Для великих значень q ($q > d^{-1}$) добре «працює» закон Порода тоді, коли поверхня чисто гладкою. Якщо $Dn > 2$, тоді справедливою стає залежність $I(q) \sim q^{Dn-6}$. Для значень хвильового вектора в межах $\xi^{-1} < q < d^{-1}$, інтенсивність визначається як $I(q) \sim S(q) \sim q^{-Dm}$. Для $\xi^{-1} \gg q$, функція $I(q)$ виходить на режим насичення. Криві розсіювання для наноструктур мають максимум інтенсивності саме у цій галузі значень хвильового вектора. Аерогелі кремнезему (криві 1,2) відрізняються концентрацією парамагнітної домішки (вона становить 1- 0,17 г см⁻³, 2 – 1,6 г см⁻³). Верхній масштаб – відстань в одиницях $r = (A \cdot t)^{1/6}$, де $A = 2$ нм⁶/с [160].

Висновки до третього розділу

Отже, у третьому розділі розглянуті методи структурної та функціональної діагностики, механізми формування, фізична природа та властивості НКП кремнію від субколоїдного до нанорозмірного формату в монофазі на субстратній основі та в обсязі матричного матеріалу.

Особлива увага приділена випадкам, коли НК кремнію функціонально модифікують властивості базового матеріалу, і в цьому сенсі можна визначати подібні системи як новий тип гетеросистем - кластеризовані гетероструктури. Тому на основі проведеного аналітичного огляду методів контролю і теорій формування НКП на поверхні кремнію слід, що:

1. Високу ефективність як засобу неруйнівного контролю демонструє метод зіставлення експериментальних кривих розсіювання та модельних оцінок фрактальної розмірності НКП речовини. У цьому випадку оптимальним є використання комбінованого оцінювання ФрР як за допомогою молекулярно-динамічного моделювання, так і даних від ЯМР, SAXS - експериментів з вивчення структури глибоко субмікронних частинок у формі нанокластерів.

2. Для діагностування фрактальності НКП рекомендується враховувати три аспекти. По-перше, реальний фізичний об'єкт має фрактальні властивості тільки в певному інтервалі масштабів. Граничні геометричні масштаби для

аналізованого НК можна визначити, з експериментальних чи модельних даних. Нижній масштаб пов'язані з кінцевим розміром структурних елементів, а рамках кластерної моделі таким елементом буде розмір статистичного сегмента. І, нарешті, третій аспект стосується безпосереднього математичного визначення ФРР об'єкта.

РОЗДІЛ 4

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДІАГНОСТИКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЛАСТЕРІВ, ЩО ФОРМУЮТЬ НАНОКЛАСТЕРНУ ПІДСИСТЕМУ РЕЧОВИНИ

На сьогодні, у роботах, що присвячені вивченню структури НК, залишаються не вирішені питання розробки математичної моделі для функціональної та тестової діагностики властивостей НК у контексті формування нанокластерної підсистеми (НКП) речовини. Не наведені методи розроблення загальних конструктивних особливостей формування НКП на основі її поетапного структурування, а також не виокремлені підходи щодо підвищення точності та достовірності результатів, спрямованих на отримання властивостей НК як компонентів НКП. Актуальним залишається питання синтезу і контролю властивостей НКП у різних конкретних випадках, а також не розроблено алгоритми, що дозволяють теоретично аналізувати структуру НК, що утворюють НКП. Вирішення питань високоточних вимірювань, підвищення швидкодії, підвищення надійності та якості сучасних електронних пристроїв з використанням ГП є неможливим без реалізації цих завдань. У цьому розділі отримано результати, які дають змогу моделювати вимірювання тестових характеристик об'єктів зі складною просторовою конфігурацією в геометричному масштабі nm . Новим у цьому розділі є виведення рівняння та розробка на його основі алгоритму розрахунку структурно-енергетичних характеристик НК, що утворюють НКП речовини.

4.1. Математичні методи діагностики властивостей НК

Основою математичної моделі функціонально-тестової діагностики властивостей НК у контексті формування НКП речовини є метод функціоналу електронної густини (ФЕГ) [160;161], у параметризованій версії ПФЕГ [163], де використовується декілька емпіричних параметрів.

Використання невеликої кількості параметрів зводить до мінімуму зусилля при визначенні конкретних фізико-хімічних характеристик атомно-молекулярних систем [163;164]. У цьому сенсі цей підхід тісно «прив'язаний» до класичного «ab initio» дослідження НК, а тому гарантує хорошу «перенесеність» параметрів із запропонованого методу до методу ПФЕГ. З іншого боку, використання певних наближень у розрахунку ПФЕГ робить процедуру обчислення надзвичайно швидкою. Цей підхід нічим не гірший за традиційні методи ab initio, засновані на більш коректному застосуванні схеми Хартрі-Фока, яка враховує електронну кореляцію [161]. Запропонована схема розрахунку дозволяє досліджувати досить великі атомні системи з дуже хорошою точністю результатів. Метод ПФЕГ дозволяє вивчати динамічні процеси за допомогою стандартної процедури молекулярної динаміки (МД) [162].

Метод GAMESS (double-zeta basis set) використовувався як метод тестування для розрахунку характеристик НК кремнію.

Високу ефективність обчислень характеристик НК демонструє алгоритм GAMESS VERSION-6,7 у форматі параметризованих схем, таких як АМІ (Austin Model 1) та РМЗ (Parameterized Model 3).

GAMESS - програма квантово-хімічного розрахунку, яка спрямована на обчислення хвильових функцій у наближенні самоузгодженого поля (СУП) методів Хартрі-Фока (обмеженого та необмеженого) та Хартрі-Фока-Рутана, поправок до повної енергії НК та одноелектронного спектру.

Аналітичні співвідношення використовуються для автоматичної оптимізації геометрії НК, дослідження структурних перетворень і шляхів хімічних реакцій. Досить точний розрахунок положень одноелектронних енергетичних рівнів дає змогу передбачити частоти переходів і коливальних мод НК. Великий набір молекулярних характеристик, зокрема розподіл електронної густини, ступінь поляризації та ін., дозволяють розрахувати дипольний і квадрупольний моменти. Велика бібліотека високоефективних

розрахованих енергетичних термінів простих молекулярних сполук може бути використана для тестової діагностики та перевірки результатів структури НК.

Наближення PMZ є модифікацією підходу AMI. Використовується наближення, в якому нехтується двоатомним диференціальним перекриттям хвильових функцій (neglect of diatomic differential overlap - NDDO).

Основним наближенням усіх використаних нами методів був опис електронної структури НК у вигляді МО LCAO (molecular orbital – лінійна комбінація атомних орбіталей) [2]. В результаті розрахунку були отримані власні значення енергії МО, тобто енергетичний спектр, в якому кожному МО можна представити як енергетичний рівень. Загальні щільності станів були отримані після заміни кожного енергетичного рівня розподілом Гауса з напівшириною 0,4 еВ і додавання інтенсивностей усіх розподілів при кожному значенні енергії. Часткові внески s- і p-станів кремнію були отримані подібним чином, враховуючи, що інтенсивність кожної лінії, що відповідає МО, дорівнює сумі квадратів коефіцієнтів у розкладі ЛКАО МО. Для розрахунку теоретичного фотоелектронного спектру півширину гаусового розподілу приймали рівною 0,2 еВ. Поєднання розрахункового та експериментального спектрів за енергетичною шкалою проводили за положенням головного максимуму.

При проведенні тестової діагностики структури Si-НК використовувався метод ПФЕГ в рамках МД. Було виявлено дві стійкі форми Si-НК, що містять 20 атомів: довгастий НК, утворений зчепленням двох стабільних НК типу Si₁₀, і сфероїдальний НК, що представляє спотворений додекаедр. Серед більших НК ми детально вивчили ізомери Si₄₅. Вони виглядають як фулерени, але мають внутрішнє ядро. В області таких розмірів структура НК з найменшою енергією характеризується добре скоординованою щільною упаковкою, тоді як НК розміром 10-30 атомів виглядають як витягнуті структури.

Спектри оптичного поглинання Si-НК подібні до спектрів об'ємного c-Si. Як показали С.І. Курганський і Н.А. Борщ [2], для розрахунку НК, що містять атоми лужних металів (наприклад, NaSi₂₀ і KSi₂₀), метод

середньоквадратичного значення не застосовний, оскільки він не містить параметрів для розрахунку систем, що містять атоми лужних металів. Тому для кремній-металевих НК ми використали метод AM1.

Природно, існує ряд проблем, які необхідно вирішити при застосуванні схем оплати для кластерів.

Основна увага повинна бути зосереджена на теоретичному обґрунтуванні спрощеного підходу, сфері застосування та модальностях параметризації. Слід зазначити, що найменший прогрес був досягнутий у вирішенні саме другого завдання - вибору відповідної i , можливо, більш повно обґрунтованої системи параметрів, про що свідчить хоча б їх занадто велика різноманітність в останні роки. Таким чином, при побудові методів AM1 та RMZ було враховано значно більшу кількість параметрів, ніж в інших емпіричних методах. У методі AM1 параметри були визначені для 100 молекул (від 7 до 21 параметрів на елемент), а в методі RMZ параметри визначені для 657 молекул (18 параметрів на елемент). Хоча це, на перший погляд, здається суттєвим, брак дає більш адекватні (порівняно з експериментальними даними) результати теоретичних розрахунків.

Як показано в роботі [162], розрахунок енергії Si-НК за методом GAMESS (RMZ) забезпечує результати, які узгоджуються з експериментальними даними, не гірші, ніж початкові (неемпіричні) результати в основі 6-31G. На додаток до методів AM1 та RMZ ми пропонуємо підхід, заснований на методі ФЕГ [160]. Цей підхід враховує градієнтне розкладання [161] в рамках апроксимації локальної електронної щільності (ЛЕЩ) [2;162]. З метою обґрунтування запропонованої математичної моделі спочатку проведемо порівняльний аналіз методів дослідження НК.

Більшість наближень базується на методі Хартрі-Фока, який є квантово-механічною моделлю, в якій молекулярна система, що складається з N електронів і M ядер, розглядається шляхом наближеного розв'язку рівняння числа стабільності Шредінгера

$$\hat{H}\Phi_i = E_i\Phi_i, \quad (4.1)$$

де $\Phi(x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \dots x_N y_N z_N \sigma_N)$ - повна хвильова функція системи (ХФ) (r_k та σ_k , відповідно, просторова і спінова змінні); H — оператор повної енергії:

$$\hat{H} = -\sum_k^N \left(\frac{\nabla_k^2}{2} + \sum_A^M \frac{Z_A}{R_{kA}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4.2)$$

де ∇_k^2 - оператор кінетичної енергії k -го електрона; Z_A/R_{kA} - потенціал притягування k -го електрона до ядра A ; $1/r_{kl}$ и $Z_A Z_B / R_{AB}$ - потенціали між електронної і між ядерної взаємодії. Неможливість точного розв'язку рівняння Шредінгера (4.1), як диференціального рівняння для багаточасткової задачі, вимагає використання спрощуючих припущень і, перш за все, одноелектронної апроксимації, суть якої пов'язана з представленням повної хвильової функції системи $\Phi(r_1 \sigma_1 \dots r_N \sigma_N)$ як визначене поєднання одиничних електронних функцій $\psi(r_1 \sigma_1)$, $\psi(r_2 \sigma_2)$, називаються молекулярними спіновими орбіталями. Вимоги квантової механіки висуваються до детермінованого представлення повної ХФ, тобто.

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\psi_1(2)\dots\dots\dots\psi_1(N) \\ \dots\dots\dots \\ \psi_N(1)\psi_N(2)\dots\dots\dots\psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.3)$$

Враховуючи лише електростатичні ефекти, кожен спін-орбіталь можна представити як частину радіальної $\varphi_k(r_k \sigma_k)$ молекулярної орбіталі (МО) і спінової частини $\nu(\sigma_k)$:

$$\psi_k(r_k \sigma_k) = \varphi_k(r_k) \nu_k(\sigma_k),$$

при цьому спіновою функцією може бути або $\alpha_k(\sigma_k)$, або $\beta_k(\sigma_k)$.

У випадку, коли система є замкнутою ($S = 0$) системою і містить $2p$ електронів, кожен МО в (3.3) буде перевірено двічі:

$$\Psi_{2k-1} = \varphi_{ka}; \quad \Psi_{2k} = \varphi_k \beta \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Усі Ψ_k повинні представляти собою ортонормований набір лінійно незалежних функцій

$$\int \Psi_k(r_1 \sigma_1) \Psi_a(r_1 \sigma_1) d\tau_1 = \delta_{ka}, \quad (4.4)$$

по причині ортогональності спінових функцій і набір МО φ_k також має таку властивість.

Розв'язок рівняння Шредінгера (2.1) з використанням варіаційного принципу, тобто мінімізації повної енергетичної функціональності $E = \int \Phi^k \hat{H} \Phi d\tau_1 \dots d\tau_N$ за умови ортогональності Ψ_k або φ_k , приводить до рівняння Хартрі - Фока, що має вигляд:

$$\hat{F} \varphi_k(1) = \varepsilon_k \varphi_k(1) \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (4.5)$$

де $\hat{F} = \hat{H}^{OCT} + \hat{G}$ - оператор Хартрі - Фока, визначається оператором ядерного остова

$$\hat{H}^{OCT} = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \sum \frac{Z_A}{R_{Ak}} \right), \quad (4.6)$$

$$G = \sum_{l=1}^n 2\hat{I}_l - \hat{k}_l$$

і оператором міжелектронної взаємодії, що у свою чергу, визначається кулонівським і обмінним операторами:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{l(1)\varphi_m(1)} &= \left[\int \frac{\varphi_{l(2)} \varphi_{l(2)}}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_m(1), \\ \hat{k}_{l(1)\varphi_m(1)} &= \left[\int \frac{\varphi_{l(2)} \varphi_{m(2)}}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_l(1). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Особливість рівнянь Хартрі - Фока (4.5) полягає у тому, що його розв'язок – це власні функції φ_k і власні значення ε_k - можуть бути отримані, якщо відомі оператори \hat{H}^{OCT} и \hat{G} , що самі визначаються через такі МО (4.6), (4.7).

Тому рівняння Хартрі - Фока треба вирішувати ітераційним шляхом, починаючи з пробних МО. Звідси і його назва – рівняння самоузгодженого поля.

Повна енергія у методі Хартрі - Фока виводимо з рівняння

$$E = 2 \sum_k H_{kk} + \sum_k \sum_l (2I_{kl} - k_{kl}), \quad (4.8)$$

де

$$H_{kk} = \int \varphi_k \hat{H}^{OCT} \varphi_k d\tau, \quad (4.9)$$

$$I_{kl} = \int \varphi_{k(1)} \varphi_{k(1)} \frac{\hat{1}}{r_{kl}} \varphi_{l(2)} \varphi_{l(2)} d\tau, \quad (4.10)$$

$$k_{kl} = \int \varphi_{k(1)} \varphi_{l(1)} \frac{\hat{1}}{r_{kl}} \varphi_{k(2)} \varphi_{l(2)} d\tau \quad (4.11)$$

є матричними елементами матриці шпинделя, а також інтегралами кулонівської та обмінної взаємодії, що визначають матрицю міжелектронного відштовхування.

Практичний розв'язок рівнянь Хартрі - Фоки можна отримати, якщо кожен МО подати у вигляді розкладання за відомими функціями, наприклад як лінійну комбінацію атомних орбіталей (ЛКАО):

$$\varphi_j = \sum_A \sum_{pA} C_{ipA} \chi_{pA}, \quad (4.12)$$

де χ_{pA} - атомні орбіталі (АО), що входять у молекулу з атомів; C_{ipA} - вишукувані коефіцієнти розкладання, що визначають конкретний вигляд МО. У такому вигляді застосування змінної призводить до рівнянь Хартрі - Фока - Рутаана:

$$\begin{aligned} |\hat{F} - \varepsilon_i \hat{S}| \hat{C} &= 0, \\ \det|F - \varepsilon S| &= 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Тут рівняння записується у формі матриці, де F - матриця самоузгодженого оператора Хартрі-Фока-Рутаана; S - векторна матриця, а C - матриця власних векторів, які поділені на елементи матриці наступним чином:

$$F_{pq} = H_{pq}^{OCT} + G_{pq}, \quad (4.14)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^{(1)} \chi_q^{(2)} d\tau_1, \quad (4.15)$$

$$H_{pq} = \int \chi_{p(1)} \hat{H}_{pq}^{OCT} \chi_{q(1)} d\tau, \quad (4.16)$$

$$G_{pq} = \sum P_{rs} (J_{pqrs} - \frac{1}{2} J_{pqrs}), \quad (4.17)$$

де $P_{rs} = 2 \sum C_{ir} C_{is}$ - елементи матриці густини (підсумовування проводиться по всіх заповнених МО φ_i)

$$J_{pqrs} = \iint \chi_{p(1)} \chi_{q(1)} \frac{1}{r_{12}} \chi_{r(2)} \chi_{s(2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.18)$$

є аналогами Кулона і обмінними інтегралами між електронним відштовхуванням, побудованими не на МО, а на АО. Власний вектор матриці

$$C_i = (C_{i1} C_{i2} \dots) \quad (4.19)$$

визначає вигляд φ_i , що відповідає власній енергії ε_i . Також наводимо формули розрахунку орбітальної та повної енергії системи в методі Хартрі-Фока-Рутаана:

$$\varepsilon_i = \sum_i H_{ii} + \sum_{j \neq i} (2J_{sj} - k_{ij}), \quad (4.20)$$

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_{j \neq i} (2I_{ij} - k_{ij}), \quad (4.21)$$

$$E = 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i \neq j} (2J_{ij} - k_{ij}). \quad (4.22)$$

Рівняння (4.22) показує, що в методі ХФР повна енергія не дорівнює сумі одноелектронних власних енергій МО, і відрізняється від післяденних величиною міжелектронного відштовхування. Умовою існування спільних розв'язків рівняння ХФР є рівність нульового визначника

$$\det|F - \varepsilon S| = 0, \quad (4.23)$$

де ε - є діагональною матрицею власних значень.

Таким чином, схема розрахунків методом Хартрі-Фока-Рутаана зводиться до наступного:

- розрахунок усіх можливих молекулярних інтеграцій;
- побудова матриць S , H , а також матриць G з перевіреними (або отриманими на попередньому етапі) коефіцієнтами C_{ij} ;
- розв'язок вікового рівняння, а також обчислення повної енергії (4.21.), знаходження нового C_{ij} і так - до самопогодження.

У практичному розв'язанні рівняння ХФР основна складність полягає, як уже зазначалося, у великій кількості незліченних молекулярних інтегралів, число яких зростає зі збільшенням q , як q^n .

Тому природно, що для цих систем введення спрощуючих припущень, серед яких відзначимо вибір обмеженого валентного базису, а також спрощену оцінку ряду цілих молекулярних чисел або навіть цілих матричних елементів.

Одним з хороших наближень, що використовуються в багатьох розрахункових схемах, є ротальне наближення, засноване на енергетичній і просторовій локалізації внутрішніх електронів порівняно з лінійними. У цьому підході вроджені електрони складають «неполяризований, званий протон» молекули, які не змінюється. Це наближення є досить грубим, якщо згадати зсуви ліній, що ведуть до електронів у рентгенівських електронних спектрах.

Тим не менш, цей крок в деяких випадках, і особливо при вивченні великих кластерів, виправданий з практичних міркувань, оскільки дозволяє

зменшити порядок вікового рівняння, або, іншими способами, дає можливість розкласти рівняння ХФР на множники, відокремивши тільки валентний блок:

$$\begin{vmatrix} A_{vv} & & & \\ & B_{vn} & & \\ & & C_{vn} & \\ & & & A, B, C_{val} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.24)$$

У [192] були сформульовані апроксимовані, але чисельно орієнтовані можливості факторизації ХФР, суть ко-яка полягає в тому, що точний вираз для оператора замінюється наближеннями. Це дає можливість виключити точкові орбіталі з процедури самовирівнювання. Така заміна ядерних потенціалів V_A «точковим залишком» $Z_A^{вал}/R_A$ можливий лише при обчисленні малих абсолютних величин, тобтл двоцентрових інтегралів, що входять до складу недіагональних матричних елементів. В одноцентрових інтегралах, які мають великі аблати, помилки, пов'язані з цим грубим підходом, дуже високі [194].

Базовим спрощенням, яке принципово зменшує число, що необхідне для обчислення молекулярних інтегралів, є наближення, яке називається нульовим диференціальним відхиленням (НДВ). Основна ідея цього наближення полягає в тому, щоб нехтувати, як правило, невеликими кількостями, щоб розподіл виду

$$\chi_p(1)\chi_q(1)d\tau_1, \quad p \neq q, \quad (4.25)$$

ті, які пов'язані з малим диференціальним перекриттям.

У неорганічній квантовій хімії підхід НДВ був сформульований Поплом (J.A.Pople), Сігалом (G.A.Segal), як описано в нашій статті [12]. Характеризується двома причинами, які є наслідками (4.25). Перша умова - ігнорувати пересічні інтеграли в рівняннях поля, що самозбігаються (4.23) $S_{pq} = \delta_{pq}$, внаслідок чого рівняння (4.23) спрощується таким чином:

$$\begin{aligned}(\hat{F}^{\text{HДП}} - \varepsilon)\hat{C}^{\text{HДП}} &= 0, \\ \text{del}|\hat{F}^{\text{HДП}} - \varepsilon| &= 0.\end{aligned}\quad (4.26)$$

Спрощено матрицю міжелектронної взаємодії G , в якій знехтувано інтегралами, що містять розподіл

$\chi_{pA(1)}\chi_{qB(1)}$ (при $A + B$):

$$\langle \chi_{pA(1)}\chi_{qB(1)} | \chi_{rC(2)}\chi_{sD} \rangle = \delta_{AB}\delta_{CD} \langle \chi_{pA}\chi_{qA} | \chi_{sC}\chi_{sC} \rangle. \quad (4.27)$$

Це друга умова. Крім того, як буде показано нижче, необхідно ввести додаткову умову, пов'язану з обчисленням елементів матриці.

Зупинимось на питанні теоретичного обґрунтування наближення ПДП. Легко показати, що для того, щоб користувач порушив першу умову, досить перейти від основи АО $\{\chi\}$ до т.зв. симетрично-ортогонального базису $\{\lambda\}$, що пов'язаний з початковим базисом $\{\chi\}$ ортогональним перетворенням Льовдіна, запропонованим у 1959 р. [195]:

$$\{\chi\} \rightarrow \hat{S}^{-1/2}\{\lambda\}, \quad (4.28)$$

де \hat{S} - матриця перекривання (4.15).

Тоді у базисі $\{\lambda\}$ рівняння СУП (4.23) матиме вигляд

$$\begin{aligned}(\hat{F}^\lambda - \varepsilon)c^\lambda &= 0, \\ \hat{F}^\lambda &= S^{-1/2}\hat{F}^\chi S^{-1/2}; \quad \hat{C}^\lambda = S^{1/2}\hat{C}^\chi.\end{aligned}\quad (4.29)$$

При цьому шляхом розкладання матричних елементів одноелектронних операторів H_{pq}^λ і G_{pq}^λ за степенями матриці \hat{S} з точністю до членів другого порядку меншості по \hat{S} виконується співвідношення:

$$(p_A q_A r_B s_B)^\lambda \approx p_A q_A | r_B s_B, \quad (4.30)$$

$$(p_A q_B r_C s_D)^\lambda \approx 0, \quad A \neq B, \quad C \neq D, \quad (4.31)$$

Тобто частково виконується і друга умова апроксимації НДВ, з точністю до S^3 матричні елементи матриці $G^{\text{НДП}}$ імітують G_{pq} дійсної матриці міжелектронної взаємодії. Однак ці співвідношення не виконуються для елементів критичної матриці H_{pq} :

$$H_{pq}^{\lambda} \neq H_{pq}^{\chi}, \quad H_{pp}^{\lambda} \neq H_{pp}^{\chi}. \quad (4.32)$$

Однак помилки досить великі. Слід зазначити, що одноелектронні енергії є невеликими відмінностями дуже великих значень $H_{pq} < 0; G_{pq} > 0$, Не можна розрахувати помилки, з якими H_{pq}^{λ} і G_{pq}^{λ} , були однаковими (у цьому полягає точність наближення).

Існує кілька можливостей для розрахунку H_{pq} в схемі НДВ. Однак, найбільш поширеною є параметрична оцінка $H_{pq}^{\text{НДП}} \approx H_{pq}^{\lambda}$, основана на вимозі $F_{pq}^{\text{НДП}} \sim F_{pq}^{\lambda}$. Цей метод заснований на здатності апроксимувати вид

$$H_{p_A p_A}^{\text{НДП}} = H_{p_A p_A}; \quad H_{p_A}^{\text{НДП}} H_q = 0; \quad (4.33.)$$

$$H_{p_A q_B} = \beta_{AB} S_{p_A q_B}, \quad (4.34.)$$

де параметр β_{AB} має залежати від A і B , а не від виду АО, де і можна визначити різними способами. У приватному вигляді

$$\beta_{AB} = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B), \quad (4.35.)$$

де параметри β_A и β_B визначають з 2-атомних молекул типу A_2 в повному і наближеному методі СУП [194].

В іншій схемі розрахунок β_{AB} здійснюється за тією ж формулою, але один з атомів повинен бути фіксованим (гідриди, оксиди тощо). Існує також метод, який передбачає обчислення β_{AB} по 2-атомним фрагментам AH, AV, XV (на том же R_{AX}) повної системи Axv в рамках метода СУП і наближення НДВ.

Зауважте, що оскільки розрахунки методу базуються на реалізації «точних» рівнянь СУП у симетрично-ортогональному базисі, розрахунок є \hat{C} и \hat{P} необхідним провести обернене перетворення:

$$C = S^{-1/2} C^{HДП}, \quad p = S^{-1/2} p^{HДП} S^{-1/2} \quad (4.36.)$$

Численні розрахункові схеми для апроксимації НДВ можна розділити на три основні варіанти, різні за складністю. А саме, підхід, який називають нехтуванням подвійним диференціальним перекриванням (ПДП), реалізується шляхом припущення умов роботи ПДП без подальшого спрощення. У матриці елементів $G_{pq}^{ПДП}$ залишаються лише 2-центрові інтеграли з одним із будь-яких із наведених нижче способів обчислення матриці H_{pq} :

$$F_{p_A q_A}^{HДП} = H_{p_A q_A} + \sum_B \sum_{rS} \langle p_A q_A | r_B s_B \rangle - \frac{1}{2} \sum_{rS} p_{rs} \langle p_A s_A | r_A q_A \rangle, \quad (4.37.)$$

$$F_{p_A q_A}^{ПДП} = H_{p_A q_B} - \frac{1}{2} \sum_S \sum_r^B p_{rs} (p_A s_A | r_B q_B). \quad (4.38.)$$

Наближення ПДП відповідає імітації матричних елементів s_{pq}^λ з точністю до третього порядку меншості по S [194]. Розрахункові проблеми, пов'язані з реалізацією цього наближення, залишаються значними через необхідність обчислення досить великої кількості інтегралів різних типів.

У варіанті наближеної схеми НДВ, званої як часткове нехтування диференціальним перекриттям (ЧПДП), основні умови доповнюються ще однією сильнішою вимогою

$$\langle p_A q_A | s_B s_B \rangle = \delta_{pq} \delta_{rs} \langle p_A p_A | r_B r_B \rangle, \quad (4.39.)$$

що призводить до відкидання всіх гібридних інтегралів. Це спрощення не є строго обґрунтованим і впливає тільки з відносної малості інтегралів, що відкидаються в порівнянні з іншими інтегралами кулонівського типу. Однак, оскільки таких інтегралів дуже багато, важко оцінити ефект такого спрощення. Слід підкреслити, що введення умови призводить до порушення інваріантності наближення щодо перетворення локальних систем координат,

вибраних на атомах, щодо яких визначено вихідні атомні орбіталі. Для того, щоб зберегти цю інваріантність, необхідно використовувати деякі усереднені значення кулонівських інтегралів γ_{AB} , способи очищення яких досить численні, проте найбільшою популярністю користується співвідношення:

$$\gamma_{AB} < ns_A ns_A | ns_B ns_B >. \quad (4.40.)$$

Гнучкіший, а й складніший шлях запропонований Борном і Хуан-Куном в 1958 р., що викладено у монографії автора [12] (багатоцентрове НДП МЦ), у якому усереднення виробляється лише з кожному типу АО ($\gamma_{AB}^{ss}, \gamma_{AB}^{sp}, \dots$), наприклад,

$$\gamma_{AB}^{sp} = \frac{1}{3} \sum_{a=1}^3 (ns_A^2 | np_B^a), \quad a = (x, y, z). \quad (4.41.)$$

У методі повної зневаги двократним перекриванням (ПДП) додаткові вимоги методу ЧПДП посилені обліком у матриці міжелектронної взаємодії лише одноцентрових кулонівських інтегралів

$$(p_A q_A | r_A s_A) = \delta_{pq} \delta_{rs} (p_A^2 | r_A^2). \quad (4.42.)$$

Введення цієї умови призводить не тільки (подібно до нагоди ЧПДП) до порушення інваріантності обертання локальних систем координат, а й будь-якого змішування вихідних атомних орбіталей, тобто до гібридизації. Для збереження цієї фізично очевидної вимоги при обчисленні матричні елементи матриці міжелектронної взаємодії ПДП доводиться використовувати усереднені значення всіх одно-і двоцентрових інтегралів, що залежать тільки від природи атомів, які безпосередньо взаємодіють між собою і не залежать від конкретного виду атомних орбіталей:

$$\begin{aligned} \gamma_A &= p_A^2 | p_A^2 = q_A^2 | q_A^2 = \dots \\ \gamma_{AB} &= \langle p_A^2 | q_B^2 \rangle = \langle p_B^2 | r_B^2 \rangle = \dots \end{aligned} \quad (4.43.)$$

При теоретичній оцінці необхідно обчислювати ці інтеграли, як рекомендується в [196; 194], на функціях s-типу.

Такий підхід дозволяє записувати матричні елементи, необхідні для вирішення рівнянь самоузгодженого поля ПДП, у досить простому вигляді:

$$F_{p_A p_A}^{\text{ППДП}} = H_{p_A p_A} - \frac{1}{2} p_{pp}^A \gamma_A + \sum_B p^B \gamma_{AB}, \quad (4.44.)$$

$$F_{p_A q_A}^{\text{ППДП}} = H_{p_A q_A} - \frac{1}{2} p_{pq} \gamma_{AB}, \quad p^B = \sum_r^B p_{rr}. \quad (4.45.)$$

Встановлено, що наближення ПДП відповідає імітації матричних елементів G_{pq}^λ з точністю до членів другого порядку малості в розкладанні за ступенями матриці S . Найголовнішим недоліком цього наближення є нівелювання специфіки АТ різної симетрії ($s, p, d \dots$) і, зокрема, досить схематичну картину розподілу електронної щільності в молекулах з різноманітним хімічним складом. Тим не менш, методи НДП навіть у самій спрощеній схемі ПДП все ж таки можуть бути використані для дослідження енергетичної будови, і, більше того, вони досить ефективні при аналізі рядів подібних між собою сполук, наприклад, у системах, де хімічний склад змінюється в обмежених межах. Перейдемо тепер до опису однієї з найбільш уживаних напівемпіричних схем наближення НДП - схеми ППДП/2, яку зазвичай застосовують на практиці.

У стандартній схемі наближення ПДП/2 використовується наступна параметризація. Величина, що входить у діагональний матричний елемент кістякової матриці, обчислюється або в наближенні Гіпперт - Майєр і Скляра, або у вигляді орбітального потенціалу іонізації з урахуванням заряду атома в молекулі. Хорошою апроксимацією є наближення Малікена через потенціали іонізації (I_{p_A}) і ПС до електрону (A_{p_A}): $U_{pp} = \frac{1}{2}(I_{p_A} + A_{p_A})$ [196].

Величини V_{AB} , що характеризують середні взаємодії будь-якої $AO_{\chi_{pp}}$ з потенціалом V_B , визначаємо за формулою

$$V_{AB} = -Z_{BYAB}^* \quad (4.46)$$

де Z_V^* - заряд атома В за від'ємом його внутрішніх електронів. Недіагональні МЕ основної матриці вираховується за формулою:

$$U_{p_A p_A} = \langle p_A | -\frac{\nabla^2}{2} - V_A | q_A \rangle - \sum \langle p_A | U_B | q_A \rangle \approx 0, \quad (4.47.)$$

$$H_{p_A q_A} \approx \beta_{AB} S_{p_A q_B} \cdot \gamma_A. \quad (4.48.)$$

Для визначення величини γ_A використовують емпіричне співвідношення

$$\gamma_A = I_A - A_A, \quad (4.49.)$$

а для 2-центрових інтегралів - одно з співвідношень:

$$\gamma_{AB} = \left[R_{AB} + \frac{2}{\gamma_A + \gamma_B} \right]^{-1}, \quad \gamma_{AB} = \left[R_{AB}^2 + \left(\frac{2}{\gamma_A + \gamma_B} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (4.50.)$$

Ця схема непогано зарекомендувала себе у розрахунках систем, які з атомів з валентними ns , пр електронами. Крім схеми ПДП/2, існують інші варіанти наближення НДВ, якими досить часто застосовують для дослідження електронної структури кластерів.

Крім перерахованих вище наближених схем методу молекулярних орбіталей, існує група методів, де міжелектронна взаємодія в явному вигляді взагалі не враховується. Тому замість точного одноелектронного гамільтоніана Хартрі-Фока використовується ефективний гамільтоніан, а проблема знаходження одноелектронних МО зводиться до вирішення секулярного рівняння.

$$\left| F_{pq}^{\text{eff}} - \epsilon S_{pq} = 0 \right|, \quad (4.50.)$$

Де МЕ ефективного гамільтоніана F_{pq}^{eff} не обчислюються, а є параметрами. Діагональні матричні елементи беруться або у вигляді потенціалів іонізації для даної атомної орбіталі ($F_{pp}^{\text{eff}} = -I_p$), або у вигляді

енергії іонізації валентного стану. В останньому випадку значення діагонального матричного елемента є функцією ефективного заряду на атомі і рішення завдання може бути проведено методом послідовних наближень (самоузгодження за зарядом і конфігурації). Для недіагональних матричних елементів використовується одна з наближених формул:

$$F_{pq}^{\varepsilon\phi\phi} = \frac{1}{2} k S_{pq} (F_{pp} + F_{qq}), \quad (4.52.)$$

$$F_{pq}^{\varepsilon\phi\phi} = k S_{pq} \sqrt{F_{pp} F_{qq}}, \quad (4.53.)$$

$$F_{pq}^{\varepsilon\phi\phi} = S_{pq} \left(\frac{F_{pp} + F_{qq}}{2} + k \right), \quad (2.54.)$$

$$F_{pq}^{\varepsilon\phi\phi} = S_{pq} \frac{F_{pp} + F_{qq}}{2} + T_{pq}, \quad (2.55.)$$

де k – чисельний параметр, T_{pq} – матричні елементи оператора кінетичної, а U_{pp} – потенційної енергії ($F_{pp} \sim U_{pp}/2$ за теоремою віріалу). У розрахунках шляхом проведення самоузгодження по заряду обчислення зарядів на атомах, атомних і сумарних заселеностей проводиться за формулами Малікена [196]:

$$n(p_\mu \nu) \sum_i^{зан} 2 g_i c_{i,p_\mu} S_{p_\mu, q_\nu} c_{i,q_\nu}, \quad n(\mu, \nu) = \sum_p \sum_q n(p_\mu, p_\nu), \quad (4.56.)$$

$$N(p_\mu) = \sum_i^{зан} g_i c_i p_\mu \sum_{q_\nu} S_{p_\mu, q_\nu} c_{i,q_\nu},$$

де $g_i = 1$ або 2 - числа заповнення МО; індекс p_μ означає p -базисну орбіталь на μ -центрі. Повна електронна енергія (ε) системи у цьому наближенні дорівнює

$$\varepsilon = \sum_i^{зан} q_i \varepsilon_i, \quad (4.57.)$$

Тобто, дорівнює сумі одно електронних енергій.

Для визначення потенціалів іонізації або енергії збудження при зіставленні результатів розрахунків з даними ультрафіолетової, рентгенівської

та електронної спектроскопії (наприклад, взятих з роботи) необхідно знати повні енергії як основного стану нейтральної (вірніше, вихідної) системи, так і системи, з якої видалений один електрон, що відповідає переходу $[A] \rightarrow [A^+]$. Такий спосіб обчислення потенціалів іонізації або енергії збудження позначають як Δ ССП.

Вище описані наближення, які використані нами для побудови математичної моделі, спрямованої на проведення тестової та функціональної діагностики структури ПК.

Для проведення наближеної оцінки потенціалів іонізації можна скористатися теоремою Купманса, що дозволяє знаходити шукані величини, виходячи з розрахунку основного стану кластера. У наближенні «заморожених орбіталей» перехід та видалення електрона розглядається як одноелектронний процес переходу (або іонізації) електрона з МО φ_i на вакантну МО φ_j^* (або на φ_∞).

У такому випадку

$$E(^{1,3}\Phi_{i \rightarrow j^*}) - E(^1\Phi_0) = (\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i) - (J_{ij} - k_{ij}) \pm k_{ij}, \quad (4.58.)$$

де «+» відповідає синглетному, а «-» триплетному збудженим станам.

Якщо для іонізації $J_{i\infty} = k_{i\infty} = 0$, $\varepsilon_\infty = 0$, отримаємо, що

$$I_i = E(\Phi_{i \rightarrow \infty}) - E(^1\Phi_0) = -\varepsilon_i. \quad (4.59.)$$

Цей результат є також наслідком структури рівнянь Хартрі-Фока-Рутаана (4.13). Рівняння Хартрі - Фока можуть бути переписані в дещо іншій формі, ніж (4.5) - (4.7) (див., наприклад, виклад Слетера [194]), тобто

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \right) \varphi_i(1) + \left[\sum_j \varphi_j^*(2) (1/r_{12}) \varphi_j(2) d\tau_2 \right] \varphi_i(1) - \\ & - \left[\sum_{j|i} \frac{\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) / r_{12} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_2}{\varphi_i^*(1) \varphi_i(1)} \right] \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1), \end{aligned} \quad (4.60.)$$

де перший член є одноелектронним, а другий і третій - двоелектронні, які являють собою відповідно кулоновський і обмінний потенціали (в останньому

підсумовування проводиться тільки по паралельних спинах); $\varphi_i(1)$ - позначає електрон у точці r_1 описуваної спинорбітальною i , а підсумовування в обмінному потенціалі проводиться для електронів з тим же напрямком спина.

Для проведення статистичного обліку обмінного потенціалу введемо значення, слідуючи до Слетера [194],

$$p_{ex}^{(1)}(1,2) = \sum_{j||i} \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)}. \quad (4.61.)$$

Густина обмінного заряду у точності дорівнює одиниці. Якщо $r_2 = r_1$ то $\rho_{ex}^{(i)}(1,1) = \sum_{j||i} |\varphi_j(1)|^2$, то додана густина заряду у точці r_1 від усіх інших електронів з такими ж значеннями спіна. Рахуючи, що $|\varphi_i|^2$ залишається практично сталою, можна припустити, що обмінна густина заряду займає «ферміївську діру», що знаходиться у точці r_1 , а її радіус можна визначити з умови

$$\int p_{ex} d\tau = \frac{4\pi}{3} R^3 \sum_{j||i} |\varphi_j(1)|^2 = 1. \quad (4.62.)$$

Як результат формула густини спрощується до такого виразу:

$$-\sum_{j||i} \frac{\int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) / r_{12} \varphi_j(1)\varphi_i(2) d\tau_2}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} p^{(i)}(1) \right]^{-1/3}. \quad (4.63.)$$

В методі СУП X_α розсіяних хвиль вносимо наближений спосіб врахування обмінного потенціалу для електрона в точці r_1 із спин-орбітальною i :

$$V_{X_\alpha} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} p^{(i)}(1) \right]^{1/3}, \quad (4.64.)$$

де параметр альфа є підгоночним (звідси назва X_α) і може бути знайдений, наприклад, з умови рівності повних енергій у методах ХФ та ХФС для відповідного вільного атома. Рівняння ССП з урахуванням обмінного потенціалу (4.64) зветься рівнянь ХФС і мають вигляд:

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} + V_{\text{кул}}^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{1}) + V_{X_a}^{\uparrow}(\mathbf{1}) \right] \varphi_k(\mathbf{1}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{1}) \quad (4.65.)$$

У межах наближеного методу СУП - $X_{\text{альфа}}$ – розсіяних хвиль, було запропоновано розділити весь простір на три області: область атомних сфер (I), внутрішньоатомна область (II) та зовнішня область (III). При цьому вводяться такі припущення. Молекулярний потенціал

$$V^1(\mathbf{1}) = V_{\text{кул}}^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{1}) + V_{\text{ex}}(\mathbf{1}) \quad (4.66.)$$

сферично усереднюється в областях I та III та усереднюється за обсягом в області II. У разі, коли кластер має сумарний заряд: (наприклад, у випадку іона), сфера Ватсона є зарядженою і несе компенсуючий заряд.

Метод багаторазового розсіювання. Якщо розкласти загальне рішення рівняння Шредінгера як різних функцій у різних галузях, то областях I і III воно матиме вид

$$\varphi_{I,III}^j(r) = c_i^j R_i^j(E, r) Y_L(R), \quad (4.67.)$$

де $R_i^j(E, r)$ - розв'язок радіального рівняння Шрьодінгера

$$\left\{ -\frac{1}{r_2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^j(r) - E \right\} R_i^j(E, r) = 0, \quad (4.68.)$$

а в області II

$$\varphi_{II}^j(r) = \sum_L B_L^j i_l(kr_j) Y_L(r_j) + \sum_L A_i^j k_l^{(0)}(kr_j) Y_L(r_j), \quad (4.69.)$$

де i_l – сферичні функції Бесселя; $k_l^{(0)}$ - сферичні функції Ханкеля першого ряду, а $k = (E - V_{II})^{1/2}$. Вимога безперервності хвильових функцій та їх перших похідних на межах вказаних зон призводить до секулярного рівняння, рішення якого дозволяє визначити значення E та коефіцієнтів розкладання.

Модель перехідного стану. У СУП X_a методі власні значення є приватними похідними повної енергії за числами заповнення

$$\varepsilon_{i X_a} = \frac{\partial \langle E_{X_a} \rangle}{\partial n_i} . \quad (4.70.)$$

З цієї причини вони не задовольняють теорему Купмансу. Якщо розкласти повну енергію в ряд Тейлора за числами заповнення

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \langle E_0 \rangle + \sum_i (n_i - n_{i_0}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j (n_i - n_{i_0})(n_j - n_{j_0}) \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_i \partial n_j} \right|_0 + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k (n_i - n_{i_0})(n_j - n_{j_0})(n_k - n_{k_0}) \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right|_0 + \dots, \quad (4.71.) \end{aligned}$$

то прямими обчисленнями можна показати, що це члени, вище другого порядку, малі. Таким же чином може бути розкладена в ряд Тейлора та енергія іонізації:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \langle E(n_i = n_{i_0}) \rangle - \langle E(n_i = n_{i_0} - 1) \rangle = \\ = & \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_i^2} \right|_0 + \frac{1}{3} \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n_i^3} \right|_0 + \dots \quad (4.72.) \end{aligned}$$

Якщо визначити «перехідний» стан, як середню точку між початковим і кінцевим станами, тобто.

$$n_i = n_{i_0} - 1/2, \text{ то } \Delta E = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_+ \dots . \quad (4.73.)$$

Розрахунки показали, що поправки до вкрай малі і для оцінки енергій збудження та потенціалів іонізації молекул можна користуватися лише першим членом формули (4.73.).

4.2. Параметризований метод контролю розподілу електронної густини в НКП

Нами запропоновано підхід для вивчення атомної, електронної та фононної структур атомарних кластерів, в основу якого покладено метод функціоналу електронної щільності (ФЕЩ) Кона-Шема. При моделюванні

враховується градієнтне розкладання у межах наближення локальної електронної щільності (ЛЕЩ). У запропонованому методі ФЕЩ (позначимо як параметризований метод функціоналу електронної щільності – ПФЕГ [179]) застосовується кілька емпіричних параметрів. Використання невеликої кількості параметрів мінімізує зусилля у визначенні конкретних фізико-хімічних характеристик атомно-молекулярних систем. У цьому сенсі даний підхід тісно «прив'язаний» до класичного «ab initio» - дослідження ФЕЩ, і тому гарантує хорошу «переносимість» параметрів від запропонованого методу до методу ФЕГ.

З іншого боку, використання деяких наближень у ПФЕГ розрахунку робить обчислювальну процедуру надзвичайно швидкою. Цей підхід анітрохи не гірший за традиційні «ab initio» методи, засновані на коректнішому застосуванні схеми Хартрі-Фока, де враховується електронна кореляція. Розрахункова схема дозволяє провести вивчення досить великих кластерів (до 100 атомів) з дуже хорошою точністю результатів. Крім того, ПФЕГ дозволяє з'ясувати динаміку процесів у рамках стандартної молекулярно-динамічної процедури.

Розглянемо основні тези методу ПФЕГ, пов'язуючи їх із методом МД [165;166]. ПФЕП підхід заснований на методі МО ЛКАО – наближенні хвильових функцій Ψ :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu} \zeta_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (4.74.)$$

де ζ_{μ} — АО, що використовують як базисні ХФ і записують у формі [199]:

$$\zeta_{\mu} = N_{\mu} r^{n^*-1} e^{-\alpha_{\mu} r} Y_{lm}, \quad (4.75.)$$

де N_{μ} — нормувальна стала;

α_{μ} — параметр Слетера, що визначається за алгоритмом [164];

Y_{lm} — сферичні гармоніки;

n^* — ефективне квантове число [187].

Застосування методу МО ЛКАО призводить до стандартних рівнянь, в яких матричні елементи гамільтоніана $H_{\mu\nu}$ і матриці перекриття $S_{\mu\nu}$ визначені як:

$$H_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \hat{H} | \zeta_\nu \rangle, \quad S_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \zeta_\nu \rangle. \quad (4.76.)$$

В методі ПФЕГ гамільтоніан системи має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{eff}(\vec{r}), \quad (4.77)$$

де \hat{T} — оператор кінетичної енергії,

$V_{eff}(\vec{r})$ — ефективний потенціал Кона-Шема.

Представимо $V_{eff}(\vec{r})$ у вигляді суперпозиції потенціалів нейтральних атомів (V_j^0):

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_j V_j^0(\vec{r}_j), \quad (4.78.)$$

де

$$r_j \equiv |\vec{r} - \vec{R}_j|.$$

Апроксимація потенціалу $V_{eff}(\vec{r})$ у вигляді (2.78) погоджується з виразом для МЕ $H_{\mu\nu}$:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \zeta_\mu | \hat{T} + V_j + V_k | \zeta_\nu \rangle, & \mu \cap \nu \in \{j, k\} \\ 0 & \end{cases}. \quad (4.79.)$$

Таким чином, до гамільтонової матриці входять двочасткові члени ($H_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}$), які розраховуються самоузгоджено і досить точно. Саме в цьому полягає важлива перевага підходу ПФЕГ.

Матричні елементи гамільтоніана, матриці перекривання дозволяють визначити вид хвильових функцій і енергетичні терми досліджуваної моделі. Згідно з наближенням цього підходу, всі матричні елементи залежать від міжатомних відстаней, тому для кожної пари атомів моделі матричні елементи обчислюються лише один раз з кроком $0,1 \times a_B$ (тут - a_B - радіус Бору). Використовуючи аналітичні формули чисельного інтегрування, можна

провести інтерполяцію розрахункових величин для перетворення інтегралів у реальній системі координат досліджуваної моделі. Основний час розрахунків йде проведення процедури діагоналізації матриці. Наближення, сформульовані вище, призводять до характеристичних рівнянь, аналогічним: а) розширеному методу Хюккеля; б) методу сильного зв'язку [166].

Зауважимо, що якість результатів для НК, особливо при обчисленні енергії хімічного зв'язку E_B , може бути покращена за рахунок використання базисних хвильових функцій та потенціалів, які відповідають трохи «стислим», а не вільним атомам. Таке «стискання» може бути досягнутий шляхом введення штучного додаткового потенціалу відштовхування у вигляді $(r/r_0)^k$. Потенціал подібного виду може бути запропонований для оптимізації параметрів, що входять до методу ФЕГ при обчисленні зонної структури кристалів. Основний ефект потенційної добавки типу $(r/r_0)^k$ полягає, з одного боку, в демпфуванні довгохвильової частини базисних хвильових функцій і, з іншого - у збереженні виду цієї функції поблизу околиці точки r_0 . Для атомів вуглецю і кремнію додатковому термі гамільтоніана $(r/r_0)^k$ використовувалося значення $k=2$. Зміна значень параметра k трохи покращує результати розрахунків. Система N нерелятивістських електронів, описується гамільтоніаном

$$H = T + V + U. \quad (4.80.)$$

тут T - оператор кінетичної енергії електронів

$$T = -\frac{1}{2m} \hbar \sum_i \Delta_i, \quad (4.81.)$$

де

m – маса електрона,

Δ_i - оператор Лапласа для i -й частинки,

V - оператор потенціальної енергії системи електронів у зовнішньому полі, U -оператор енергії електростатичного відштовхування електронів.

У методі ФЕГ розподіл електронної густини $\rho_g(r)$ однозначно визначає всі основні властивості багатоелектронної системи, у тому числі її хвильові функції. При цьому енергія багатоелектронної системи у зовнішньому полі $V(r)$ є функціоналом від $V(r)$:

$$E[p(r)] = \int v(r)p(r)dr + G[p(r)]. \quad (4.82.)$$

Останній доданок залежить від хвильової функції системи електронів, яка визначається розподілом їх густини

$$G[p(r)] \equiv \int \Psi^*[p(r)](T + U)\Psi[p(r)]dr \quad (4.83.)$$

(символ * означає комплексне спряження).

Енергія мінімальна для основного стану системи:

$$E[p(r)] \geq E[p_g(r)]. \quad (4.84.)$$

де

$\rho_g(r)$ - розподіл електронної густини в основному стані.

Проте фундаментальність і простота теореми Хоенберга і Кона [160], має приховані труднощі. Для знаходження електронної щільності та інших характеристик електронної системи потрібно знати явний вид функціоналу (4.82). Разом з тим, явний вид цього функціоналу невідомий, і виникає необхідність у залученні додаткових положень для знаходження виду $E[\rho(r)]$.

Формально функціонал (4.82.) можна представити так:

$$E[p(r)] = \int v(r)p(r)dr + T_0[p(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 p(r)p(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[p(r)], \quad (4.85.)$$

де

e - заряд електрона,

r, r' - просторові координати.

Другий доданок - це кінетична енергія невзаємодіючих електронів, а третє - енергія електростатичної взаємодії між ними. Останній доданок, $E_{xc}[p(r)]$, являє собою деякий функціонал електронної щільності, що неявно

залежить від $V(r)$. Його прийнято називати обмінно-кореляційною енергією електронного газу. Фактично рівність (4.85) є визначенням цього функціоналу. Відповідно одна з основних проблем методу функціоналу щільності полягає у визначенні виду функціоналу $E_{xc}[\rho(r)]$,. Тому є ряд наближених методів розрахунку цього функціоналу.

Мінімізація функціоналу (4.82.) в одноелектронному наближенні призводить до системи самоузгоджених рівнянь (рівняння Кона-Шема)

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_j + v(r) + \int \frac{e^2 p(r') dr'}{|r-r'|} + v_{xc}(r) - E_j \right) \varphi_j(r) = 0. \quad (4.86.)$$

тут $\rho_g(r)$ - густина електронів

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(r) \varphi_j(r) \quad (2.87.)$$

де

$V_{xc}(r)$ - обмінно-кореляційний потенціал,

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]}, \quad (4.88.)$$

де

E_j - одноелектронні рівні енергії,

$\varphi_j(r)$ - одноелектронні ХФ, $j = 1, \dots, N$.

Енергія основного стану багатоелектронної системи в цьому наближенні дається співвідношенням:

$$E = \sum_{j=1}^N E_j - \frac{1}{2} \int \frac{e^2 p(r)p(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{xc}(r) p(r) dr. \quad (4.89.)$$

Формально рівняння Кона-Шема є точними, проте існує проблема зв'язку між $V_{xc}(r)$ та електронною густиною. В даний час можна вважати доведеним, що потенціал $V_{xc}(r)$ може бути визначений однозначно, причому використання при цьому одноелектронного наближення не відіграє принципової ролі. Як

показано у [2] при використанні потенціалу $V_{xc}(r)$ вдається точно відтворити розподіл електронної густини в ПК. Крім того, верхній зайнятий рівень ізольованої системи електронів без зовнішнього поля однозначно пов'язаний з потенціалом іонізації. При цьому для системи з кінцевим числом електронів асимптотичний хід електронної щільності цілком визначається верхньою зайнятою одноелектронною функцією (атомною або молекулярною орбіталлю).

Застосування методу функціоналу щільності потрібно мати хоча б наближений спосіб знаходження $E_{xc}[p(r)]$. Формально для однорідного електронного газу у наближенні локальної щільності

$$E_{xc} = \int \rho \varepsilon_{xc} dr, \quad (4.90.)$$

де

ε_{xc} - локальна обмінно-кореляційна енергія електронів, визначена з формули : $\varepsilon_{xc} = 9[(\frac{3}{4}\pi)\rho]^{1/3}$.

Для неоднорідних систем для локальної енергії ε_{xc} були отримані у вигляді градієнтного розкладу;

$$\varepsilon_{xc} = g[\rho(r), \nabla\rho(r)\nabla^2\rho(r)]. \quad (4.91.)$$

У методі ПФЕГ нами була спроба знаходження обмінно-кореляційної енергії, як функціоналу електронної густини. Зокрема, вона представлялася у вигляді нелокального функціоналу. Отже, у виразі для повної енергії $E[\rho(\vec{r})]$ записаної у формі Кона-Шема, використовуються власні значення енергії ε_i :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \left[\int d^3r V_{eff} \rho - \int d^3r V_{ext} \rho \right] + E_{xc} - \frac{1}{2} \int d^3r V_{xc} \rho + E_N, \quad (4.92.)$$

де

V_{ext} - зовнішній потенціал, потенціал електрон-ядерної взаємодії;

E_{xc} - обмінно-кореляційна енергія;

V_{xc} - обмінний потенціал;

E_N - енергія відштовхування ядер.

Визначення електронної густини ρ і потенціалу V як суперпозиції атомно-подібних доданків: ($\rho = \sum_i \rho_i$, $V = \sum_i V_i$) дозволяє записати повну енергію

$E[\rho(\vec{r})]$:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^{occ} E_i - \frac{1}{2} \sum_j \sum_j \int d^3r V_j \rho_j - \frac{1}{2} \sum_j \sum_j \int d^3r \frac{Z_j \rho_j}{r_j} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_j \int d^3r \tilde{V}_{xcj} \rho_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \int d^3r \frac{Z_j Z_{j'}}{R_{jj'}}, \quad (4.93.)$$

де $R_{jj'}$ - між ядерна відстань $R_{jj'} = |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|$;

Z_j - заряд ядра j -го атома;

ρ_j - електронна густина, що локалізована на j -м атомі;

ε_j - одноелектронна енергія.

Для великих міжядерних відстаней енергія електрон-ядерної взаємодії компенсує сильне міжядерне відштовхування. Тому, двоцентрові вклади звертаються в нуль за рахунок екрануючого потенціалу $\int d^3r V_j \rho_{j'} = 0$, $j \neq j'$.

Крім того, припустивши, що $\int d^3r \tilde{V}_{xc} \rho_{j'} = 0$ і, записавши повну енергію модельної структури у вигляді суми одноелектронних рівнів, отримаємо вираз для проведення оцінок енергії окремого хімічного зв'язку ε_B , а також енергії Кона-Шема ε_{n_j} атомних орбіталей n_j :

$$E_B = E - \sum_j E_j \approx \sum_i^{occ} E_i - \sum_j \sum_{n_j} E_{n_j}. \quad (4.94.)$$

Зауважимо, що вираз (4.94) є суворим лише великих міжатомних відстаней. Так, подані на рис. 4.1. криві ілюструють залежність енергії двоатомного кластера кремнію від міжатомної відстані. Розбіжність у значеннях величин E_B^{ccn} і ε_B зростає зі зменшенням між'ядерної відстані, проте

це збільшення є досить «гладким» і така різниця фактично звертається в нуль досить швидко (вже на «відстань» $\frac{2}{3} \cdot r_0$ від точки r_0).

Таким чином, у методі ПФЕГ замість розрахунку енергії зв'язку ε_B через повну енергію $E[\rho(\vec{r})]$ моделі, як представлено у рівнянні (4.82), можна використовувати співвідношення:

$$E_B^{нрїбл} \approx E_B + \frac{1}{2} \sum_j \sum_j U(R_{jj}), \quad (4.95.)$$

де $\Delta E_{jj'} = \varepsilon_B - E_B^{ccn}$ для відповідних значень 2-атомних молекул.

Параметри короткодіючого відштовхувального парного потенційного терму $\Delta E_{jj'}$ залежать від різниці між енергіями хімічних зв'язків ε_B і E_B^{ccn} . Запропонована нами схема ПФЕГ оцінок енергії хімічних зв'язків, використовується в традиційних схемах методу сильного зв'язку. Однак у методі ПФЕГ поправка $\Delta E_{jj'}$ відповідає короткодіючого діапазону енергій, тобто там, де емпіричні оцінки, що використовуються в методі сильного зв'язку, неефективні.

Таким чином, у пропонованому підході фактично проводиться оптимізація виду базисних хвильових функцій шляхом нехтування тричастинними потенційними вкладками.

Тестова діагностика, проведена нами, в рамках більш простих алгоритмів типу МІЕНТ-альфа (модифікованого ітераційного розширеного методу Хюккеля [2]): і ПФЕГ [162] дозволили отримати чисельні значення параметра для різних значень ефективного квантового числа. Ця процедура дозволила знайти оптимальний набір базисних хвильових функцій і визначити рівноважні міжатомні відстані в НК.

Чисельний аналіз у рамках ПФЕГ показав, що для симетричних напівпровідникових НК (кремнію, германію) прийнятним є наближення $r_0 = r_{ков}$, де $r_{ков}$ - ковалентний радіус атома.

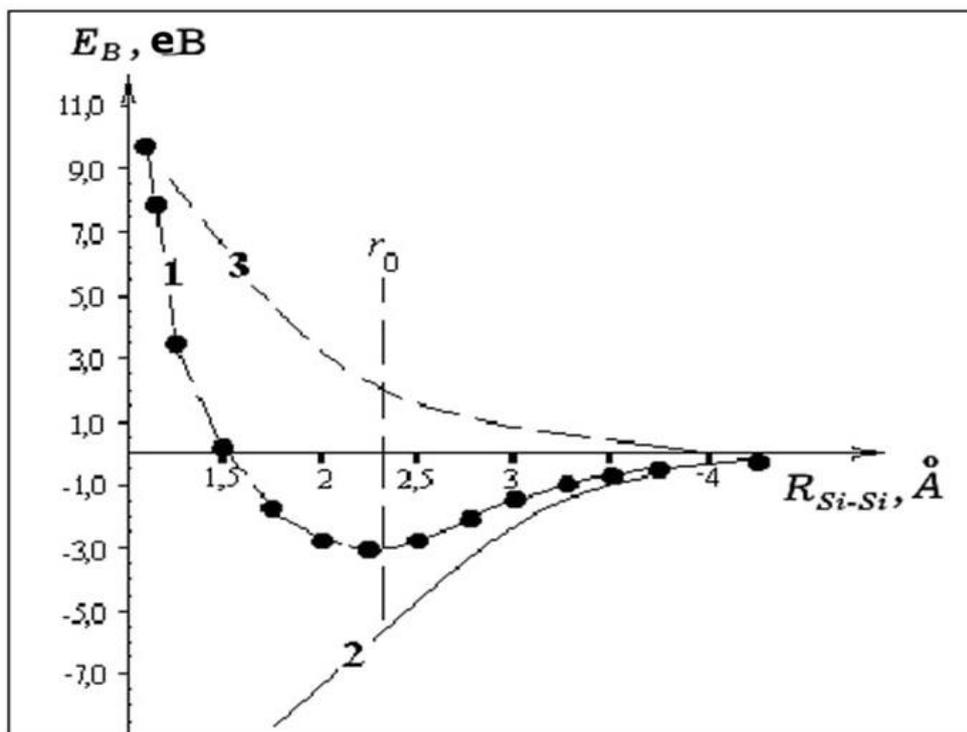


Рис. 4.1. Залежність енергії зв'язку двоатомного НК кремнію від відстані між атомами

Тут наведені такі криві:

1 – енергія E_B^{ccn} , отримана із застосуванням коректної «ab initio» процедури ФЕГ у рамках алгоритму ПФЕГ;

2 – енергія ε_B , розрахована за формулою (4.95);

3 – різниця значень енергій ε_B та E_B^{ccn} .

Інтегрування відповідних рівнянь руху атомів можна провести, наприклад, методом центральних різниць, запропонованого Віньярдом та реалізованого Варлі (див.літ.[2]).

Нами застосований досить коректний метод чисельного розв'язання рівнянь руху атомів - метод Ейлера з подвійним кроком. Враховуючи поданий вище ПФЕГ підхід, а також використовуючи коефіцієнти розкладання МО ЛКАО $C_{i\mu}$ и похідні $\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x_j}$, $\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_j}$, силу, що діє на m-й атом, можна

визначити з формули:

$$F_{x_j} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \left[-\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x_j} + E_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_j} \right] + \sum_{j \neq k} \frac{\partial U(R_{jj})}{\partial x_k}. \quad (4.96.)$$

Знаючи силу, що діє на атом, можна здійснити молекулярно-динамічний вивчення конкретних моделей. У процесі молекулярно-динамічних досліджень враховувалися також релаксаційні ефекти. Облік релаксаційних ефектів проводився наступним чином: спочатку вводилася вихідна просторова конфігурація атомів, а потім задавалися граничні умови - спосіб розрахунку енергії атомів поблизу межі розділу НК - навколишня матриця, при цьому можливі такі підходи, як періодичні граничні умови, введення псевдоатомів та ін. [167-169].

Власне, процедура релаксації включала три способи зміни атомної конфігурації в обсязі кластерної структури: 1) жорсткий зсув атома (атомів); 2) введення додаткових атомів або утворення вакансій (дефектні конфігурації); 3) атомна релаксація. Жорсткий зсув полягає у зміщенні атомів один щодо одного без зміни координат окремих атомів, в результаті чого визначається взаємне розташування атомів, відповідне мінімуму енергії, а також їх взаємодія. Атомна релаксація полягає в індивідуальному зміщенні атомів.

На закінчення цього розділу зауважимо, що проведення тестової діагностики точності, ймовірності, надійності ефективності, запропонованих нами розрахункових схем, результати обговорювалися на міжнародних конференціях, симпозіумах, зіставлялися з теоретичними і експериментальними даними, отриманими колегами з Японії (Nagase S. T., Nishida M., Sita L.R., Furukawa K.), Китаю (Wu S., Xiao C.), Іспанії (Illas F., Rubio J.), Німеччини (Grossman J.C.), США (Seel M., Bagus P.S., Chelikowsky J.R. та Phillips J.C., Phillips J.C.), Фінляндії (Rantala T.T.), Італії (Terminello L.J., Clementi E.), України, які є добре відомими у галузі вивчення НК.

На підтвердження експериментальних даних було отримано ряд характеристик для кластерів X_{46} - кластер, що складається з 46 атомів ($X=Si, Ge, C$), наведених у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Зіставлення розрахованих величин для НК методом ПФЕГ (В-модуль всебічного стиснення; C_L - коефіцієнт лінійного розширення; довжини рівноважних міжатомних відстаней \bar{r}_0 – з даними експерименту [156])

НК	$B \times 10^{12}, \text{ерг/см}^3$		$C_L \times 10^{-6}, \text{град}^{-1}$		$\bar{r}_0, \text{Å}$
	ПФЕГ	Ехр.	ПФЕГ	Ехр.	
Si ₄₆	1,00	0,988	0,41	0,233	2,34
Ge ₄₆	0,753	0,772	5,07	6,0	2,83
C ₄₆	5,35	5,45	1,43	1,20	1,785

За допомогою МД підходу в рамках ПФЕГ особливо точно визначені зміни довжин міжатомних хімічних зв'язків. Необхідно відзначити, що зміна довжини хімічних зв'язків визначається зміною ступеня гібридизації атомів IV групи. Метод ПФЕГ (з різними наборами базисних хвильових функцій) використовувався нами також для аналізу атомної структури поліедричних - сфероїдальних - атомарних кластерів кремнію. Геометричні характеристики НК, що має симетрію, наведені в таблиці 4.2. [2].

Таблиця 4.2.

Геометричні характеристики НК Si₆₀ симетрії I_h

$\bar{r}_{66}, \text{Å}$	$\bar{r}_{65}, \text{Å}$	$\Delta r, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	Базис
2,189	2,226	0,037	12,7	МІЕНТ-альфа
2,067	2,152	0,085	11,8	STO-3G ПФЕГ
2,213	2,301	0,088	11,6	HF/3-21G ПФЕГ

Досліджений кремнієвий сфероїдальний НК, побудован з дванадцяти 5-атомних НК та двадцяти 6-атомних НК. Ми оцінили діаметр d такого Si-поліедра $I_h - Si_{60}$ -структура складає два різні значення $Si - Si$ – відстані.

У таблиці 4.2. наведені міжатомні відстані в 6-и та 5-НК які позначені, $r_{66} \equiv r(Si_6 - Si_6)$, $r_{65} \equiv r(Si_6 - Si_5)$, відповідно; різниця позначена як $|r(Si_6 - Si_6) - r(Si_6 - Si_5)|$. Слід підкреслити, що значення міжатомних відстаней r_{66}, r_{65} , залежать від вибору базисних хвильових функцій. Порівнюючи розрахункові дані, можна дійти висновку у тому, що розміри базисного набору надають несуттєве впливом геть величину $\Delta r = r(Si_6 - Si_6) - r(Si_6 - Si_5)$. Це означає, що облік ефектів електронної кореляції трохи змінює енергетичні характеристики НК.

Для порівняння геометричних параметрів $I_h - Si_{60}$ -НК, отриманих із застосуванням різних теоретичних розрахункових квантово-хімічних схем, наведено нижче табл. 4.3, де d позначає діаметр порожньої «кліткою» НК структури. За оцінками, для C_{60} -фулерена $d = 7.1 \text{ \AA}$.

Нами показано, що «злипання» планарних пентагональних структур при моделюванні кластерних Si-полієдрів є енергетично не вигідним процесом, бо при цьому зростає деформаційне напруження кластера. При збільшенні кількості сусідніх 5-атомних НК (за постійної кількості 6-атомних НК) «кластерний полієдр стискається», зменшуючи стабільність такої структури.

Нами показано, що «злипання» планарних пентагональних структур при моделюванні кластерних Si-полієдрів є енергетично не вигідним процесом, бо при цьому зростає деформаційне напруження НК. При збільшенні кількості сусідніх 5-НК (за постійної кількості 6-НК) «кластерний полієдр стискається», зменшуючи стабільність такої структури. Це підтверджено розрахунками полієдричних НК кремнію менших в діаметрі і містять меншу кількість атомів, ніж кластер Si_{60} , що має симетрію I_h . Зауважимо, що стабільніше, ніж кластерні структури: 1) Si_{50} (різниця енергії - $\Delta E = 0,0868 \text{ eV}$); 2) Si_{30} (C_{2v} $\Delta E = 0,252 \text{ eV}$; 3) Si_{24} (D_3 $\Delta E = 0,404 \text{ eV}$). Цей факт свідчить про велику ймовірність синтезу таких стабільних НК як Si_{60} -полієдри симетрії I_h .

Обчислення методом ПФЕГ у молекулярно-динамічному виконанні геометричних та енергетичних характеристик малих НК кремнію (до десяти

атомів), які мають різні геометричні конфігурації, зафіксовано невелику похибку. Тільки кластерів з $20 > N > 10$ вона доходила до 15%. Така точність відповідає непоганій якості розрахунків. Знайдений діаметр сфероїдальних НК кремнію [162] з оптимальною геометрією, тобто, з урахуванням релаксації структури, добре узгоджується з експериментальними результатами, отриманими за допомогою електронної мікроскопії [119].

Як тестовий в рамках методу МІЕНТ-альфа нами розрахований діаметр фулерену, утвореного з атомів вуглецю і проведено порівняння отриманих результатів з розрахованими значеннями за алгоритмом GAMESS в базисі 3-21G MP2/6-31G (таблиця 4.3., 4.4.).

Однією з найцікавіших властивостей сфероїдальних НК є здатність цих систем до інтеркаляції («закапсулювання») атома, іона, молекули, тобто утворювати, так звані, «ендоедричні» комплекси. Застосуємо для позначення "капсули" типу Y_{60} , комбінацію символів $X @ Si_{60}$, де X - це «закапсульований» атом, іон, молекули.

Табл. 4.2 ілюструє енергетичні параметри НК, що мають симетрію з різними іонами. позначає енергію, необхідну для стабілізації кластера, яку можна оцінити за формулою:

$$E_{cm} = E_{X @ Y_{60}} - (E_X - E_{Y_{60}}), \quad (4.97)$$

де $E_{X @ Y_{60}}$ - повна енергія $X @ Y_{60}$ структури; $E_X, E_{Y_{60}}$ - енергія «закапсульованого» (X) атома (іона, молекули) і кластера (Y_{60}) в ізольованому стані, відповідно.

Розрахунки показують, що $I_h - Si_{60}$ -система є більш поляризованою в порівнянні з аналогічно симетричною $I_h - C_{60}$ -структурою. Передача заряду від іона (атома), що знаходиться в центрі поліедричного НК (ПНК), до поверхні сферичної «клітини» типу Y_{60} (і навпаки), є незначною; природа взаємодії у такому комплексі носить електростатичний характер і зумовлена поляризацією. Радіус іонів в середині I_h - ПНК істотно зростає в порівнянні з їх ізольованим станом, особливо у великих, Si_{60} -, Ge_{60} - системах.

Таблиця 4.3.

Геометричні характеристики $I_h - Si_{60}$ -ПНК

$r(Si_6 - Si_6), \text{Å}$	$r(Si_6 - Si_5), \text{Å}$	$\Delta r, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	Метод
1,879	2,247	0,368	-	[2]
2,189	2,226	0,037	12,3	МІЕНТ- α [162]
2,213	2,301	0,088	-	3-21G
2,229	2,307	0,078	-	MP2/6-31G

Таблиця 4.4

Енергетичні параметри $I_h - Si_{60}$ -ПНК

E_{HOMO}, eV	E_{LUMO}, eV	E_{cm}, eV	E_g, eV	Метод	Іон
-6,39	-1,95	-	4,98	HF / 3-21G	-
-6,5	-2,1	-	4,4	MP2/6-31G	-
-4,16	0,26	6,69	4,42	HF / 3-21G	F^-
-4,15	0,29	8,21	4,44	МД/МІЕНТ- α	F^-
-4,18	0,26	5,8	4,44	МД/МІЕНТ- α	Cl^-
-7,0	-1,89	-	5,11	МД/МІЕНТ- α	-

«Капсулювання» катіонів в середині поліедрів (I_h -типу) фактично дозволяє зберегти типову орбітальну симетрію нейтральної Y_{60} -структури, а саме: п'ятиразово вироджені вищі зайняті молекулярні орбіталі (HOMO) і триразово вироджені нижчі вільні молекулярні орбіталі (LUMO) стабілізуються (фіксуються) «закапсульованими» катіонами. В результаті виникає зростання потенціалу іонізації та спорідненості до електрона Y_{60} -НК, що відповідає теоремі Купманса.

МД-МІЕНТ- α аналіз показує, що для «закапсульованного» катіона всередину сфероїдального кластера ($X^+ @ Si_{60}$ -НК) енергетична зона між

НОМО-LUMO, тобто, заборонена зона E_g , слабо зменшується і зовсім не змінюється для структур типу $X^+@C_{60}$ і $X^+@Ge_{60}$. Заміна катіона аніоном, тобто, структура типу $X^-@Y_{60}$, викликає протилежний ефект, а саме: граничні молекулярні орбіталі (НОМО і LUMO) істотно дестабілізуються. Це призводить до зростання ступеня електронегативності (а, значить, і електронної спорідненості) НК; 4) розрахунки E_{cm} показують, що ця енергія залежить від: а) електростатичного потенціалу "капсули"; б) іонно-індукованої дипольної взаємодії іона (X) з поляризованою сферою (Y_{60}^-); в) електростатичної взаємодії між іоном і електронами Y_{60}^- -НК.

Зіставлення поведінки аніонів і катіонів усередині клітинної структури типу Y_{60}^- дозволяє проаналізувати концепцію «жорсткого» і «м'якого» взаємодії. Так, для Si_{60}^- , Ge_{60}^- -НК катіони виконують істотно стабілізуючу роль, тоді як аніони, навпаки, дестабілізують кластерну структуру. Однак у C_{60} -фулеренах всі іони виконують стабілізуючу функцію, крім "великих" (Rb^+ , Br^- , I^-), тобто таких, радіус яких можна порівняти з радіусом C_{60} -сфери. Зауважимо, що іон фтору чинить на C_{60} -фуллерен стабілізуючу дію.

Наші розрахунки геометричних і енергетичних характеристик Si_{60}^- і Si_{70}^- -НК (з D_{5h} -симетрією) (МД-МІЕНТ- α) дозволяють зробити висновок про те, що Si-НК мають значну локалізацію електронної густини в порівнянні з C_{60} -фуллерено, проте в НК домінує істотна делокалізація. Аналогічний ефект має місце і для і C_{70} -та C_{60} -фуллеренів [156].

Для Si_{70}^- -НК $E_g = 4.02 \text{ eV}$ є меншою за таку ж величину для Si_{60}^- -структури ($E_g = 4.62 \text{ eV}$). Цей факт свідчить про збільшення ступеня делокалізації електронної густини в поліедрах порівняно з Si_{60}^- -НК.

Наведені вище результати вказують на необхідність спільного розгляду реальних і модельних ПК при проведенні тестової та функціональної діагностики НКП речовини. На цьому шляху відкриваються нові можливості вирішення конкретних завдань методів неруйнівного контролю властивостей

НК та НКП речовини, підвищення надійності, точності, чутливості приладів нового типу.

4.3. Алгоритм і процес контролю побудови нанокластерної підсистеми речовини

Запропонуємо рекомендації з формування НКП речовини з позицій тих концепцій, які представлені у попередніх розділах, з метою вироблення уніфікованого підходу до опису властивостей кластеризованої структури. Так, вже зазначалося, що сферичні кластери кремнію представляють значний інтерес і як самостійні об'єкти, оскільки властивості їх атомної, електронної структури істотно залежать і від числа атомів кремнію, і від сорту стабілізуючих атомів металу. Це означає, що можна отримувати структури із заданими властивостями шляхом вибору атома металу або змінюючи кількість атомів кремнію, що утворюють сфероїд [2;157;171-173].

Запропонований нами алгоритм, ґрунтується на значній кількості експериментальних і теоретичних досліджень, виконаних за останні два десятиліття не тільки іншими дослідниками, а й автором, у рамках фрактальної геометрії наноструктур про які вже йшлося в розд.3.3.

При побудові алгоритму ми враховували, що уявлення про фракталах особливо плідно для вирішення проблем функціональної діагностики кластерної підсистеми речовини на поверхні твердого тіла, де з усього різноманіття наноструктур можна виділити цілий ряд фрактальних агрегатів і фрактальних кластерів. Мікро-і особливо наноструктура твердого тіла може мати високий рівень природного чи створюваного штучно самоупорядкування, що одна із граничних випадків. Інший граничний випадок - це хаос - протилежність порядку.

Фрактальний процес контролю кластеризації речовини передбачає розгляд проміжних варіантів - між повним порядком і повним безладдям. При

розробці алгоритму процесу контролю побудови кластерної підсистеми речовини, виходячи з фрактальної концепції, слід враховувати такі положення.

Перше. Зазвичай, такі системи як кластеризована існують за умов, далеких від термодинамічного рівноваги, тобто. тут заповненим стає проміжок між періодичними структурами і повністю упорядкованими системами. Інакше кажучи, кластерна підсистема речовини повинна мати певний рівень проміжного порядку. Тому щодо термодинамічно нерівноважних систем, мають локальний порядок, важливим залишається умова взаємозв'язку рівня локального порядку структур і ступеня їх фрактальності.

Друге. Численні фракталографічні та фізико-хімічні дослідження вказують на фрактальність структури більшості матеріалів і на неевклідову геометрію деформації та руйнування речовин. Істотний прогрес у вирішенні цієї проблеми привнесений введенням у практику фізико-хімічного аналізу ідей, методів синергетики та фрактального аналізу [46], які лежать в основі неруйнівних методів контролю. Виявляється, що абсолютно невпорядковані хаотичні системи, що утворюються в нерівноважних умовах (субфази, аморфні фази, поверхні руйнування тощо), насправді виявляють своєрідні елементи впорядкування. Якщо кристали характеризуються певною симетрією і трансляційною інваріантністю, то нерівноважні системи, якщо навіть вони не мають квазікристалічної структури, можуть володіти властивостями хіральності і, найголовніше, - ці системи масштабно інваріанти [46;47].

Тут найчастіше використовується оригінальний математичний апарат, а разом із зростаючою потужністю комп'ютерів і можливостей «численного експерименту» тестова і функціональна діагностика речовини виявляється високому рівні, поруч із традиційними теоріями.

Третє. Експерименти свідчать про те, що НК у формі фракталів – це реальні об'єкти, що існують (саме завдяки фрактальним властивостям прихованого порядку) у розпорядкованих структурах. Проведення функціональної діагностики доводить, що багато фракталів виникають у

різних фізико-хімічних процесах, які супроводжуються об'єднанням (злиттям, спіканням та ін) твердих, але близьких за розмірами, до часток мкм, або наноструктур у формі наночастинок (або електронної мікро). Слід враховувати, що одна з особливостей фракталу полягає в тому, що при збільшенні його розмірів зменшується щільність речей в обсязі, який він займає. Фрактал здатний мати пухку, «діряву», голкоподібну структуру.

Четверте. Дуже важливою властивістю фракталів, що відрізняють їх від традиційних евклідових об'єктів, є необхідність визначення розмірностей: D - розмірності об'ємного евклідова простору, D_f -фрактальної (хаусдорфової) розмірності і D_s -спектральної (фрактальної) розмірності, що характеризує зв'язність об'єкта. Для евклідових просторів $D = D_f = D_s$. Така обставина дозволяє розглядати евклідові об'єкти як окремих («вироджений») випадок фрактальних систем. Це означає, що для опису структури фрактальних об'єктів (наприклад, неупорядкованих, кластеризованих або полімерних) навіть при фіксованій величині D потрібні дві фрактальні розмірності - D_f і D_s . Така ситуація відповідає положенню нерівноважної термодинаміки, згідно з яким для опису термодинамічно нерівноважних твердих тіл, для яких не виконується критерій Пригожина-Дефая, необхідні, як мінімум, два параметри порядку [156].

Фрактальні об'єкти – НК - можуть характеризуватися наступним співвідношенням між масою M (або щільністю) і лінійним масштабом виміру L : де D_m - показник скейлінгу маси. На відміну від математичних фракталів, реальні фрактали (в тому числі і твердотільні) мають два природні масштаби довжини L_{\min} і L_{\max} , вище і нижче яких об'єкт фрактал не є. Нижня межа пов'язана з кінцевим розміром структурних елементів, а верхня - з прагненням до межі DR . Для кластерних матеріалів L_{\max} має порядок кількох ангстрем, а L_{\min} – кількох нанометрів. Зазначимо, що цей же інтервал існування локального порядку характерний для кластерної моделі, де нижньою межею є розмір (довжина) статистичного сегмента, а верхнім - відстань між НК. Важливий аспект - це зміна фрактальної розмірності твердих тіл при

моделюванні їх на фрактальних, а не на евклідових ґратах. З практичної точки зору це положення важливе для багатокomпонентних систем.

П'яте. Введення в твердотільну матрицю дисперсного наповнювача призводить до «обурення» її структури, яке в рамках фрактального аналізу виражається як збільшення фрактальної розмірності цієї структури. Іноді частинки дисперсного наповнювача формують у полімерній матриці каркас, що володіє фрактальними (загалом мульти-фрактальними) властивостями і характеризується фрактальною розмірністю. Отже, формування структури кластера в твердотільній матриці відбувається не в евклідовому, а у фрактальному просторі, що визначає видозміни структури матриці в композитах [174;175].

Шосте. Сполучені воедино нанокластери кремнію, здатні формувати КФ-структуру, яка має фрактальні властивості, зберігаючи при цьому невеликі розміри (нм діапазон) і відносно однорідне розподіл речовини. Прикладом такої речовини є пористе змагання (por-Si, por-Ge, аерогель, гексогель та ін.) [156;157]. Аерогелі - розряджена, пухка речовина, утворена з твердих НК.

Фрактальний кластер «побудований» із кластерних фрагментів, які, наче «склеєні» між собою. Геометричний розмір кластерних фрагментів значно менше, ніж фрактального кластера, тобто структурними елементами його гілок є кластерний фрагмент.

Аналізуючи дослідження в області фракталів, ми дійшли висновку, що можливими механізмами, що відповідають за процес формування фрактальних агрегатів кремнію, є: полімеризація, осадження або агрегація ізольованих малих кластерних фрагментів у великі НК, що мають форму, наприклад, тонкої плівки, поліедра, подібної сфери і, іншими словами, на цьому етапі можливо формування великої пов'язаної системи; дифузія, розпад, або процеси розсіювання, які ведуть до розвитку нової речовини, або зміни геометричної структури старої; цей процес може відбуватися спільно з процесом формування пористих структур (наприклад, por-Si); фракталізація зразків завдяки механічному впливу, особливо під дією стискаючих сил

протягом повільного процесу висихання. У свою чергу, процеси агрегації НКП можна розбити на два типи: а) з'єднання кластерів з цілою НКП. Причому НК вільно переміщаються, примикаючи до фракталу, подібно до моделі наростання тонкої плівки; б) з'єднання рухомих НК, які, зіштовхуючись, з'єднуються разом, формуючи великий НК подібно до процесу утворення ізольованих колоїдів. У кожному з цих випадків ймовірність зчеплення може бути параметром, який визначає фрактальну розмірність системи, що формується.

Сьоме. Враховуючи сказане, необхідно взяти до уваги такі обмеження: 1) дифузія обмежує такі процеси агрегації, в яких зчеплення відбувається при першому ж зіткненні (наприклад, при стисканні речовини у «швидких» процесах сполуки фрагментів). І тут, тобто. в процесі дифузійного обмеження кластерної агрегації, фрактальна розмірність $D = 1,78$; 2) реакція обмеження агрегації кластерів у нанометрові структури. Це так звана хімічна модель, згідно з якою величезна кількість зіткнень є необхідною умовою. Тут фрактальна розмірність відповідає величині $D=2,1$. Така ситуація відповідає випадку обмеження кластерної агрегації за рахунок хімічної реакції.

Згідно з моделлю розвитку кластера, передбачається, що процес структуроутворення НКП відбувається за рахунок формування нескінченного НК або (з точки зору теорії перколяції) кластера, який охоплює весь доступний простір. Однак структуроутворення відрізняється від перколяції, оскільки в цій моделі беруть до уваги в явному вигляді кінетичний аспект процесу розростання НКП. Якщо процес зростання повільний (порівняно з рухливістю кластера), то структуроутворення описується у межах моделі. І навпаки, якщо процес зростання дуже швидкий, кінетична модель структуроутворення є більш підходящою. Дослідження впливу хімічних параметрів на процес утворення, наприклад, наноструктур кремнезему, і, таким чином, на фрактальну розмірність наведено [2]. Показано, що структуроутворення та осадження – це два можливі результати агрегації мономерів у розчиннику.

Восьме. Формою зростання нанокластерів можна керувати, вносячи зміну реакційну здатність мономерів, яка обумовлена концентрацією «обірваних» хімічних зв'язків. Структурування спостерігається тоді, коли агрегат росте зі стану з фрактальною розмірністю меншою трьох ($D < 3$). Вибір моделі зростання залежить від відносної реакційної здатності мономерів (пов'язана з координаційним числом), а кінцевий стан залежить від послідовності різноманітних режимів зростання. Якщо це відповідає такій реакційної здатності системи, на яку кількість, вже сформованих хімічних зв'язків, зменшується. Для ізольованих мономерів матимуть найвищу хімічну активність, а при збільшенні реакційної здатності, фрактальної розмірності збільшується при зменшенні радіусу НК. Наприклад, якщо для $D_m < 3$ (де порогова величина фрактальної розмірності становить $D_m = 3$). Вище порогового значення фрактальної розмірності при осадженні щільних з'єднань поверхня залишається все-таки грубою. Поверхня стає гладкою. Ці результати можуть бути використані в процесі вивчення такої структури, як сілікагель, синтезованого з кремнію [26].

У розд. 3.3 наведені експериментальні дані, отримані методом азотної десорбції, розподілу структур, в яких містяться реальні нанокластери Si40, Si60, Si100. Порівнюючи наші розрахункові дані фрактальної розмірності нанос-структур з результатами експерименту (розд. 3.3) пропонується алгоритм проведення діагностичної оцінки дослідження наночастинок за допомогою фрактального підходу, що ілюструє рис. 4.3.

Так, для великих значень q ($q > d^{-1}$) добре «працює» закон Порода тоді, коли поверхня чисто гладкою. Якщо $D_n > 2$, тоді справедливою стає залежність $I(q) \propto q^{D_n - 6}$. Для значень хвильового вектора в межах $\xi^{-1} < q < d^{-1}$, інтенсивність визначається як $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_m}$. Для $\xi^{-1} \gg q$, функція виходить на режим насичення. Криві розсіювання для наноструктур мають максимум інтенсивності саме в цій галузі значень хвильового вектора.

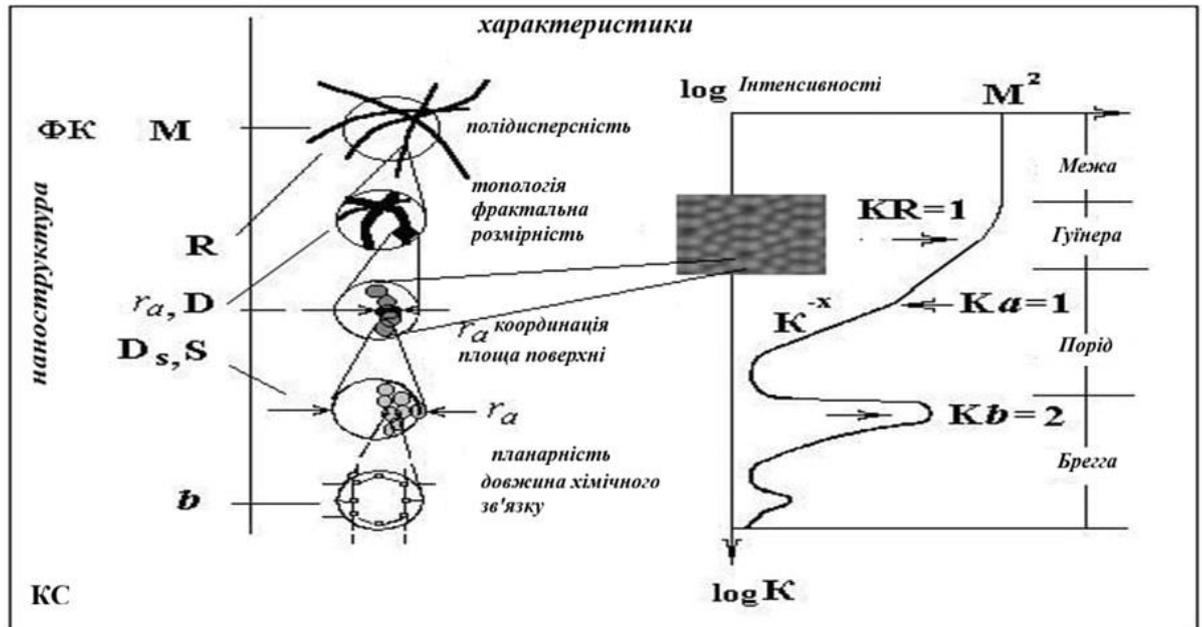


Рис. 4.3. Алгоритм формування НКП на основі фрактального підходу з використанням результатів експеримента.

Ілюстрація зліва на рис.4.3 відповідає переходу від малих нанокластерів до сфероїдів і фрактальних структур. Праворуч - схема кривих розсіювання для нанокластерів з експерименту. Позначення характеристик: M - молекулярна маса фрактального кластера, R - розмір фрактального кластера, D - фрактальна розмірність, r_a - радіус НС, S - площа поверхні НС, D_s - ступінь шорсткості НС, b - довжина хімічного зв'язку. Алгоритм проведення функціональної діагностики формування кластерної підсистеми в рамках фрактального підходу схематично ілюструє рис.4.4.

Розглядається НК у рамках математичних моделей із застосуванням методів квантової теорії (ПФЕГ; GAMESS та ін) описаних у розд.4.1 і 4.2) або розрахунків потенціалів взаємодії між атомами.

Схема алгоритму є наступною: 1) проводиться оцінка морфологічної структури нанокластерів, розміри яких перевищують сотні ангстрем (напівемпіричні підходи); 2) проводиться оцінка параметрів фрактальної структури з застосуванням метод описаних вище.

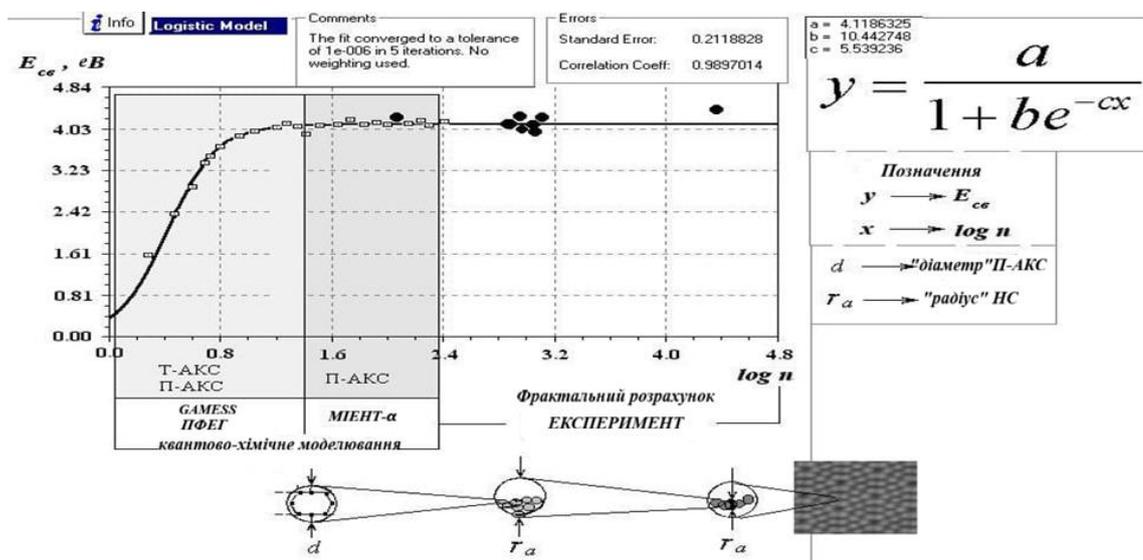


Рис. 4.4. Алгоритм модельного дослідження формування НКП у рамках фрактального походу. Позначення характеристик: - «Діаметр» атомарного НК поліедричної (сфероїдальної) форми (П-АКС), n - кількість атомів у кластері, r_a - радіус наночастки, $E_{зв}$ - енергія зв'язку НК

Як приклад, використовуючи модель дифузійно-обмеженого з'єднання НК, можна провести структурну діагностику процесу утворення, наприклад, золь-гелю, де ФрР (за оцінками в реальному просторі) змінюється за статечним законом кореляційної функції $g(r, t) \propto r^{D-3}$. Зате для $3 < r < \xi$, вона зростає зі збільшенням концентрації атомів. І навпаки, мас-фрактальна розмірність може бути визначена по куту нахилу функції $S(q, t)$ (з рівняння $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_m}$ зменшується для концентрацій, більших, ніж поріг структуроутворення.

Висновки до розділу 4

1. Розроблено математичні моделі складної просторової конфігурації нанокластерів у вигляді НКП, які дозволяють з високим ступенем точності описати об'єкти вимірювання, комплексно вирішити проблему вимірювання, науково-обґрунтовано проводити процес розпізнавання об'єктів - НК, що формують НКП.

2. Запропоновано метод проведення тестової та функціональної діагностики НКП, заснований на методі ФЕГ з урахуванням градієнтного розкладання в рамках наближення локальної електронної щільності, де застосовується параметризація (цей метод позначений нами як метод ПФЕГ) з використанням емпіричних параметрів. Доведено, що запропонований метод дозволяє мінімізувати зусилля у визначенні конкретних фізико-хімічних характеристик з надійною точністю результатів. ПФЕГ дозволяє провести вивчення динамічних процесів, використовуючи стандартну молекулярно-динамічну (МД) процедуру. Розроблені методи відкривають нові перспективи у напрямі вивчення вельми великих НК, дозволяючи подолати обчислювальні труднощі.

3. У рамках запропонованого методу ПФЕГ високо точно і надійно: враховується характер перегібридизації атомних орбіталей у процесі структурних перебудов (наприклад, релаксації об'єкта); відбувається безперервне уточнення потенціалу взаємодії стосовно досягнутого миттєвого розташування атомів у ПНК; відкривається можливість обліку електронного збудження у процесах зміщення атомів та дослідження механізмів цих зміщень атомів.

4. Розроблено алгоритм візуалізації та запропоновано метод синтезу кластерних фрагментів у єдиний НК. Наведено результати моделювання НК з мінливими емпіричними параметрами. Запропоновано новий метод визначення характеристики НК, що утворюють НКП. Отримані рівняння для визначення енергії зв'язку НК і кластерних фрагментів, що мають прикладне значення при проведенні порівняльного аналізу реальних і модельних НК, що відкриває нові можливості в процесі вирішення конкретних завдань підвищення надійності, точності та швидкодії мікроелектронних приладів і апаратури.

РОЗДІЛ 5

ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ З НАНОКЛАСТЕРНОЮ ПІДСИСТЕМОЮ

У багатьох роботах представлені результати дослідження гетероструктур певного типу. Такі результати відкривають нові горизонти та перспективи нанолокальної фемтосекундної спектроскопії та нанолітографії, нанооптики та наноелектроніки [86;121;123]. Але в цих роботах мало описані питання, що акумулюють експериментальні та теоретичні дослідження, спрямовані на діагностику властивостей і підвищення точності та надійності вимірювань характеристик НКП.

У даному розділі наводяться результати дослідження ГП $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$, ряд властивостей якого заслуговує на увагу не лише з позицій нанотехнологій, але також стосовно оптоелектроніки та розробки фотовентильних елементів нового типу.

Отримано результати експериментальних досліджень, які підтвердили теоретичні положення, що були викладені в розділах 1-4 чинної роботи: створено плівковий ГП на основі НКП кремнію - $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$. У такому ГП невід'ємною частиною є НКП кремнію, що формується зі стехіометрично розташованих НК кремнію вздовж границі розділу переходу.

Встановлено, що на основі такого ГП може бути створений прилад нового типу, який суттєво покращить низку вимірювальних характеристик систем електричних та оптичних величин.

Практичними результатами даного розділу є запропонований та досліджений фотовентильний елемент, що виявляє оригінальні оптичні та електричні властивості.

5.1. Фотоелектричні властивості ГП за наявності НКП

Найважливішим елементом даної конструкції є кластерний растр, у якому особливе значення має міра диспергування НК. В результаті виходить

фотоелемент, що спектрально-інверсується, з розподілом чутливості (рис. 5.1).

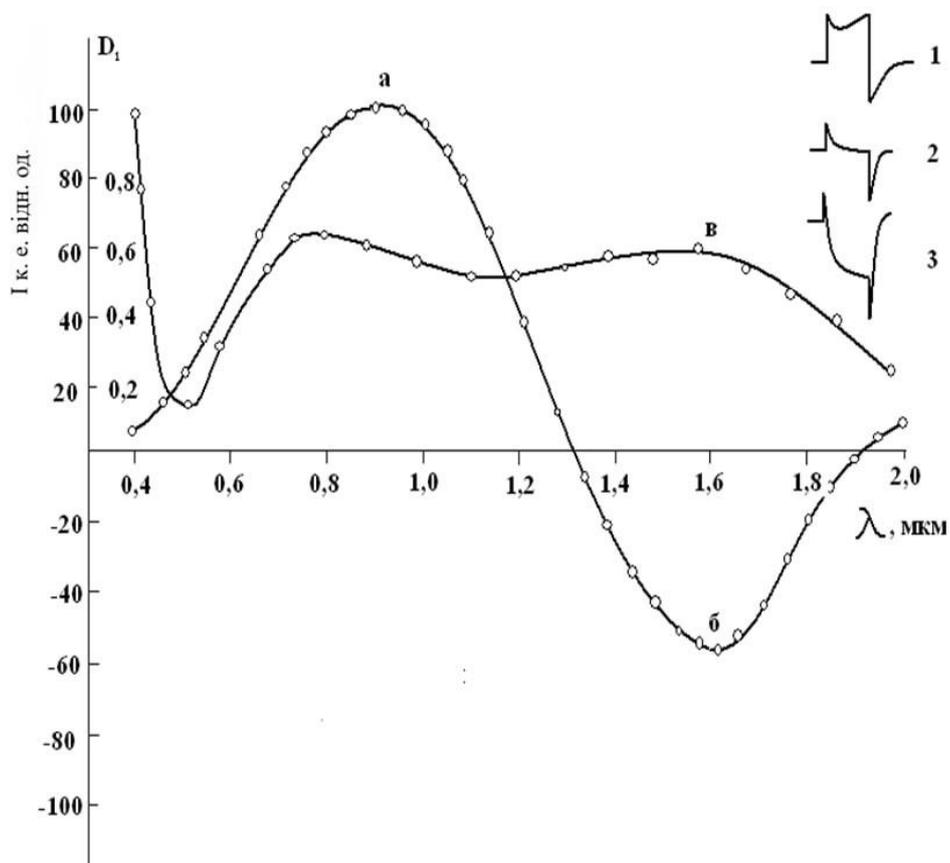


Рис. 5.1. Спектральний розподіл інверсованого фотовентильного ефекту (з НК); а - область нормального ефекту, б - аномального; Епюри кінетики фотовідгуку: 1 в області звичайного ефекту, 2 в точці інверсії, 3 в області аномального ефекту; в – оптичне поглинання плівки Cu_2S .

Дія спектрально-інверсованого $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si-НКП})-n\text{Si}$ -фотоелемента забезпечується поєднанням в одному ГП двох істотно різних механізмів вентильного фотоефекту, розділених за відповідними активними областями спектра. Перший реалізує добре відому тривіальну схему вентильного фотоефекту в p - n -переході (рис. 5.1 а), за якою n -область (кремній) заряджається при освітленні заперечно. Спектральний розподіл

фотовольтаїчного ефекту в цьому випадку (рис. 5.1 а,б) відповідає фотоактивному поглинанню світла в обох матеріалах Cu_2S і Si , чому сприяє сприятлива для фотоелемента зонна діаграма $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$ – ГП

Другий механізм (рис.5.1 б) спрацьовує на кластеризованих ділянках гетеропереходу, тобто. там, де є НК. Його спектральна чутливість відповідає оптичному поглинанню світла НК (рис. 5.1 б,в), а результат дії - фото-ЕРС: фотострум з напрямом, протилежний тому, що відповідає першому механізму, тобто, позитивним у цій області спектра виявляється кремній, а негативною – сірчиста мідь.

За своєю суттю механізм фотовольтаїчного ефекту на такому ГП, мабуть, стоїть найближче до схеми, яка в англійській літературі отримала назву *fed in - feed out* «увійшов-вийшов». Таке припущення впливає з аналізу навколокластерної енергоситуації, яку можна визначити з урахуванням конкретних умов у ГП у такий спосіб. З одного боку, НК межують із сильно вираженим дірковим, а з іншого - електронним напівпровідниками.

НК в стані рівноваги завжди мають деякий надлишок негативного заряду, що є умовою його стабільності та забезпечує можливість подальшого зростання аж до колоїдних розмірів.

За таких умов наявність високої концентрації дірок у сірчистій міді має призводити до свого роду сольватування НК дірками з боку Cu_2S -плівки, результатом чого є зменшення ефективної роботи виходу електрона з НК у p -область, ГП (рис. 5.2). Остання і визначає дію схеми „*feed in-feed out*” (рис.5.2 б).

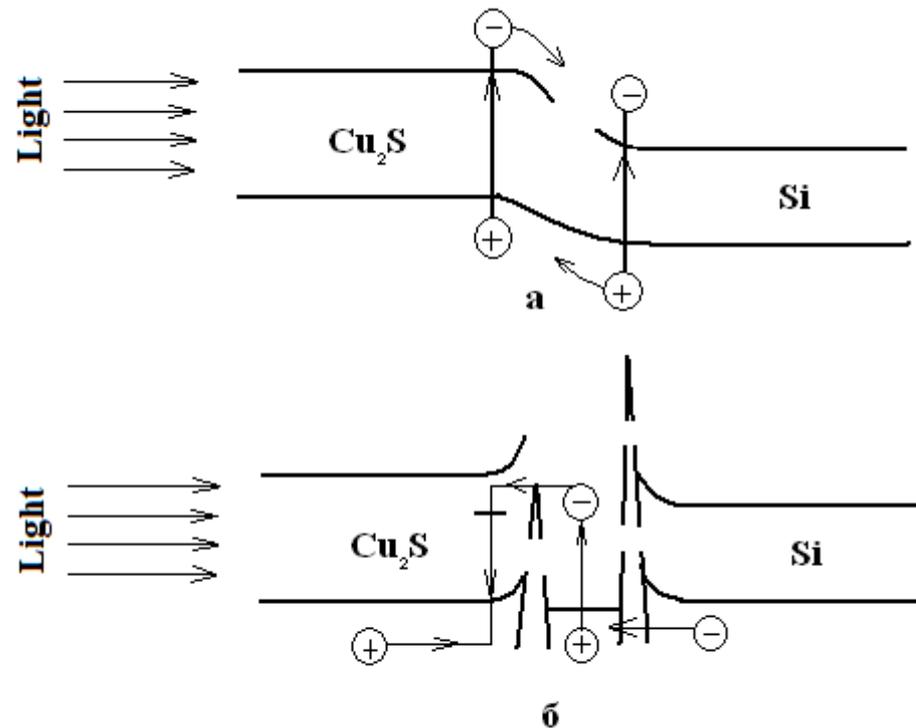


Рис. 5.2. Зонні енергетичні діаграми (а) вільного $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$ та (б) кластеризованих ділянок $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП

Фотозбуджений електрон зривається з КЦ вглиб плівки сірчистої міді, де, найімовірніше, вловлюється сильно розвиненою в цьому квазімонополярному напівпровіднику системою рівнів прилипання для електронів. Поруч із фотозбудженням першого електрона в КЦ тунелює інший - з валентної зони кремнію тощо., тобто, відтворюється той процес, який і становить суть схеми feed in-feed out. Область спектральної активності негативного фотовольтаїчного елемента (рис.5.1) визначає ефективну енергетичну глибину НК 0,8 еВ. Цей параметр має важливе значення для спектрального інверсування фотоефекту, оскільки він забезпечує тунельний контакт з валентною зоною кремнію.

При переході до кластерного растру з НК великих розмірів (більше, ніж 20 ангстрем) ефект «feed in - feed out» зникає, іншими словами, спектрально-інверсований фотовольтаїчний ефект не спостерігається. Це можна пояснити погашенням сольватуючих факторів, що забезпечують необхідний для спрацьовування feed in - feed out - механізму профіль потенційних бар'єрів

окрест кластерів, в результаті ослаблення кулонівського поля НК при переході до великих за розмірами нанокластерів.

Пряме підтвердження наведеного механізму спектрально-інверсованого фотовентильного ефекту ми отримали при паралельних вимірюваннях кінетики фотопровідності в базовій області фотоелемента - пластин кремнію. Під час освітлення $pCu_2S-(Si-НКП)-nSi$ ГП світлом з області спектру, що створює аномальний фотовентильний ефект (фільтр ІКС-3), фотовідгук базової області елемента виявляється істотно меншим, коли фотоелемент розімкнено (режим холостого ходу), ніж у разі короткого замикання (рис. 5.3).

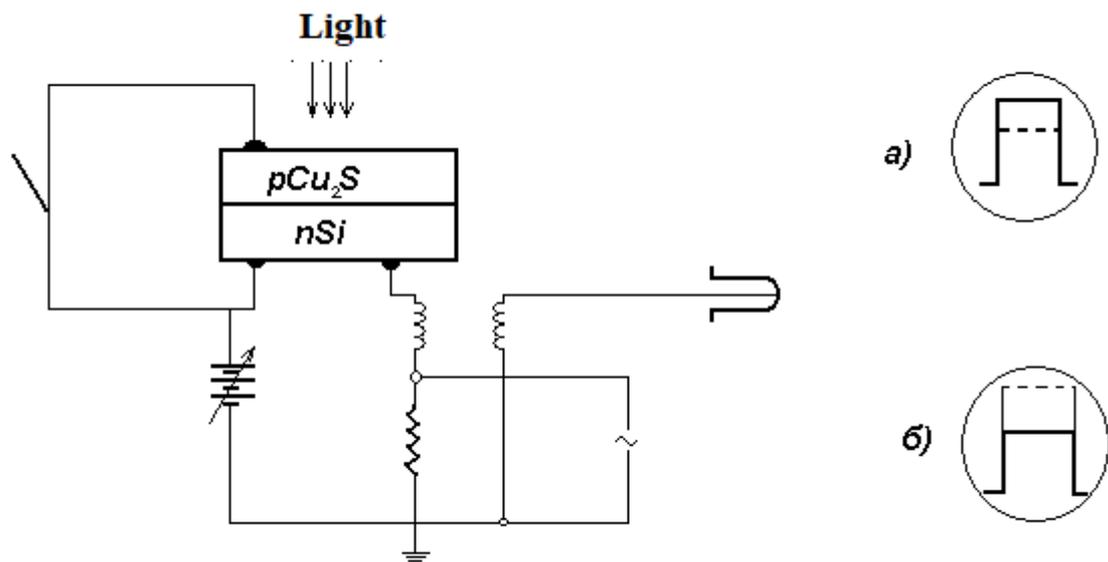


Рис. 5.3. Схема спостереження кінетики (фільтр ІКС-3) у низькоомному базовому шарі фотоелемента та епюри кінетики фотоструму (пунктир відповідає режиму короткого замикання фотоелемента):

- а) pCu_2S-nSi - фотоелемент;
- б) $pCu_2S-(Si-НКП)-nSi$ – фотоелемент

Поведінка pCu_2S-nSi -фотоелемента, що не містить НК, у подібних ситуаціях зворотне у всій активній області спектра. Ці результати легко

інтерпретувати, зіставляючи два механізми фотовентильного ефекту - звичайний і feed in - feed out. В останньому випадку екстракція електронів із кремнію на КЦ призводять до зменшення фотоструму в базовому ланцюзі. Природно, що у режимі струму короткого замикання подібні спостереження виявляються менш виразними внаслідок безперервного відновлення концентрації нерівноважних електронів у кремнії через зовнішній ланцюг.

Є також інші міркування, що підтверджують запропонований нами механізм спектрального інверсування фотовентильного ефекту в $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП. Справа в тому, що в даній ситуації можна було б припустити участь у спектрально-інверсованому ефекті мікробар'єрів Шоттки на межі «НК-матричний матеріал», що створюють електричне поле, протилежне бар'єрному полю в гетеро-переході і забезпечували аномальний фотовентильний ефект, останнє, проте, малоймовірно з наступних причин. Відомо, що значні контактні бар'єри утворюються в результаті переходу $\sim 10^{15}$ електронів з одного матеріалу до іншого, що викликає викривлення енергетичних зон. Виникнення бар'єрів Шоттки в контакті з НК з матричною речовиною неможливе через невелику концентрацію НК на границі ГП.

Теоретичні оцінки представлені нами в розд.4 показують, що іонізація чи захоплення навіть одного електрона в НК призводить до різкої зміни положення рівня Фермі НК на одиниці еВ. Цей факт, з одного боку, істотно ускладнює подальший електронний обмін НК з матричним матеріалом, а з іншого боку, виявляється недостатнім для викривлення енергетичних зон матричного кристала в даній області внаслідок малості заряду, що бере участь в обміні (одиниці еВ).

Незначність ролі Шоттковських бар'єрів між НК та матричним матеріалом впливає також із самих експериментальних фактів. При розмірах НК ~ 20 до утворення сітчастої структури межі розділу роль бар'єрів Шоттки мала б посилюватися, тобто, слід було б очікувати домінування аномального фотовентильного ефекту або навіть повного обігу фотовентильного ефекту в $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП від звичайного до аномального. Але цього насправді

не відбувається, оскільки з збільшенням розмірів ПК до сотні і більше ангстрем фотоефект не тільки не посилюється, але, навпаки, зовсім зникає.

Коефіцієнт дифузії, наприклад, Ni в Si при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$ зневажає майже малий. Інакше кажучи, атомарне легування кремнію нікелем у процесі отримання $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{HKП})-n\text{Si}$ - фотоелементів ефективно. Крім того, при використанні в якості базового субстрату кремнію, легованого металами, що створюють глибокі домішки (Ni, Au), фотоефект, що спектрально інверсується, нами спостерігався. Звичайний фотоефект у разі також значно менш значний за величиною генерованого фотоструму, ЕРС проти елементами, містять квазіметалічні центри, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням послідовного опору бази в результаті компенсування глибокими центрами донорної домішки.

Описаний у цьому розділі спектрально-інверсований фотоприймач, крім самостійних застосувань, може бути використаний в конструкціях бістабільних оптронів, наприклад, спільно з розробленим біхроматичним світлодіодом на основі арсеніду галію з керованою частотою випромінювання.

Виготовлення надлінійного фотоелемента включає операцію нанесення на поверхню кремнієвої пластини (при 100°C) металокластерного растру колоїдної дисперсності (розміри НК > 20 ангстрем). Ця процедура здійснюється термічним випаром відповідного металу (хром, нікель, залізо або кобальт) у вакуумі ($\sim 10^{-5}$ Тор) в режимі, що забезпечує отримання колоїдованого моношару металу, що чітко дозволяється за допомогою електронного мікроскопа. Причому, що значно, розміри окремих частинок становлять $50\div 100$ ангстрем, тобто, вони значно перевищують за величиною НК, що забезпечують, як зазначалося вище, фотовольтаїчний ефект, що спектрально інверсується.

Висновки до розділу 5

1. Наведено результати дослідження гетеропереходу (ГП) $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$, який заслуговує на шляхи вирішення завдань сучасної функціональної діагностики приладів з НКП, а також при розробці фотоперетворювальних елементів (ФЕ).

2. Запропоновано технологію отримання ГП, яка ґрунтується на формуванні кластеризованих фаз. Про це свідчать електронограми та мікрофотографії ділянки плівки НКП кремнію та ГП на його основі. Визначено оптимальні режими роботи гетерофотоелемента на основі $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП.

3. Розроблено технологію приготування $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП, яка забезпечує переважно гладкий зонно-енергетичний профіль переходу, що дозволяє використовувати цю структуру як основу для фотоперетворювальних елементів енергії. Модифікація властивостей $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$ -ГП реалізується за допомогою ПК. Зміна структури ГП може відбуватися через процес імплантації кластерного растру острівцевої структури на кремнієву підкладку перед напилюванням шару сірчистої міді. Варіювання швидкості формування НК та температури підкладки, відкриває можливість імплантування НК розмірами $10 \div 150$ ангстрем.

4. На ГП такого типу спостерігався спектрально-інверсований. Ці процеси за своєю природою є екстенсивними, оскільки обумовлені переважно геометрією, морфологією ПК, а не їх матеріалом. Дія спектрально-інверсованого $p\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Si}-\text{НКП})-n\text{Si}$ ГП забезпечується поєднанням в одному ГП двох істотно різних механізмів перетворення світла, розділених по відповідним їм активним областям спектра. Перший реалізує схему перетворення світла в $p-n$ -переході, за якою n -область (кремній) заряджається при освітленні негативно. Показано, що спектральний розподіл фотовольтаїчного ефекту в цьому випадку відповідає фотоактивному поглинання світла в обох матеріалах Cu_2S і Si , чому сприяє сприятлива для фотоелемента зонна діаграма $p\text{Cu}_2\text{S}-n\text{Si}$ - ГП. Другий механізм спрацьовує кластеризованих ділянках ГП, тобто, там, де є НК. Його спектральна

чутливість відповідає оптичному поглинанню світла НК, а результат дії – фотострум - має напрям, протилежне тому, що відповідає першому механізму, тобто, позитивно зарядженим у цій галузі спектра виявляється кремній, а негативним – сірчиста мідь.

5. Поведено функціональну діагностику фотовольтаїчного ефекту на НК, що ґрунтується на механізмі, що реалізується за схемою „feed in - feed out”. Таке припущення впливає з аналізу навколокластерної енергоситуації, яку можна визначити з урахуванням конкретних умов у ГП так: з одного боку, ПК межують із сильно вираженим дірочним, а з іншого - електронним напівпровідниками. Пряме підтвердження наведеного механізму спектрально-інверсованого фотовентильного ефекту отримано при паралельних вимірах кінетики фотопровідності в базовій області фотоелемента - пластин кремнію.

6. Це вказує на те, що зі збільшенням розмірів НК до сотні і більше ангстрем фотовентильний ефект не тільки не посилюється, але, навпаки, зовсім зникає.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Отже, в дисертації запропоновано методи, що спрямовані на з'ясування механізмів формування, фізичної природи та властивостей кластеризованої мікрофази від субколоїдного до нанорозмірного формату в монофазі на субстратній основі та в об'ємі матричного матеріалу. Особлива увага приділена випадкам, коли нанокластери функціонально модифікують властивості базового матеріалу. Тут можна визначати подібні системи як принципово новий тип гетеро напівпровідників - кластеризовані гетероструктури.

1. Введено категорію «кластерно-модифіковані матеріали» та науково обґрунтовано її зміст. Поєднання результатів (експериментальних і теоретичних), що представляють кластерну тематику, охоплює новий єдиний наноелектронний напрямок, який відкриває широкі перспективи у напівпровідниковій мікроелектроніці.

Кластерний підхід виокремлює ще один напрям розвитку мікроелектроніки та фізичного матеріалознавства - структурно-функціональну напівпровідникову електроніку.

Зауважимо, що оскільки не існує єдиного підходу щодо інтерпретації експериментальних даних, що пов'язані з отриманням картатих нанокластерів кремнію (сферично подібних), використані теоретичні методи дозволяють спрогнозувати механізми формування таких систем.

2. Запропоновано теоретичні методи модельного дослідження атомної, електронної та фононної структур нанокластерів, на основі методу функціоналу електронної густини, з урахуванням градієнтного розкладу в рамках наближення локальної електронної щільності. Застосовується параметризація з використанням емпіричних параметрів. Підхід мінімізує зусилля у визначенні конкретних фізико-хімічних характеристик з достатньою точністю результатів. Дозволяє провести дослідження динамічних процесів, використовуючи стандартну молекулярно-динамічну процедуру.

Перевага процедури проведення комп'ютерного моделювання динаміки атомів у нанокластерах полягає в тому, що враховується характер перегібридизації атомних орбіталей у процесі атомних перебудов (зокрема, релаксації). Відбувається безперервне «оновлення» потенціалу взаємодії відносно локального енергетичного мінімуму (миттєвого розташування атомів).

Схеми інтегрування рівнянь руху при проведенні молекулярно-динамічних розрахунків відкривають можливості застосування потенціалів взаємодії між атомами і нанокластерами. Порівняння реальних і модельних нанокластерних центрів відкриває нові можливості в процесі вирішення конкретних технологічних завдань твердотільної напівпровідникової електроніки, підвищення надійності та стійкості мікроелектронних приладів і апаратури.

3. Запропоновано визначення механізмів формування і фізико-хімічних властивостей нанокластерів кремнію. Розглянуто відхилення від планарності для нанокластерних сполук кремнію. Релаксація довжини хімічного зв'язку в планарних сполуках існує не за рахунок делокалізації електронів, а завдяки виникненню релаксаційних сил у скелеті симетричних структур. У процесі створення симетричних і несиметричних нанокластерів кремнію існує два конкуруючих процеси. Ці процеси пов'язані з фактором симетризації скелета, з одного боку, і «найкращою» локалізацією в несиметричних конфігураціях електронів, з іншого.

Відносно висока стабільність пірамідальних кластерних центрів пояснюється наявністю електронних ефектів, що є характерною лише для кремнію.

Поведінка енергії деформації поліедричних структур (ПС) залежить від числа планарних кілець: напруга спадає, коли останніх стає більше. Енергія деформації зменшується для ПС, якщо кількість чотирьох атомних кілець (4-АК) в них зростає. Крім того, в цих ПС деякі кути між зв'язками в n-АК є близькими до «ідеальних» величин - $109,5^{\circ}$ (характерна величина для c-Si).

Енергія механічної напруги різко зростає при подальшому збільшенні числа атомів в ПС. незважаючи на збільшення числа 4-АК. Причиною такої поведінки є відхилення кутів між зв'язками в циклічних структурах ($120,0^{\circ}$ для 6-АК; $135,0^{\circ}$ для 8-АК) в n-АК від тетраедричних значень («ідеальних» кутів - $109,5^{\circ}$). Найменшою енергією деформації характеризується ПС, що має в перерізі п'ятиатомне кільце. Цей висновок підтверджує можливість синтезу десятиатомної ПС.

4. Представлено й описано методи дослідження гетеропереходу (ГП) pCu_2S-nSi , який заслуговує на увагу на шляху вирішення завдань сучасної оптоелектроніки, при розробці фотовентильних елементів (ФЕ). Пропонований технологічний метод отримання гетеропереходу ґрунтується на формуванні текстурованих шарів сірчистої міді мозаїчного типу. Модифікація властивостей pCu_2S-nSi -ГП реалізується за допомогою квазіметалевих нанокластерних центрів у вигляді НКП.

Зміна структури ГП може відбуватися через процес імплантації кластерного растру острівкової структури на кремнієву підкладку перед напиленням шару сірчистої міді.

Варіювання швидкості формування нанокластерів і температури підкладки відкриває можливість імплантації нанокластерів розмірами від 10 до 150 ангстрем. При цьому спостерігаються спектрально-інверсований фотовентильний ефект. Процес за своєю природою є екстенсивним, оскільки обумовлений, здебільше, геометрією нанокластерів, а не їх матеріалом.

Дія спектрально-інверсованого гетеропереходу $pCu_2S(НКП)-nSi$ забезпечується поєднанням в одному переході двох істотно різних механізмів вентильного фотоефекту, розділених за відповідними їм активними областями спектру. Перший з них реалізує схему вентильного фотоефекту в р-п-переході, за якою п-область (кремній) заряджається при освітленні негативно. Механізм фотовольтаїчного ефекту на нанокластерів найближчий до схеми «fed in - feed out». Таке припущення впливає з аналізу навколокластерної енергоситуації, яку можна визначити з урахуванням конкретних умов в гетеропереході так: з

одного боку, нанокластери межують з сильно вираженим дірчастим, а з іншого - електронним напівпровідниками.

Зі збільшенням розмірів нанокластерів до сотні і більше ангстрем фотоперехідний ефект не тільки не посилюється, але й, навпаки, зовсім зникає,

Виготовлення такого фотоелемента включає операцію нанесення на поверхню кремнієвої пластини (при 100°C) кластерного растру колоїдної дисперсності.

Представлений спектрально-інверсійний фотоприймач, крім самостійного застосування, може бути використаний в конструкціях бістабільних оптронів, спільно з біхроматичним світлодіодом на основі арсеніду галію з керованою частотою випромінювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chen G., Klimeck G., Datta S., Goddard W.A. (1994). Resonant tunnelling through quantum-dot arrays. *Phys. Rev. B.* **50**. 8035-8042.
2. Ковальчук В. В. (2007). Кластерна модифікація напівпровідникових гетероструктур. *Наукове видання. К.: «Хай-Тек Пресс»*. 304 с.
3. Zaidi S. H., Chu An-S., Brueck S.R.J. (1996). Optical properties of nanoscale, one-dimensional silicon grating structures. *J. Appl. Phys.* **80** (12). 6997-7008.
4. Alferov Z. L, Ustinov V. M., Zhukov A. E. (2000). Long-wavelength emission from self-organized InAs quantum dots on GaAs substrates. *Microelectronics Journ.* **31**. 1-7
5. Kovalchuk V.V., Popriaha D.O. (2025) Optical Properties of the Semiconductor Nanoclusters. *Romanian Journal of Applied Sciences and Technology.* **28**, 35–42
6. Kovalchuk V.V., Popriaha D.O. (2025). Formation of a nanocluster subsystem of a film heterotransfer. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.* **23** (3). 58-64
7. Kovalchuk V.V., Popriaha D.O. (2025). Film heterojunction with nanocluster subsystem for new type of photocells. *Technology and design in electronic equipment.* 3. 9-14 Доступ до журналу: DOI: 10.15222/ТКЕА2025.3-4.09
8. Kovalchuk V.V., Popriaha D.O. (2025). Dipole moments of components of a nanocluster subsystem. *Journal of physics and electronics.* **33**(1-2). 38-46
9. Ковальчук В.В., Попряга Д.О. (2025). Дослідження властивостей матеріалів і речовини з використанням нанокластерного підходу. Scientific forum: theory and practice of research: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the VIII International Scientific and Theoretical Conference, March 21, 2025. San Francisco, USA: International Center of Scientific Research. ISBN 979-8-89660-286-6 (series) C.116-119.
10. David Beke, Anna Fučíková, Tibor Z. Jánosi, Gyula Károlyházy, Bálint Somogyi, Sándor Lenk, Olga Krafcsik, Zsolt Czigány, János Erostyák, Katalin

Kamarás, Jan Valenta, Adam Gali (2018). Direct Observation of Transition from Solid-State to Molecular-Like Optical Properties in Ultrasmall Silicon Carbide Nanoparticles *J. Phys. Chem.*, **122** (46). 26713–26721.

11. Ishikawa F., Chen W.M., Buyanova I. (2022). Designing Semiconductor Nanowires for Efficient Photon Upconversion via Heterostructure Engineering Mattias Jansson. *ACS Nano*. **16**. 12666–12676

12. Kovalchuk V.V., Korchevskiy D. O., Dyachok D.O., Popriaha D.O. (2025). Methods of forming the matrix environment of nanoclusters in the case of biological objects. *Acta Carpathica*. **44** (2). 106-114.

13. Богомолів В.Н., Гуревич С.А., Сітнікова А.А., Смірнова І.П., Соколов В.І (2001). Утворення нанокластерів кремнію при модифікації силікатної матриці електронним пучком. *ФТТ*. **43** (2). 357-359.

14. Морозова Л. П., Міз'яківська Л. М. (2023). Кластерні структури води на міжфазних границях кремнезему та деяких тканин організму: *Монографія. Вінниця: РВВ ВНАУ*. 133 с.

15. Лозовік Ю. Е., Меркулов С. П. (1999). Перспективи нанолокальних фемтосекундній спектроскопії і нанолітографії. *УФН*. **169**. 348-352.

16. Andersen H. H. (2011). Small Particles and Inorganic Clusters. *Springer*. 321 p. ISBN-10: 3642645860.

17. Reed M.A. (1999). Molecular-scale electronics. *Proc. IEEE* . **87**. 652– 663 .

18. Xu J., Ren W., Zhang A., Wang F., Xu J., Zhang G., Cheng G. (2025). Ultrafast laser nanostructuring and its application in electrochemical deposition of metal microstructures with high density and robust bonding strength. *Applied Surface Science Advances*. **25**. 100748-100755.

19. Chelikowsky J.R. (1988). Transition from metallic to covalent structures in silicon clusters. *Phys.Rev.Lett*. **60**. 2669-2673.

20. Корсун А. Н., Калугін О. Н. (2010). Ab initio молекулярно-динамічне моделювання першої сольватної оболонки Li⁺ в ацетонітролі. *Вісник Харківського національного університету*. №895. **18** (41). 31-38.

21. Ковальчук В.В., Сморгж М.В. (2022). Моделювання взаємодії у нанокластерних сполуках. Scientific Collection «InterConf», (107): with the *Proceedings of the 12th International Scientific and Practical Conference «Science and Practice: Implementation to Modern Society»* (May 6-8, 2022). Manchester, Great Britain: Peal Press Ltd. 538. 421-431.
22. Chelikowsky J., Phillips J.C., Kamal M., Strauss M. (1989). Surface and thermodynamic force fields for silicon clusters and bulk phase. *Phys. Rev. Lett.* **62** (3). 292-295.
23. Мельник В. В. (2019). Вплив олова на формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах $Si_{1-x}Sn_x$ та шаруватих структурах α -Si/Sn. *Інститут фізики національної академії наук України*. 76-88.
24. Ковальчук В.В., Попряга Д.О. (2025). Моделювання силової взаємодії у дослідженні властивостей наноструктур. Інтегровані інтелектуальні робототехнічні комплекси (ІРТК-2025). *Вісімнадцята міжнародна науково-практична конференція 20-21 травня. Київ, Україна*. К.: КАІ. 463. (збірка тез). 232-233.
25. Ковальчук В.В., Попряга Д.О. (2025). Нанокластерна підсистема, як складова твердотілого гетеропереходу. Modern Science, Economy and Digital Innovation: Collection of Scientific Papers "International Scientific Unity" *Proceedings of the 2 nd International Scientific and Practical Conference. March 12-14. Bucharest, Romania*. 274 p. ISBN 979-8-89704-986-8 (series).
26. Ковальчук В.В., Дячок Д.О., Попряга Д.О. (2025). Тензометричні властивості плівкових гетеропереходів з нанокластерною підсистемою. *Сучасний стан та тенденції розвитку науки та освіти : матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції / Міжнародний гуманітарний дослідницький центр (м. Дніпро, 5 січня 2026 р.)*. Research Europe, 2026. 243 с. 98-100
27. Tsong T. T. (1984). Formation of multiatomic cluster ions of silicon in pulsed-laser stimulated field desorption. *Appl.Phys.Lett.* **45** (10). 1149-1151.

28. Давидов А.С. (1948). Теорія спектрів поглинання світла метало-аміачними розчинами. *ЖЕТФ*. **18**. 913-917.
29. Ландау Л. Д. (1969). Про рух електронів в кристалічній ґратці. *Збірник праць. Т. 1. М.: Наука*. 90 с.
30. Дейген М. Ф. (1954). Теорія магнітних властивостей метал-аміачних розчинів. *ЖЭТФ*. **26**. 293-297.
31. Дейген М.Ф., Пекар С.І. (1958). Надтонка взаємодія і спін-електронний резонанс в поляронах та ексітонах. *ЖЭТФ*. **34**. 684-688.
32. Voag J.W., Hart E.J. (1963). Absorption spectra of the hydrated electron. *Nature*. **197**. 45-56.
33. Ліфшиц І.М., Гредескул С.А. (1969). Флуктуаційні рівні та макроскопічна поляризація середовища частки з коротко-діючими силами. *ЖЭТФ*. **57** (12). 2209-2221.
34. Kestner N.R., Jortner J. (1973). Temperature Dependence Oscillator Strength and Line Shape of the Allowed Transition of the Solvated Electron. *Chem. Phys. Lett.* **19**. 328-337.
35. Кривоглаз М.А. (1969). Стан електронів поблизу точки фазового переходу та в неупорядкованих системах. *ФТТ*. **11** (8). 11-15.
36. Кривоглаз М. А., Карасевский А. І. (1973). Флуктуонні стани електронів. *УФН*. **111**. 617-624.
37. Кривоглаз М. А., Карасевский А. І. (1974). Конденсація в системі поляронів або флуктуонів з утворенням неоднорідного стану і особливості провідності. *Листи в ЖЕТФ*. **19**. 454-464.
38. Alizadeh E., Sanche L. (2012). Precursors of Solvated Electrons in Radiobiological Physics and Chemistry. *Chem. Rev.* **23**. 5578-5598.
39. Glover W., Schwartz B. (2016). Short-Range Electron Correlation Stabilizes Noncavity Solvation of the Hydrated Electron. *J. Chem. Theory Computation*. **16**. 12(10). 1111-1121.
40. Hart E.J., Anbar M. (1970). The Hydrated Electron. *Wiley-Inter-science, NY*. 267 Seiten. 125 p.

41. Saracai N., Gupta A., Hietsoi O., Frye B., Hofsommer D. (2021). Small molecule crystals with 1D water wires modulate electronic properties of surface water networks. *Applied Materials Today*. **22**. 100895.
42. Jena P., Rao B., Khanna S. (1992). Physics and Chemistry of Finite Systems. From Clusters to Crystals. *Amsterdam: Kluwer Academic Publ.* 343 p.
43. Jortner J., Gaathon A. (1973). Localized Excess Electrons in Water vapor. *J. Chem. Phys.* **58**. 2648-2654.
44. Ruess F., Oberbeck L., Simmons M., Goh K., Hamilton A., Hallam T., Schofield S., Curson N., Clark R. (2004). Toward atomic-scale device fabrication in silicon using scanning probe microscopy. *Nano Lett.* **4** (10). 1969–1973.
45. Guan B., Siampour H., Fan Z., Wang S., Kong X. Y., Mesli A., Zhang J., Dan Y. (2015). Nanoscale Nitrogen Doping in Silicon by SelfAssembled Monolayers. *Sci. Rep.* **5** (1). 12641.
46. Janahmadov A., Jadov M. Synergetics and Fractals in Tribology. Springer. 2016 p.231
47. Cattani C., Mabrouk A., Arfaoui S. (2021). Fractal Analysis: Basic Concepts and Applications. *Wiley*. 278 p.
48. Mishra A. K. (2024). Atomic scale engineering of defects in 2D heterostructures. *Science Direct*. 40-42.
49. Grundmann M. (2000). The present status of quantum dot lasers. *Physica E*. **5**. 167-184.
50. Mamaluy D., Gao X. (2015). The fundamental downscaling limit of field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **106**. 193503.
51. Gao X. (2014). Efficient self-consistent quantum transport simulator for quantum devices. *Appl. Phys.* **115**. 133707
52. Khan H. R. (2007). 3D NEGF quantum transport simulator for modeling ballistic transport in nano FinFETs. *J. of Physics: Conference Series*. **54**. 784–796.
53. McBride J. R., Rosenthal S. J. (2019). Real colloidal quantum dot structures revealed by high resolution analytical electron microscopy *J. Chem. Phys.* **151**, (16). 1.5128366.

54. Jardali F., Tran J., Liege F., Leulmi M.E., Vach H. (2023). Nanoclusters: From irregular assembly to crystalline assembly. *Nanomaterials*. **13** (15). 2169-2179.
55. Kovalchuk V.V. (2018). Optical Properties of Clusters. *J. Phys. & Electr.* **26**, (1). 29–34
56. Nazarov O.M., Nyshchenko M.M. (2012). Nanostructures and nanotechnologies. [Text] NAU, Kyiv. 248 p
57. Minday R. M., Schmidt L.D., Davis H.D. (1972). Mobility of Excess Electrons in Liquid Hydrocarbons . *J.Chem.Phys.* **76**. 442-447.
58. Гіньє А., Престон А. (19620. Неоднородні металічні тверді розчини. М: ІЛІ. 160 с.
59. Chang S., He J., Prucnal S., Zhang J., Zhang J., Zhou S., Helm M., Dan Y. (2022). Atomically Thin Delta-Doping of Self-Assembled Molecular Monolayers by Flash Lamp Annealing for Si-Based Deep UV Photodiodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **14** (26). 30000– 30006.
60. Komarov F. F., Parkhomenko I. N., Koval'chuk N. S. (2021). Effect of Pulsed Laser Annealing on Optical Properties of Selenium Hyperdoped Silicon. *Opt. Spectrosc.* **129** (10). 1114–1124.
61. Stafast H. (1988). Initial steps in the photochemical vapour deposition of amorphous silicon. *Appl. Phys. A*. **45**. 93-102.
62. Wu H. , Guan B. , Sun Y. , Zhu Y. , Dan Y. (2017). Controlled doping by self-assembled dendrimer-like macromolecules. *Sci. Rep.* **7** (1). 41299.
63. Janahmadov A., Jadov M. (2016). Synergetics and Fractals in Tribology. *Springer Pbl.* 231 p.
64. Cattani C., Mabrouk A., Arfaoui S. (2021). Fractal Analysis: Basic Concepts and Applications. *Wiley*. 278 p.
65. Bloomfield L.A., Freeman R.R., Brown W.L. (1985). Photofragmentation of Mass-resolved Si_{2-12}^+ clusters. *Phys. Rev. Lett.* **54** (20). 2246-2249.

66. Begemann W., Meiwes-Broer K.H., Lutz H.O. (1986). Unimolecular decomposition of sputtered Al_n^+ , Cu_n^+ and Si_n^+ clusters. *Phys.Rev.Lett.* **56** (21). 2248-2251.
67. Fang W., Li Q., Li J., Li, Y., Zhang Q, Chen R. Wang M., Yun F., Wang T. (2023). Deep Ultraviolet Photodetector: Materials and Devices. *Crystals.* **13** (6). 915-919.
68. Ruess F. J., Oberbeck L., Simmons M. Y., Goh K. E. J., Hamilton A. R. Hallam T., Schofield S. R., Curson N. J., Clark R. G. (2004). Toward atomic-scale device fabrication in silicon using scanning probe microscopy. *Nano Lett.* **4** (10). 1969–1973.
69. McBride J. R., Rosenthal S. J. (2019). Real colloidal quantum dot structures revealed by high resolution analytical electron microscopy. *J. Chemical Physics.* 151 (16). Article 160903.
70. Rose F., Kawai S., Ishii T., Kawakatsu H. (2006). Scanning tunneling spectroscopy and topography of Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and coexisting $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ and $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ Reconstructions: Surface electronic band structure. *Phys.Rev.***73**. 045309-1-045309-7.
71. Kovalchuk V.V. (2004). Spectroscopic studies of LiF crystals irradiated with heavy ions. *Photoelectronics.* 13. 3-7
72. Singh A.K., Kumar V., Briere T.M., Kawazoe Y. (2002). Cluster assembled metal encapsulated thin nanotubes of silicon. *Nano Lett.* **2**. 1243-1248.
73. Sekiguchi A., Sakurai H. (1995). Cage and cluster compounds of silicon, germanium, and tin. *Advances in organometallic chemistry.* 37. 1-38.
74. Sekiguchi T., Yoshida S., Itoh K.M. (2005). Self-Assembly of Parallel Atomic Wires and Periodic Clusters of Silicon on a Vicinal Si(111) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **95**.106101-1-106101-4.
75. Li B., Yu D., Zhang S.-L. (1999). Raman spectral study of silicon nanowires. *Phys. Rev. B.* 59. 1645-1654.

76. Chen X., Zhao J., Wang G., Shen X. (1996). The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters. *Phys. Lett. A*. **212**. 285-289.
77. Ковальчук В.В., Мойсеев Л.М. (2004). Мезомеханіка регулярного деформаційного рельєфу. К.: ВД «Професіонал». 298 с.
78. Поплавко Ю. М. Фізика твердого тіла: підручник у 2-х томах (2017). К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського. Вид-во «Політехніка». Том 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики. 415 с.
79. Vuzea S., Robbie K. (2018). Electrical properties of nanowires and nanofibers. *Research Gate*.
80. Овчаренко Ю. М. (2009). Структура та електрофізичні властивості металевих плівок з напівпровідниковим покриттям в умовах хімічної та дифузійної взаємодії атомів. Вид-во: СДУ. 201 с.
81. Кшнякин В.С., Опанасюк А.С., Дядюра К.О. (2015). Основи фізичного матеріалознавства. Вид.: Сумський державний університет. 184-197.
82. Абаренков І. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. (1989). Основи квантової хімії. М.: Вища школа. 304 с.
83. Chelikowsky J.R. (1988) Transition from metallic to covalent structures in silicon clusters. *Phys. Rev. Lett.* **60**. 2669-2673.
84. Hagmann J. A., Wang X., Namboodiri P., Wyrick J., Murray R., Stewart M. D., Silver R.M., Richter C.A. (2018). High resolution thickness measurements of ultrathin Si:P monolayers using weak localization. *Appl. Phys. Lett.* **112** (4), No. 043102.
85. Phillips J.C. (1985). Stability, kinetics, and magic numbers of Si_{N+} ($N=7-45$) clusters. *J. Chem. Phys.* **83** (7). 3330-3333.
86. Matsuoka H., Kimura S. (1995). Thermally enhanced co-tunneling of single electrons in a Si quantum dots at 4.2 K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**. 1326-1328.
87. Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Gutakovsky A.K. (1996). Novel technique for fabrication one-and two-dimensional systems. *Surface Science*. **361/362**. 886-889.

88. Кудояр І. О. (2018). Дослідження утворення наноструктур на поверхні твердих тіл завдяки релаксації температурних напружень. Вид-во. СДУ. 156 с.
89. Eisele I., Kevan L. (1970). Photoconductivity in γ -Irradiated Alkaline Ice. *J. Chem. Phys.* **53**. 1867-1871.
90. Kenney-Wallage G., Walker D.S. (1971). Photoexcitation of Hydrated Electrons Using a Q-Switched Ruby Laser. *J. Chem. Phys.* **55**. 447-452.
91. Бродський А.М., Царевський А.В. (1975). Про теорію сольватного електрона. *Фізика молекул*. №1. 77-100.
92. M.Pju (1996). Measuring system automatically recognizes geometric features *Eds. Mod.Mashing Shop*. **69** (3). 484-497.
93. Бродський А. М., Фрумкін А. Н. (1970). Про термемісію електронів, як проміжний етап при катодному виділенні водню з лужних розчинів. *Електрохімія*. **6**. 658-665.
94. Jortner J. (1973). Localized Excess Electrons in Water vapor / J. Jortner, A. Gaathon. *J. Chem. Phys.* **58**. 2648-2654.
95. Luschik Ch. (1986). In Physics of Radiation Effects in Crystals / Ch. Luschik; Ed. R.A.Johnson and A.N.Orlov. *Amsterdam: Elsevier*. 473 – 525.
96. Petrashen M. L. (1970). Calculation of Electronic Structure of Colour Centres in Ionic Crystals / M. L. Petrashen, I. V. Abarenkov, A. A. Berezin, R. A. Evarestov. *Phys. Stat. Sol.* **40**. P.9-11.
97. Алпатова Н. М., Гришина А.Д., Фомичева М.Г. (1972). Співставлення спектрів ЕПР сольватованих електронів, генерованих електрохімічно і радіаційно-хімічно у розчинах хлористого літія і бромистого натрія в гексаметилфосфортріаміде. *Електрохімія*. **8**. 253-256.
98. Minday R.M., Schmidt L.D., Davis H.D. (1972). Mobility of Excess Electrons in Liquid Hydrocarbons Mixtures. *J.Phys.Chem.* **76**. 442-447.
99. Шик А.Я. (1992). Напівпровідникові структури з δ -шарами. *ФТП*. **26** (7). 1161-1181.

100. Дроздов В.А., Ковальчук В.В. (2003). Електронні процеси в наноструктурах с субфазим кремнієм. *Журнал фізичних досліджень*. **7**(4). 393-401.
101. Ohtake A. (2006). Atomic structure of the Ga nanoclusters on Si(111)-7x7. *Phys. Rev.* **73**. 033301-1-033301-4
102. Rico J.F., Lopez R., Ema I., Ramirez G. (1997). Calculation of many-centre two-electron molecular integrals with STO. *Comp. Phys. Commun.* **105**. 216-224.
103. Ho M.S., Hwang I.S., Tsong T.T. (2000). Direct Observation of Electromigration of Si Magic Clusters on Si(111) Surfaces. *Phys.Rev.Lett.* **84** (25). 5792-5795.
104. Bustarret E., Hachicha M.A., Brunel M. (1988). Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675–1677.
105. Tomanek D., Schluter M. A. (1986). Calculation of magic numbers and the stability of small Si clusters. *Phys. Rev. Lett.* **B 56 (10)**. 1055-1058.
106. Brown W. L., Freeman R. R., Raghavachari K., Schluter M. (1987). Covalent group IV atomic clusters. *Science*. **235**. 860-865.
107. Pisani C., Dovesi R., Roetti C. (1987). Lecture Notes in Chemistry. Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems. *Berlin-Heidelberg-N.Y.-London-Paris-Tokyo: Springer-Verlag*. 5-221.
108. Landmann U. (1988). Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics / Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. *Berlin: Springer-Verlag*. 233 p.
109. Kiv A. E., Kovalchuk V. V., Yanchuk V. A. (1989). H adsorption by disordered Si clusters. *Phys. Stat. Sol.(b)*. **156**. K101-K104.
110. Kovalchuk V.V., Chislov V.V. Yanchuk V.A. (1995). Cluster model of the real silicon surface. *Phys. Stat. Sol.(b)*. **187** (2). 47-51
111. Hagelberg F., Leszczynski J., Murashov V. (1998). Theoretical investigations on small closed-shell silicon_N clusters. *J. Mol. Struct.* **454**. 209-216.

112. Xiao C., Hagelberg F. (2000). Charge transfer mechanism in Cu-doped silicon clusters: density functional study. *J. Mol. Struct.* **529**.241-257.
113. Nielsen M.A., Chuang I.L. (2010). Quantum Computation and Quantum Information. *Cambridge Univer. Publ.* 702 p. ISBN 978-1-107-00217-3.
114. Neimash V.B., Goushcha A.O., Shepeliavyi P.E., Yukhymchuk V.O., Dan'ko V.A., Melnyk V.V., Kuzmich A.G. (2018). Mechanism of TinInduced Crystallization in Amorphous Silicon. *Ukr.J.Phys.* **59**(12). 1168-1172.
115. Стретович М. О. (2024). Контрольоване формування наноструктур на поверхнях кремнієвих пластин орієнтацій (111) та (110). *КПІ ім. Ігоря Сікорського*. 12-19.
116. Borodin V.A., Manichev V.M. (1996). Three-dimensional model of quasicrystalline atomic structure. *Phys. Rev.* 54 (22). 15747-15753.
117. Асланов Л.А. (1991). Структура речовини. *Журн. структ. хімії*. **32**(1). 168-170.
118. Gratias D. , Cahn J.W., Mozer B. (1988). Si_x-dimensional Fourier Analysis of the Icosahedral Al₇₃Mn₂₁Si₆ Alloy. *Phys. Rev. B* **38**. 1643-164.
119. Watanabe M.O., Murakami H., Miyazaki T., Kanayama T. (1998). Deposition of hydrogenated Si clusters on Si(111)-(7x7). *Phys.Rev.Lett.* -81(24). 5362-5364.
120. Tsong T.T. (1984). Pulsed-laser-stimulated field ion emission from metal and semiconductor surfaces: A time-of-flight study of the formation of atomic, molecular, and cluster ions. *Phys.Rev.B.* 30(9).4946-4961.
121. Ohata A., Niyama H., Shibata T., Nakajima K., Toriumi A. (1995). Silicon-based single-electron tunneling transistor operated at 4,2 K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34. 4485-4487
122. Fujiwara A., Takahashi Y., Murase K., Tabe M. (1995). Time-resolved measurement of single-electron tunneling in a Si single-electron transistor with satellite Si islands. *Appl. Phys. Lett.* **67**. 2957-2959.
123. Ковальчук В. В. (2002). Теоретичне обґрунтування штучного синтезування кластерних сполук на основі кремнію. *Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Фізика полімерів*. **9**. 27-31.

124. Prinz V. Ya., Seleznev V. A., Gutakovskiy A. K., Chehovskiy A. V., Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Gavrilova T. A. (2000). Free-standing and over-grown InGaAs/GaAs nanotubes, nano-helices and their arrays. *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*. **6**. 828-831.
125. Hersam M. C., Guisinger N. P., Lydrng J. W. (2000). Silicon-based molecular nanotechnology. *Nanotechnology*. **11**. 70-76.
126. Schwartz K. K. (1996). Electronic excitations and defect creation in LiF crystals. *Nucl. Instr. Meth. B*. **107**. 128-132.
127. Hirahara K. (2000). Experiments inside fullerene tube. *Phys. Rev. Lett.* **85**. 5384-5388.
128. Alivatos A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. **271**. 933-941.
129. Shunin Yu. N., Shvarts K. K. (1986). Calculation of the electronic structure in disordered materials. *Phys.Stat. Sol.(b)*. **135**(15). 5-36.
130. МАЛИНОВСЬКИЙ В.К., НОВІКОВ В.Н., СОКОЛОВ А.П. (1993). Про наноструктуру неупорядкованих тіл. *УФН*. 163 (5).119-121.
131. Laguna M.A., Paillard V., Kohn B., Ehbrecht M. , Huisken F., Ledoux G., Papoular R., Hofmeister H (1999). Optical properties of nanocrystalline silicon thin films, produced by size-selected cluster beam deposition. *J. Lumin.* 80. 223-228.
132. Гаюк Н.В., Цехмістренко С.І., Селезньова О.О. (2025). Основи електрохімії. *Вид-во БНАУ*.11-23
133. Li B., Yu D. , Zhang S.-L. (1999). Raman spectral study of silicon nanowires. *Phys. Rev. B*. **59**. 1645-1654.
134. Ehrburger-Dolle F. (1998). Fractal characteristics of silica surface and aggregates. *In Book: The surface Properties of Silicas / Ed. A.P.Legrand etc. - Brisbane, Singapore, Toronto: Willey&Sons*. 84-143.
135. Kroto H.W., Heath J.R., Smalley R.E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene *Nature*. **318**. 162-163.
136. Leobandung E., Guo L., Chou S. Y. (1995). Single hole quantum dot transistors in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **67**. 2338-2340.

137. Hofmann F., Heinzl T., Wharam D.A., Kohaus J.P. (1995). Single electron switching in a parallel quantum dot. *Phys. Rev. B*. **51**. 13872-13875.
138. Visscher E.II., Verbrugh S.M., Hadtey P. (1995). Fabrication of multilayer single-electron tunneling devices. *Appl. Phys. Lett.* **66**. 305-307.
139. Yoshikawa N., Ishibashi II., Sugahara M. (1995). Dynamic characteristic of inverter circuits using single electron transistor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**. 1332-1338.
140. Vion D., Orfdla P.P., Joyez P., Esteve D., Devoref M.H.. (1995). Miniature electrical filters for single electron devices. *J. Appl. Phys.* **77**. 2519-2524.
141. Pandey A., Bhattacharya S., Panigrahi J. (2023). Investigation of dual intrinsic a-Si:H films for crystalline silicon surface passivation by spectroscopic ellipsometry: application in silicon heterojunction solar cells. *Appl. Phys. A*. **129**. 575-579.
142. Kiv A.E., Kovalchuk V.V., Kutsenko L.Yu., Polosovskaya I.A. (1997). Cluster Model in Surface Science. *Computer modelling of electronic and atomic processes in solids. NATO Scientific Affairs Division / Eds. R.C.Tennyson, A.E.Kiv. Dordrecht-Boston-London KluverAcadPubl.* 61-68.
143. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. (1995). Characterization and chemical modification of silica surface. *Amsterdam: Elsevier.* 334 p.
144. Gavartin J.L., Matthai C.C. (1995). The electronic structure and luminescence properties of porous silicon and silicon nanoclusters. *Materials Science and Engineering*. **B35**. 459-462.
145. Ehrburger-Dolle F. (1998). Fractal characteristics of silica surface and aggregates. *In Book: The surface Properties of Silicas / Ed. A.P.Legrand etc. Brisbane, Singapore, Toronto: Willey&Sons.*84-143.
146. Jeon M., Jeong C., Kamisako K. (2010). Tin induced crystallisation of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Materials Science And Technology* **26**(7). 875-881.
147. Pankove S.I. (1985). Hydrogen neutralization of defects in silicon. Tetrahedrally-bonded amorphous semiconductors. *Pergamon Press: N.Y.*117-128.

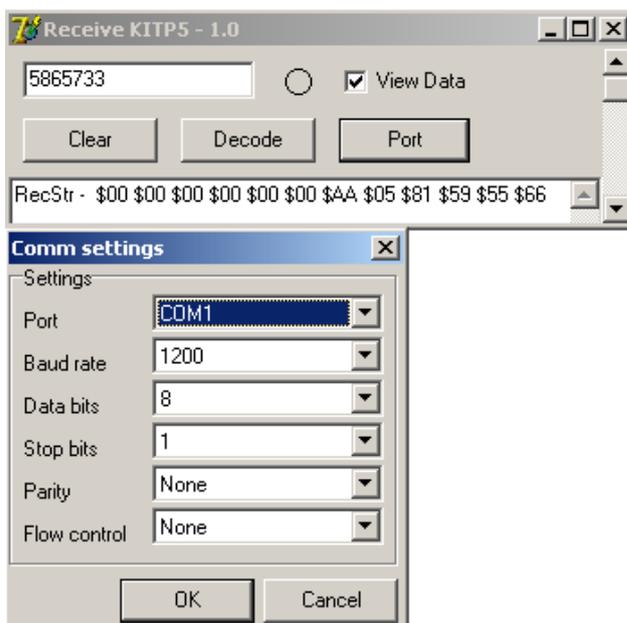
148. Borodin V.A., Manichev V.M. (1996). Three-dimensional model of quasicrystalline atomic structure. *Phys.Rev.* **54** (22). 15747-15753.
149. Гудаев О.А., Малиновський В.К. (1995). Транспортування заражених носіїв ат емпірічне правило Мейєра-Недделя в неупорядкованих матеріалах. *ФТТ.* **37**. 79-82.
150. Sekiguchi T., Yoshida S., Itoh K.M. (2005). Self-Assembly of Parallel Atomic Wires and Periodic Clusters of Silicon on a Vicinal Si(111) Surface. *Phys.Rev. Lett.* **95**.106101-1-106101-4.
151. Хакимов З. М. (1990). Метод атом-атомних потенціалів в описі хімічних зв'язків та структури дефектів в твердих тілах. *Изв. АН УЗССР. Сер. фіз.-мат. наук.* **2**. 62-66.
152. Mistriotis A.D., Flytzanis N. (1989). Potential model for silicon clusters. *Phys.Rev.B.***39**(2). 1212-1218.
153. Kasper J.S., Hagemuller P., M., Pouchard, Cros C. (1965). Clathrate Structure of Silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$). *Science.* **150**. 1713-1715.
154. Menon M., Richter E., Subbaswamy K.R. / (1997). Structural and vibration properties of Si clathrates in a generalised tight-binding molecular-dynamics scheme. *Phys.Rev. B.***56** (19).12290-12295.
155. Hagelberg F., Leszczynski J., Murashov V. (1998). Theoretical investigations on small closed-shell silicon_N clusters. *J. Mol. Struct.* **454**. 209-216.
156. Sekiguchi A., Yatabe T., Kabuto C., Sakurai H. (1993). Chemistry of organosilicon compounds. The missing hexasilaprismane - syntesis, X-Ray-analysis, and photochemical reactions. *J.Amer.Chem.Soc.* **115** (13). 5853-5854.
157. Sekiguchi A., Yatabe T., Doi S., Sakurai H. (1994). Cage compounds of Si and Ge – syntesis and structures. *Phosphorus Sulfur and silicon and the related elements.* **93** (1-4). 193-196.
158. Menon M., Richter E., Subbaswamy K.R. (1997). Structural and vibration properties of Si clathrates in a generalised tight-binding molecular-dynamics scheme. *Phys.Rev. B.* **56**(19). 12290-12295.

159. Ehrburger-Dolle F. (1998). Fractal characteristics of silica surface and aggregates. *In Book: The surface Properties of Silicas Ed. A.P.Legrand. Brisbane, Singapore, Toronto: Willey&Sons.*84-143.
160. Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys.Rev.B.* 134(3). 668-687.
161. Kohn W., Sham L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.A.* **140** (4).1133-1138.
162. Kovalchuk V.V. (2001). Real nanodimensional silicon particles: cluster approximation. *Photoelectronics.***10.**12-17.
163. Fujiwara A., Murase K., Takahashi Y., Tabe M. (1995). Time-resolved measurement of single-electron tunneling in a Si single-electron transistor with satellite Si islands. *Appl. Phys. Lett.* **67.** 2957-2959.
164. Mulhausen C., Gordon R. G. (1981). Density functional theory of the energy covalent crystals. *Phys.Rev.* 4. 2161-2167.
165. Laasonen K., Nieminen R.M. (1990). Molecular dynamics the tight-binding approximation. *J.Phys.: Condens. Matter.* **2.**1509-1520.
166. Theoretical aspects and computer modelling of the molecular solid state / Ed. A. Gavezzotti. *N.Y.: Wiley.* 1997. 33-154.
167. Gratias D., Cahn J. W., Mozer B. (1988). Si_x-dimensional Fourier Analysis of the Icosahedral Al₇₃Mn₂₁Si₆ Alloy. *Phys. Rev.* **B38.**1643-1645.
168. Pauling L. (1984). So-called icosahedral and decagonal quasicrystals are twins of an 820-atom cubic crystal. *Phys. Rev. Lett.* **58.** 365-368.
169. Laguna M.A., Paillard V., Kohn B., Ehbrecht M. , Huisken F., Ledoux G., Papoular R., Hofmeister H. (1999). Optical properties of nanocrystalline silicon thin films, produced by size-selected cluster beam deposition. *J.of Lumin.* **80.** 223-228.
170. Гайдар Г.П., Бердниченко С.В., Воробйов В.Г., Кочкін В.І, Ластовецький В.Ф., Литовченко В.Г. (2024). Особливості фізичних процесів формування кремнієвих поверхнево-бар'єрних структур. *Доповіді НАН України.* 35-43.
171. Sita L. R., Kinoshita I. (1990). Octakis (2,6-diethylphenyl) octasilacubane. *Organo-metallics.***9** (11). 2865-2867.

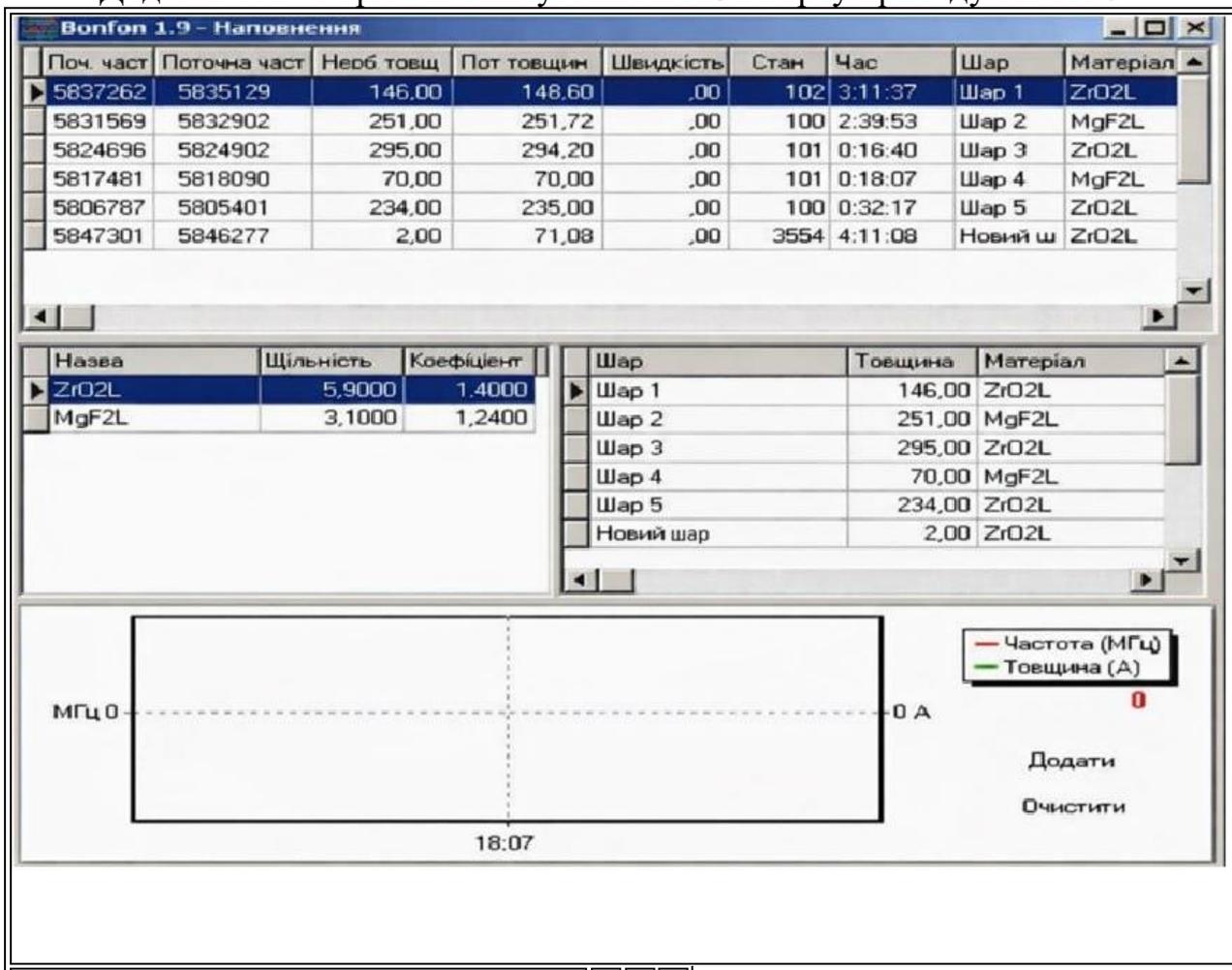
172. Sita L. R., Kinoshita I. (1991). Decakis (2,6-diethylphenyl) decastanna[5]prismane – characterization and molecular structure. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (5).1856-1857.
173. Furukawa K., Fujino M., Matsumoto N. (1992). Cubic silicon cluster. *Appl. Phys. Lett.* **60** (22). 2744–2748.
174. Furukawa K., Fujino M., Matsumoto N. (1995). Comment on “Crystal structure and optical properties of polymorphic octasilacubane”. *Appl. Phys. Lett.* **66** (10).1291.
175. Nagase S., Nakano M., Kuto T. (1987). Strain and structures in the silicon analogs of tetrahedrane, prismane, and cubane – a theoretical study. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2**. 60-62.

ДОДАТКИ

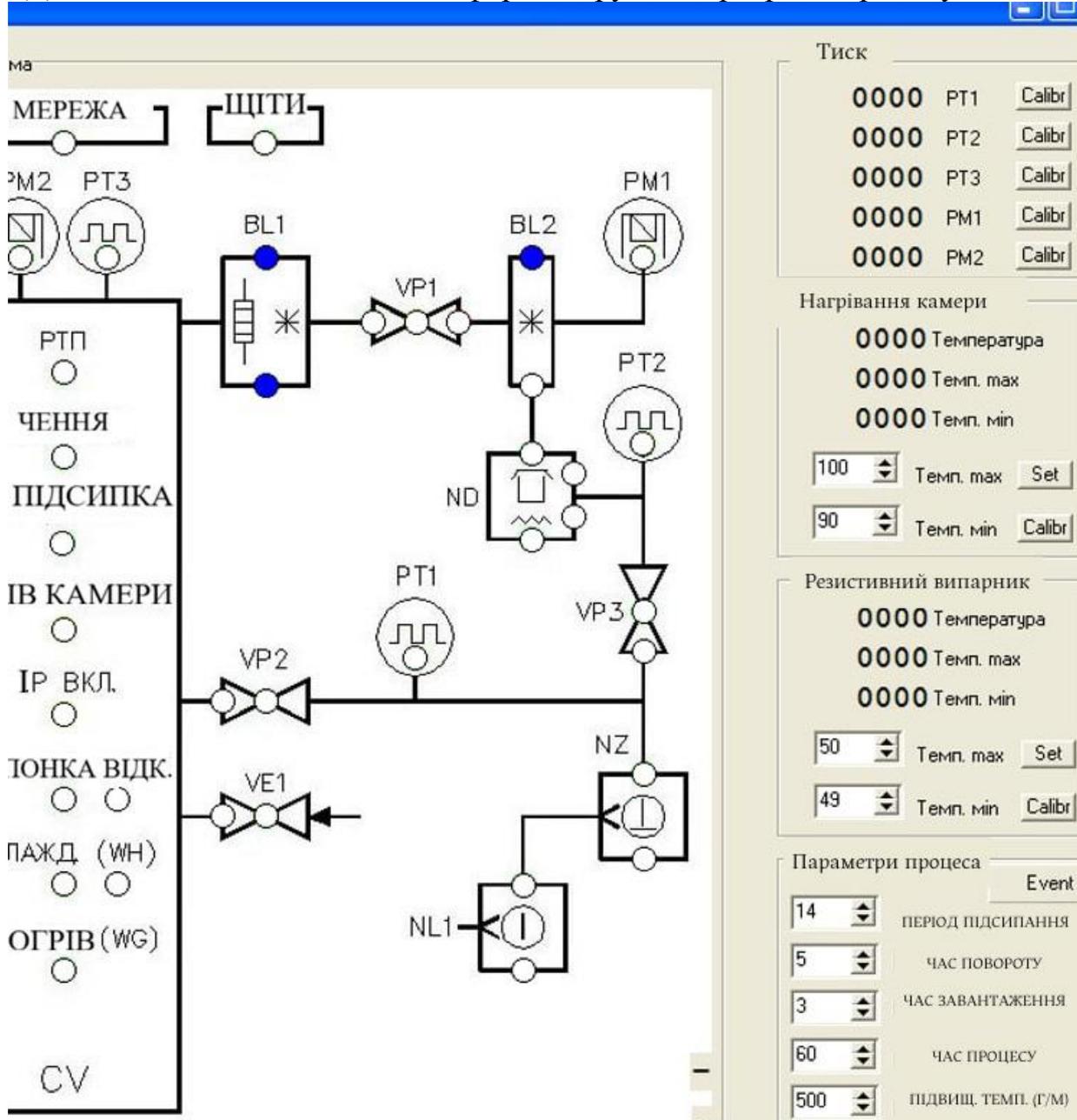
Додаток А.1. Форма програми, що відображає показання приладу
КВТП-5



Додаток А.2. Форма налаштування RS232 порту приладу КВТП-5



Додаток А.3. Частина головної форми керуючої програми приладу КВТП-5



Додаток А.4. Панель управління приладу КВТП-5

BonFon NET S03

DI44-1 <input type="radio"/> Темп. ND-50 <input type="checkbox"/> Увімкнути нагрівання <input type="radio"/> Темп. ND-180 <input type="checkbox"/> Відкрити заслонку <input type="radio"/> Охолодження КІТП <input type="checkbox"/> Закрити заслонку <input type="radio"/> Немає азоту к. <input type="checkbox"/> Заслонка КІТП	DI44-4 <input type="radio"/> Затвор відкрит <input type="checkbox"/> Відкрити ФК <input type="radio"/> Затвор закрит <input type="checkbox"/> Відкрити БК <input type="radio"/> ППЗІ <input type="checkbox"/> Відкрити затвор <input type="radio"/> Пневмомережа <input type="checkbox"/> Встановити ППЗІ
DI44-2 <input type="radio"/> Обрив нагр. ND <input type="checkbox"/> Підв. хол. води <input type="radio"/> ND увімкнено <input type="checkbox"/> Підв. гар. води <input type="radio"/> IP увімкнено <input type="checkbox"/> Увімкнути напуск <input type="radio"/> Нагрівання увімкнено <input type="checkbox"/> Ув. підсилюк	DI44-5 <input type="radio"/> Засл. IP увімкнено <input type="checkbox"/> Увімкнути РМ1 <input type="radio"/> Засл. IP вимкнено <input type="checkbox"/> Увімкнути РМ2 <input type="radio"/> Двері вимкнено <input type="checkbox"/> Пуск КІТП <input type="radio"/> Щіти закриті <input type="checkbox"/> Підвод віоробунк.
DI44-3 <input type="radio"/> NL увімкнено <input type="checkbox"/> Увімкнути NL <input type="radio"/> NZ увімкнено <input type="checkbox"/> Увімкнути NZ <input type="radio"/> NL перегрузка <input type="checkbox"/> Увімкнути ND <input type="radio"/> NZ перегрузка <input type="checkbox"/> Увімкнути IP	DI44-6 <input type="radio"/> Немає азоту л. <input type="checkbox"/> Ув. охол. АЛ <input type="radio"/> Охол. АЛ ув. <input type="checkbox"/> Ув. нагрів. АП <input type="radio"/> Охол. КІП ув. <input type="checkbox"/> Ув. охол. КІП <input type="radio"/> Прогрів КІП ув. <input type="checkbox"/> Ув. обертання ДУ
DI8-8 <input type="radio"/> ФК відкрито <input type="radio"/> Охол. ND ув. <input type="radio"/> ФК закрито <input type="radio"/> Охол. CV ув. <input type="radio"/> БК відкрито <input type="radio"/> Охол. IP ув. <input type="radio"/> БК закрито <input type="radio"/> Т води у нормі	DI8-9 <input type="radio"/> € РТ1 <input type="radio"/> € РМ2-1 <input type="radio"/> € РТ2 <input type="radio"/> € РМ2-2 <input type="radio"/> € РТ3 <input type="radio"/> Обертання ув. <input type="radio"/> € РМ1 <input type="radio"/> Шар наплевний
Termo1ch - A12 <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Температура <input type="radio"/> Вихід ув. </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Темп. max <input type="text" value="0"/> Темп. max </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Темп. min <input type="text" value="0"/> Темп. min </div>	Termo1ch - A14 <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Температура <input type="radio"/> Вихід ув. </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Темп. max <input type="text" value="0"/> Темп. max </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 0000 Темп. min <input type="text" value="0"/> Темп. min </div>