

УДК 535. 513+621. 315

С.В. Ленков, д-р техн.наук, проф.  
В.В. Ковальчук, к. ф.-м.наук, доц.  
О.В. Грабовський, асп.  
Л.Н. Жеребцова

## КРЕМНІЄВА ОПТОЕЛЕКТРОНІКА З ПОЗИЦІЙ КЛАСТЕРНОГО ПІДХОДУ

Доведена можливість формування оптоелектроніки з використанням субфаз кремнію у вигляді квантових точок, ниток тощо конкретною реалізацією яких є кластерні сполуки (КС). Визначено геометрії КС кремнію (десятки атомів) з використанням методу функціоналу електронної густини (ФЕГ) у його параметричній версії та за алгоритмом GAMESS. Для розглянутих систем, розраховані поляризуємість та дипольні моменти. Проаналізована можливість перетворення субфаз, типу "метал-напівпровідник" за рахунок зміни геометрії КС.

Ключові слова: оптоелектроніка, кластерні сполуки.

*Possibility of formation of optoelectronics with use of subphases of silicon in the form of quantum points, threads and so forth which concrete realisation is proved are cluster compounds(CC). It is defined geometry CC of silicon (ten atoms) with the method of use of functional electronic density (FED) in its parametrical version and behind algorithm GAMESS. For the considered systems, calculated polarizability and dipole moments. Possibility of transformation of subphases, type "metal-semiconductor" at the expense of change of geometry CC is analysed.*

Keywords: optoelectronics, cluster compounds.

Не викликає сумніву той факт, що зберігання поточної тенденції щодо мініатюризації приладів електронної техніки стане причиною наближення їх мінімальних розмірів до масштабу нанометрових структур (НС), атомарних кластерних сполук (АКС) [1-3]. Тому процес дослідження фізичних і хімічних властивостей металевих, діелектричних, або напівпровідникових АКС - це одна з перспективних галузей науки, що стоїть на стику сучасної хімії та фізики.

З одного боку, АКС не можна ототожнювати з молекулою, з іншого - АКС не є також і макроскопічною речовиною [4]. АКС - це реально існуючий у природі об'єкт в границях від нм до мкм. АКС (фрагменти речовини, що за своєю симетрією не завжди подібні до кристалічної ґратки матеріалу) мають властивості, які відрізняють їх від макроскопічної речовини саме через їх малий фізичний розмір (у декілька десятків чи, навіть, одиниць аугстрем).

Якщо АКС складають основну частину матеріалу, тоді маніпулювання їх розмірами, або концентрацією у речовині (на поверхні, в порі, або в об'ємі) відкриває певні можливості щодо зміни фундаментальних властивостей напівпровідника, а саме, таких, як ширина забороненої зони, концентрація носіїв струму, енергія фундаментальних оптичних переходів та ін [5]. Це відкриває нові технологічні горизонти конструювання оригінальних НС з такими властивостями, що істотно відрізняються від властивостей аналогічного кристала, або аморфного напівпровідника.

Реальні об'єкти характеризуються дуже складною структурою, тому необхідно враховувати ефекти, які відбуваються на "поверхні" та у "об'ємі" сполуки нанометрового діапазону, тим більше, що таке ділення є суто умовним. Основними проблемами, що треба розв'язувати для широкого практичного використання люмінесцентних властивостей АКС є забезпечення стабільності параметрів матеріалу та можливостей ефективної інжекції носіїв заряду в ньому.

У роботі поставлена мета, яка направлена на формування оптоелектроніки з позицій кластерного підходу. Вирішення зазначеного питання відкриває нові уявлення про природу оптичних явищ, дозволяє здійснювати керування структурою матеріалу за допомогою кластерної модифікації матеріалів електронної техніки [4].

**Кремнієва оптоелектроніка.** Мікросхеми нового покоління потребують розробку мініатюрних складових. І тут найбільший інтерес викликає реалізація вищезазначених аспектів відносно кремнію - базового матеріалу сучасної напівпровідникової електроніки. Оскільки, як *c-Si*, так і *a-Si* мають малу ефективність випромінювальної рекомбінації, для створення світло випромінювачів ці матеріали, самі по собі, непридатні. Фундаментальні причини цього полягають, по-перше, у непрямому характері структури зон. По друге, у просторовому розділенні та локалізації заряду. Проте, при кімнатній температурі, у *por-Si* було виявлено інтенсивну люмінесценцію у видимій області спектра [5].

Ефективна люмінесценція була визначена також у плівках Si, що уявляють собою суміш нанокристалічної та аморфної фаз [6-9].

Для пояснення ефективної люмінесценції кремнію, що містить АКС (*por-Si*, нанорозмірний кристал) використовують, на цей час, дві моделі [10]. Одна з них ґрунтується на ефектах розмірного квантування електронів у АКС. Це пояснює можливість випромінювання світлових хвиль кластерним кремнієм у видимій області спектра (*c-Si* має ширину забороненої зони  $E_g = 1.1$  eV, що відповідає інфрачервоній області спектра). Експериментальна залежність довжини хвилі випромінювання від розмірів АКС доводить позитивний характер цього підходу. Друга модель, що пояснює люмінесценцію АКС-Si, базується на тому, що система АКС має доволі велику поверхню, де поверхневі атоми Si формують хімічні зв'язки (ХЗ) типу Si-X (X - атоми водню, галогенів), або Si-O-H. Тут передбачається, що люмінесценція обумовлена електронними переходами в таких граничних кластерних "фрагментах". Ця модель пояснює надзвичайну чутливість параметрів люмінесценції до: а) структурного складу поверхні АКС; б) термообробки та ін. різноманітних фізико-хімічних впливів. Цілоком природно, що обидві ці моделі обмежено визначають властивості АКС-Si.

Експериментальні дослідження властивостей *por-Si* стимулювали інтенсифікацію щодо удосконалення старих і розробку нових розрахункових модельних схем, особливо для з'ясування електронної, атомної та фононної структури АКС. Крім того, нові наробітки в цій області послужили поштовхом до подальшого розвитку фундаментальної теорії хімічного зв'язку (ХЗ).

Люмінесценція імплантованого кремнію, нелінійне стимульоване випромінювання, спрямоване блакитне світіння, і ряд інших фактів – це ті приклади, що свідчать на користь "оптоелектроніки" кремнію [11].

Технологічні проблеми тут пов'язані з труднощами щодо ефективної струмкової "накачки" АКС, "занурених" у ізолюючу твердотільну матрицю (ТМ). Причому інтерес до пошуку ефективного середовища типу Si-SiO<sub>2</sub>, поширюється [12]. З'ясування параметрів емісії, дозволили зробити висновок, що величина оптичного посилення для ТМ-кварц на ~15% менше, аніж для SiO<sub>2</sub> - шару на поверхні c-Si. Проте, для електролюмінесценції ТМ типу SiO<sub>2</sub> (тобто ефективної інжекції зарядів у "занурені" Si-АКС) не є оптимальною - занадто велика заборонена зона. Аналогічні ефекти виявлені в оксидованому *por-Si* (значення квантового виходу ~1%) [12]. Така величина відповідала лише структурам, які мають великі значення електричного опору. Більшість практичних розробок спрямовується на удосконалення технології одержання ТМ типу SiO<sub>2</sub>, до складу яких входять Si-АКС. Один з прикладів такої технології "виготовлення" подібних ТМ наведений у [13]. Кремній осаджувався з силану, до якого додавався кисень. Варіюванням концентрації газів, одержували SiO<sub>2</sub> – шари з Si-АКС. Такий принципово новий підхід до "розбудови" тонкошарової структури дозволив реалізувати струмове збудження електролюмінесценції АКС зі значенням густини струму 10-50 мА/см<sup>2</sup>. Виникала низка попарно-впорядкованих прошарків типу Si / SiO<sub>2</sub>.

Зменшення ширини забороненої зони ( $E_g$ ) (у порівнянні з системою SiO<sub>2</sub> – Si-АКС) можна домогтися шляхом нанесення Si з силану у атмосфері азоту. Виникає "пиріг" типу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si, причому НС-Si мають аморфну структуру<sup>1</sup>. "Розширення"  $E_g$  полегшує інжекцію зарядів усередину Si-АКС. Варіюючи ступінь аморфності АКС, можливо домогтися випромінювання у будь-яку область видимого спектра. Квантова ефективність електролюмінесценції склала ~0.2%, при опорі шарів у десяткі Ом.

Таким чином, можливість виникнення та розвитку, у найближчі часи, кремнієвої оптоелектроніки є цілком реальним, причому наявність прозорої ТМ типу SiO<sub>2</sub> (як середовища для Si-АКС) є не обов'язковим фактором.

**Моделювання АКС та субфаз.** Причина "оптичної занедбаності" кремнію спровокована також "масованим" моделюванням різних за розміром та симетрії Si-АКС [14]. Досить коректні оцінки ймовірних просторових конфігурацій продемонстрували залежність багатьох характеристик АКС від їх розміру (кількості атомів -  $n$ ). "Нарощування" КС призводило до вживання спрощених розрахункових методів аналізу (а отже, до неточних оцінок), у зв'язку з виникненням проблеми використання більш "потужних" ЕОМ на даному етапі теоретичних досліджень.

Вважалося, що експериментально виявлені кластерні пучки кремнію, що "вилітають" (сублімують) з поверхні напівпровідника в умовах ультрависокого вакууму, характеризуються високою концентрацією "обірваних" ХЗ (ОХЗ). Тому, у більшості моделей 80-х років, основна увага приділялася вирішенню проблеми "пасивації" ОХЗ для конкретної АКС. У 90-і роки ХХ ст., у зв'язку з прогресом у розвитку нанотехнологій, ситуація докорінно змінилася.

Проаналізувавши дані теоретичних розробок та результатів за останні 15 років ХХ ст., можна вважати, що сьогодні сформувався перспективний напрямок у розвитку нанофізики, а саме: розробка принципово нових середовищ - ультра дисперсних субфаз (УДФ) у вигляді квантових точок (КТ), квантових ниток (КН), квантових трубок тощо. Конкретними прикладами УДФ можуть служити АКС. Причому механізми їх утворення, формування та перебудови можуть бути синергетичними. Звичайно, питання про "погоджування" ймовірної геометрії УДФ (з одночасним обліком симетрії) і проявом рефлексів у дифракційній картині залишається сьогодні відкритим.

За нашими оцінками щільно запаковані АКС кремнію виявляють більш металеві властивості, аніж ковалентні. Такий висновок спричинив широку дискусію, і мотивував розробку нових та удосконалення відомих розрахункових підходів. Проте, на сьогодні, ця тема не є цілком з'ясованою і закритою.

Основні зміни електронних властивостей кремнію можна зв'язати зі зменшенням геометричних розмірів, тобто переходом у нанометровий діапазон, тобто до АКС. Критичний розмір АКС ( $n^*$ , критична кількість атомів у АКС) у процесі переходу від металеві "фази" до ковалентної за деякими оцінками істотно відрізняється:  $n^* = 50$ ,  $n^* = 100 \div 1000$  [15].

Крім цього, важливо відзначити що зі зміною кількості атомів у АКС ймовірність її структурних конформацій різко збільшується. Наприклад, АКС кремнію, що мають приблизно 27 атомів мають витягнуту (подібну до еліпсоїдальної) форму. Структури, що містять більшу кількість атомів – нагадують сфери.

Характерно різкі зміни у властивостях середніх за розміром АКС виявлені за допомогою фото іонізаційних вимірів для  $n^* = 20 - 30$  і в розрахунках розмірних залежностей частоти зрушення в спектрах Рамана ( $n^* = 500$ ). Такий зв'язок між структурою і  $n^*$ , можна пов'язати зі зміною електричної поляризації кластерів [15]. Ґрунтуючись на методі ФЭП розраховані дипольні моменти для деяких геометричних конфігурацій АКС із кількістю атомів кремнію від 10 до 20. Ступінь поляризації кластера корельовано і немонотонно змінювалася в залежності від  $n$ . Розрахунки доводять, що ступінь поляризації на один атом АКС є лімітованою і знаходиться в границях похибки відповідних значень для c-Si. У [25] підкреслюється, що  $n^* > 20$ .

Вельми плідною є класифікація АКС кремнію координатним параметром: тетраедрично-зв'язана сітка атомів (ТСА) (tetrahedral-bond-network: TBN), та поліедрично-зв'язана сітка атомів (ПСА) (polyhedral-bonding-network: PBN). Такі АКС суттєво відрізняються одна від одної щодо гідрогенізації. Ілюстрацією такого висновку є аналіз Si<sub>6</sub> – АКС, виконаний авторами статті. Увага до таких (за  $n$  - кількістю атомів) АКС обумовлена тим, що ущільнення просторової конфігурації (з  $n \leq 10$ ) спричиняє зменшення концентрації ОХЗ у порівнянні з фрагментарно-подібними структурами (тобто, такими АКС, які, наче б то, "відщипнули" з кристалічної ґратки Si: позначимо такі АКС аббревіатурою ФПС). У роботі [4] описані експериментально ідентифіковані саме Si<sub>6</sub> – АКС [10].

<sup>1</sup> a-Si має  $E_g = \sim 1.6$  eВ; c-Si -  $E_g = 1.1$  eВ, що відповідає інфрачервої області спектра.

З використанням ab initio методу функціоналу електронної густини (ФЕГ) були проаналізовані структурні та енергетичні характеристики малих гідрогенізованих АКС:  $Si_6H_x$  ( $0 \leq x \leq 14$ ). Показано, що "насичення" ОХЗ атомами водню не спричиняє зміну просторового розташування атомів у АКС типу ТСА. У зв'язку з цим, було зроблено висновок, що АКС типу ТСА належать до іншої структурної категорії, аніж АКС типу ПСА.

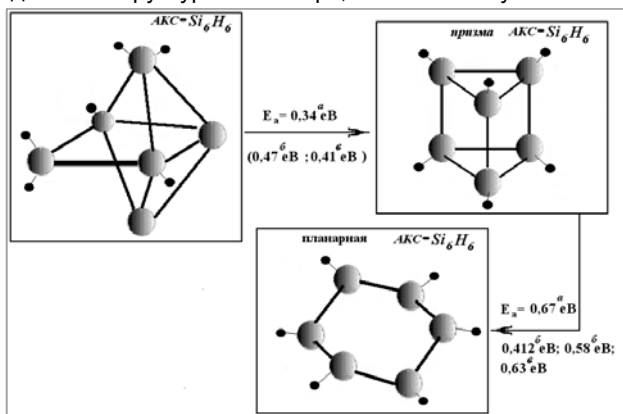


Рис.1

На рис. 1 наведені приклади геометричного розташування атомів у ПСА АКС  $Si_6H_6$ , де наведені також значення розрахованих нами, а також іншими авторами енергій, які необхідні для "здійснення" конформних переходів у цих АКС.

Сьогодні не існує прямих експериментальних даних про певну просторову симетрію АКС у нанометровому геометричному діапазоні. Незважаючи на це, саме вирішення закономірного питання: скільки ж атомів повинно ввійти до складу АКС, щоб виявити об'ємні характеристики речовини викликає особливий інтерес дослідників. Великі значення величини  $\Omega$  (де  $\Omega = N_{нов}/N_{об}$ ,  $N_{нов}$  – кількість поверхневих атомів,  $N_{об}$  – кількість атомів, зосереджених у об'ємі) та ступеня структурної дефектності, передбачає, що АКС повинні мати високу хімічну активність. Але аналіз досліджень показує, що АКС, з кількістю атомів від 2 до 70 атомів виступають як хімічно активні, так і інертні. Крім цього, величезна кількість відомих результатів теоретичних розрахунків таких структур свідчить про те, що Si-АКС мають досить близькі енергетичні характеристики, тому досить важко відповісти на питання: яка ж саме просторова геометрична конфігурація атомів є найбільш стабільною (стійкою).

Порушуючи проблему енергетичної стабільності малих АКС, визначаючи їх просторову "геометрію", тим чи іншим чином, відкриваються механізми складних фізичних, хімічних процесів, які мають місце у нанорозмірній фізиці. Наприклад, фізико-хімічний аналіз нанометрових процесів показує, що існує певна кореляція у поведінці поверхні напівпровідника, а також поверхонь, що знаходяться в його об'ємі (наприклад, пори). Цей результат дозволяє використовувати АКС, як ефектні структурні моделі наноповірки. Поверхні нанорозмірних структур виявляють хімічні властивості, дуже відмінні від макроскопічної речовини. Слід зауважити, що АКС (кремнію) хімічно менш активні, аніж поверхня кристалічного напівпровідника (с-Si).

Випаровування розплавленого матеріалу з високою швидкістю рідини формує a-Si. Відпал спричиняє кристалізацію аморфного напівпровідника. Якщо кластери

неупорядковані (тобто їх геометрія не відповідає симетрії ґратки кремнію; визначимо їх як аморфні АКС), тоді має місце структурна ізомеризація АКС. Тому факт існування, принаймні двох різноманітних АКС з однією й тією ж кількістю атомів (наприклад,  $Si_{10}$ ,  $Si_{16}$ ,  $Si_{18}$ ,  $Si_{19}$  або  $Si_{26}$  та ін.) не є дивним.

Часто у експериментах відпал відбувається у джерелі кластерів: атом кремнію, зв'язуючись зі зростаючим кластером (енергія активації такого процесу дорівнює 4 eV), ймовірно стає причиною відпалу. Подальша процедура нагрівання та охолодження також сприяє відпалу кластерів.

Порівняння реакційної спроможності АКС, отриманих до процесу відпалу та після нього довели, що відпал змінює їх хімічну активність. Наприклад, "реактивний" ізомер АКС- $Si_{26}^+$  стійкіше (не набагато), ніж інертний (відносно дії органічного активатора) [4]. Цей висновок, відбиває той факт, що між термодинамічною стабільністю та хімічною реакційною спроможністю не існує певної кореляції. Підкреслимо, що для деяких кластерів відпал робить кластер більш реактивним; але для інших, навпаки, менше реактивним.

Таким чином, існування структурних ізомерів АКС, можливість їх відпалу, потребує проведення теоретичних оцінок енергії активації процесів структурних перетворень різноманітних ізомерів. Це доводить, що категорія УДФ охоплює широкий клас нанометрових структур. Вирішення проблеми фізико-хімічних властивостей ґрунтується на оптимальному виборі моделей АКС, а також залежить від коректності теоретичної розрахункової схеми.

**Молекулярно-динамічне моделювання за ПМФЕГ.** У монографії [4] детально описана розрахункова методика за допомогою якої проаналізовані нами різноманітні рівноважні геометричні структури АКС з кількістю атомів кремнію від 2 до 70, тобто АКС- $Si_n$ , де  $2 \leq n \leq 70$ . Релаксаційна техніка ґрунтувалася на методі молекулярної динаміки (МД) та методі Монте-Карло (МК) з вживанням алгоритму Метрополісу. Молекулярно-динамічна оптимізація впроваджувалася з використанням досить простих потенціалів з тією метою, щоб верхня границя по  $N$  була набагато більшою аніж десять атомів.

За отриманими нами енергетичними та геометричними параметрами, слід виділити три характерні "геометричні діапазони": 1)  $3 \leq n \leq 10$ ; 2)  $10 < n \leq 23$ ; 3)  $23 \leq n \leq 70$ . Наприклад, результати свідчать, що АКС з  $n = 7$ ,  $n = 13$ ,  $n = 19$  мають пентагональну просторову конфігурацію (тобто структура подібна до ікосаедру). Це цілком корелює зі значеннями магічних чисел (МЧ), що отримані в експериментах взаємодії молекул  $C_2H_4$  з АКС  $Si_n^+$ .

МЧ, що були виявлені для Si-АКС з кількістю атомів  $n = 3 \div 29$ , за допомогою експериментальних методик, започаткованих наприкінці 80-х років, відбивають розбіжності фізико-хімічних властивостей Si-АКС. Випаровування кластерів з поверхні кремнію за рахунок сублимації супроводжується інжекцією не окремих атомів, а АКС з кількістю у 6, 10 атомів кремнію. Наприклад, за певними умовами від АКС- $Si_{60}$  відокремлюються кластерні фрагменти  $Si_{54}^+$  та  $Si_6$ . Що є причиною цього цілком не з'ясовано. Теоретичні оцінки показують, що АКС- $Si_6$  та АКС- $Si_{10}$  уявляють собою досить стабільні конфігурації, але існують розбіжності відносно інтер-

претації механізмів випаровування окремих атомів та кластерів, зазначених розмірів, з поверхні кремнію.

Наші результати довели, що Si-АКС мають різні геометричні "форми" (симетрію), а, таким чином, і властивості, незважаючи на  $sp^3$ -об'ємно-подібну природу ХЗ. Наприклад, стабільні Si-АКС збудовані з 4-10 атомів кремнію і уявляють собою компактно розташовані у просторі системи.

Експериментатори найчастіше цей факт пов'язують з існуванням "природних" та відновлених, за рахунок пасивації (атомами водню, галогенів тощо) "обірваних"  $sp^3$ -ХЗ. Можливість "реанімації" природності ОХЗ, на наш погляд, дозволяє отримати та провести коректні експериментальні дослідження стабільних АКС.

Особливу увагу звертають на себе картаті (тобто ПСА) АКС з кількістю у 6,10,20, атомів (тобто Si6, Si10, Si20), які можна вважати складовими компонентами більш "масивних" сполук.

Розглянемо детальніше АКС-Si10. Теоретичні оцінки енергії ХЗ, повної енергії тощо АКС-Si10 свідчать про те, що фрагмент який наче "вирвали" з кристалічної ґратки речовини є енергетично нестабільним (первородний АКС: ПАКС). Атоми кремнію у ПАКС-Si10 мають ХЗ лише з двома, або трьома сусідніми атомами, тобто виникають, так звані, "обірвані" хімічні зв'язки (ОХЗ).

ОХЗ існують також на чистих поверхнях об'ємного кремнію. Тому енергія сформованих ОХЗ, може стати причиною реконструкції поверхні напівпровідника. Наприклад, (7x7) реконструкція поверхні Si(111) зменшує кількість ОХЗ на 60%. Відповідно до теоретичних обчислень, реконструкція АКС-Si10, також "пасивує" ОХЗ.

Крім ПАКС існує дві, найбільш енергетично вигідні конфігурації АКС-Si10. Їх стабільність пов'язана з оптимальною просторовою симетрією. Геометрична структура таких АКС відрізняється від симетрії ПАКС і такі ізомери мають достатньо близькі енергетичні характеристики. Тому ймовірність існування саме цих кластерів (а не ПАКС), як ізольованих фрагментів є достатньо високою. Такі АКС-Si10 мають високу щільність упаковки атомів: деякі з атомів мають координаційне число, навіть, більше, аніж чотири. Фактично такі структури, за своїми характеристиками, ближче до металевої фази високого тиску, тобто структури типу олова ( $\beta - Sn$ ).

Наші теоретичні оцінки за алгоритмом GAMESS та ПМФЕГ АКС різних конфігурацій, показують, що енергія, яку необхідно для "створення" щільно запакованої АКС-Si10 відповідає ~ 5. 0 eV. Крім цього, на прикладі АКС-Si10 проілюстровано, що у процесі переходу до щільно запакованої конфігурації має місце істотне збільшення кількості ХЗ: від 12 (ПАКС) до 24 (два інших ізомери). Це свідчить про те, що, у процесі певної конформної реконструкції АКС, виникають додаткові ОХЗ. Механічна напруга не реконструйованих ХЗ сприяє виникненню механічно "крихких" АКС.

Структурна реконструкція АКС спричиняє переґбридизацію міжатомних ХЗ, тобто веде до зміни симетрії кластеру.

При проведенні оцінок повної енергії сполуки, на першому етапі передбачається, що атоми у АКС мають ідеальну тетраедричну координацію. Тобто чотири  $sp^3$ -гібридизовані атомні орбіталі (ГАО), що належать кожному атому Si (центрованому, наприклад, у точці  $R_i$ ), спрямовані до чотирьох найближчих сусідніх атомів ( $R_j$ ). Хоча для поверхневих атомів ступінь гібридизації

$\chi_{ij}$  кожною з ГАО відрізняється від об'ємного значення ( $\chi_{ij} = 3$ ), тому що ідеальна геометрія тетраедра тут руйнується реконструкцією (релаксацією) АКС. Відхилення від "ідеального" розташування атомів (тобто від тетраедру) спричиняє зміну значення величини  $\chi_{ij} \neq 3$ .  $\chi$  визначалася, за допомогою матриці порядків зв'язку  $P_{\mu\nu}$  та коефіцієнтів розкладу АО  $C_{i\mu}$  для конкретної МО  $\Psi_i$ :

$$\chi = \frac{\sum_{\mu=1}^p P_{\mu\mu}}{\sum_{\mu=1}^s P_{\mu\mu}}, \quad (1)$$

де

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{occ} g_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (2)$$

Залежності  $\chi(n)$ , де  $n$  - кількість атомів у АКС, для центрального й периферійних атомів Si має монотонну залежність. Переґбридизація АО кількісно може бути оцінена за співвідношенням для енергії гібридизації ( $\epsilon_{ij}^{zibp}$ ):

$$\epsilon_{ij}^{zibp} = \frac{\epsilon_s + \chi_{ij} \cdot \epsilon_p}{1 + \chi_{ij}} - \left( Q_i \cdot E_{ee} + e^2 \cdot \sum_{k \neq i} \frac{Q_k}{|R_i - R_k|} \right), \quad (3)$$

де  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_p$  - енергія електрону на s-АО та p-АО, відповідно ( $\epsilon_s = -13,55$  eV,  $\epsilon_p = -6,52$  eV);  $Q_i$  - заряд, що локалізований на атомі, центрованому у точці  $R_i$ ;  $e$  - елементарний електричний заряд;  $E_{ee}$  - енергія міжатомної електрон - електронної взаємодії  $sp^3$  - гібридизованих АО (для Si -  $E_{ee} = 8,39$  eV). Енергія  $\epsilon_{ij}^{zibp}$  залежить суто від геометричної структури АКС.

Додатковими ефектами зміни  $\epsilon_{ij}^{zibp}$  є ефекти перезарядки атомів, за рахунок перерозподілу електронної густини на атомах КС, тобто виникнення іонної складової ХЗ. До цієї складової входить міжатомна (маделунґівська) та міжорбітальна компоненти. Атомний заряд ( $Q_i$ ) може бути визначеним через поляризацію  $\alpha_{ij}$ :

$$Q_i = \sum_{j=1}^4 \alpha_{ij}, \quad (4)$$

Для чотирьох ХЗ з найближчими сусідніми атомами Si:

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

де  $E_{ij}$  - ME гамільтоніану АКС між двома гібридизованими атомними орбіталями, що мають напрямок від атому  $R_i$  до атому  $R_j$ , та знаходяться на відстані

$$R_{ij} = |R_i - R_j| \cdot E_{ij} \text{ - це енергія ковалентної складової}$$

вої ХЗ. Для Si вона може бути визначена досить коректно ( $E_{ij} = 6,86$  eВ).

**Обговорення результатів та висновки.** Функціональні залежності поляризуємості ( $\alpha$ ), а також значення дипольного моменту ( $\bar{D}$ ) від кількості атомів у АКС ( $n$ ) свідчать про те, що  $\bar{D}$  суттєво залежить від просторового розташування атомів у АКС, на відміну від поляризуємості, значення якої не істотно змінюється для релаксованої, або не релаксованої АКС. Відомі інші результати отримані для "геометричного діапазону"  $3 \leq n \leq 10$  - за методом псевдопотенціалу та  $10 < n \leq 23$  - за методом сильного зв'язку у комбінації з методом ФЕГ, що також підкреслюють визначену нами тенденцію.

Розрахунки електронних станів АКС за методом ПФЕГ дозволяють провести інтерпретацію результатів з позицій геометричного розташування атомів у АКС з кількістю атомів від 2 до 70 ( $n = 2 \div 70$ ).

Між іншим, ми провели теоретичний аналіз того, яким же чином змінюється енергетичний спектр АКС при зміні не лише міжатомних відстаней, але й кутів між ХЗ сусідніх атомів, або навіть кластерних фрагментів. З'ясувалося, що сила хімічної взаємодії зростає при зменшенні кутів паралельно зі звичайним радіальним скороченням ХЗ. Це дозволяє зробити висновок, що радіальні сили є суттєвими лише для близьких "сусідів".

Підкреслимо, що визначення та вивчення механізмів перетворення ковалентної речовини у металеву, у процесі зміни кількості атомів у АКС — це ключ щодо розуміння функціональних властивостей нанорозмірних структур. З нашої точки зору, перехід від ковалентної до металевої стадії "існування" АКС-Si відповідає зміні кутів між ХЗ для найближчих сусідніх атомів, а саме:  $\theta = 60^\circ$  - металева фаза,  $\theta \approx 110^\circ$  - ковалентна. Але виникає питання: що може вплинути на зміну кутів?

АКС, які ми досліджували, склалися не лише з атомів кремнію, але й водню та галогенів (фтор, хлор, йод та бром). Особлива увага була приділена аналізу ступеню гібридизації: а) центрального та периферійних атомів кремнію АКС; б) атомів галогену, що насичували "поверхневі" ОХЗ кремнію. Розрахунки показали, що зсув електронної густини від атому кремнію ( $Si$ ) до галогену ( $X$ ) стає причиною зменшення куту ( $\theta$ ) між

сусідніми ХЗ у малих АКС типу  $SiF_4$  від  $109^\circ 28'$  до значення  $104^\circ 31'$ . Атом галогену ( $X$ ) має значно більшу величину електронегативності, у порівнянні з атомом Si. Тому довільний  $Si - Si$ -ХЗ, що знаходиться поблизу атому галогену, деформується та поляризується. Це спричиняє зростання частоти коливання  $Si - Si$ -зв'язку та підсилює поглинання випромінювання з відповідною довжиною хвилі. Таке індуковане галогеном явище можна використовувати у дослідженнях сітки  $Si - Si$  зв'язків у a-Si, насиченому галогенами.

Таким чином, взаємодія молекулярного фтору з кремнієм, аналогічно до атомарного, також супроводжується хемілюмінесценцією у видимій області спектру, але з меншою інтенсивністю. Це свідчить про те, що механізми взаємодії кремнію з молекулярним та атомарним фтором схожі. Слід зауважити, що збільшення енергії активації у випадку молекулярного фтору пов'язане з необхідністю розривання F-F хімічного зв'язку.

1. Tanaka K. Nanotechnology towards the 21st Century // Thin Sol. Films. — 1999. — v.341. — p.120-125.
2. Seabaugh A.C., Mazumder P. Scanning the issue // Proc.IEEE. -1999.- v.87.- p. 535-545.
3. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии.— 1998. — т.67 (2). — с. 125-139.
4. Ковальчук в.в. кластерная модификация полупроводников.-К.: Хай-тек Пресс, 2007. - 309 с.
5. Takagi H., Ogawa H., Yamazaki Y., Ishizaki A., Nakagiri T. Quantum size effects on photoluminescence in ultra fine Si particles // Appl. Phys.Lett. — 1990. — v. 56.— p. 2379-2380.
6. Kanzawa Y., Kageyama, Takeoka S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystal embedded in SiO2 matrices // Sol.St.Com.— 1997.— v.102.— p.533-537.
7. Голубев В.Г., Медведев А.В., Певцов А.Б., Селькин А.В., Феоктистов Н.А. Фотолюмінесценція тонких плінок аморфно – нанокристалічного кремнію // ФТТ. — 1999.—т.41, №1.— с. 153-158.
8. Kanemitsu Y., Okamoto S., Otake M., Oda S. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals // Phys.Rev.—B.55.—1997.—p.R7375-R7378.
9. Kanzawa Y., Kageyama, Takeoka S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystal embedded in SiO2 matrices // Sol.St.Com.— 1997.— v.102.— p.533-537.
10. Mitas L., Therrien J., Twisten R., Belomoin G., Nayfeh M. Effect of surface reconstruction on the structural prototypes of ultrasmall ultrabright Si29 nanoparticles // Appl.Phys. Lett. — 2001.- 78.- P. 1918.
11. Park N.M., Kim T.S., Park S.J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes // Appl.Phys. Lett. — 2001.- 78.- P. 2575.
12. Porjo N., Kuustla T., Heikkilä L.Characterization of photonic dots in Si-SiO2 thin-film structures // Appl.Phys. — 2001.- 89.- P. 4902.
13. Chelan S., Elliman R.G., Gaff K., Durandet A. Luminescence from Si nanocrystals in silica deposited by helicon activated reactive evaporation // Appl.Phys. Lett. — 2001.- 78.- P. P.1670.
14. Ковальчук В.В. Ультрадисперсные фазы в молекулярной электронике (обзор) // Технология конструирования в электронной аппаратуре. — 2001. — №5-6. (принято к печати).
15. Ковальчук В.В. Модельний аналіз деяких кластерних сполук // Вісник ЧГУ ім.Федьковича. - 1999.- т. 32. - С.8-12.

Надійшла до редколегії 14.07.09р

УДК 681.7:623.4

О.В. Сєлюков, канд. техн. наук, с.н.с.

## ЛАЗЕРНА ДАЛЕКОМЕТРИЯ ВІЙСЬКОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

*Представлений огляд далекомірів різних родів військ зарубіжних країн. Розглянуті принципи роботи, конструкція і основні характеристики військових далекомірів.*

*Ключові слова: далекомір, лазерна далекометрія.*

*The review of range-finders of different combatant arms of foreign countries is presented. The principles of work, construction and basic descriptions of military distance gauge are considered.*

*Keywords: range finder, laser distance measurement.*

**Вступ та постановка завдання.** Лазерні далекоміри (ЛД) призначені для отримання інформації про об'єкт по відображеному оптичному випромінюванню. В результаті аналізу параметрів відображеного сигналу може бути визначена відстань до об'єкту. Завдяки використанню лазерів можна формулювати вузькі діаграми спрямованості (одиниці мілірадіан), здійсню-

вати ефективну спектральну і просторову селекцію, генерувати короткі і надкороткі імпульси (одиниці наносекунд). До належних лазерних далекомірів відносяться висока точність і здатність при вимірюванні дальності, електромагнітна сумісність і перешкодозахисність. Разом з тим ЛД властиві деякі недоліки,