МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний вищий навчальний заклад
«Криворізький державний педагогічний університет»
Державний заклад «Південноукраїнський національний
педагогічний університет імені К.Д. Ушинського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КРАВЦОВА ДАР'Я ЮРІЇВНА

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛІВ

01.04.07. – Фізика твердого тіла
0402 Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник
Балабай Руслана Михайлівна, доктор фізико-математичних наук, доцент

Одеса – 2018

АНОТАЦІЯ

Кравцова Д.Ю. Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського», Одеса, 2018.

Дисертація присвячена вивченню особливостей електронних структур та фізико-хімічних властивостей актуальних мета- і наноматеріалів. Дослідження виконані методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Встановлено, що складений із волокон нанопористого GaAs фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини електронної забороненої зони 10^{-1} еВ. Помічено осциляції ширини забороненої зони від відстані між волокнами. Показано, що електронна густина всередині пори зникаючи мала.

Показано, що складений із волокон графен-SiO_2 фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини забороненої зони 10^{-2} еВ.

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO_2, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку вздовж волокон макроскопічна діелектрична проникність становить 0,96, пік у спектрі поглинання знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм, а

макроскопічна діелектрична проникність рівна 0,37.

Показано, що ширина електронної забороненої зони фотонного кристалу опалового типу на основі TiO_2-рутил не залежить від форми наночастинки, а тільки від періоду їх укладання в просторі метаструктури.

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2-рутил із періодом укладання 7,4 Å. Чисельно визначено макроскопічна діелектрична проникність, що становить 1,13, та пік у спектрі поглинання, що відповідає довжині хвилі 167 нм при напрямку збурюючого електромагнітного поля E||Z. При $E \perp Z$ макроскопічну діелектричну проникність отримано 0,99, а пік у спектрі поглинання змістився у видиму область – 439 нм.

При періоді укладання наночастинок 7,9 Å у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2-рутил довжина хвилі поглинання становить ~600 нм, а макроскопічна діелектрична проникність – 1.

Фотонний кристал, складений із наночастинок TiO_2-анатаз, не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання або при зміні напрямку збурюючого електромагнітного поля. Макроскопічна діелектрична проникність отримана 1, а довжина хвилі поглинання становить ~270 нм.

Показано, що контраст діелектричної проникності фотонного кристалу можна змінювати не тільки шляхом заповнення пустот у його каркасі якою-небудь речовиною чи вакуумом, але й шляхом варіювання діелектричної проникності самого каркаса – змінюючи структуру або взаєморозташування формуючих елементів.

Помічено особливості у просторовому розподілі електронної густини у острівцевих плівках із Ni, Cu та $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, якими пояснено

появу ємнісного характеру провідності в експерименті. Виявлено такі топологічні форми, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини. У Pt острівцевих плівках такий розподіл електронної густини не спостерігається.

Встановлено осциляції ширин забороненої зони в електронному спектрі острівцевих плівок $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, Ni, Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 еВ/атом. Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують 0,6 еВ/атом.

Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину AlGaN. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN.

Доведено, що енергетично вигіднішою траєкторією підходу атома парової фази до поверхні плівки GaN є підхід по нормалі над тетраедричною порожниною незаповненою азотом. Аналогічна локація атома проникнення на поверхні плівки є найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол.

Проаналізовано вплив підкладки для наноплівки GaN на зростання плівки AlGaN. Вказано, що стиснення плівки GaN на 1 % та 2 % призводить до збільшення витраченої енергії на підхід адатому Al на 3 % та 6 % відповідно, а розтягнення зменшує на 3 % та 6 % при підході атома по будь-якій траєкторії, а енергії міграції адатому Al будь-яка деформація зменшує, що сприяє утворенню точкових дефектів.

Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів

перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів. Обґрунтовано легше збудження *d*-електронів ізольованого атома міді у порівнянні з *d*-електронами нікелю і кобальту та легше збудження *d*-електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом. Тим самим пояснено легше вивільнення *d*-орбіталей, що є принципово для каталітичної активності нанокластерів перехідних металів. Показано, що включення у кластери Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаціонного дефекту.

Знайдено, що вдалим поєднанням високої твердості та хімічної інертності володіє нанокластер композиту cC-cBN вкритий бором. Встановлено, що більшу твердість проявляють матеріали, що у своїй формі мають вершинні кути.

Ключові слова: метаматеріали, наноматеріали, фотонний кристал, острівцеві плівки, плівки AlGaN, нанокластери перехідних металів, силіциди перехідних металів, кластери композиту cC-cBN, діелектрична матриця, електронна густина, густина станів валентних електронів.

ABSTRACT

Kravtsova D.Yu. Electron structures, physical and chemical properties of meta- and nanomaterials. – Qualifying scientific work on the manuscript.

The thesis for obtaining Candidate’s degree of Physical and

Mathematical Sciences by specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – The State Institution «South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky», Odesa, 2018.

The dissertation is devoted to the study of the electron structures, physical and chemical properties of actual meta- and nanomaterials. Methods of density functional theory and pseudopotential from the first principles have been used.

It has been determined that a photon crystal composed of fibers of a porous GaAs forms a narrow-gap band crystal with the order of the width of the electronic bandgap 10^{-1} eV. Oscillations of the band gap from the distance between the fibers have been recorded. It has been shown that the electronic density inside the pores is small.

It has been determined, that a photon crystal composed of fibers of graphene-SiO_2 forms a narrow-gap band crystal with the order of the width of the electronic bandgap 10^{-2} eV.

It has been quantified that photonic crystal composed of fibers of graphene-SiO_2 is sensitive to the direction of the perturbing electromagnetic field. In the direction along the fibers, the macroscopic permittivity is 0,96 and the peak in the absorption spectrum is in the visible range – 406 nm, with the direction perpendicular to the fibers – in the short-wave – 14 nm, and the macroscopic permittivity is 0,37.

It has been discovered that the electron band gap of the opal photonic crystal based on TiO_2-rutile is independent of the shape of the nanoparticle, but dependent only from the period of their laying in the metastructure space.

Anisotropy of the dielectric properties of the photonic crystal of cubic symmetry composed of TiO_2-rutile nanoparticles with a period of 7,4 Å has been recorded. It has been numerically determined macroscopic

permittivity of 1,13 and peak in absorption spectrum corresponding to wavelength 167 nm at direction of perturbing electromagnetic field E||Z. At E⊥Z, the macroscopic permittivity is 0,99, and the peak in the absorption spectrum is in the visible region – 439 nm.

In a photonic crystal composed of TiO_2-rutile nanoparticles with a longer period of 7,9 Å, there is no anisotropy of the dielectric properties. The absorption wavelength is ~600 nm, and the macroscopic permittivity is 1.

The photonic crystal composed of TiO_2-anatase nanoparticles does not change the dielectric properties when changing the laying period or when changing the direction of the perturbing electromagnetic field. Macroscopic permittivity is obtained 1, and the absorption wavelength is ~270 nm.

It has been demonstrated that the contrast of the dielectric permittivity of a photonic crystal can be changed not only by filling the cavity with a substance or vacuum in its frame, but also by changing the structure or the interposition of the forming elements.

The peculiarities in the spatial distribution of electronic density in island films of Ni, Cu and $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, which explain the appearance of the capacitive conductivity in the experiment, have been recorded. It has been found such topological forms, in which the electronic density of the lower value fills out the cavity of an electron cloud of higher density. In Pt island films, such a distribution of electron density has been not observed.

The oscillation of the band gap in the electronic spectrum of $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, Ni, Cu island films with an increase in the distance between the islands has been recorder. The amplitude of oscillations reaches 10 eV/atom. For Pt island films oscillations do not exceed 0,6 eV/atom.

The energy reliefs of the motion of the atom of the vapor phase to the growing film of the AlGaN solid solution have been calculated. The equality of probabilities of existence of GaN and AlGaN films has been revealed; it causes a barrier free mechanism of substitution of Ga atoms for Al

atoms and vice versa and explains the uncontrollability of the formation of AlGaN solid solution.

It has been found out that the energy-beneficial trajectory of the motion of the atom of the vapor phase to the surface of the GaN film is the motion along the normal above the nitrogen free tetrahedral cavity. Analogical location of the penetration atom on the surface of the film is the least energy-consuming for migration to a vacant site.

The influence of GaN nanofilm substrate on the growth of the AlGaN film has been analyzed. It has been specified that compression of GaN film by 1% and 2% increases the energy of the Al adatom's motion by 3% and 6%, respectively, while the stretching of film reduces the energy costs by 3% and 6% when the atom moves on any trajectory; any deformation reduces the migration energy Al adatom, which contributes to the formation of point defects.

The organization of the electronic structure of higher ground and lower excited states for 1-6 atomic nanoclusters of transition metals Cu, Ni, Co, their oxides and silicides has been represented. It has been substantiated that *d*-electrons of isolated copper atom are easier to excite than *d*-electrons of nickel and cobalt; *d*-electrons of three-, four-atom clusters are easier to excite than isolated transition atoms. This explains how it is easier to release *d*-orbitals, which is basically for the catalytic activity of nanoclusters of transition metals. It has been shown that the inclusion of acceptor Si atoms in Cu, Ni, Co clusters reduces the energy of the excited state.

The hardness of diamond nanoclusters, cubic BN and their composite has been determined. The mechanism of their high hardness due to the formation of orientation defect has been explained.

It has been discovered that a successful combination of high hardness and chemical inertia has a nano-cluster of cC-cBN composite coated with boron. It has been observed that materials, which in its form have vertex

angles, show a higher hardness.

Keywords: metamaterials, nanomaterials, photonic crystal, island films, AlGaN films, transition metal nanoclusters, transition metal silicides, cC-cBN composite clusters, dielectric matrix, electron density, density of states of valence electrons.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Балабай Р. М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі III-нітридів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. - 2015. - Т. 12, № 2. - С. 57-63. *(Фаховий)*

2. Балабай Р.М. Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із перших принципів. / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, А. В. Здещиц, О. Ю. Тарасова // *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. – 2015. – Т.13, №4. – С. 707-720. *(Фаховий, Scopus)*

3. Balabai R.M. Tuning of Electron States of Transition Metal's Catalysts Using Acceptor's Atoms: ab initio Calculation / R.M. Balabai, D.Yu. Gritsulia, V.G. Litovchenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – V.8, №2. – P. 02007. *(Фаховий, Scopus)*

4. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Кравцова // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т.12, №1/2. – С.1703. *(Фаховий, Scopus)*

5. Balabai R.M. Hardness of diamond-cBN nanocomposite / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – №82. – P.56-

62. *(Scopus)*

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Балабай Р.М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі ІІІ-нітридів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, В.П. Кладько, А.В. Кучук // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня - 3 жовтня 2014 р. – Одеса: Астропринт, 2014. – 268 с.

2. Balabai R.M. Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

3. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

4. Балабай Р.М. Порівняння електронних властивостей силіцидів та оксидів перехідних металів: розрахунки із перших принципів / Балабай Р.М., Горбанюк Т.І., Грицуля Д.Ю., Литовченко В.Г. // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», Київ, 7-10 жовтня 2015 р. – К., 2015. – 151 с.

5. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. – Одеса: Астропринт, 2016. – 212 с.

6. Балабай Р.М. Розрахунки із перших принципів механічної міцності

нанокомпозиту із алмазу та кубічного нітриду бору / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Дніпро, 26 - 30 вересня 2016 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2016. – 556 с.

7. Balabai R.M. Methods and algorithms of the realistic physical and chemical portrayal of nanoscale systems / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // Materials of XVI International Conference Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Yaremche, 15-20 травня 2017 р. – Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – 388 с.

8. Балабай Р.М. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2-наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Кравцова, П.В. Мерзликін, Ю.Прихожа // Тези доповідей на ІІ Всеукраїнській науково-практичній конференції Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, Дніпро, 22-24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017. – 320 с.

Які додатково відображають наукові результати:

1. Балабай Р. М. Трибологічні характеристики алмазоподібних вуглецевих плівок, покритих воднем або фтором: розрахунки ab initio / Р. М. Балабай, А. Г. Барилка, Д. Ю. Грицуля. // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сталий розвиток промисловості та суспільства», Кривий Ріг, 22-25 жовтня 2014 р. – Кривий Ріг, 2014. – Т.2 – 292 с.

2. Balabai R.M. Energy of Interfacial Reactions in the Processes of Mechanical Separation of Hematite and Silica Nanoparticles / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Pankratov P.I.// The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovation” and participants

of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, L’viv, 23-30 August, 2014. – L’viv: Evrosvit, 2014. – 600 p.

3. Балабай Р.М. Енергія міжфазних реакцій в процесах механічної сепарації гематиту і наночастинок кварцу / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, П.І. Панкратов // Збірник тез молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» з міжнародною участю, Київ, 1-3 квітня 2015 р. – С. 36.

4. Балабай Р. М. Енергія міжфазних реакцій в процесах механічної сепарації гематиту і наночастинок кварцу / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. І. Панкратов, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова, О. М. Чернікова // *Фізична інженерія поверхні*. – 2015. - Т. 13, № 3. – С. 340-347. *(Фаховий)*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 15

ВСТУП 16

РОЗДІЛ 1. МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ 23

1.1. Визначення та класифікація нано- і метаматеріалів 23

1.2. Особливості фотонних кристалів як метаматеріалу 27

1.3. Властивості острівцевих металевих плівок як метаматеріалу 30

1.4. Проблеми якісного росту тонких плівок GaN та AlGaN 32

1.5. Каталітичні властивості кластерів перехідних металів 36

1.6. Механічні особливості композиту алмазу та кубічного BN 38

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 41

РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ. 44

2.1. Алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи 44

2.2. Вирази для розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці із електронної густини основного стану багаточастинкової системи 51

2.3. Оцінка достовірності обчислень електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем авторським програмним засобом 54

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2 61

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛІВ 62

3.1. 2D- та 3D-фотонні кристали 62
3.1.1. 2D-фотонні кристали, складені із волокон пористого GaAs 62
3.1.2. 2D-фотонні кристали, складені із волокон графен-SiO_2 66
3.1.3. 3D-фотонні кристали, складені із нанокластерів TiO_2 73
3.2. Острівцеві наноплівки перехідних металів Cu, Ni, Pt та пермалоєвого сплаву $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ 86
3.3. Наноплівки GaN та твердого розчину AlGaN 93
3.4. Нанокластери перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів..... 102
3.5. Нанокластери алмазу, кубічного BN та їх композиту..... 111
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3..... 125
ВИСНОВКИ 131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 135
ДОДАТКИ..... 148
Додаток 1..... 148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЗ	валентна зона
ЕМП	електромагнітне поле
ЗБ	зона Бриллюена
ЗЗ	заборонена зона
ЗП	зона провідності
ПМ	перехідний метал
ФЕГ	функціонал електронної густини
ФК	фотонний кристал

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Мініатюризація активної області у приладах електроніки вимагає проведення досліджень нових нано- і метаматеріалів. Наноматеріали – твердотільні структури, що мають нанометрову протяжність у одному, двох або трьох вимірах, залежно від чого їх умовно називають 2D-, 1D-, 0D-нанооб'єкти відповідно. Унаслідок свого розміру, наноматеріали демонструють нові властивості або підсилення відомих властивостей. У метаматеріалах, завдяки їх штучному технологічному дизайну, мають місце унікальні явища корисні для практичного застосування. Ці особливості обумовлюються в більшій мірі квантованістю характеристик електронних підсистем мета- і наноматеріалів, які у свою чергу визначають усі їх фізико-хімічні властивості.

Мета- і наноматеріали охоплюються розмірностями від 0D до 3D та значними діапазонами лінійних розмірів. Серед них активно досліджуються й використовуються фотонні кристали, острівцеві плівки, нанокомпозити, надтонкі плівки та нанокластери, які ізольовані або впорядковані як формуючі елементи метаматеріалів. Пошук і дослідження їх нових властивостей, визначення факторів впливу на них: загальних для всіх систем та спеціальних, притаманних конкретній системі, експериментально є складними, але доступними для теоретичного вивчення, застосовуючи розрахунки із перших принципів – розрахунки, які вимагають інформації лише про просторову атомну будову та хімічний склад. Обраний метод дослідження – розрахунок із перших принципів – не обмежував нас у виборі матеріалів по хімічному складу або по розмірності, тому вибір визначався лише аналізом найновіших досліджень у галузі фотоніки і матеріалознавства.

Такі метаматеріали як фотонні кристали (ФК) відзначаються

своїми унікальними властивостями в оптиці. ФК – спроектовані Е. Яблуновичем штучні матеріали, їх властивості закладені у впорядковано розташованих структурних елементах кристалу. Наприклад, у [1] описано можливість керування електролюмінісценцією 3D-ФК, що складений із нанорозмірних періодично розташованих формуючих елементів на основі GaAs. 2D-ФК запропоновано авторами [2]. Ними було теоретично розроблено ФК, складений із волокон графен-SiO_2, прогнозовано оптичні властивості, але немає даних про властивості електронної підсистеми, що вимагає подальших досліджень. У [3] описано особливості оптичних властивостей масиву нанотрубок TiO_2 у напрямку їх вертикальної орієнтації, порівняно лише із масивом невпорядкованих кристалітів анатазної фази TiO_2. Як 2D-метаматеріал розглядають наноплівки, що складаються із впорядкованих масивів відокремлених металевих (Cu, Ni, NiFe) наноострівців. Вони мають незвичайні електричні характеристики: гігантські значення діелектричних проникностей, ємнісну складову провідності [4-6]. Ці явища потребують пояснення. Для таких 2D-наноматеріалів як наноплівки GaN та твердого розчину AlGaN, які уже використовуються для виготовлення синіх світлодіодів та високочастотних транзисторів, досі залишаються невирішеними проблеми їх контрольованого росту [7]. 0D-наноматеріали – наночастинки перехідних металів (ПМ) Cu, Ni, Co – проявили каталітичну активність завдяки характерній симетрії *d*-орбіталей [8, 9], яка вимагає керованості. У механіці 0D-наноматеріалів зразки із алмазу та кубічного BN показують високі значення твердості [10] у поєднанні зі зносостійкістю і хімічною стабільністю, що потребує з’ясування причин їх присутності.

Майбутнє технологій залежить від налагодження ефективної системи досліджень, що забезпечить належним чином усі ланки процесу створення штучних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Однією із цих ланок є теоретичні розрахунки, в тому числі першопринципні, що прогнозують фізико-хімічні властивості штучної структури до створення її експериментального зразку. Цей етап є невід'ємним із огляду на складність і високу вартість виготовлення, наприклад, фотонних кристалів. Крім того, є ряд проблем у фізиці твердого тіла, які виникли в експерименті та мають бути вирішені теоретично.

Отже, **актуальними** та затребуваними є теоретичні дослідження мета- і наноматеріалів різної розмірності та хімічного складу: фотонні кристали, острівцеві плівки, надтонкі плівки, нанокластери, нанокомпозити.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертація виконана у рамках держбюджетної теми «Визначення просторової будови та електронних властивостей нанорозмірних твердотільних функціональних структур» (№ д/р 0114U003454) при Криворізькому педагогічному інституті ДВНЗ «Криворізький національний університет», а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках науково-дослідної роботи «Дослідження оптимальних умов проходження електромагнітних сигналів через метаструктуру із фотонною щілиною у повно-оптичному логічному пристрої» (№ д/р 0117U007110), що виконувалася при ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет». У обох науково-дослідних роботах автор приймав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення електронних структур та фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів різної розмірності.

З**авдання** поставлені відповідно до мети:

– створити адекватні атомні моделі мета- і наноматеріалів різної

розмірності: фотонних кристалів, острівцевих наноплівок, нанокластерів, нанокомпозитів, наноплівок, та розробити сценарії проведення розрахункового експерименту, які забезпечать даними для визначення фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів;

– адаптувати та вдосконалити відповідно до моделей та сценаріїв розрахунковий алгоритм і спосіб виведення розрахованих даних у авторському пакеті програм, що застосовує сучасні теоретичні методи фізики твердого тіла: функціоналу електронної густини (ФЕГ) та псевдопотенціалу із перших принципів;

– провести обчислювальні експерименти, систематизувати і проаналізувати отримані масиви даних для визначення фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів.

Об'єкти дослідження – фотонні кристали, острівцеві плівки, надтонкі плівки, нанокластери, нанокомпозити.

Предмет дослідження – оптичні властивості ФК, складених із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO_2, наночастинок TiO_2; електронні властивості острівцевих наноплівок Cu, Ni, Pt, NiFe; енергетичні характеристики формування наноплівок GaN та AlGaN; каталітичні властивості нанокластерів ПМ Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічні властивості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів.

Методи дослідження. Для реалізації рішення поставлених завдань, що визначають мету роботи, застосовувалися методи теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Методи були реалізовані у формі ефективних і зручних у використанні авторських комп'ютерних програм, що давали змогу отримувати достовірні та відтворювані результати за прийнятний час, із задовільними обчислювальними затратами та мали широкі можливості для візуалізації результатів. Численні масиви даних, отримані в

результаті розрахунків із перших принципів, забезпечили проведення порівняльного аналізу поведінки електронно-структурних та фізико-хімічних характеристик нанооб'єктів при переході від однієї їх ізомерної форми до іншої. Аналіз базувався на системі певних кореляцій. При цьому під час пошуку кореляцій використовувалася єдина теоретична конструкція, що служила основою і забезпечувала напрямок такого пошуку.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше:

– кількісно визначена чутливість до напрямку збурюючого електромагнітного поля (ЕМП) ФК, складених із волокон графен-SiO_2 або із наночастинок TiO_2;

– проаналізована залежність ширин забороненої зони (ЗЗ) металевих острівцевих плівок товщиною близько 10Å, складених із масивів острівців Ni, Cu, $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, від відстані між ними;

– встановлена рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN;

– обґрунтовано керування організацією електронних станів нанокаталізаторів на основі Cu, Ni, Co шляхом зміни їх просторової будови та додавання електронегативних атомів Si;

– показано значення орієнтаційного дефекту у формуванні механізму високої твердості нанокомпозиту алмазу і кубічного BN.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень дисертаційної роботи сприяють формуванню розуміння природи мета- і наноматеріалів на атомарному рівні, розвитку фундаментальних понять у нанотехнологіях. На практиці отриманими із результатів розрахункових експериментів висновками слід керуватися при:

– створенні 2D- та 3D-ФК;

– застосуванні острівцевих металевих плівок

– виготовленні тонких плівок твердого розчину AlGaN;

– побудові каталітичних систем на основі ПМ Cu, Ni, Co;

– створенні захисних покриттів або ріжучих інструментів із використанням кристалів алмазу та BN.

Особистий внесок здобувача. У дисертації представлено результати наукових досліджень, що проведені особисто автором та за його безпосередньою участю. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

– розробка атомних моделей (ФК, що складені із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO_2, наночастинок TiO_2; наноплівок GaN та AlGaN; острівцевих плівок Cu, Ni або сплаву $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$; наночастинок ПМ Cu, Ni, Co та їх силіцидів; нанокластерів алмазу, BN та їх композиту);

– розробка сценаріїв обчислювальних експериментів;

– адаптація авторського програмного коду до особливостей досліджуваних багатоатомних систем, вдосконалення функціоналу програмного засобу;

– проведення обчислень, систематизація та аналіз отриманих даних;

– оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися та обговорювалися на 7 міжнародних науково-практичних конференціях: «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 29 вересня - 3 жовтня 2014 р.), «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Гута, 11 - 16 травня 2015 р.), «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 7 - 10 жовтня 2015 р.), «Сенсорна електроніка та

мікросистемні технології» (Одеса, 30 травня - 3 червня 2016 р.), 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Дніпро, 26 - 30 вересня 2016 р.), «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Яремче, 15 - 20 травня 2017 р.), «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 22 - 24 листопада 2017 р.).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 151 сторінці машинописного тексту, складається зі вступу, 3 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 131 сторінка. Робота ілюстрована 6 таблицями, 71 рисунком. Список використаних джерел містить 120 найменувань.

РОЗДІЛ 1. МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Визначення та класифікація нано- і метаматеріалів

Завдяки розвитку нанотехнологій сьогодні людство користується новітніми електронними пристроями – швидкими і компактними електронно-обчислювальними машинами, процвітає роботобудування, вдосконалюються альтернативні джерела електроенергії, розробляються екологічні транспортні засоби, поширена швидка і дешева система якісного зв’язку та ін.. Ці досягнення в основному базуються на багатій експериментальній базі досліджень наноматеріалів – матеріалів, що хоча б в одному вимірі (або їх складові) мають нанометрову довжину. У зв’язку з цим фізика явищ, що в них відбувається, переходить у компетенцію квантових законів, тому наноматеріали проявляють властивості відмінні від властивостей макротіл природної будови, наприклад, підвищену дискретність енергетичного спектра електронів, що впливає на провідність та оптичні властивості. Нанорозмірні ефекти обумовлюються великою кількістю поверхневих атомів відносно кількості атомів в об’ємі, що призводить до зміни відстаней між атомами, посилення впливу поверхневого натягу та атомної взаємодії.

У ході дослідження наносвіту у наукових колах склалася думка, що наноматеріалом слід вважати такий матеріал, розмір якого сягає 1-100 нм в одному або більше вимірах. Це обмеження викликало сумніви та протиріччя, якщо матеріал, що підлягав верифікації, мав невеликі відхилення від діапазону 1-100 нм або складну штучну структуру. У 2010 році Науковий комітет з питань виникнення та нововиявлених ризиків для здоров'я (Scientific Committee on Emerging

and Newly Identified Health Risks – SCENHR) створив комісію, що дала більш точне та обґрунтоване визначення наноматеріалам. У ході обговорення було вирішено, що (I) для обмеження верхньої чи нижньої границі розміру наноматеріалу немає наукового обґрунтування виходячи із його фізико-хімічних властивостей, (II) немає доказів щодо існування єдиної методології, яка б могла бути застосовною до всіх наноматеріалів, (III) найбільш прийнятним показником для визначення всіх наноматеріалів є розмір [11]. Розглядаючи матеріали, що менші нижньої межі (< 1 нм) в одному чи кількох вимірах, було прийнято рішення повністю виключити із класу наноматеріалів молекули, але включити фулерени, дендримери, графен, кластери та складні гібридні молекулярні структури, а також, трубки та волокна, що можуть бути тонші, ніж 1 нм [11, 12]. Оскільки жорсткого наукового обґрунтування для верхньої межі (100 нм) також не було знайдено, то запропоновано для об'єктів, що мають протяжність більшу за 100 нм, але меншу, ніж 500 нм хоча б в одному вимірі, використовувати багаторівневий підхід, що детально описаний у [11].

Так, до класу наноматеріалів відносять надтонкі плівки – матеріали, що мають нанорозмірну протяжність у одному вимірі і макроскопічний розмір у двох інших – 2D-нанооб'єкти. Залежно від структури та хімічного складу надтонкі плівки знаходять застосування у багатьох галузях нанотехнологій як детектори газів [13, 14], сонячні батареї [15, 16], транзистори з високою рухливістю [14, 17], антимікробні засоби [18], захисні покриття [19, 20] та ін.. До 1D-наноб'єктів належать нановолокна, нанодроти, нанотрубки – матеріали, що у двох вимірах мають нанометрову протяжність. Спектр застосувань: сонячні елементи та батареї [21, 22], антикорозійне захисне покриття [23], суперконденсатори [24] та ін.. 0D-нанооб'єктами є наночастинки (нанокристали), кластери, фулерени, тобто, матеріали, які у трьох

вимірах нанорозмірні. Вони знаходять застосування, наприклад, у виготовленні так званих транзисторів на квантових точках [25], у медицині як антибактеріальний засіб [26], у хімії як каталізатори [27] та ін..

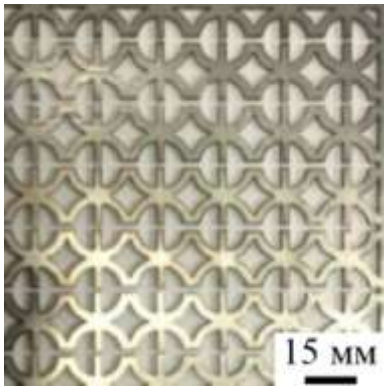
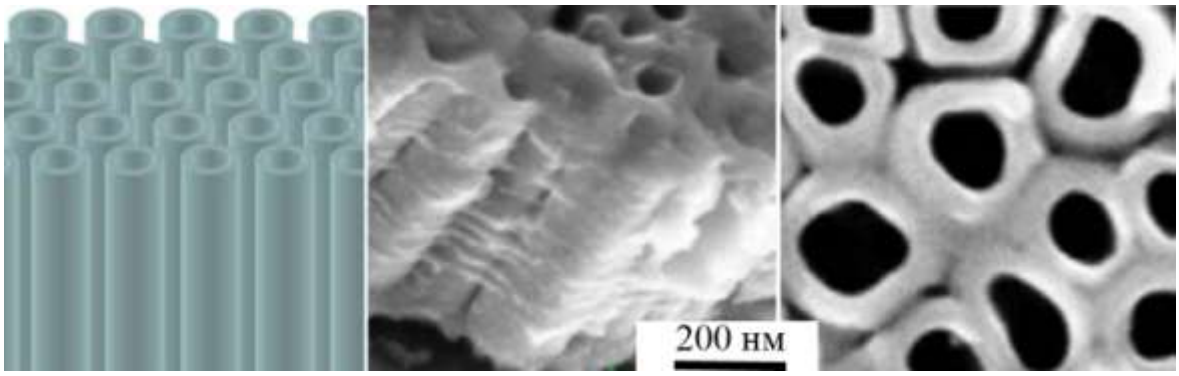


Рис. 1.1 Фрагмент метаматеріалу, що підтримує тороїдальне диполярне збудження [28]



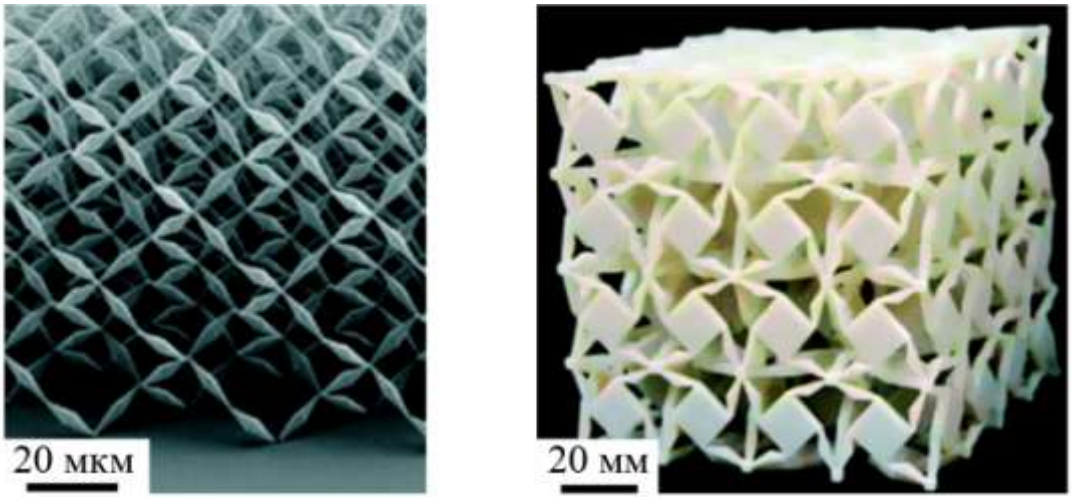
а б в

Рис. 1.2 Схематична ілюстрація масивів нанотрубок TiO_2 (а), що виявлють анізотропію діелектричних властивостей, знімки електронним мікроскопом експериментального зразку масиву нанотрубок TiO_2: вид збоку (б) і зверху (в) [3]

На рис. 1.1 і рис. 1.2 зображено сучасні метаматеріали, які зараз реально створені. Доктор Девід Сміт – один із найвідоміших дослідників ФК – у роботі [29] зазначає, що метаматеріали – штучно

структуровані матеріали із спеціальним електромагнітним відгуком, спроектовані таким чином, що їх властивості перевершують властивості існуючих матеріалів. У книзі “Метаматеріали. Теорія, дизайн та застосування” автори відзначають, що “душа метаматеріалу – здатність контролювати електромагнітні хвилі” [30]. Отже, характерними особливостями метаматеріалів у першу чергу є не розмірність об’єктів, а їх фізико-хімічні властивості, такі як періодичність зміни діелектричної чи магнітної проникності у просторі кристалу, широкосмугове віддзеркалення, значна локалізація світла, сильне та колективне множинне розсіяння, посилене поглинання падаючих фотонів та ін. аномальні явища [3, 28].

Проте, у роботі [31] Мартін Вегенер зазначає, що метаматеріали мають більш широкі можливості. Наприклад, автори огляду [32] описують деякі екстремальні механічні властивості метаматеріалів: дуже велика об’ємна пружність і малий модуль зсуву (пентамодові матеріали – рис. 1.3, а), мала об’ємна пружність і великий



а б

Рис. 1.3 Дизайн механічних метаматеріалів: пентамодовий (а) та дилатаційний метаматеріали [32]

модуль зсуву (дилатаційні матеріали – рис. 1.3, б), негативна стисливість,негативна жорсткість. У [33] розглядають матеріали, що здатні маніпулювати звуковими хвилями, а у [34] – обговорюється термічне маскування. Ці та інші унікальні властивості метаматеріалів стали доступні людству завдяки штучному кристалічному дизайну, адже матеріали того ж хімічного складу, але із природною структурою, таких властивостей не проявляють.

Відкриття метаматеріалів – революційний прорив у природничих науках, черговий крок до виготовлення нових матеріалів із наперед заданими властивостями, тому моделювання і дослідження метаматеріалів – одна із найактуальніших і найперспективніших задач сучасної науки.

1.2. Особливості фотонних кристалів як метаматеріалу

Рік 1987 був значимим для становлення фотоніки – у цьому році у журналі *Physical Review Letters* були опубліковані дві установчі статті [35, 36], що заклали фундамент фотоніки. З того часу і до сьогодні інтерес дослідників до сфери ФК, не припиняючись, зростає [37-39]. ФК – штучні матеріали, здатні керувати світлом, їх унікальні властивості закладені у впорядковано розташованих структурних елементах кристалу [35, 36]. Саме, внаслідок упорядкованості елементів-розсіювачів ФК називають кристалами. Вони мають багато аналогій із твердотільними кристалами. Найбільш важливими з них є фотонні зони, котрі є потужною основою для розуміння поведінки світла у складній фотонній структурі. ФК мають великий потенціал для новітніх розробок в оптиці, оптоелектроніці, μ-хвильових технологій, квантовій інженерії, біофотоніці, акустиці. ФК мають строго впорядковане розташування формуючих структурних елементів в одному, двох або трьох напрямках

(1D-, 2D- 3D-ФК). Такі формуючі елементи, взагалі, вважаються монодисперсними у геометричних та ідентичними у діелектричних параметрах [35]. Завдяки періодичності ФК мають зонну структуру в електромагнітному спектрі, яка складається з областей прозорості для електромагнітного випромінювання і так званих стоп-зон, пов'язаних (у простому випадку малого діелектричного контрасту) з брегговським відбиттям світла від систем площин кристалічної решітки ФК. У результаті поза стоп-зонами транспорт світла носить балістичний характер, а в області стоп-зон спостерігається локалізація світла [36]. На цьому проміжку світло не може входити у кристал і електрони не можуть випромінювати фотони всередині кристалу. Легування ФК домішкою оптичного атома або дефектом створює ситуацію, що викликає локалізацію резонансного фотона. Ці явища дозволять контролювати поширення світла і випромінювання. Інші унікальні явища зв’язуються із складною будовою фотонних зон. Ретельна розробка кристалів забезпечить явища суперпризм, що проявиться незвичайно потужними керованими світловими променями, дозволить направляти світловий промінь без будь-яких хвилеводних структур, буде можливим негативне заломлення, що дозволить своєрідне фокусування і візуалізацію світла, надзвичайно велику групову дисперсію швидкостей, що маніпулює оптичним імпульсом, і т.д.

Створення ФК – складний технологічний процес. У роботі [1] пропонують вирощувати 3D-структуровані оптоелектронні пристрої через 3D-шаблон. Автори створили оптоелектронний пристрій на основі пористого GaAs, що проявив властивості світловипромінювального діоду, та експериментально зафіксували пік електролюмінісценції на довжині хвилі 1230 нм. Кристал пористого GaAs потребує подальшого вивчення його електронних властивостей та діелектричних.

У роботі [2] запропоновано новий ФК складений із волокон на

основі графену, площини якого чергуються із шарами ізолятору – α-кварцу. Автори вважали, що проміжки між волокнами також заповнені α-кварцом. Автори дослідження розрахували, що такий кристал можна ефективно використовувати для частотних фільтрів та хвилеводів далекої інфрачервоної та видимої областей спектра у широкому температурному діапазоні. У роботі приведена діелектрична зонна структура та спектр проходження модельного кристалу, але немає даних про властивості електронної підсистеми кристалу, що вимагає подальших досліджень.

Із розвитком фотоніки виникає необхідність у матеріалах, що мають анізотропію оптичних властивостей, наприклад, для використання їх на межі ізотропних середовищ. Особливості оптичних властивостей у масиві нанотрубок TiO_2 у напрямку їх вертикальної орієнтації, порівняно із кристалами TiO_2, що побудовані із невпорядкованих кристалітів анатазної фази, відмічені у роботі [3]. Авторами створено масиви нанотрубок TiO_2 у модифікаціях анатазу та суміші рутильної та анатазної фаз, описано джерела їх структурної анізотропії, виміряно анізотропні діелектричні проникності експериментальних зразків.

Традиційно, аналіз дисперсійних і відбивних властивостей ФК робиться чисельними методами. Існує багато чисельних моделей проходження електромагнітних хвиль у ФК, основаних на таких методах, як Plane-Wave-Expansion-Method (Joannopoulus et al., 1995), the Finite-Difference-Time-Domain-Method (Ziolkowski and Tanaka, 1999; Guo and Albin, 2003; Wu et al., 2003; Cryan et al., 2005) або методи власних мод (Bienstman and Baets, 2001; Bogaerts et al., 2002). Основними серед них визнані: метод Пендри [40], що використовує умови квазіперіодичності поля у ФК, так, що для отримання коефіцієнтів у дисперсійному рівнянні досить вирішити рівняння Максвелла чисельно

(наприклад, методом кінцевих різниць) у межах однієї комірки; метод Блоха-Флоке, що призводить до нескінченної системи дисперсійних рівнянь шляхом розкладання поля по просторовим гармонікам [41]. А у роботі [42] запропоновано визначати діелектричні властивості розрахунковими методами, що застосовують ФЕГ. Дійсно, реакція твердого тіла на зовнішнє електромагнітне збурення – головним чином реакція електронів, тому важливо, вивчаючи ФК, одночасно разом із діелектричними властивостями отримувати інформацію про властивості електронної підсистеми. Так, повноцінним універсальним інструментом є комплексне дослідження електронної підсистеми та діелектричних особливостей ФК із перших принципів.

1.3. Властивості острівцевих металевих плівок як метаматеріалу

Із кожним роком інтерес до тонких металевих острівцевих плівок зростає внаслідок кількох причин. По-перше, відмінність їх властивостей від властивостей макроскопічних об’єктів того ж хімічного складу; по-друге, відносно прості і доступні технології створення; по-третє, безліч ефектів із досі не поясненими механізмами та, можливо, велика кількість невідкритих квантових явищ.

Так у перших дослідженнях металевих плівок були виявлені аномальні ефекти: високий магнітоопір [43] та гігантський ефект Хола [44]. Експериментальні зразки з наведених робіт являли собою плівки діелектрика товщиною в межах 0,1-0,9 мкм (SiO_2, Al_2O_3, AlO), на які нанесено гранули металу розміром 1-10 нм (Ni, Pt, Au, Fe, Co, W, Ag, Bi або Pb). Такі плівки називають гранульованими. Сьогодні ж експериментальними зразками для вивчення фізичних властивостей стають полікристалічні плівки різних ефективних товщин та ступенів дисперсності зерен, монокристалічні плівки, моношари металів,

острівцеві плівки.

Наприклад, у роботі [45] досліджено чутливість локалізованого поверхневого плазмонного резонансу золотих острівцевих плівок. У роботі доводять переваги плівок різних структур у спектрофотометричних та еліпсометричних вимірюваннях. Робота [46] присвячена спектрам пропускання тонких металевих плівок, щільно перфорованих невпорядкованими субхвильовими циліндричними отворами. Результати цього дослідження свідчать про те, що можливо створити перфоровану плівку, що має порівняно високе значення світлопропускання і малий електричний опір. Також проводяться дослідження спектрів пропускання суцільних та острівцевих металевих плівок [47, 48]. У перерахованих експериментах відмічається, що у тонких острівцевих зразках будь-якого металу спостерігається збільшений опір порівняно із товстішими або суцільними плівками. Дослідники [45-49] коментують, що такий розмірний ефект притаманний острівцевим плівкам, але не пояснюють механізму підвищення опору у провіднику.

Недавно було експериментально виявлено гігантську діелектричну проникність у тонких (~ 7-10 Å) острівцевих металевих плівках, що нехарактерно для металів [4, 5]. Автори пояснюють цей факт тим, що між острівцями відбувається перерозподіл заряду і сусідні острівці виявлялися зарядженими різнойменно. Такий перерозподіл, вважають автори [6], можливий внаслідок тунельних переходів електронів через потенціальний бар’єр між острівцями. Також авторами дослідження [6] був зафіксований ємнісний характер провідності, що свідчить про наявність діелектричних властивостей даних металевих об’єктів.

Отже, отримані в роботах [4-6] нехарактерні металічним зразкам характеристики потребують підґрунтя теоретичними

дослідженнями, котрі не використовують дані із експерименту, щоб прокоментувати причину незвичайної поведінки металу.

1.4. Проблеми якісного росту тонких плівок GaN та AlGaN

Однією із найочікуваніших нових технологій у 80-90-х роках XX століття була технологія виготовлення синього світлодіоду, що дозволив би створювати енергоефективні освітлювальні пристрої, які генерували б штучне біле світло. Для досягнення цієї мети слід було досліджувати широкощілинні матеріали, ЗЗ яких відповідала б короткохвильовій довжині випромінювання. Одним із таких матеріалів є нітрид галію (GaN), але на той час слабо розвинена технологія виготовлення якісних плівок та невдалі спроби створення діркової провідності дуже послабили проведення подібних досліджень у світі. Лише піонерські роботи тепер нобелівських лауреатів – І. Акасакі, Х. Амано та С. Накамура – дозволили представити у 1992 році перший яскравий синій світлодіод та цим самим зробили новий крок в історії розвитку освітлювальних приладів, а також вмотивували нову хвилю експериментів із якісними плівками GaN для вдосконалення даних освітлювальних пристроїв [50, 51]. Так, перший пристрій, що створений із застосуванням тонких плівок GaN та AlGaN є p-n-перехід, що являє собою чередування плівок на сапфіровій підкладці: n-GaN, n-AlGaN, InGaN:Zn, p-AlGaN, p-GaN. Однак, сьогодні широкозонні напівпровідники на основі нітридів привертають багато уваги як перспективні матеріали і для інших оптоелектронних пристроїв завдяки відкриттю їх нових унікальних властивостей.

Наприклад, у роботі [52] досліджені оптичні переходи, що включають глибокі центри, пов'язані з вакансіями катіонів в системі сплаву AlGaN. Показано, що у схемі збудження нижче ЗЗ

спостерігається смуга випромінювання інфрачервоної фотолюмінісценції в Al, що виникає внаслідок рекомбінації між глибокими акцепторно-подібними центрами та вільними дірками, а у схемі збудження вище ЗЗ спостерігаються смуги "жовтої люмінесценції" в AlN, що обумовлена переходами між дрібними донорами та глибокими акцепторами.

Структури на основі AlGaN також здатні випромінювати ультрафіолетове світло. У роботі [53] на шаблонах AlGaN / AlN / Al_2O_3, де шар AlGaN багатий на Al, запропоновано вирощувати плівки BN гексагональної структури яким, маючи домішку Mg, властивий р-тип провідності. Так була забезпечена краща р-провідність для глибоко ультрафіолетового випромінювача на основі AlGaN.

Завдяки високій рухливості електронів на основі III-нітридів їх широко використовують у виготовлені транзисторів, що отримали назву транзисторів високої електронної рухливості (High electron mobility transistor – HEMT) і є конкурентами метал-діелектрик-напівпровідник-транзисторам у високочастотних пристроях у зв’язку з дуже вигідною для режиму переключень комбінацією широкої ЗЗ та гарних транспортних властивостей електронів, хоча мають значну паразитну індуктивність та ємність, але над їх усуненням триває робота [54-56].

Також були продемонстровані у [57] сенсори для виявлення NO_2, в яких AlGaN / GaN виявилися перспективними як датчики низької потужності, що знайдуть застосування у портативних носіях.

Вирощування плівок GaN та твердих розчинів AlGaN сьогодні можливо виконати кількома методами: методом молекулярної променевої епітаксії (Molecular beam epitaxy – MBE) із різними способами активації азоту, шляхом осадження металорганічних з’єднань із газової фази (Metalorganic chemical vapour deposition – MOCVD), методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії (Hydride vapor-phase

epitaxy – HVPE). У будь-якому випадку епітаксіальний ріст відбувається на підкладці. У якості підкладок використовують сапфірові, кремнієві, карбідо-кремнієві, лангаситні пластини – чисті або із деяким буферним шаром для гетероепітаксіального росту, або з буферним шаром GaN чи AlN – для гомоепітаксіального. Головною проблемою у цих технологіях, незалежно від вибору методу осадження, є розбіжність параметрів решіток зростаючої плівки та підкладки і невідповідність їх коефіцієнтів теплового розширення. У результаті плівки GaN та AlGaN зростають напруженими на стиск, рідше на розтяг, що негативно впливає на їх електроннопропускні та оптичні властивості.

При використанні кремнієвих підкладок пропонують використовувати різноманітні буферні шари, що зменшують напруження на інтерфейсі підкладка-плівка. Наприклад, в роботі [58] на кремнієву пластину напилюють нанорозривний ZnO-шар, який має невідповідність решітки із GaN лише 1,9% і забезпечує плавний атомний перехід GaN / ZnO, а також виявляється економним способом вирішення проблеми. Або у якості буферного шару часто використовують AlN, як у [59, 60]. Автори дослідження [61] на кремнієвій пластині методом MOCVD осаджували плівку AlN товщиною 270 нм, а потім у якості ще одного проміжного шару осадили AlGaN із вмістом Al – 23,4%. У результаті вирощування на такій підкладці кристалу GaN було отримано розтяг плівки на 0,098%, а отримана гетероструктура AlGaN / GaN показала рухливість електронного газу вище 2040 $см^2$ / В·с.

Використовуючи сапфірові підкладки також необхідно застосовувати буферні шари внаслідок 16%-вої невідповідності граток Al_2O_3 та GaN. Широко застосовують буферні шари AlN або GaN [60-63]. Вперше вдалий буферний шар AlN був створений завдяки щасливій випадковості у роботі Хіроші Амано, про що він повідомляє у нобелівській лекції [61]. Ідеально гладкий та прозорий шар AlN був

вирощений при температурі близько 600˚С, що нижче у 2 рази, ніж така, яку вважали необхідною для росту на сапфіровій підкладці. Сьогодні такий буферний шар називають низько-температурним (Low-temperature deposited buffer layer). Інакше, застосовують гомоепітаксію для вирощування плівки GaN на сапфірових та кремнієвих підкладках, що вкриті GaN шляхом HVPE [62]. Найвдаліший зразок, наприклад у роботі [63], показав напруженість плівки лише 0,13%.

Цікавими також є наступні нові пропозиції для буферних шарів та субстратів. Автори роботи [64] наголошують, що буферні шари не тільки мають невідповідність сталих решіток і коефіцієнтів теплового розширення із GaN, але і часто мають низьку теплопровідність, що є вагомим негативним фактором у роботі електронних високочастотних пристроїв. Адже це перешкоджає ефективному тепловідведенню від плат електронної обчислювальної машини і сприяє зношуванню складної електроніки в цілому. Альтернативною пропозицією авторів [64, 65] є плівки сплаву ZrTi, що позбавлений цього недоліку, а їх зразки HEMT показують достатньо високу частоту коливань – 17,3 ГГц. У роботі [66] на сапфірову підкладку наносять графен, якому властива висока теплопровідність та який також слугує для зменшення напруження плівки GaN при рості на субстраті.

Перспективним матеріалом для підкладки є лангасит ($La_3Ga_5SiO_{14}$) – п’єзоелектричний кристал, що відрізняється від GaN параметром решітки *c* на 2-3%, параметром *a* у 2,5 рази, а температурним коефіцієнтом розширення на 7,5% [67, 68]. Плівка GaN на такій підкладці із буферним шаром GaN у 5 нм вирощується шляхом MBE у роботі [67] та демонструє напруження на розтяг лише 0,014%.

Із вищерозглянутих робіт можна зробити висновок, що процес вирощування гетероструктур GaN / AlGaN є складним і важкокерованим, отримані плівки мають значну кількість дефектів

різних типів і тому технологія їх виготовлення потребує фундаментальних досліджень, що пояснюють механізм їх росту. Розрахунки із перших принципів дають важливу інформацію про енергетичний рельєф наближення ростових одиниць, бар'єри при міграції адатому по поверхні. Так, у роботі [7] доповіли про розрахунковий експеримент заміщення атома Ga на поверхні (0001) Ga плівки GaN атомом Al. Автори описують рух по нормалі адатому Al до плівки, що складалася із 4 бішарів GaN вюрцитної структури. Під час цього руху, користуючись методами молекулярної динаміки, вони знайшли такий стан атомної системи, в якому "вмикається механізм різкої зміни локальної геометрії, який призводить до витиснення атому Ga зі свого положення на поверхні плівки і становлення у цій вакансії адатому" [7]. Одночасно із цим було зафіксовано різке падіння повної енергії атомної системи. Розрахунок [7] був реалізований методами ФЕГ із обмінно-кореляційним членом в узагальненому градієнтному наближенні, для орбіталей використано функцію подвійної дзета плюс поляризації, нормозберігаючі псевдопотенціали Трулли-Мартінса, сітка 3 × 3 × 1 Монхорста-Пака.

Однак, єдиної загальноприйнятої моделі, що однозначно пояснює процес формування плівок на атомарному рівні, немає, тому механізм росту вимагає подальшого вивчення.

1.5. Каталітичні властивості кластерів перехідних металів

Перехідні елементи незалежно від того, чи знаходяться вони у вигляді гомогенних комплексів, іонів у сполуках або у вигляді металів, своїми хемосорбціонними та каталітичними властивостями перевищують неперехідні елементи [69-71], що обумовлюється характерною симетрією та енергетикою *d*-орбіталей, особливостями кутового та

радіального розподілу їх хвильових функцій. Енергетична організація *d*-орбіталей комплексів з перехідними елементами визначає шляхи перетворення адсорбованих на них молекул. Перехідним елементам властива координаційна взаємодія з реагентами та можливість змінювати окисний стан (заряд катіона або аніона) у процесі каталізу. Саме тому перехідні елементи та сполуки з ними виявляють каталітичну активність в реакціях [72]. Перехід від атомно-молекулярної до „рівневої" кінетики, тобто до вивчення ролі окремих електронних рівнів у кінцевій швидкості реакції – одна із задач сучасної кінетики та динаміки гетерогенного каталізу.

У багатьох публікаціях останнього часу описуються явища підсилення каталітичних властивостей нанокластерів металів, котрі, будучи масивними, каталізаторами не являються, наприклад [73]. Основними причинами цього явища є збільшення площі реакційно здатної поверхні та перебудови електронних *s*-, *p*- та *d*-орбіталей, властивих ПМ, що робить їх більш активними в хімічних реакціях. Так, наприклад, в роботах [74-76] було продемонстровано інтенсивний розпад молекул H_2, H_2O, H_2S, NH_3, CO поверхнею пористого кремнію, що декорована нанокластерами Pd, Cu, W, Al; також були прокоментовані властивості матеріалів каталітичної системи, що відповідають за зміни в електронній структурі адсорбованих молекул: (I) електрони матеріалу катода не повинні бути сильно зв'язаними; (II) електронні стани аноду повинні бути максимально незаповнені; (III) відстані між речовинами, що взаємодіють, повинні бути мінімальними.

Тобто, близьке розташування донорних атомів до акцепторних викликає перебудову електронів, що приводить до вивільнення певних орбіталей, котрі важливі для каталізу, особливо *d*-орбіталей. Підбираючи атомні композиції, що відповідають вище наведеним умовам, можна створювати нові каталітично активні структури.

Наприклад, Cu ($3d^{10}4s^1$) з повністю заповненою *d*-оболонкою підчас утворення зв'язків з киснем O($2s^2 2p^4$) складає композицію Cu($3d^9 4s^1$)×O($2s^2 2p^5$), в якій мідь вже має неповністю заповнені *d*-орбіталі. Можливими механізмами, що стимулюють формування незаповнених *d*-орбіталей, можуть бути такі: велика різниця електронегативностей між металом та киснем, значна полярність зв'язків у молекулі метал-кисень та висока ймовірність електронних переходів і формування вільних *d*-станів [77]. Тому важливо знаходити шляхи керованої перебудови електронних станів в енергетичному спектрі наночастинок ПМ, їх оксидів та силіцидів, щоб мати змогу вдало підбирати атомні композиції і створювати нові каталітично активні структури.

1.6. Механічні особливості композиту алмазу та кубічного BN

У виробництві ріжучих інструментів високим попитом користується алмаз як надтвердий матеріал, але він має вагомий недолік – високу здатність до окислення при нагріванні. У зв'язку із цим тривають пошуки [78, 79] композиції алмазу із іншими твердими кристалічними структурами, що зменшать хімічну активність, але збережуть твердість кристалу. В одній із найбільш ранніх робіт [80] описано дослідження, під час якого створили сполуку $(BN)_xC_{1-x}$ ($0<x<1$) шляхом прямого фазового перетворення суміші кристалів графіту та гексагонального нітриду бору під дією високого тиску 14.0 ГПа та за температури 3300 К. Пізніше [81] створено алмазні тонкі плівки, які шляхом постійного плазмового хімічного осадження парів були вирощені на кристалі кубічного нітриду бору. З іншого боку, робота [82] описує вирощування якісних чистих плівок cBN на алмазних підкладках. Також автори [82] наголошують, що отримані зразки мають такі

геометричні розміри, що не дозволяють використати їх у якості ріжучого інструменту, проте мають відмінні властивості для застосування у напівпровідникових електронних приладах.

Кристал чистого BN, завдяки своїй твердості та хімічної стабільності, використовується сьогодні в промисловості для різання чорних металів та карбідоутворюючих речовин. Але його твердість (до 45 ГПа), порівняно алмазом (до 115 ГПа), мала, тому підвищення твердості cBN залишається актуальним питанням. У кількох роботах відмічено, що полікристалічний алмаз та полікристалічний BN порівняно з монокристалічними зразками проявляють більшу механічну твердість, яка зростає зі зменшенням розміру зерна [83, 84]. Полікристалічний BN досягає ~100 ГПа при діаметрі зерна 10 нм [83]. У дослідженні [85] повідомляють, що додаткове покриття Ni/SiC на поверхні зерен cBN значно покращують їх зносостійкість, завдяки унікальній морфології росту шипів Ni. Отже, такий матеріал більш придатний для виготовлення абразивних інструментів. Оптимальна продуктивність шліфування спостерігається у зерен, покриття нікелем яких становить 60% від ваги. Також відомо, що близькі до алмазних показники твердості та міцності на розрив мають BN-нанотрубки [86]. Автори [86] дослідили механічну міцність тонких плівок композиту полімер-нанотрубки-полімер і повідомляють, що BN-нанотрубки є чудовим зміцнюючим наповнювачем полегшених високоміцних полімерних нанокомпозитів, внаслідок сильнішого міжфазного зв’язку нанотрубок з поверхнею полімеру, ніж нанотрубок між собою.

Композит алмазу і кубічного нітриду бору являється найперспективнішим потенційним кандидатом на заміну чистих алмазу та cBN. Відмінні результати показали експериментальні зразки в роботі [87]. Композити складалися із спечених наноалмазів і cBN з різними співвідношеннями алмазу до нітриду бору. Автори виділяють зразок із

співвідношенням 2:1, твердість якого, виміряна стандартним квадратно-пірамідальним індентором, досягла 85 ГПа.

Іншою групою дослідників на сьогодні створено дослідний зразок сплаву алмазу з кубічним нітридом бору (cC-cBN), діаметром 3 мм, що вдало пройшов випробування високошвидкісного різання загартованої сталі та граніту. У порівнянні з комерційними матеріалами, що використовуються для цього, сплав cC-cBN показав вищу зносостійкість, достатню хімічну інертність, а також твердість близьку до полікристалічного алмазу [10]. Така унікальна поведінка нового сплаву cC-cBN в експерименті вимагає теоретичного обґрунтування, що можливо зробити досліджуючи його електронну підсистему.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

У роботі [1] автори створили оптоелектронний пристрій на основі пористого GaAs, що проявив властивості світловипромінювального діоду, та експериментально зафіксували пік електролюмінісценції на довжині хвилі 1230 нм. Кристал пористого GaAs потребує подальшого вивчення його електронних та діелектричних властивостей.

У роботі [2] запропоновано новий ФК складений із волокон на основі графену, площини якого чергуються із шарами ізолятору – α-кварцу. Автори вважали, що проміжки між волокнами також заповнені α-кварцом. У роботі приведена діелектрична зонна структура та спектр проходження модельного кристалу, але немає даних про властивості електронної підсистеми кристалу, що вимагає подальших досліджень.

Особливості оптичних властивостей масиву нанотрубок TiO_2 у напрямку їх вертикальної орієнтації, порівняно із масивом невпорядкованих кристалітів анатазної фази TiO_2, відмічені у роботі [3]. Авторами створено масиви нанотрубок TiO_2 у модифікаціях анатазу та суміші рутильної та анатазної фаз, описано джерела їх структурної анізотропії, виміряно анізотропні діелектричні проникності експериментальних зразків, але новий матеріал потребує подальшого теоретичного дослідження.

У такому метаматеріалі як острівцеві металеві плівки було експериментально виявлено гігантську діелектричну проникність, що нехарактерно для металів [4, 5]. Також авторами дослідження [6] був зафіксований ємнісний характер провідності, що свідчить про наявність діелектричних властивостей даних металевих об’єктів. Отримані в роботах [4-6] нехарактерні металічним зразкам характеристики потребують підґрунтя теоретичними дослідженнями, котрі не

використовують дані із експерименту, щоб прокоментувати причину незвичайної поведінки металу.

Для таких наноматеріалів як 2D-наноплівки GaN та твердого розчину AlGaN, які уже використовуються для виготовлення синіх світлодіодів та високочастотних транзисторів, досі залишаються невирішеними проблеми контрольованості росту. Вирішити їх можливо, якщо розуміти механізм росту на атомарному рівні. Так, важливе теоретичне вивчення станів зростаючої плівки: необхідна більш детальна інформація про енергетичні характеристики ростових одиниць, потенціальні рельєфи атомних переміщень, впливи механічних напружень у зростаючій плівці.

У багатьох публікаціях останнього часу, наприклад [8, 9, 73], описуються явища підсилення каталітичних властивостей нанокластерів металів, котрі, будучи масивними, каталізаторами не являються. Основними причинами цього явища є збільшення площі реакційно здатної поверхні та перебудови електронних *s*-, *p*- та *d*-орбіталей, властивих ПМ, що робить їх більш активними у хімічних реакціях. Близьке розташування донорних атомів до акцепторних у нанокластерів оксидів чи силіцидів ПМ викликає перебудову електронів, що приводить до вивільнення певних орбіталей, котрі важливі для каталізу, особливо *d*-орбіталей. Каталізатори надають реагентам додаткові енергетичні рівні, які полегшують перехід електронів реагенту на високоенергетичні рівні, а отже, пришвидшують реакцію. При цьому енергетичні рівні реагентів повинні попасти між рівнями, утвореними каталізатором, та бути на оптимальній для легкого протікання процесу енергетичній відстані. Тому важливо знайти шляхи керування організацією електронних станів нанокластерів на основі ПМ, котрі можуть виступати у якості каталізаторів.

Композит алмазу і кубічного нітриду бору являється

найперспективнішим потенційним кандидатом на заміну чистих алмазу та cBN. На сьогодні створено дослідний зразок сплаву алмазу з кубічним нітридом бору, діаметром 3 мм, що вдало пройшов випробування високошвидкісного різання загартованої сталі та граніту. У порівнянні з комерційними матеріалами, що використовуються для цього, сплав cC-cBN показав вищу зносостійкість, достатню хімічну інертність, а також твердість близьку до полікристалічного алмазу [10], що потребує вивчення та пояснення на атомному рівні.

Отже, затребуваними є теоретичні дослідження оптичних властивостей ФК, що складені із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO_2, наночастинок TiO_2; електронних властивостей острівцевих наноплівок Cu, Ni, Pt, NiFe; енергетичних характеристик формування наноплівок GaN та AlGaN; каталітичних властивостей нанокластерів ПМ Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічних властивостей нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів.

РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ

2.1. Алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи

Основні стани електронно-ядерної системи виявляються за допомогою самоузгодженого рішення рівнянь Кона-Шема. Електронні змінні визначаються при фіксованих атомних остовах. Слідуючи за Коном-Шемом [88, 89], електронна густина записується у термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_i \left|\psi_i(\vec{r})\right|^2, \tag{2.1}$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначається мінімумом енергетичного функціоналу по відношенню до хвильових функцій:

$$E\left[\{\psi_i\},\{R_j\},\{\alpha_\nu\}\right] = \sum_i \int_\Omega d^3 r \psi_i^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right]\psi_i(\vec{r}) + U\left[\{\rho(\vec{r})\},\{R_j\},\{\alpha_\nu\}\right] \tag{2.2}$$

де $\{R_j\}$ – координати атомних остовів, $\{\alpha_\nu\}$ – усі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2.2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема [89]:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial \rho(\vec{r})}\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{2.3}$$

При розв’язуванні цих рівнянь використовується формалізм псевдопотенціалу, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність

валентних електронів та іоннних остовів. У наближенні псевдопотенціалу оператор псевдопотенціалу V_{PS}, який описує взаємодію валентних електронів з остовом, – малий, а відповідна псевдо-хвильова функція – гладка. Псевдопотенціал повинен правильно представляти далекодіючу природу остова та давати змогу отримати рішення у вигляді псевдохвильових функцій, які співпадають з повною хвильовою функцією за межами радіуса іонного остова r_c. Крім того, бажано, щоб псевдопотенціал був переносимим, це означає, що один і той же псевдопотенціал може бути використаний при розрахунках в різних хімічних оточеннях і давати результати обчислення з порівнянною точністю. Так, Бачелет, Хаманн і Шльотер запропонували аналітичний придатний вищеозначеним умовам псевдопотенціал. Цей псевдопотенціал із перших принципів використовується нами [90, 91].

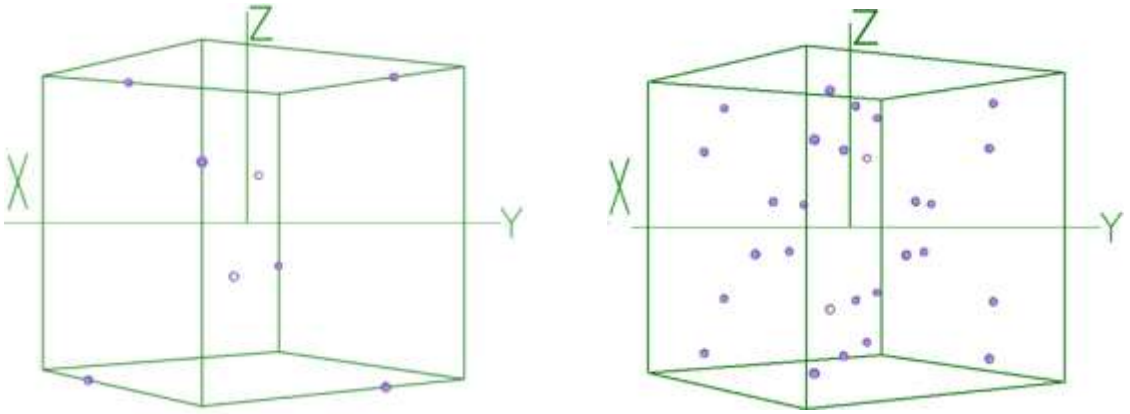
Повний кристалічний потенціал будується як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядрами + остовні електронів), розташованими на позиціях $\vec{R}_S$, які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{крист}\left(\vec{r}\right) \to V_{PS}\left(\vec{r}\right) = \sum_{\vec{p}} \sum_{S} \hat{V}_S^{PS}\left(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_S\right) \qquad (2.4)$$

Для неперіодичних систем, таких як кристал із дефектом, тонка плівка або кластер, проблема відсутності періодичності обходиться методом суперрешітки [92-94], в якому створюється суперкомірка, що транслюється у просторі. Уявимо, суперкомірку, що містить точковий кристалічний дефект у своєму атомному базисі. Необхідно включити достатньо об'ємного твердого тіла у суперкомірки, щоб запобігти дефектам сусідніх комірок помітно взаємодіяти один з одним. Незалежність дефектів у сусідніх елементарних комірках може бути перевірена шляхом збільшення обсягу суперкомірки, доки обчислена енергія не почне збігатися. Тоді можна вважати, що дефекти у сусідніх

одиничних комірках більше не взаємодіють [93].

Наприклад, для моделювання дивакансії кристалу алмазу достатньо було б обрати базис із 6 атомів вуглецю (рис. 2.1, а), але якщо при розрахунку виявиться, що дефекти в суперешітці взаємодіють, то слід було б побудувати атомний базис більше, наприклад із 26 атомів і 2 вакансій (рис. 2.1, б), щоб мати можливість змоделювати кристал із значенням концентрації вакансій менше, ніж 1 дефект на 8 атомів решітки.

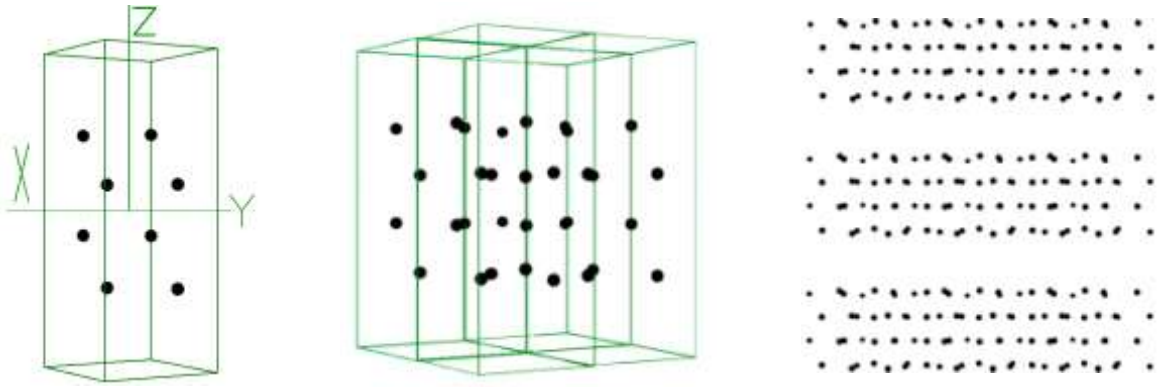


а б

Рис. 2.1 Атомні базиси штучних суперкомірок кристалу алмазу: а – 6 атомів вуглецю і 2 вакансії, параметр решітки дорівнює 2,67 Å, б – 26 атомів вуглецю і 2 вакансії, параметр решітки дорівнює 5,34 Å

При моделюванні неперіодичних систем, таких як тонка плівка чи кластер, ізоляція трансльованих об’єктів один від одного забезпечується вакуумним проміжком між ними [93]. Нехай потрібно створити модель тонкої мідної плівки у декілька атомних шарів. Тоді при трансляції суперкомірки із 8-атомним базисом (рис. 2.2, а) у площині векторів трансляції $\vec{a}$ і $\vec{b}$ отримаємо нескінченну тонку плівку у 4 атомні шари (рис. 2.2, б). При трансляції у напрямку $\vec{c}$ плівка також буде повторюватися, але при достатньо великому проміжку між

трансляційно повторюваними плівками, що регулюється довжиною вектора трансляції $\vec{c}$, хвильові функції атомів ефективно спадають і їх перекриттям можна знехтувати. Так, фактично, кожну трансльовану у напрямку $\vec{c}$ плівку можна вважати окремим об'єктом (рис. 2.2, в).

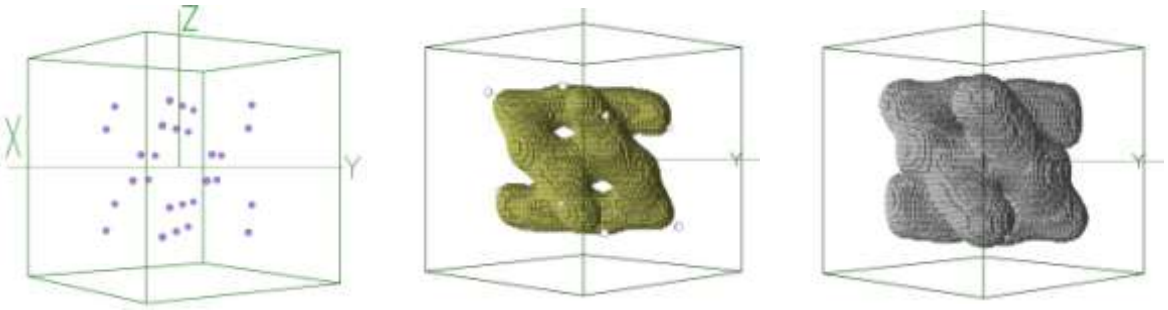


а б в

Рис. 2.2 Моделі тонкої мідної плівки: а – 8-атомний базис штучної суперкомірки, б –штучна суперкомірка трансльована у площині $\vec{a}$ і $\vec{b}$, в – модельні плівки розділені вакуумним проміжком у напрямку $\vec{c}$

Такий же прийом ефективний для створення моделі кластеру. Наприклад, розглянемо штучну суперкомірку алмазу, що складається із 28 атомів вуглецю, подібну до комірки на рис. 2.1 б, але без вакансій. При збільшенні параметрів комірки можна отримати ізольований нанокристалик алмазу, що не взаємодіє із своїми трансльованими образами у просторі (рис. 2.3 а). Впевнитися у відсутності взаємодії можна, порівнявши енергії, як було описано вище, або проаналізувавши просторовий розподіл електронної густини низьких ізозначень, котрі демонструють границі кластеру. На рис. 2.3 (б і в) зображено просторовий розподіл електронної густини нанокристалика алмазу при ізозначеннях 0,4-0,3 та 0,2-0,1 від максимального відповідно. Легко бачити, що електронна хмара кластеру зосереджена всередині

елементарної комірки та не має зв’язку зі своїм трасльованим відображенням у будь-якому напрямку трансляції.



а б в

Рис. 2.3 Модель кластеру алмазу: а – атомний базис штучної суперкомірки, б, в – просторовий розподіл електронної густини при ізозначенні 0,4-0,3 і 0,2-0,1 від максимального відповідно

Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) решітки створює періодичний потенціал і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину (мається на увазі теорема Блоха). Потенціал Кона-Шема періодичної системи проявляє ту саму періодичність, що й решітка, а орбіталі Кона-Шема можуть бути записані в формі Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_i(\vec{r}, \vec{k}) \qquad (2.5)$$

де $\vec{k}$ є вектором із першої зони Бриллюена (ЗБ). Індекс *i* перебігає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ має періодичність просторової решітки і може бути розкладена в ряд за плоскими хвилями. Це обґрунтовує використання плоских хвиль як загальної бази, обраної нами, для розкладення періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, то використання їх для розкладення одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\Psi_j\left(\vec{k},\vec{r}\right)=\frac{1}{\sqrt{N_0}\sqrt{\Omega}}\sum_{\vec{G}}b_J\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\exp\left(i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\vec{r}\right), \qquad (2.6)$$

де $\vec{G}$ є вектор оберненого простору, Ω – об'єм елементарних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну суперрешітку у випадку неперіодичних об'єктів.

Рівняння (2.3) після Фур'є-перетворення має такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\vec{G}}\left[\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k}+\vec{G}\right)^2-\varepsilon_j\right\}\delta_{\vec{G},\vec{G}'}+V_{KS}\left(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'\right)\right]b_j\left(\vec{k}+\vec{G}\right)=0, \qquad (2.7)$$

де V_{KS} – потенціал Кона-Шема:

$$V_{KS}\left(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'\right)=V_{ps}\left(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'\right)+V_H\left(\vec{G}'-\vec{G}\right)+V_{XC}\left(\vec{G}'-\vec{G}\right). \qquad (2.8)$$

V_{XC} є обмінно-кореляційним потенціалом [91]:

$$V_{XC}=\varepsilon_{\text{хс}}-r_s\Big/3\frac{d\varepsilon_{\text{хс}}}{dr_s}, \qquad (2.9)$$

де $\varepsilon_{\text{хс}}=\varepsilon_{\text{х}}+\varepsilon_{\text{с}}$ для неполяризованого електронного газу:

$$\varepsilon_{\text{х}}=-\frac{0,4582}{r_S};$$

$$\varepsilon_{\text{с}}=\begin{cases}-\dfrac{0,1432}{1+1,0529\sqrt{r_S}+0,3334r_S}, & \text{для } r_S\geq 1;\\ -0,0480+0,0311\ln r_S-0,0116r_S+0,0020\ln r_S, & \text{для } r_S<1.\end{cases}$$

Тут r_S – радіус сфери, що припадає на 1 електрон $\frac{1}{\rho}=\frac{4\pi}{3}r_S{}^3$.

Потенціал Хартрі можна отримати використавши формулу Пуассона:

$$V_{\text{Н}}(\vec{G})=\frac{4\pi e^2\rho(\vec{G})}{G^2} \qquad (2.10)$$

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взаємодії, комплексні. Використання атомних базисів, що містять

операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, призводить до того, що Фур'є-компоненти при розкладі всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі ФЕГ є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівнянь (2.7), яке повинно виконуватися в усіх точках неприводимої частини ЗБ:

$$\rho(\vec{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\vec{k}} \sum_{j} \sum_{\alpha \in T} \sum_{\vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}' + \alpha\vec{G}) b_j(\vec{k} + \vec{G}') . \qquad (2.11)$$

де індекс *j* перебігає усі заняті стани, $\vec{k}$ є вектором із першої ЗБ, N_T є число операцій α в точковій групі Т атомного базису, множник 2 враховує виродженність за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок, можна з прийнятною точністю замінити сумування за кінцевим числом спеціальних точок до однієї точки в ЗБ [95-98]. Можна обмежитися лише Г-точкою в ЗБ, особливо це стосується штучних періодичних систем з великою суперкоміркою. Останнє можна проілюструвати наступним. Відомо, що об’єм комірки Вігнера-Зейтца в оберненому просторі (об’єм першої ЗБ) та об’єм комірки Вігнера-Зейтца в просторі кристалу пов’язані формулою $\Omega_{\text{ЗБ}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{\text{комірки}}}$. Якщо об’єм комірки Вігнера-Зейтца кристалу великий, що часто має місце при використання методу суперрешітки, то об’єм ЗБ – малий, тобто, стягується у точку [93, 94].

2.2. Вирази для розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці із електронної густини основного стану багаточастинкової системи

Розподіл електронів по енергіям отримується шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \to 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE, із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема (2.7) одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології ФЕГ кількість зайнятих станів при T = 0 K визначалися половинною кількістю електронів у атомному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд [92]:

$$
\begin{aligned}
E_{tot}/\Omega = & \sum_{\vec{k},\vec{G},i} \left|\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\right|^2 \frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k}+\vec{G}\right)^2 + \frac{1}{2}4\pi e^2 {\sum_{\vec{G}}}' \frac{\left|\rho\left(\vec{G}\right)\right|^2}{\vec{G}^2} + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{xc}\left(\vec{G}\right)\rho^*\left(\vec{G}\right) \\
& + \sum_{\vec{k},\vec{G},\vec{G}',i,l,s} S_s\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\Delta V_{l,s}^{NL}\left(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'\right)\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\Psi_i^*\left(\vec{k}+\vec{G}'\right) + \\
& + {\sum_{\vec{G},s}}' S_s\left(\vec{G}\right)V_s^L\left(\vec{G}\right)\rho^*\left(\vec{G}\right) + \left\{\sum_s \alpha_s\right\}\left[\Omega^{-1}\sum_s Z_s\right] + \Omega^{-1}\gamma_{Ewald},
\end{aligned}
\tag{2.12}
$$

де $\vec{k}$ має значення із першої ЗБ, $\vec{G}$ – вектор оберненої гратки, $\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)$ – хвильова функція, i – позначає зайняті стани для певного $\vec{k}$, $\rho\left(\vec{G}\right)$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, s нумерує атоми в елементарній комірці, $S_s\left(\vec{G}\right)$ є структурним фактором, V_s^L є локальний (l-незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, $\Delta V_{l,\vec{r}}^{NL}$ є нелокальна (l-залежна)

добавка до V_s^L, Z_s – заряд іона, γ_{Ewald} це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Сила, що діє на атом s є від'ємною похідною E_{tot} по базисному вектору $\vec{\tau}_s$. Вирази, що містять неявну похідну хвильової функції, дорівнюють нулю за теоремою Хелмана-Фейнмана. Тому розрахунок сил виконується за формулою [92]:

$$\vec{F}^s = \vec{F}_e^s + \vec{F}_c^s \tag{2.13}$$

де складові електронної та іонної взаємодії відповідно:

$$\begin{aligned}\vec{F}_e^s = i\Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho^*\left(\vec{G}\right)\vec{G}e^{-i\vec{G}\vec{\tau}_s}\upsilon_s\left(\vec{G}\right) - \\ -\sum_{i,\vec{G},\vec{G}',l} n_i \Psi_i^*\left(\vec{k}_i+\vec{G}'\right)\Psi_i\left(\vec{k}_i+\vec{G}\right)\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)e^{-i\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\vec{\tau}_s}\upsilon'_{s,l}\left(\vec{k}_i+\vec{G},\vec{k}_i+\vec{G}'\right),\end{aligned} \tag{2.14}$$

$$\begin{aligned}\vec{F}_c^s = 2Z_s\sum_{s'\neq s} Z_{s'}\frac{4\pi}{\Omega_c}{\sum_{\mathbf{G}}}'\left(\frac{\vec{G}}{\left|\vec{G}\right|^2}\sin\left(\vec{G}\left(\vec{T}_s-\vec{\tau}_{s'}\right)\right)e^{-\frac{\left|\vec{G}\right|^2}{4\eta^2}}\right)+ \\ +2Z_s\sum_{s'\neq s} Z_{s'}\sum_{\mathbf{l}}\left(\frac{\vec{x}\,\mathrm{erfc}\left(\eta\left|\vec{x}\right|\right)}{\left|\vec{x}\right|^3}+\frac{2\eta\vec{x}}{\sqrt{\pi}\left|\vec{x}\right|^2}e^{-\left|\vec{x}\right|^2}\right),\end{aligned} \tag{2.15}$$

де $\vec{x}=\vec{l}+\vec{\tau}_s-\vec{\tau}_{s'}$, Ω_c – об'єм комірки на один атом, $\vec{\tau}_s$ – базисний вектор атома s у комірці, Z_s – заряд остова, $\vec{l}$ – вектор решітки, сума по $\vec{l}$ виключає доданок, у якому при $s=s'$ вектор $\vec{l}=0$, η – параметр збіжності суми у функції Евальда erfc.

Лінійний відклик твердого тіла на зовнішні впливи (електричним полем, фононами та ін.) описується діелектричною матрицею. Статична діелектрична матриця кристалічної системи оцінюється із електронної структури її основного стану (зайнятих і незайнятих станів). Діелектрична матриця $\epsilon^{-1}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q},\omega)$ представляється в оберненому просторі і залежить від хвильового вектора $\vec{q}$ та частоти коливань збурюючого ЕМП ω. Недіагональні елементи матриці $\epsilon^{-1}_{\vec{G}\vec{G}'}$

визначають локальні ефекти поля. Згідно з [42] макроскопічна діелектрична функція визначається як

$$\epsilon_M(\vec{q}+\vec{G}) = \frac{1}{\epsilon_{00}^{-1}(\vec{q})} \tag{2.16}$$

Щоб отримати елементи матриці розв'язуються рівняння в оберненому просторі:

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \frac{4\pi e^2}{\left|\vec{q}+\vec{G}\right|^2}\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) \tag{2.17}$$

де поляризованність визначається як

$$\chi_{\mathbf{GG}'}(\vec{q}) = \sum_{\vec{G}''} A_{\vec{G}\vec{G}''}^{-1}(\vec{q})\chi_{\vec{G}''\vec{G}'}^{0}(\vec{q}) \tag{2.18}$$

$$A_{\mathbf{GG}'}(\vec{q}) = \delta_{\mathbf{GG}'} - \chi_{\mathbf{GG}'}^{0}(\vec{q})\frac{4\pi e^2}{\left|\vec{q}+\vec{G}'\right|^2} - \sum_{\mathbf{G}''}\chi_{\mathbf{GG}'}^{0}(\vec{q})K_{xc}(\vec{G}''-\vec{G}') \tag{2.19}$$

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^{0}(\vec{q}) = \frac{4}{\Omega}\sum_{c,\upsilon,\vec{k}}\frac{\left\langle \upsilon,\vec{k}\left|e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}}\right|c,\vec{k}+\vec{q}\right\rangle\left\langle c,\vec{k}+\vec{q}\left|e^{i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'}\right|\upsilon,\vec{k}\right\rangle}{\varepsilon_{\upsilon,\vec{k}} - \varepsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \tag{2.20}$$

де індекси *c*, *v*, $\vec{k}$ пробігають стани зон провідності (ЗП), валентної та Бриллюена, а обмінно-кореляційний внесок має вид:

$$K_{xc}\left(\vec{r},\vec{r}'\right) = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\left(\vec{r}\right)\delta\rho\left(\vec{r}'\right)} = \frac{dV_{xc}}{d\rho}\Big|_{\rho(\vec{r})}\left(\vec{r}-\vec{r}'\right) \tag{2.21}$$

Отримана діелектрична матриця є ермітовою і завдяки наявності центру інверсії модельного кристалу є симетричною. Її діагоналізація призводить до отримання власних значень $\epsilon_n^{-1}\left(\vec{q}\right)$ та власних функцій $V_n^{-1}\left(\vec{q}+\vec{G}\right)$:

$$\sum_{\vec{G}'}\epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{G},\vec{q}+\vec{G}')V_n^{-1}(\vec{q}+\vec{G}') = \epsilon_n(\vec{q})V_n^{-1}(\vec{q}+\vec{G}) \tag{2.22}$$

Вектор $\vec{q}$ знаходиться в межах ЗБ, а власні значення $\epsilon_n^{-1}\left(\vec{q}\right)$ означають

діелектричну зонну структуру.

2.3. Оцінка достовірності обчислень електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем авторським програмним засобом

Точність комп'ютерних розрахунків визначається обраними методами та наближеннями, що застосовані у обчислювальному алгоритмі. У програмному комплексі, що використаний нами, застосовані першопринципні формалізми (ФЕГ, псевдопотенціал із перших принципів, Фур'є-перетворення у періодичних системах, теорема Хелмана-Фейнмана, інтегрування по ЗБ, обмінно-кореляційний потенціал, тощо), які не передбачають оцінки похибки за умови їх коректного використання. Похибки обчислення за алгоритмом, представленим на рис. 2.4, неминуче виникають і пов'язуються із чисельним інтегруванням, диференціюванням, обмеженням нескінченних сум при обчисленнях обмінно-кореляційних потенціалів, інтегруванні по скінченному числу точок у ЗБ, обмеженні ітерацій самоугодження, обчисленні Фур'є-виразів фізичних величин тощо. Так, інтегрування по ЗБ замінювалося розрахунком в одній точці ЗБ – Г-точці, що обґрунтовано у пункті 2.1. Ітерації самоузгодження приниялися за умови співпадіння результатів обчислення поточної ітерації та попередньої з наперед обраною точністю, їх кількість змінювалася залежно від розраховуваного об'єкта, але, зазвичай, наші результати збігалися через 6-10 ітерацій. Обрізання кількості плоских хвиль у розкладі хвильової функції відбувалося шляхом пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величини проміжку у енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом та першим

збудженим) із загальних уявлень про модельовану наноструктуру або у порівнянні їх із результатами отриманими іншими авторами; часто число плоских хвиль обиралось близько 20 хвиль на атом у базисі.

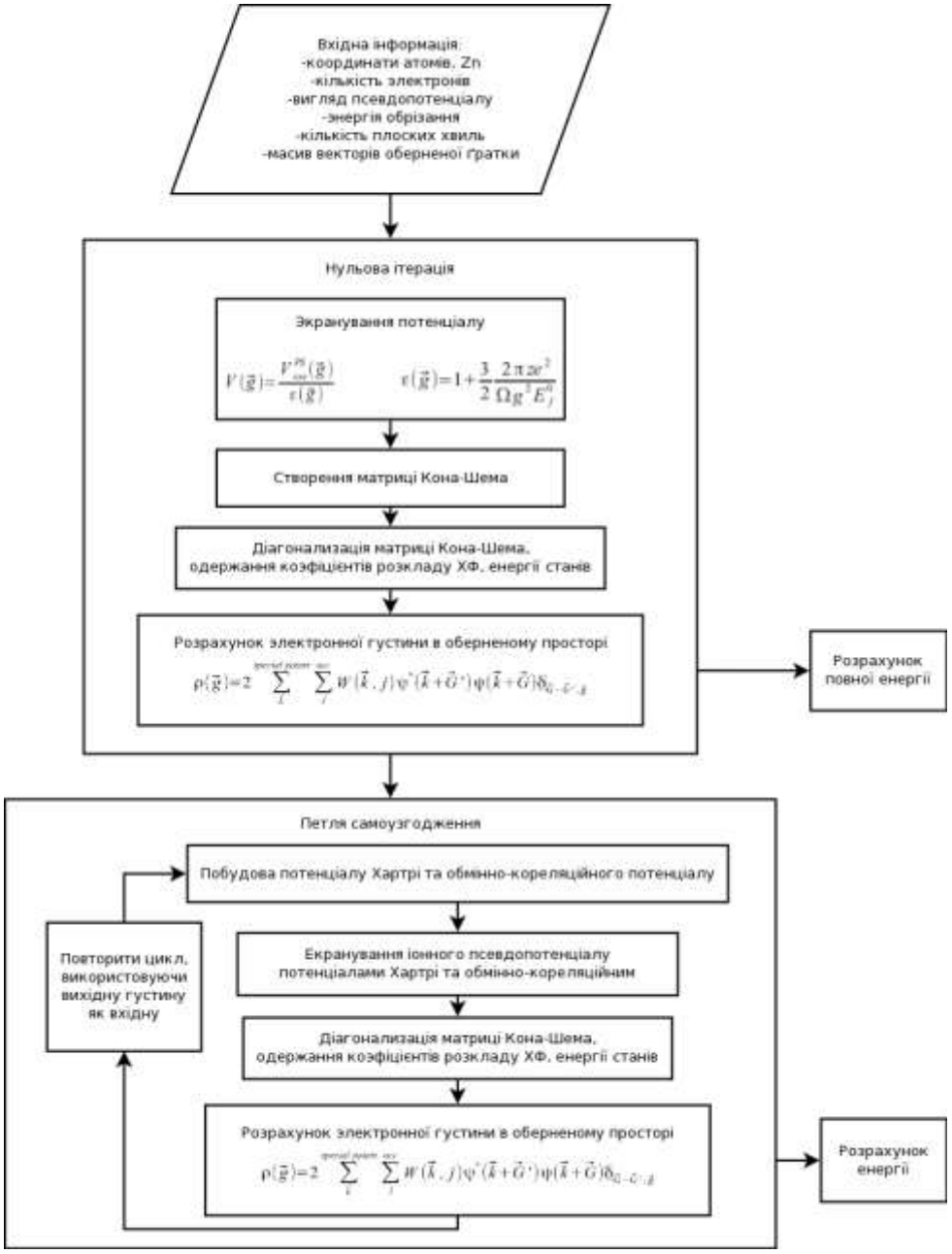
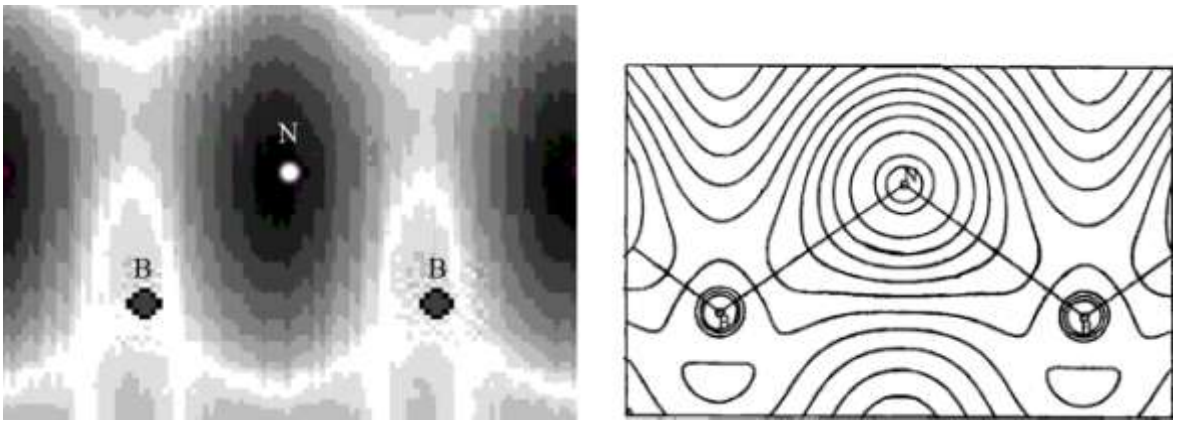


Рис. 2.4 Алгоритм розрахунку з використанням теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу

Збільшення кількості доданків у Фур'є-розкладі хвильової функції, електронної густини, тощо, ітерацій самоузгодження, кількості

спеціальних точок із ЗБ швидко збільшує машинний час. Тому параметри розрахунку обиралися оптимальні.

Контрольні розрахунки для деяких моделей, представлених у дисертації, приводяться далі.

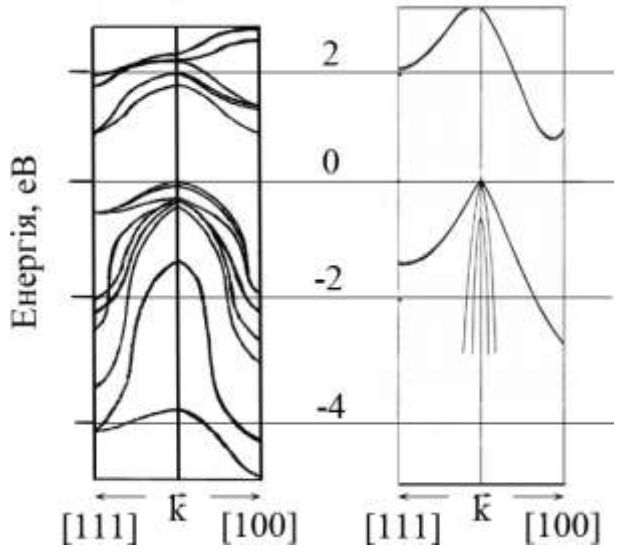


а б

Рис. 2.5 Поперечні перерізи площиною (110) просторового розподілу електронної густини кристалу кубічного BN, отриманого автором (а) та авторами [99] (б)

Наприклад, кубічний нітрид бору має кристалічну структуру типу сфалериту, подібну до алмазу. Для відтворення кристалу кубічного BN було розроблено атомний базис, що містив 28 атомів (14 – N, 14 – B) із 112 валентними електронами, та параметрами примітивної суперкомірки $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c} = 5{,}37$ Å. Кількість плоских хвиль на комірку була обрана 559, що відповідає ~20 плоским хвилям на атом. Самоузгодження не проводилося. Отримана у такому розрахунку електронна густина представлена на рис. 2.5 а у виді поперечного перерізу примітивної комірки у площині (110), більша електронна густина позначена темнішими відтінками сірого кольору. По кристалу кубічного BN у 1995 році була опублікована розрахункова робота [99], в якій у рамках першопринципного підходу було розраховано його властивості.

Авторами [99] було використано модифікований розширений метод плоских хвиль. Порівнюючи їх результати із нашими розрахунками на рис. 2.5, добре видні спільні риси розподілів електронної густини. Електронна густина зконцентрована в околі остовів атомів N і поступово зменшується із віддаленням від них, наявна «х-подібна перемичка» між електронними хмарами сусідніх остовів N. Слабка концентрація електронної густини в околі остову атома B пов'язана із меншою електронегативністю B у порівнянні з N. Спостерігаються подібні градієнти зміни електронної густини вздовж зв'язку B-N.



а б

Рис. 2.6 Структури електронних енергетичних зон кристалу кремнію, отримана автором (а) та наведена у [100] (б)

На рис. 2.6. наведена структура електронних енергетичних зон кристалу кремнію, отримана автором (а) у порівнянні із зонною структурою, що наведена у [100] (б). Атомний базис у нашому розрахунку кристалу містив 8 атомів Si ($2s^1 2p^3$) із 32 валентними електронами. Кількість плоских хвиль на атом ~54. Кількість ітерацій самоузгодження – 9. Розрахунок проведено у Г-, X- та R-точці ЗБ. Тут і в

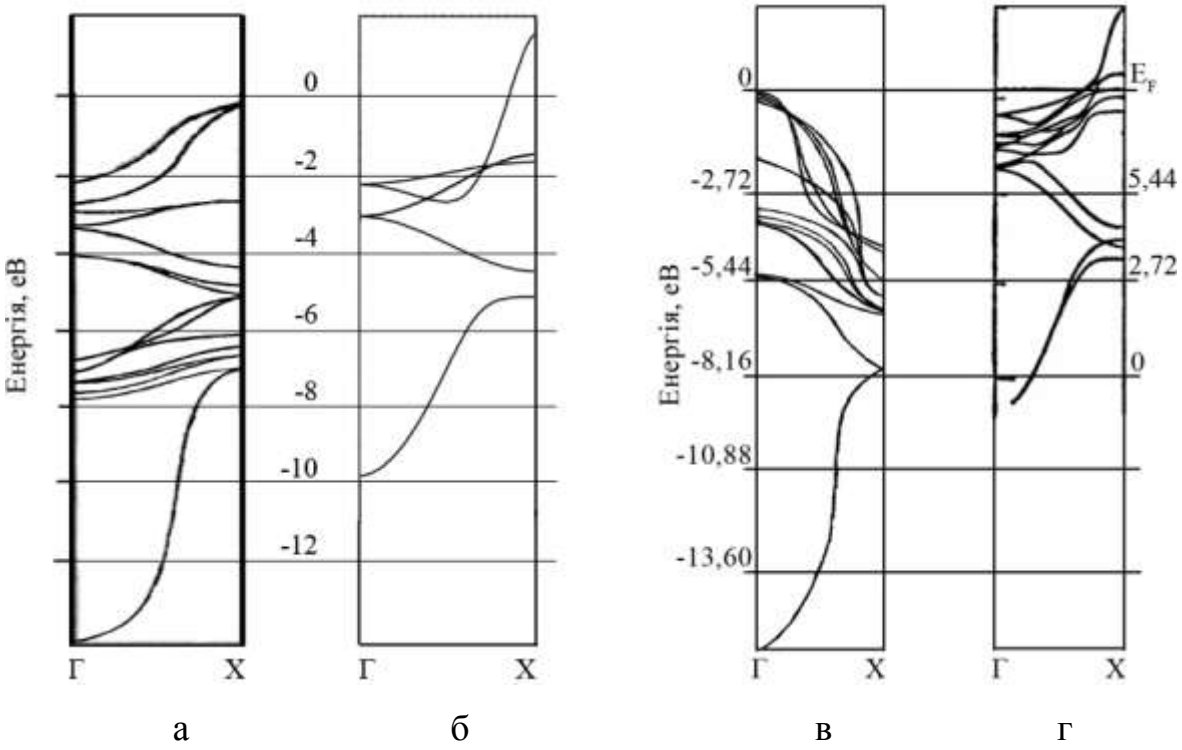
наступних зонних структурах рівень Фермі основного стану електронної системи (згідно теорії ФЕГ) зв'язується із останнім зайнятим станом при температурі 0 К, і позначається нулем на шкалі енергії.

Видно, що на обох наведених енергетичних структурах стеля ВЗ знаходиться у точці $\vec{k} = 0$, мінімум дна ВЗ у напрямку [100]. Для можливості визначення ЗЗ приводиться розподіл для зайнятих станів і кілька наступних дозволених станів (вільних при 0 К), що відділяються проміжком заборонених енергій. Так, у Г-точці він сягає ~1,7 еВ, що помітно менше, ніж у роботі [100]. Наявне гарне узгодження ширини ЗЗ, яка визначалася як різниця між мінімумом ЗП у напрямку [100] та максимумом валентної і була рівна ~1,1 еВ.

Далі на шляху оцінки достовірності проведених розрахунків розглянемо кристали ПМ Cu та Ni. Було розраховано енергетичний розподіл валентних електронів. Для відтворення кристалів кубічної сингонії названих ПМ було розроблено просторова решітка з кубічною примітивною коміркою та атомними базисами, що містили по 4 атоми Cu ($3d^{10}4s^{1}$) або Ni ($3d^{8}4s^{2}$). Параметри примітивних комірок складали $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c} = 3{,}615$ Å та $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c} = 3{,}524$ Å відповідно. Традиційно в літературі кристалічні структури названих ПМ подаються через гранецентровану кубічну просторову решітку з двохатомним базисом. Внаслідок використання різних просторових решіток отримуються різні за формою ЗБ і відповідно різний набір характерних точок, що в певній мірі ускладнює порівняльний аналіз.

На рис. 2.7 а зображені ВЗ кристалу Cu. При розрахунку в Фур'є-розкладі налічувалося ~78 плоских хвиль на атом; 10 ітерацій самоузгодження. Розрахунок проведено у Г- та Х-точці ЗБ. У порівнянні з відповідним фрагментом зонної структури, що наведена у [101] (рис. 2.7 б) слід відмітити схожість організації ВЗ у Г-точці, хоча на нашій

структурі енергетична відстань між максимумом і мінімумом дещо більша, а в X-точці ширина співпадає, але зсунута нижче. Більша кількість підзон на нашій структурі пояснюється при представленні кристалічної структури використанням примітивної кубічної просторової решітки, що у порівнянні із гранецентрованою кубічною решіткою, має меншу кількість операцій симетрії із точкової групи і тим самим знімає виродженість.



а б в г

Рис. 2.7 Зонні структури кристалу міді отриманої автором (а) та приведеної у [101] (б) і кристалу нікелю отриманої автором (в) та приведеної у [102] (г)

Для розрахунку кристалу Ni знадобилося ~52 плоских хвиль на атом, 6 ітерацій самоузгодження. Розрахунок проведено у Г- та X-точці ЗБ. На рис. 2.7 в представлено ВЗ кристалу Ni. Порівнюючи її із ВЗ представленою у [102] (рис. 2.7 г) одразу можна підкреслити більшу її ширину і наявність, характерного для Ni, значного проміжку між

найнижчою підзоною ВЗ у Г-точці та наступною підзоною.

Із рис. 2.6 і рис. 2.7 видно, що у наших розрахунках та роботах інших авторів характерні риси для зонних структур Si, Cu та Ni збігаються.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Наведено алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи, що застосований у дисертаційному дослідженні. Пояснено ідею суперрешіткового підходу, що обґрунтовує перехід обчислень у простір Фур'є, наведено вирази для розрахунку енергетичного спектру валентних електронів, повної енергії системи, сил, що діють на атомний остов, статичної діелектричної матриці та макроскопічної діелектричної проникності.

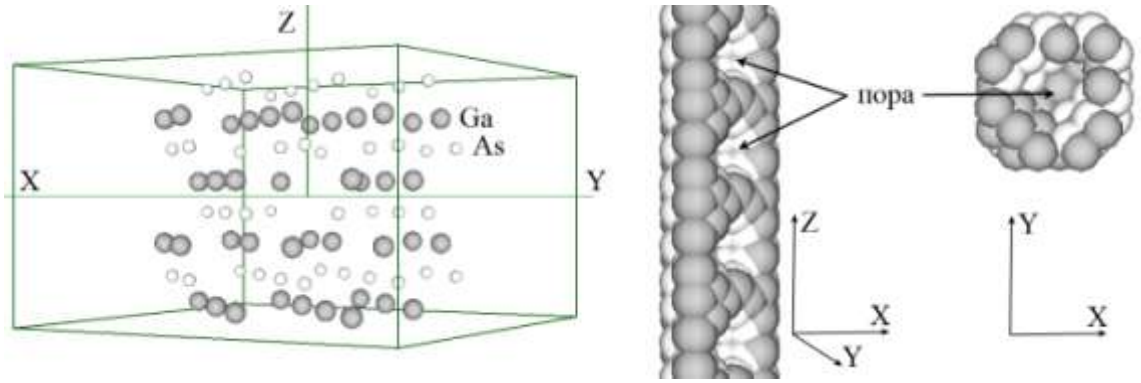
Зроблено оцінку достовірності обчислень авторським програмним засобом шляхом виконання контрольних розрахунків розподілу електронної густини у кристалі кубічного BN та електронного спектру для кристалів Si, Cu, Ni.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛІВ

3.1. 2D- та 3D-фотонні кристали

3.1.1. 2D-фотонні кристали, складені із волокон пористого GaAs

Вчені університету Іллінойсу виявили спосіб змінити тривимірну структуру добре відомого напівпровідникового матеріалу, щоб виявити у ньому нові оптичні властивості, зберігаючи при цьому свої дуже корисні електричні властивості. Вони виростили пористий кристал GaAs через складний шаблон, використовуючи новий 3D метод вибіркової епітаксії [1]. Нами було змодельовано подібний кристал. Отримана модель ФК являла собою масив пористих волокон із GaAs (рис. 3.1, а) у вакуумній порожнині. Відомо, що наявність вакуумних порожнин у речовині решітки 2D ФК відкриває великі фотонні ЗЗ [103].

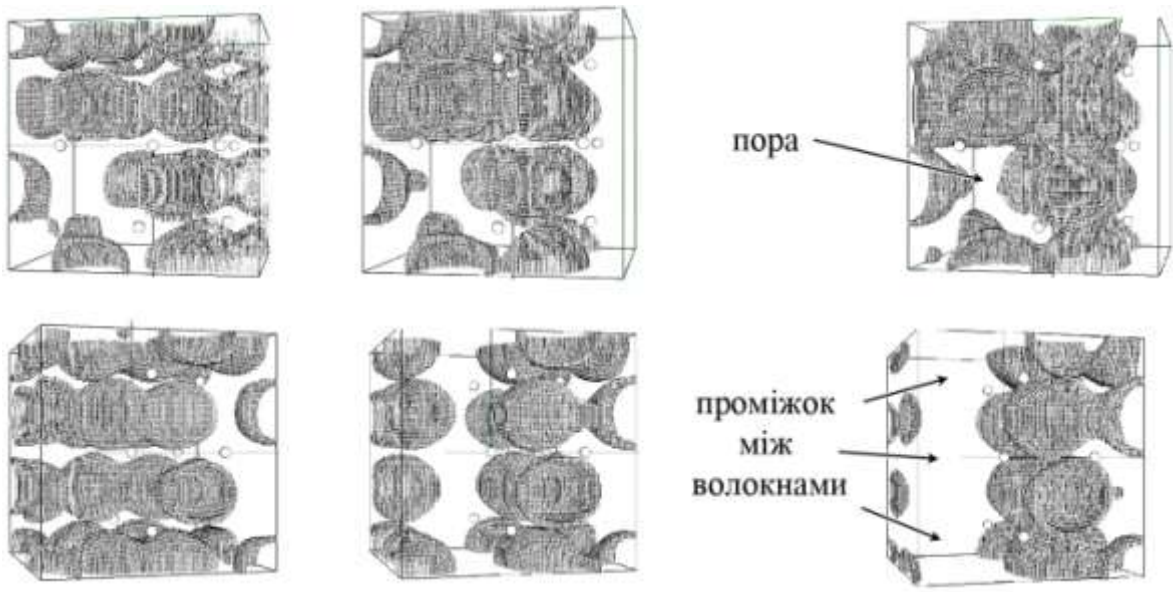


а б

Рис. 3.1 Атомний базис (а) примітивної тетрагональної комірки суперрешітки волокна (б) пористого GaAs

У структурі двовимірного ФК, діелектрична проникність – періодична в одній площині (як правило, визначається як площина XY) і незмінна в третьому напрямку (Z). При цьому потрібна ідеальна реалізація структури 2D ФК, що поширюються нескінченно в напрямку Z, – ситуація, яка не може бути реалізована в експерименті. Тому була розроблена тетрагональна примітивна комірка, що містила 80 атомів в базисі (рис. 3.1, а) так, що розташування атомів у базисі утворювало при трансляції нескінченно довгі волокна GaAs (рис. 3.1, б), нанопори були утворені вирізанням 38 атомів. Відстань між волокнами змінювалася від 1,28 Å до 6,28 Å. Радіус волокна – 6,5 Å, радіус пори – 4,75 Å.

На рис. 3.2 (верхній ряд) показано просторовий розподіл електронної густини в області пори волокна на основі GaAs, вона дуже



а б в

Рис. 3.2 Просторовий розподіл густини валентних електронів при ізозначенні від 0,2 до 0,1 від максимального значення в області пори волокна (верхній ряд) та між волокнами (нижній ряд) при відстані між волокнами 1,28 Å (а), 3,28 Å (б), 5,28 Å (в)

мала при усіх розрахованих відстанях між волокнами. Електрони при віддалені волокон зосереджується всередині стінок волокна, але не в його порі. А при зближенні електрони витісняються із тіла волокон у вакуумний проміжок між ними (рис. 3.2, нижній ряд). Це підтверджують графіки потенціалів електрон-електронної кулонівської взаємодії, які були отримані вздовж напрямку, що проходить крізь тіло волокна, але не через пору (рис. 3.3, а). Із рис. 3.3, б-е видно, що значення потенціалу посередині між волокнами при найменшій відстані 1,28 Å (рис. 3.3, б) мають величину близьку до значень потенціалів в околі атомів. На наступних графіках (рис. 3.3, в-е) величина потенціалів між волокнами менша, ніж в околі атомів, що свідчить про відтік електронів із вакуумного проміжку.

Із аналізу розподілу енергетичних станів електронів ФК на основі GaAs видно (рис. 3.4), що для відстаней між волокнами,

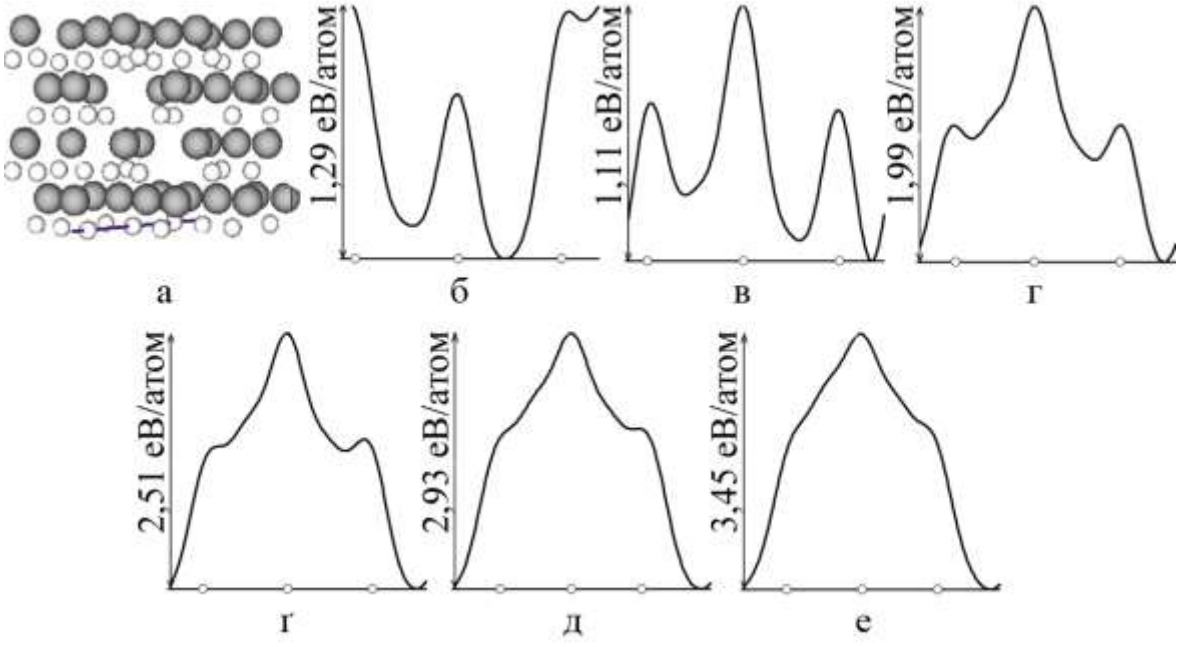


Рис. 3.3 Зміна потенціалу Хартрі вздовж напрямку (а), що проходить крізь волокно по атомам Ga, але не через пору,
при віддаленні волокон GaAs від 1,28 Å до 6,28 Å із кроком 1 Å (б-е)

починаючи з 1,28 Å, ЗЗ мала, і збільшується у 3 рази при віддаленні волокон до 4,28 Å. Пік максимуму припадає на відстань 4,28 Å. При відстані між волокнами 5,28 Å ЗЗ у модельної системи істотно зменшується – падає практично до нуля. Але більше віддалення волокон одне від одного призводить знов до її появи. Порядок ширини ЗЗ, згідно наших розрахунків, близько 10^{-1} еВ.

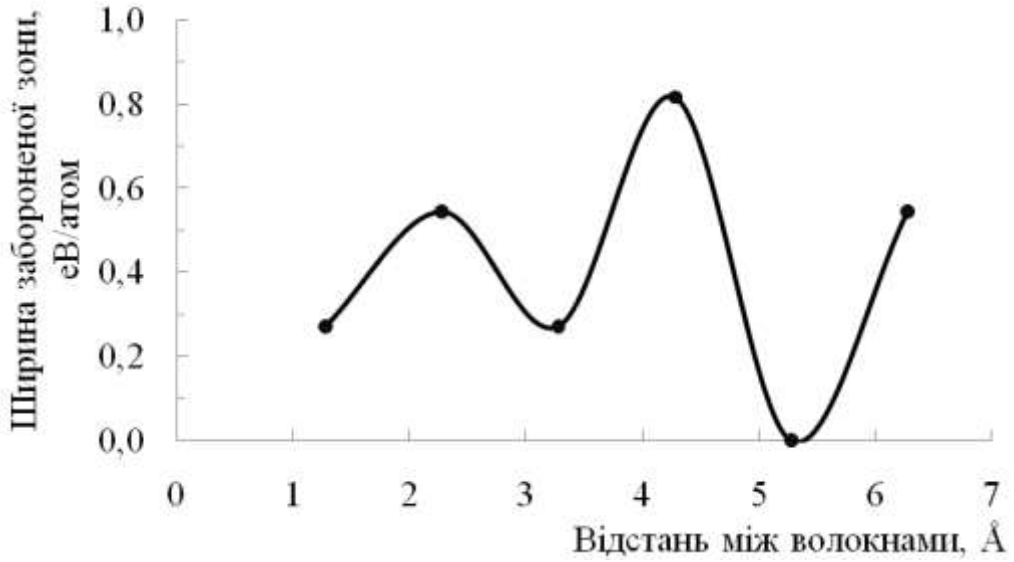
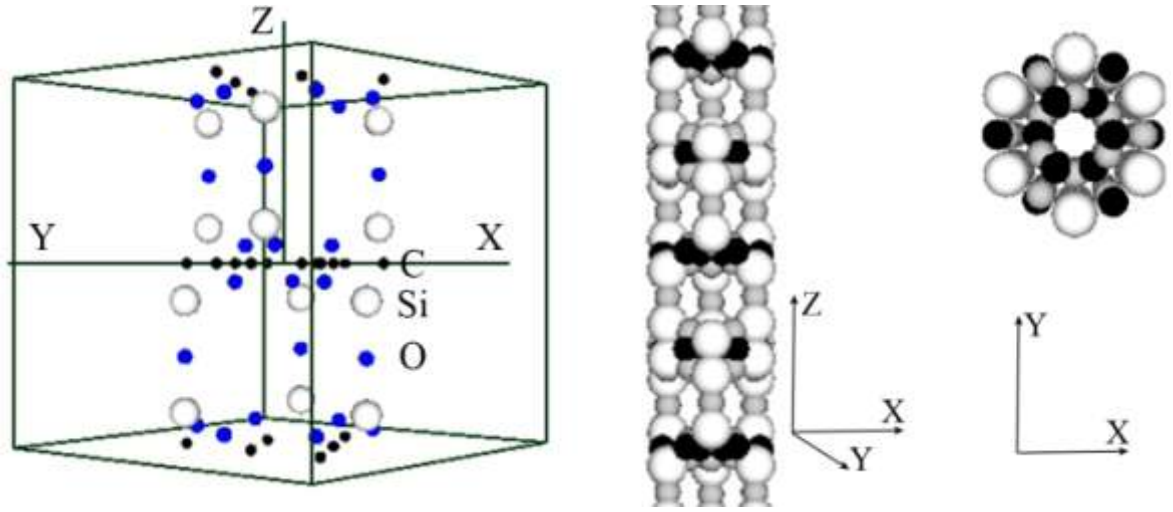


Рис. 3.4 Залежність ширини ЗЗ від проміжку між волокнами ФК складеного із волокон пористого GaAs

Таким чином, можна зробити висновок, що слабко взаємодіючі волокна GaAs створюють вузькозонний кристал. Осциляції ЗЗ пояснюються зміною структурної морфології модельного об’єкту: від кристалічного об’єкту, що складений із волокон, до окремо взятого ізольованого волокна. Отже, варіюючи відстань між волокнами пористого GaAs можна керувати електричними властивостями масиву атомів, що, безумовно, буде впливати на фотонні зони модельного об'єкту [104, 105].

3.1.2. 2D-фотонні кристали, складені із волокон графен-SiO_2



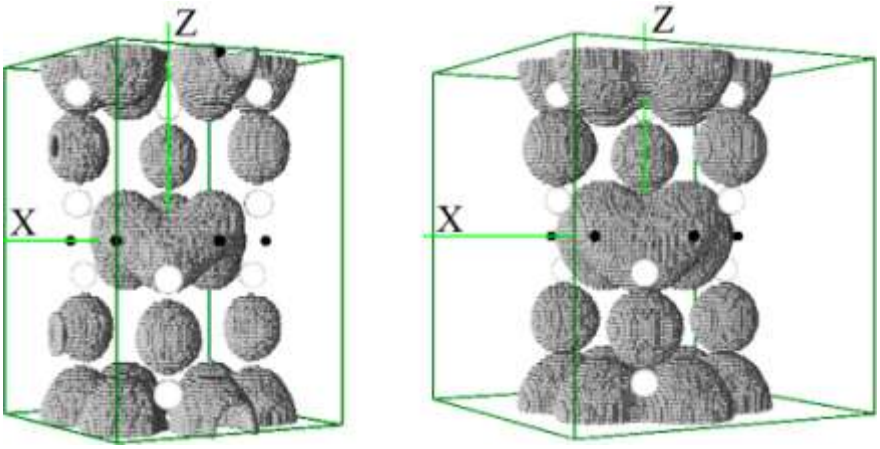
а б

Рис. 3.5 Атомний базис (а) тетрагональної примітивної комірки суперрешітки волокна (б) ФК, що складений із волокон графен-SiO_2

У роботі [2] запропоновано новий ФК складений із волокон на основі графену, площини якого чергуються із шарами ізолятору. Автори вважали, що проміжки між волокнами також заповнені ізолятором при чому тим же, яким розмежовані шари графену у волокні. За значення діелектричної проникності ізолятора в їх розрахунку обрано величину діелектричної проникності α-кварцу. Автори дослідження [2] розрахували, що такий кристал можна ефективно використовувати для частотних фільтрів та хвилеводів далекої інфрачервоної та видимої областей спектра у широкому температурному діапазоні. У роботі приведена діелектрична зонна структура та спектр проходження модельного кристалу, але немає даних про властивості електронної підсистеми кристалу.

Щоб змоделювати подібну модель ФК, в якості ізолятора нами також обрано α-кварц: волокна набиралися із графенових площин, відокремлених одна від одної дисками SiO_2, однак в якості ізолятору між

волокнами нам слугуватиме вакуум. На рис. 3.5 приведено атомний базис тетрагональної примітивної комірки суперрешітки (а) модельного кристалу та волокно (б), що утворюється при трансляції суперкомірки. Базис складався із 54 атомів: 20 – C, 12 – Si, 22 – O. Товщина дисків ізолятора між шарами графену сягала ~ 5 Å, один шар графену налічував 10 атомів C, радіус волокна – 3,5 Å, відстань між волокнами змінювалася від 0,16 Å до 3,86 Å. Таким чином, волокна у площині XY розміщувалися у квадратну решітку з коефіцієнтами упаковки від 33 % до 75 %, а період їх повторення знаходився у діапазоні від 7,2 Å до 10,9 Å.



а б

Рис. 3.6 Просторові розподіли електронної густини ізозначення < 0,1 від максимального у волокні ФК. Відстань між волокнами: 0,2 Å (а), 4 Å (б)

На рис. 3.6 показані просторові розподіли електронної густини у ФК, складеному із волокон графен-SiO_2. Якщо волокна кристалу знаходяться на відстані 0,2 Å (рис. 3.6, а), то у просторовому розподілі спостерігається електронний обмін між волокнами через вакуумні проміжки, на більших відстанях, в тому числі на відстані 4 Å, – обміну немає (рис. 3.6, б).

Деталі розподілу електронних станів ВЗ для кристалу при найменшій відстані між волокнами (0,2 Å), коли була зафіксована електронна взаємодія між волокнами через вакуумні проміжки, приводяться на рис. 3.7. Цьому випадку характерні найнижчі заселеності станів, з великою долею станів з одиничним заселенням (два електрони на стан без урахування спіну), що є проявом квантового ефекту.

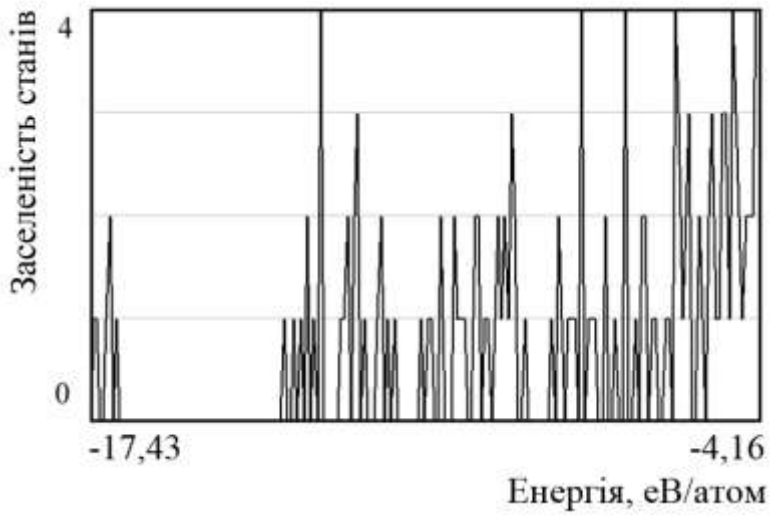


Рис. 3.7 Розподіл густини електронних станів ВЗ ФК, складеного із волокон графен-SiO_2, при відстані між волокнами 0,2 Å

Аналіз отриманих в обчислювальних експериментах розподілів густин електронних станів ВЗ модельних ФК у залежності від відстані між їх формуючими структурними елементами (волокнами) дозволив виділити наступні особливості, котрі продемонстровані на рис. 3.8-3.9. Помічені густозаселені енергетичні стани, що виникають у розподілі поблизу стелі ВЗ, при відстанях між волокнами у 1,21 Å та 3,05 Å (див. рис. 3.8). При цих же відстанях фіксуються помітні зміни у ширині ЗЗ, але немонотонні (див. рис. 3.9). Максимальне отримане значення ширини ЗЗ ~0,09 еВ при відстані між волокнами 1,21 Å. Отже, ФК, складений із волокон графен-SiO_2, є вузькозонним із порядком ширини ЗЗ 10^{-2} еВ [104, 106].

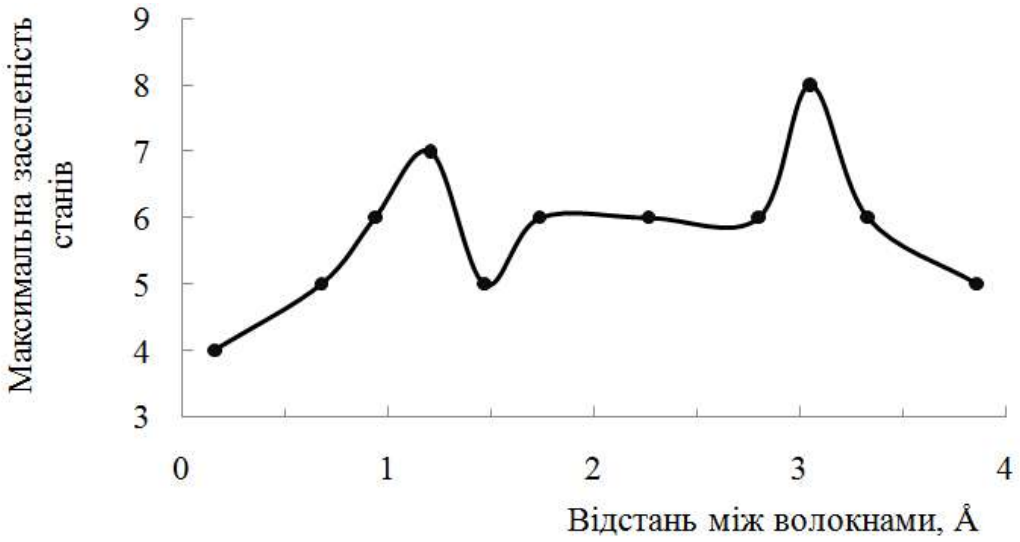


Рис. 3.8 Залежність максимальної заселеності станів ВЗ від відстані між волокнами ФК, складеного із волокон графен-SiO_2

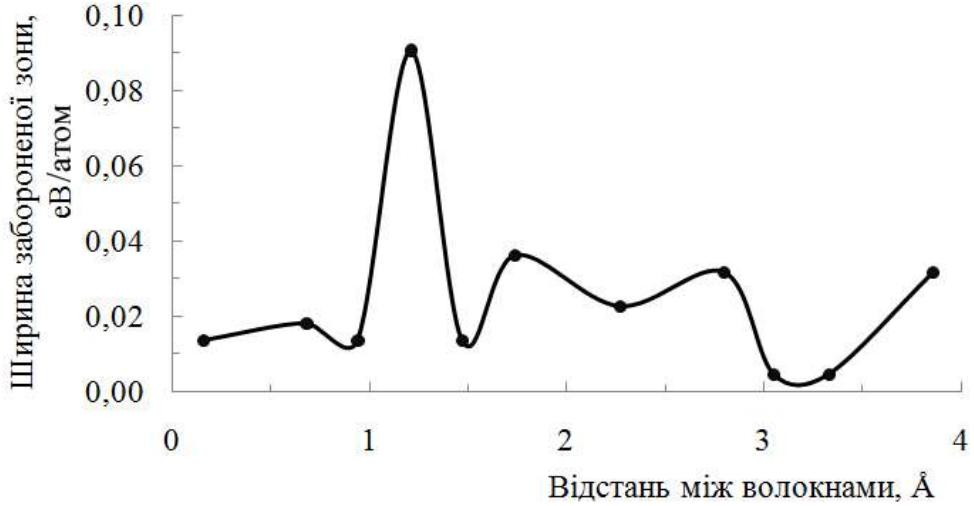


Рис. 3.9 Залежність ширини ЗЗ
від відстані між волокнами ФК графен-SiO_2

Для розрахунку діелектричної матриці, який потребує перебору великого числа комбінацій вільних та зайнятих станів, примітивна комірка ФК, складеного із волокон графен-SiO_2, була зменшена від 54 до 24 атомів у базисі, що призвело до зменшення товщини прошарку ізолятора до ~ 1 Å. Вона приводиться на рис. 3.10 із просторовими розподілами валентних електронів, а вид нескінченно

довгого волокна подано на рис. 3.11. Діелектрична матриця розраховувалася для структури ФК з коефіцієнтом упаковки волокна у площині XY, що становить 43 %. Відстань між волокнами – 2,1 Å, радіус волокна – 2,9 Å.

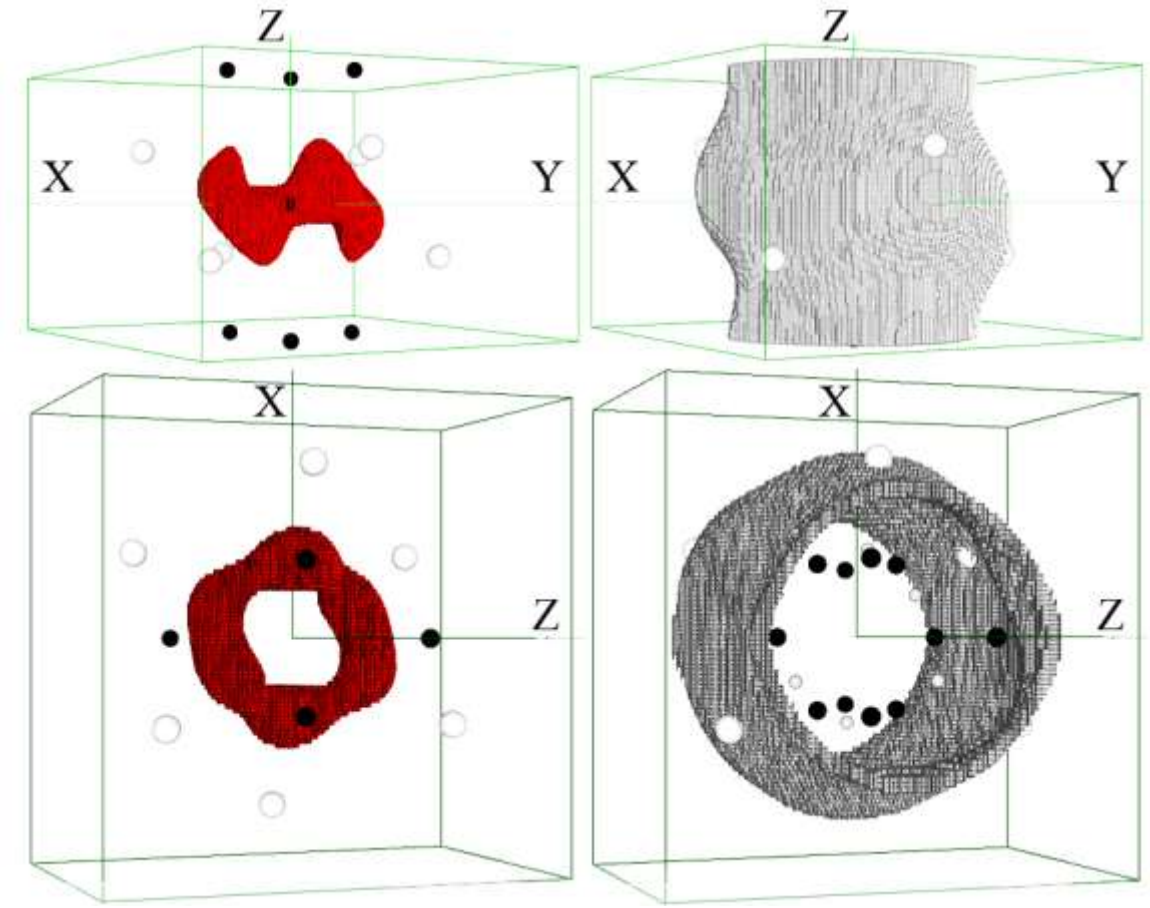


Рис. 3.10 Просторові розподіли густини валентних електронів у примітивній комірці волокна ФК графену-SiO_2 із тонким прошарком ізолятору для ізозначень 1,0-0,9 від максимального (зліва), 0,2-0,1 (справа)

Якщо порівняти просторовий розподіл електронної густини у волокні із товстим шаром ізолятору (див. рис. 3.6) і просторовий розподіл електронної густини у волокні із тонким шаром ізолятору (див. рис. 3.10), то можна помітити суттєві відмінності при малих

ізозначеннях густини: на рис. 3.6 електрони в більшій мірі сконцентровані в околах остовів кисню, а на рис. 3.10 електронна густина “розмазалася” вздовж волокна. Цей факт свідчить про те, що товщина прошарку ізолятора впливає на електронну підсистему ФК, а отже, вплине на діелектричну функцію, що узгоджується із висновками авторів [2].

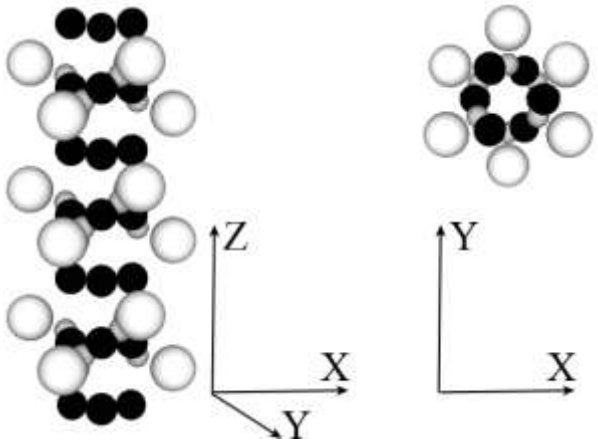


Рис. 3.11 Волокно ФК, набране із графенових площин та тонких шарів SiO_2

Оптичні властивості визначаються взаємодією електромагнітних випромінювань з речовиною і визначення діелектричної функції робить значний внесок у дослідження оптичної поведінки багатоатомної системи. Спектр поглинання, в принципі, з'ясовується по оптичним переходам між різними дозволеними станами системи. Діелектрична проникність є комплексною характеристикою матеріалу як реакція на спектр фотонів. Інші оптичні властивості також визначаються з діелектричної функції. Уявна частина діелектричної функції характеризує оптичне поглинання в матеріалі, яка отримується з матриці, побудованій на елементах зайнятих і вакантних станів, що визначають міжзонні переходи в матеріалі.

Таблиця 3.1

Макроскопічна діелектрична проникність ФК, складеного із волокон графен-SiO_2, із тонким шаром ізолятору

Напрям збурюючого ЕМП	Макроскопічна діелектрична проникність
E||Z	0,96
E⊥Z	0,37
(E^Z)≈43º	0,99

Для ФК, складеного із волокон графен-SiO_2, із тонким шаром ізолятору у табл. 3.1 приведені значення макроскопічної діелектричної проникності. Їх відмінність свідчить, що досліджуваний об'єкт чутливий до напрямку збурюючого поля. Отримані числові значення при E||Z та (E^Z)≈43º дуже близькі до одиниці пояснюються просторовою упаковкою волокон у кристалі у 43%, тобто простір тіла ФК більше як на половину складав вакуум.

Оптичний спектр поглинання одержується як розв'язок рівняння (2.20) при $\vec{q} \to 0$, де $\vec{q}$ означає вектор поперечної поляризації електричного поля E. Так, на рис. 3.12 представлено власні значення діелектричних матриць для ФК, складеного із волокон графен-SiO_2, із тонким прошарком ізолятору. Пік у спектрі поглинання при E||Z припадає на 406 нм, а при (E^Z)≈43º – на 639 нм, що у видимому діапазоні. Якщо збурююче поле має напрям вздовж волокон (E⊥Z), то пік поглинання спостерігається на довжині хвилі 14 нм – глибока ультрафіолетова область.

Отже, варіюючи відстань між волокнами, що набрані із графенових площин та шарів ізолятору, або змінюючи товщину ізолятора у межах волокна можна керувати електричними

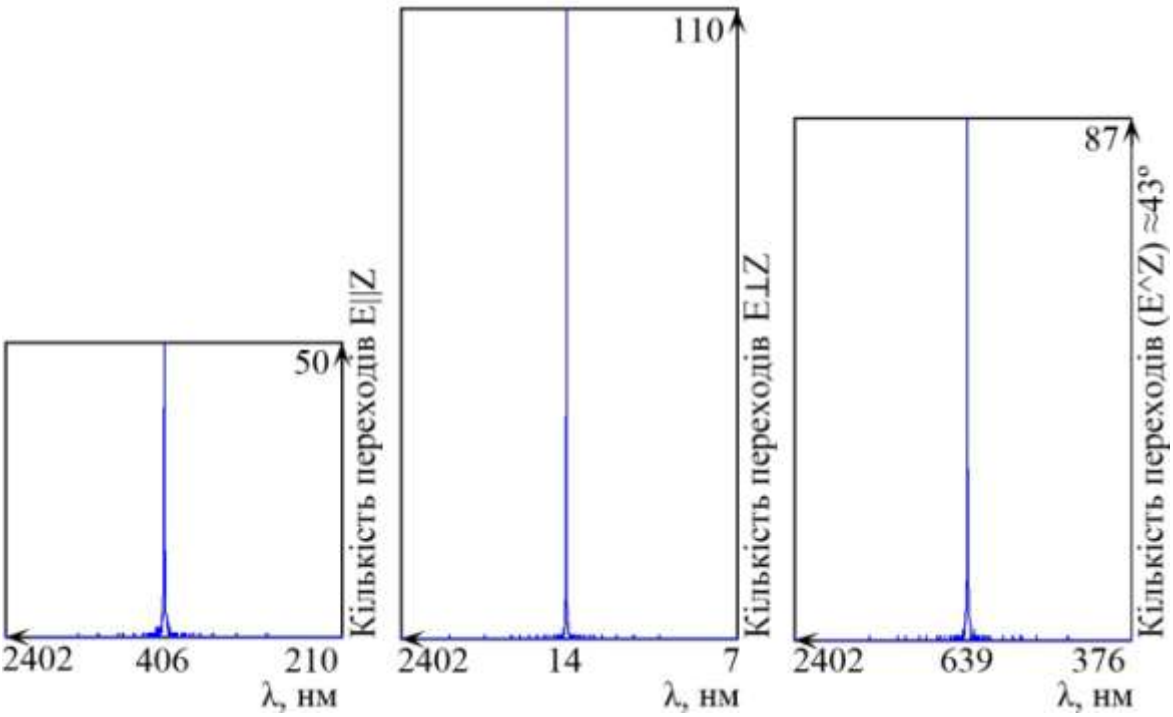


Рис. 3.12 Власні значення діелектричних матриць ФК графен-SiO_2 із тонким прошарком ізолятору, розрахованої для різних напрямків збурюючого ЕМП: E||Z, E⊥Z, (E^Z) ≈43° (зліва направо)

властивостями ФК, що, безумовно, буде впливати на його фотонні зони. Крім того, складений із волокон кристал є вузькозонним та чутливим до напрямку збурюючого поля відносно його волокон [104].

3.1.3. 3D-фотонні кристали, складені із нанокластерів TiO_2

Автори роботи [3] сповіщають про створення впорядкованого масиву нанотрубок TiO_2 (рис. 3.13) у модифікаціях анатазу та суміші рутильної та анатазної фаз, для яких описали походження їх структурної анізотропії, виміряли анізотропні діелектричні проникності експериментальних зразків.

У продовження дослідження фотонних властивостей впорядкованих масивів наноелементів на основі TiO_2 ми започаткували

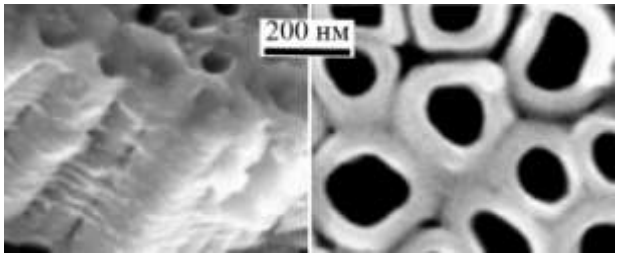
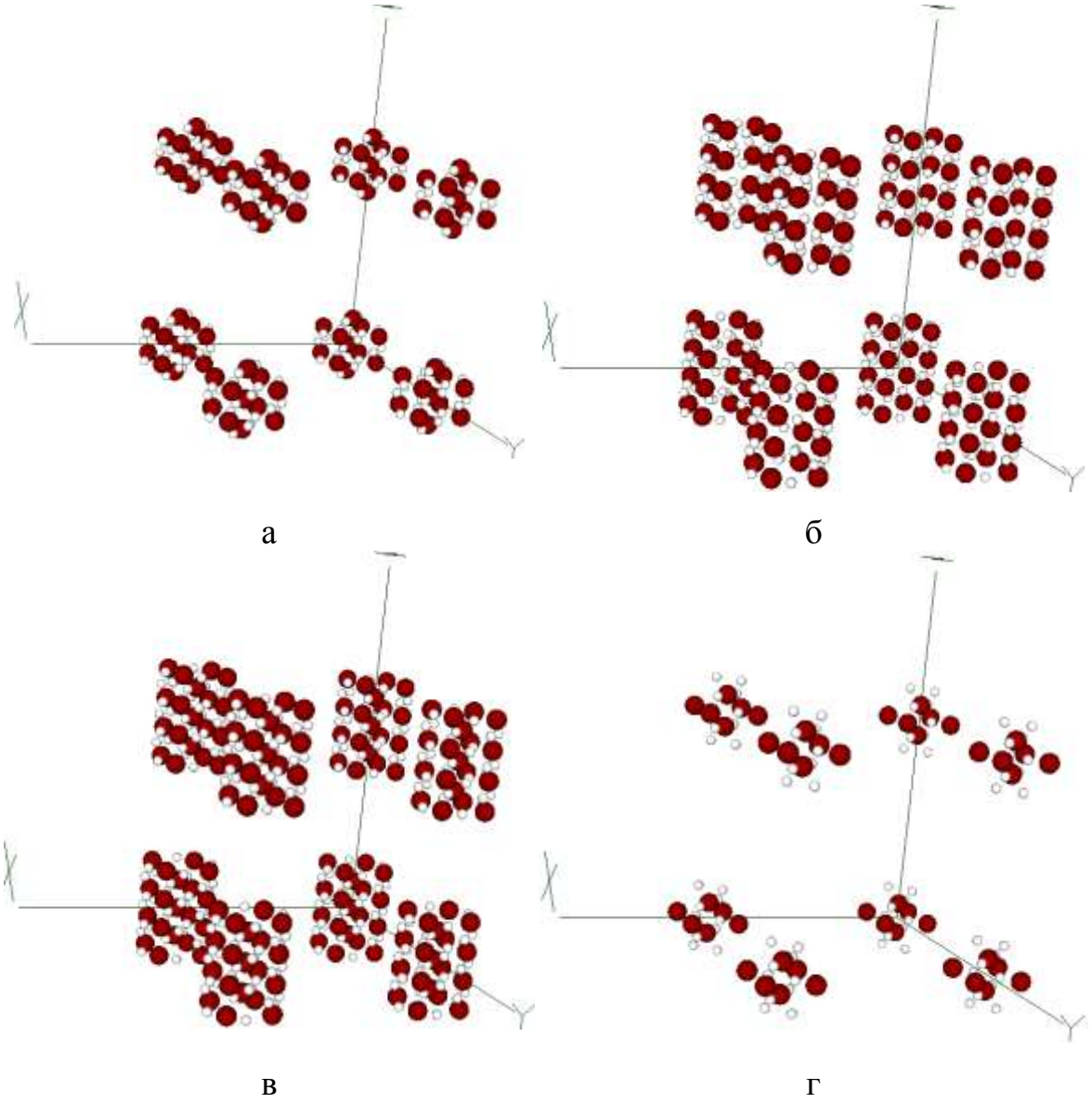


Рис. 3.13 Знімки електронним мікроскопом експериментального зразку масиву нанотрубок TiO_2 [3]

теоретичний аналіз змін електронних, діелектричних, дисперсійних властивостей ФК опального типу залежно від форми структурних елементів на основі TiO_2 [107] та параметрів їх укладання в просторі тіла кристалу. Для чисельних оцінок характеристик ФК, складених із наночастинок рутильної модифікації TiO_2 різної форми (наносфер, нанотрубок, наноциліндрів, еліпсоїдів) у просторову структуру тетрагональної симетрії, були розроблені комп'ютерні моделі, які показані на рис. 3.14 (а, б, в, г відповідно). Наносфера являла собою кластер із 33 атомів (11 – Ti, 22 – O), одна нанотрубка містила 48 атомів (16 – Ti, 32 – O), наноциліндр – 57 атомів (19 – Ti, 38 – O), наноеліпсоїд – 16 атомів (6 – Ti, 10 – O). Діаметр наносфер, нанотрубок і наноциліндрів – 7,4 Å, короткий діаметр еліпсоїду – 4,6 Å. Довгий діаметр еліпсоїда – 5,9 Å, висота нанотрубки і циліндра – 8,9 Å.

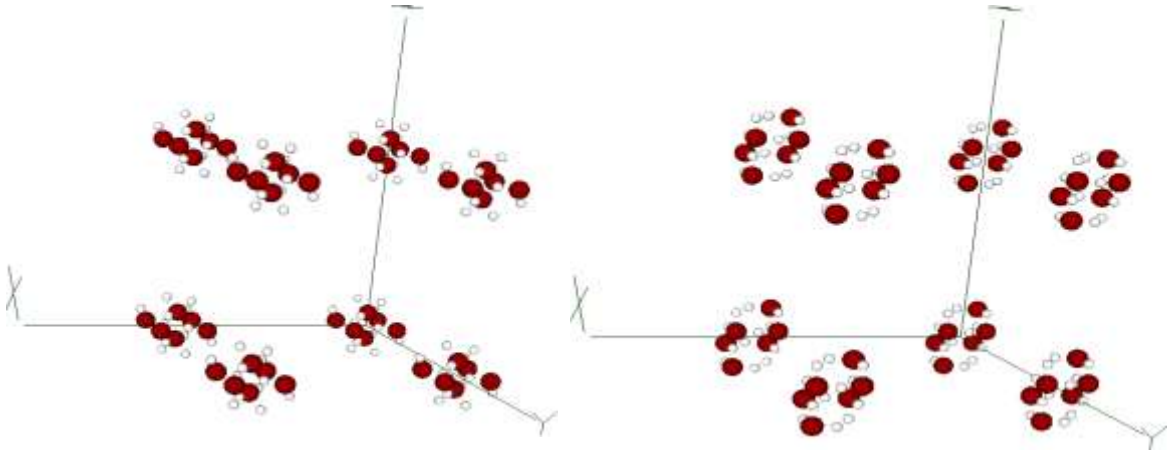
Укладання формуючих елементів ФК із тетрагональною симетрією відбувалося з фіксованим параметром примітивної комірки C, рівним 9,52 Å, та змінними від 4,76 Å до 11,64 Å параметрів A та B. Така зміна просторового упорядкування формуючих елементів впливала на електронні та діелектричні властивості отриманих ФК. Саме тому в залежності від періоду укладання формуючих елементів у площині A та B, були визначені електронні та діелектричні властивості ФК і шляхом порівняльного аналізу визначено анізотропію їх властивостей.



а б в г

Рис. 3.14 Атомні моделі ФК TiO_2 рутильної модифікації тетрагональної просторової симетрії: масив наносфер – а, нанотрубок – б, наноциліндрів – в, наноеліпсоїдів – г (темні кульки – атоми Ti, білі – O)

Формуючі елементи модельного ФК кубічної симетрії складалися із наночастинок TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій, які показані на рис. 3.15 (а, б відповідно). Наночастинки являли собою кластери із 18 атомів (6 – Ti, 10 – O). Розмір рутильної наночастинки 6,4×4,6×5,9 Å, анатазної – 3,8×3,2×5,7 Å Період укладання змінювався по всім трьом напрямкам примітивних трансляцій із кроком 0,53 Å від 6,35 до 10,05 Å.



а б

Рис. 3.15 Атомні моделі ФК TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій кубічної просторової симетрії: масив наночастинок рутилу – а, анатазу – б (темні кульки – атоми Ті, білі – О)

На рис. 3.16-3.19 зображено карти просторових розподілів густини валентних електронів у формуючих елементах ФК тетрагональної симетрії. Електронна густина здебільшого локалізується в околі кисню, при близькому розташуванні формуючих елементів спостерігається взаємодія електронних хмар сусідніх кластерів.

Із рис. 3.16 видно, що зі збільшенням періоду повторення наноеліпсоїдів зникає взаємодія із електронними хмарами сусідніх

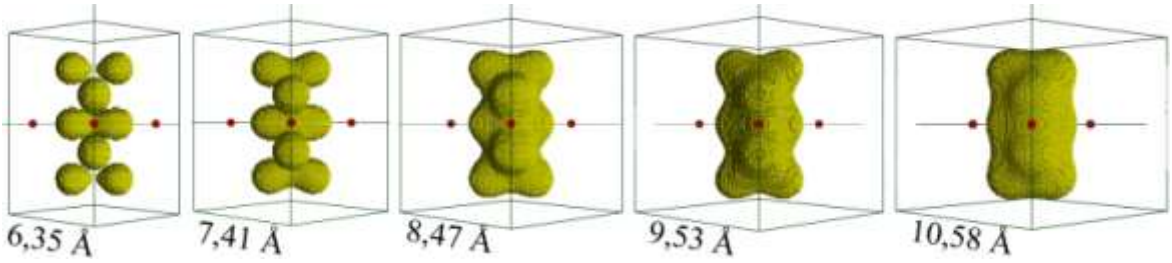


Рис. 3.16 Просторові розподіли електронної густини при ізозначеннях 0,6-0,5 від максимального в еліпсоїдальних наночастинках TiO_2 – складових ФК тетрагональної симетрії, при зміні параметрів a=b просторової решітки: 6,35 Å, 7,41 Å, 8,47 Å, 9,53 Å або 10,58 Å

формуючих елементів, електронна густина втягується всередину кластера і з'являється взаємодія між сусідніми атомами кисню, утворюється єдина електронна хмара кластера. У крупніших кластерах (рис. 3.17-3.19) – сферичному, циліндричному, трубчастому – при тих же значеннях періоду взаємодія O-O слабкіша і не спостерігається при даному ізозначенні електронної густини.

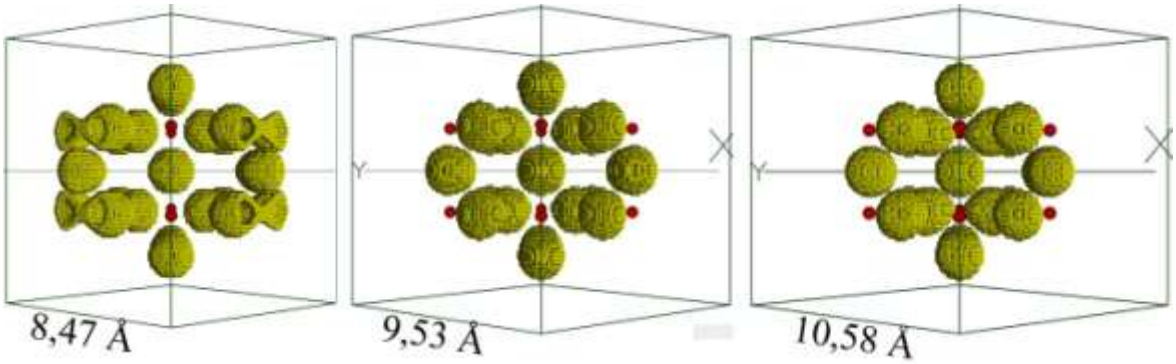


Рис. 3.17 Просторові розподіли електронної густини при ізозначеннях 0,6-0,5 від максимального у сферичних наночастинках TiO_2 при зміні параметрів a=b просторової решітки: 8,47 Å, 9,53 Å або 10,58 Å

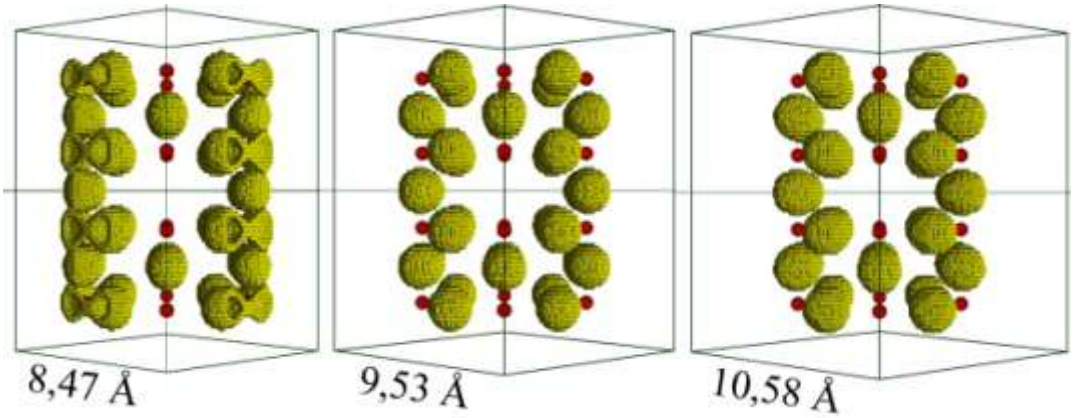


Рис. 3.18 Просторові розподіли електронної густини при ізозначеннях 0,6-0,5 від максимального у нанотрубках TiO_2 при зміні параметрів a=b просторової решітки: 8,47 Å, 9,53 Å або 10,58 Å

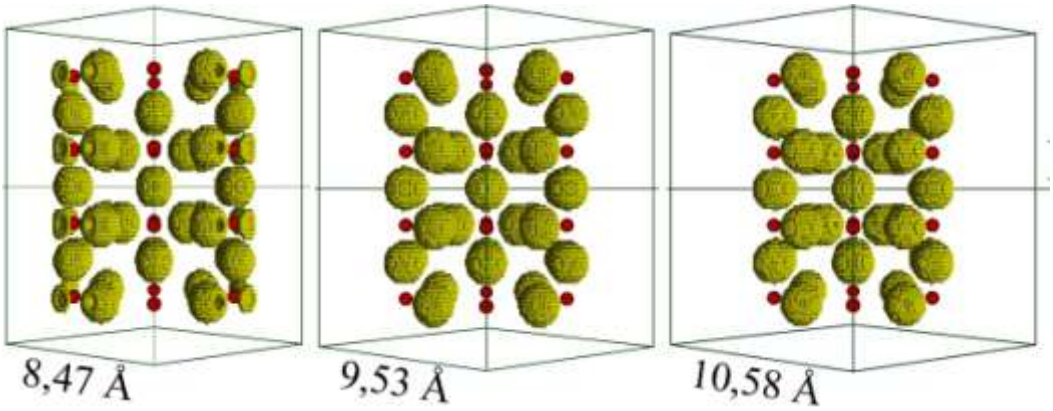


Рис. 3.19 Просторові розподіли електронної густини при ізозначеннях 0,6-0,5 від максимального у наноциліндрах TiO_2 при зміні параметрів a=b просторової решітки: 8,47 Å, 9,53 Å або 10,58 Å

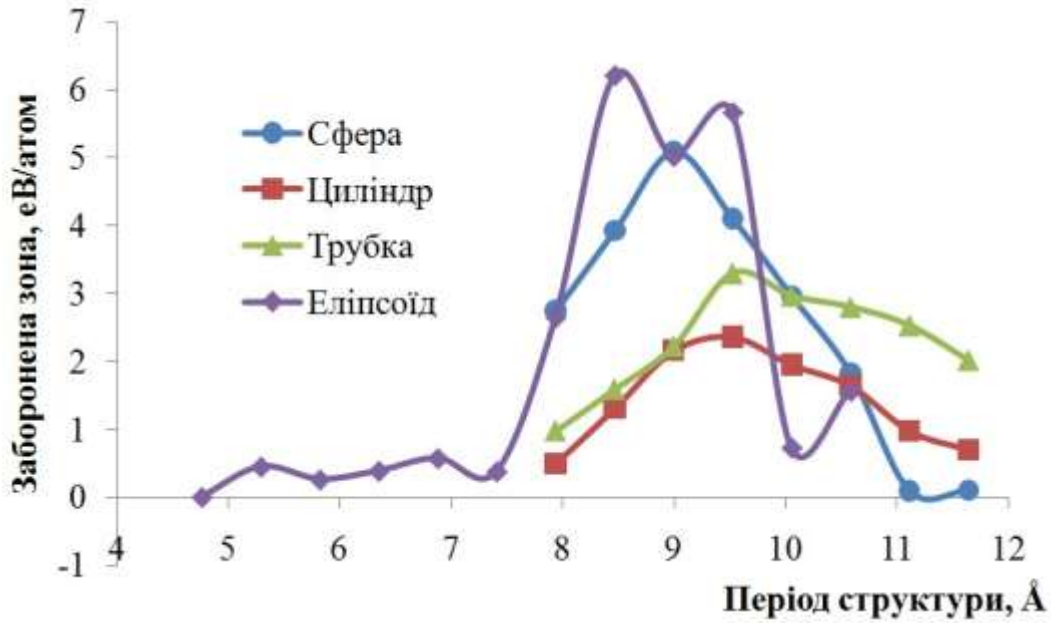


Рис. 3.20 Ширина ЗЗ як функція періоду просторової тетрагональної структури ФК, складених із наночастинок TiO_2 рутильної модифікації

На рис. 3.20 зображені графіки зміни ширини ЗЗ 3D-ФК тетрагональної симетрії у залежності від періоду укладання їх формуючих елементів уздовж напрямків A та B. Незалежно від форми структурних елементів кристалів спостерігаються піки у періодах 8-10 Å. Тому можна вважати, що властивості ФК, що складені із

наночастинок розміром до 10 Å, не залежать від форми наночастинки, а лише від періоду їх повторення в тілі метаструктури.

На рис. 3.21 зображено графіки залежності повної енергії атомних систем у залежності від періоду укладання структурних одиниць у ФК тетрагональної симетрії. ФК, складений із еліпсоїдальних нанокластерів показав найменші значення повної енергії атомної системи у всьому діапазоні періодів укладання, що свідчить про більш імовірний характер існування такої метаструктури, складеної із наночастинок, у порівнянні із іншими змодельованими. Тому для порівняльного аналізу по виявленню анізотропії оптичних властивостей було розраховано макроскопічну діелектричну проникність для ФК, що складалися із еліпсоїдальних кластерів TiO_2 з періодами їх укладання уздовж напрямків A та B рівними 7,9 Å, 9,0 Å, 10,5 Å.

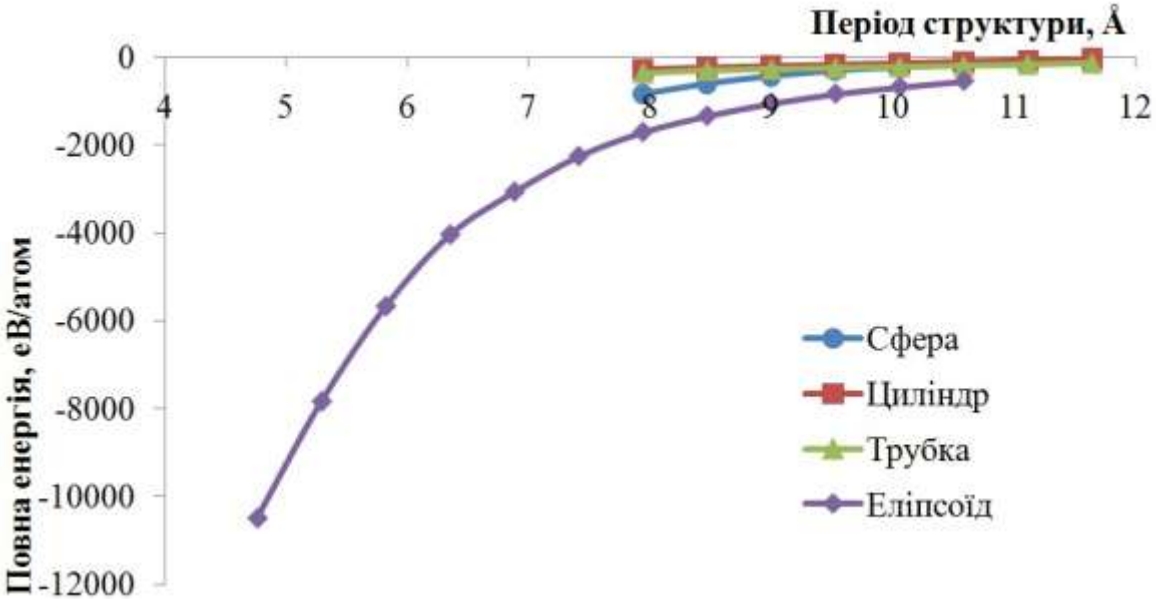


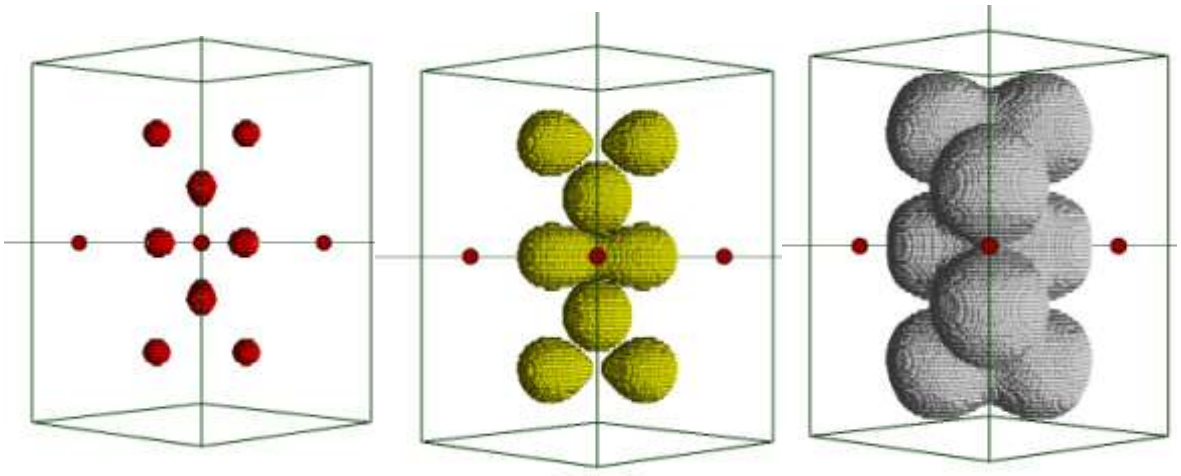
Рис. 3.21 Повна енергія як функція періоду (a=b) просторової тетрагональної структури ФК, складених із наночастинок TiO_2 рутильної модифікації

Таблиця 3.2

Макроскопічна діелектрична проникність ФК тетрагональної симетрії, складених із еліпсоїдальних наночастинок TiO_2 рутильної модифікації

Напрямок збурюючого ЕМП	Період структури, Å		
	7,9	9,0	10,6
E||Z	0,96	0,99	0,99
E⊥Z	1,00	0,99	0,99
(E^Z)~53º	1,00	0,99	-

У табл. 3.2 наведено розраховані макроскопічні діелектричні проникності 3D ФК при напрямку вектора збурюючого ЕМП E||Z, E⊥Z та (E^Z)≈53º. Видно, що анізотропія макроскопічної діелектричної проникності проявилася лише при розрахунку ФК із періодом укладання формуючих наночастинок 7,9 Å.



а б в

Рис. 3.22 Просторові розподіли електронної густини в еліпсоїдальних наночастинках TiO_2 – складових ФК тетрагональної симетрії із параметром a=b=7,9 Å при ізозначеннях 1-0,9, 0,6-0,5 або 0,8-0,9 від максимального (а, б, в відповідно)

ФК тетрагональної симетрії, складений із наноеліпсоїдів із періодом 7,9 Å має ширину ЗЗ 2,65 еВ/атом, що близько до значення ЗЗ рутильного кристалу TiO_2. Електронна густина в тілі формуючого елемента (рис. 3.22) повністю сконцентрована в околах атомних остовів кисню, між якими спостерігається суттєва взаємодія, електронної взаємодії між сусідніми еліпсоїдами в метаструктурі не проявляється.

На рис. 3.23 приведено ширини ЗЗ ФК кубічної симетрії, складених наночастинок TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій при зміні періоду розташування їх формуючих елементів. Для розрахунку діелектричних матриць були обрані періоди укладання наночастинок 7,4 та 7,9 Å.

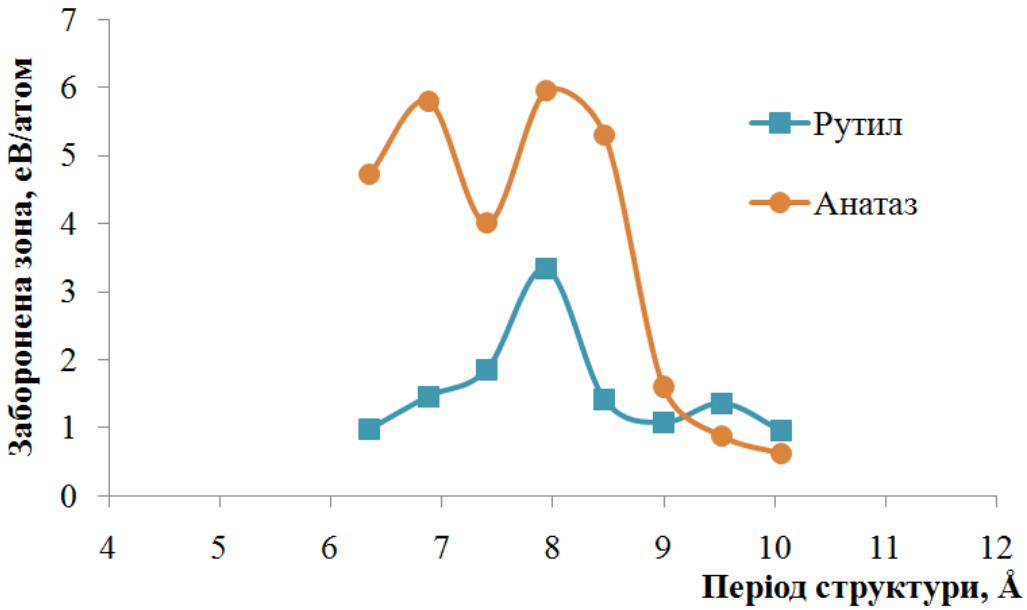
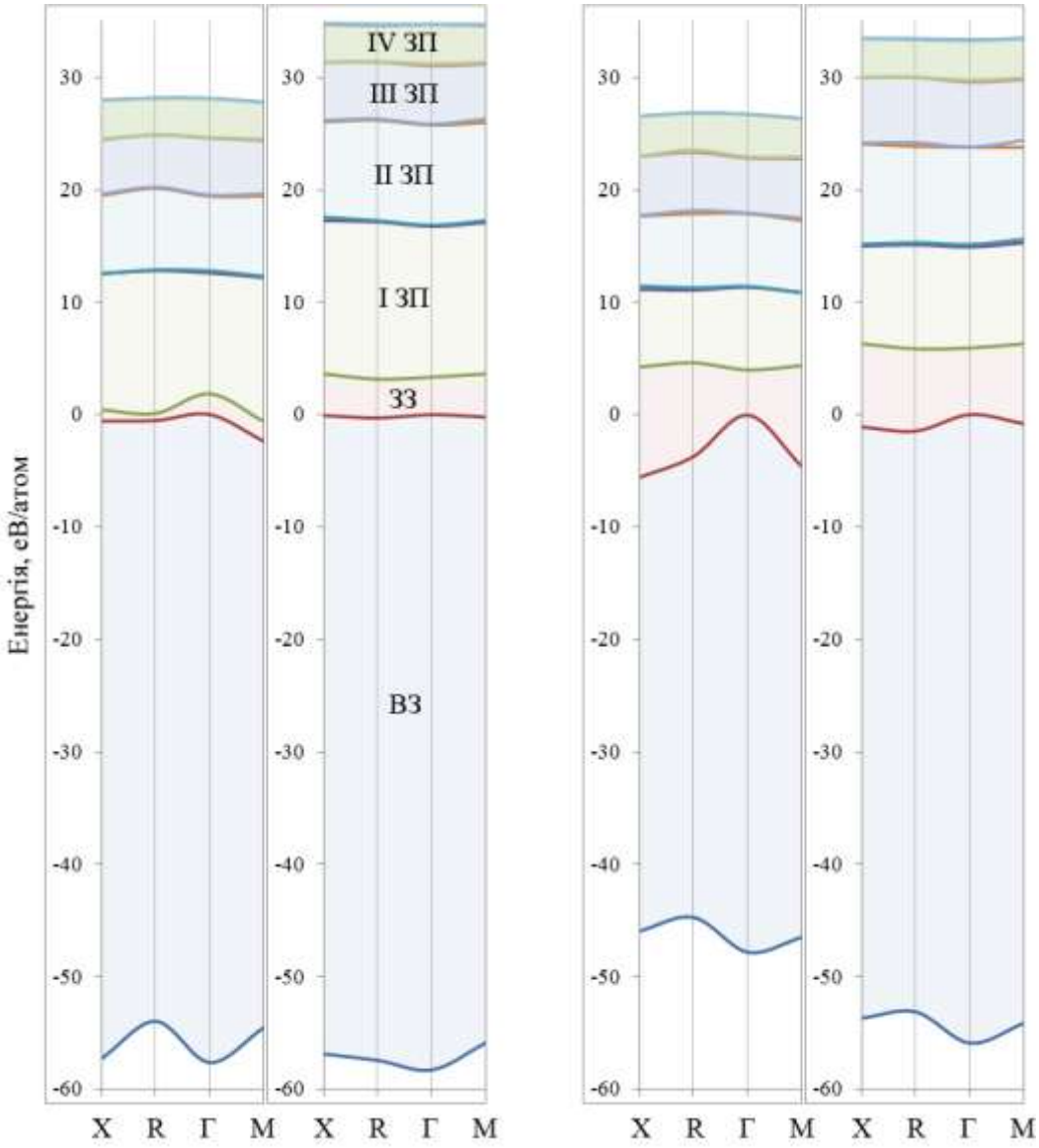


Рис. 3.23 Ширина ЗЗ як функція періоду структури ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій

На рис. 3.24 приведені електронні зонні структури ФК кубічної симетрії, складених із нанокластерів рутильної та анатазної модифікацій укладених із періодами 7,4 та 7,9 Å. Із них видно, що зонна структура

суттєво змінюється при зміні періоду. Помітних змін зазнала заборонена зона ФК складеного із рутильних наночастинок з періодом укладання формуючих елементів 7,4 Å – вона нетипово вузька для TiO_2 рутильної модифікації, але при збільшенні періоду до 7,9 Å ФК перетворюється у прямо- і широкозонний кристал. Це свідчить про наявність квантових переходів між формуючими елементами кристалу при встановленні певних відстаней між ними.



а б в г

Рис. 3.24 Зонні структури ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 рутильної (а,б) та анатазної (в, г) модифікацій із періодом укладання 7,4 Å (а, в) та 7,9 Å (б, г)

У таблицях 3.3-3.4 наведені макроскопічні діелектричні проникності ФК кубічної симетрії, складених наночастинок TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій відповідно. Видно, що ФК, складений із рутильних наночастинок, анізотропний при періоді укладання формуючих елементів 7,4 Å. Збільшивши період до 7,9 Å анізотропія макроскопічної діелектричної проникності зникає. Діелектричні властивості ФК складених із анатазних наночастинок виявилися ізотропними при даних періодах укладання.

Таблиця 3.3

Макроскопічна діелектрична проникність ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 рутильної модифікації

Напрямок збурюючого ЕМП	Період структури, Å	
	7,4	7,9
E||Z	1,13	1,00
E⊥Z	0,99	1,00

Таблиця 3.4

Макроскопічна діелектрична проникність ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 анатазної модифікації

Напрямок збурюючого ЕМП	Період структури, Å	
	7,4	7,9
E||Z	0,99	0,99
E⊥Z	0,99	1,00

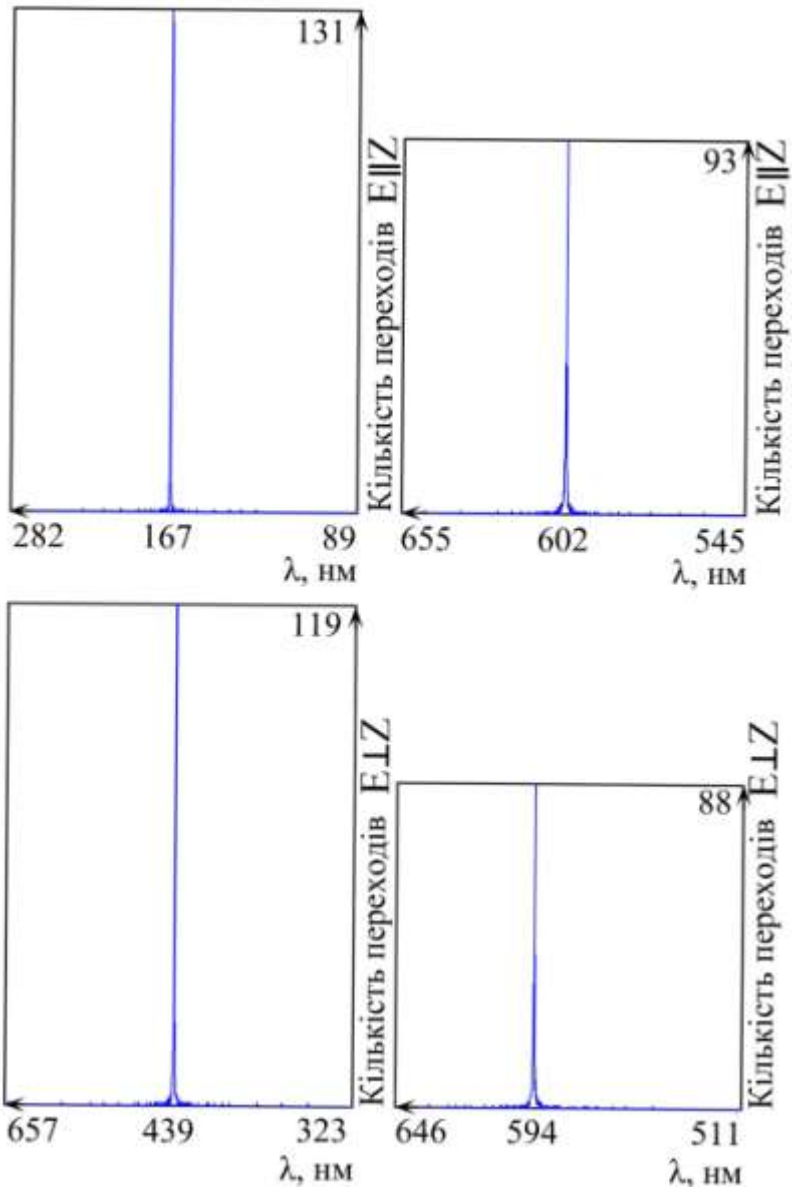


Рис. 3.25 Власні значення діелектричних матриць ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 рутильної модифікації із періодами укладання формуючих елементів 7,4 (ліві) та 7,9 Å (праві)

На рис. 3.25-3.26 зображені власні значення діелектричні матриці ФК кубічної симетрії рутильної та анатазної модифікацій із періодами укладання формуючих елементів 7,4 та 7,9 Å при напрямку збурюючого ЕМП E||Z та E⊥Z. У ФК із рутильних наночастинок, укладених із періодом 7,4 Å, дуже суттєво відрізняється довжина хвилі поглинання у залежності від напрямку збурюючого ЕМП. При E||Z –

спостерігається пік у спектрі поглинання на довжині хвилі 167 нм, а при $E \perp Z$ – 439 нм. Як і при порівнянні макроскопічної діелектричної проникності, ФК з періодом укладання формуючих наночастинок 7,9 Å виявляється ізотропним, пік у спектрі поглинання знаходиться у видимій області ~600 нм.

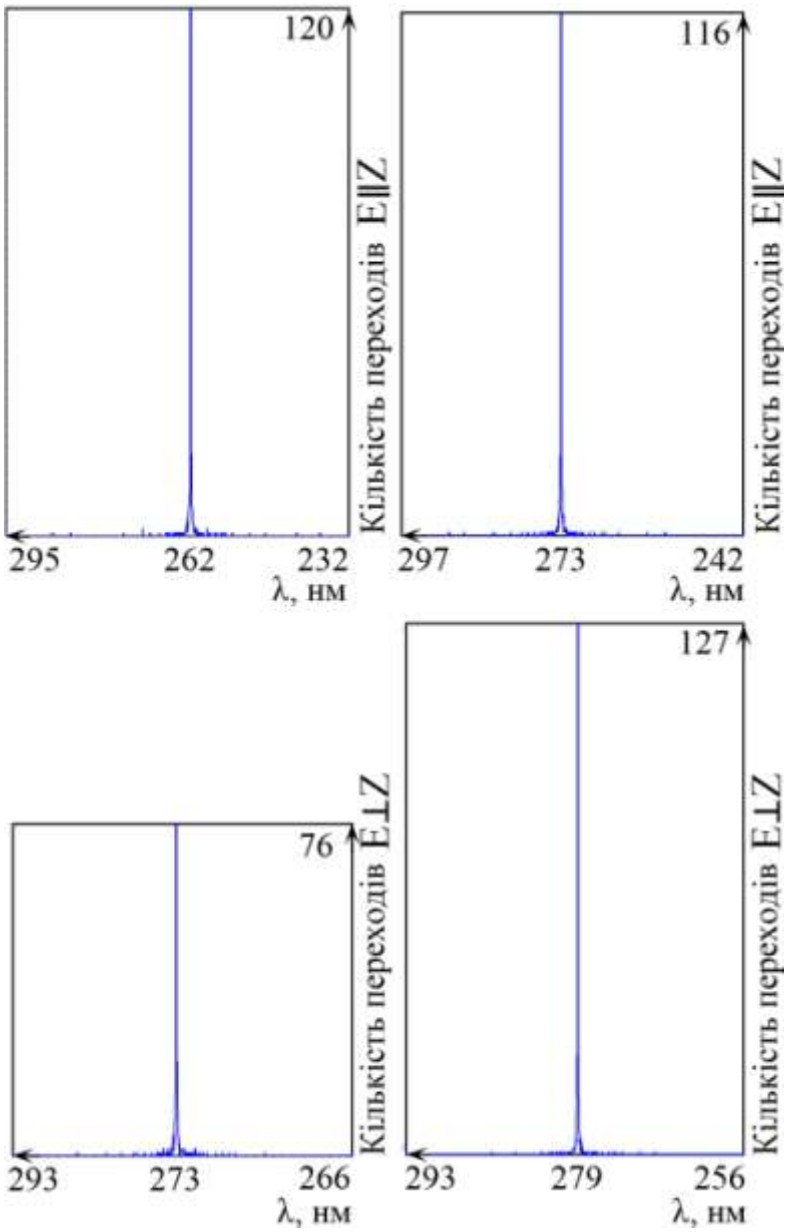


Рис. 3.26 Власні значення діелектричних матриць ФК кубічної симетрії, складених із наночастинок TiO_2 анатазної модифікації із періодами укладання формуючих елементів 7,4 (ліві) та 7,9 Å (праві)

ФК із наночастинок анатазу довжину хвилі поглинання майже не змінює при зміні напрямку збурюючого ЕМП, а також вона залишається постійною при зміні періоду укладання формуючих елементів кристалу від 7,4 до 7,9 Å. Довжина хвилі у будь-якому із розрахованих моделей становить ~270 нм – ФК ізотропний.

3.2. Острівцеві наноплівки перехідних металів Cu, Ni, Pt та пермалоєвого сплаву $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$

Автори робіт [4, 5] експериментально виявили гігантську діелектричну проникність у тонких (~ 7-10 Å) острівцевих металевих плівках, що нехарактерно для металів. Вони пояснюють цей факт тим, що між острівцями відбувається перерозподіл заряду і сусідні острівці виявлялися зарядженими різнойменно. Такий перерозподіл, вважають автори [6], можливий внаслідок тунельних переходів електронів через потенціальний бар'єр між острівцями. Також у роботі [6] був зафіксований ємнісний характер провідності, що свідчить про наявність

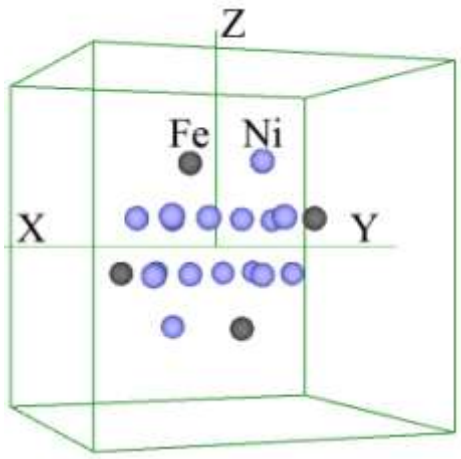


Рис. 3.27 Атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки острівцевої плівки $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$

діелектричних властивостей даних металевих об’єктів. Отже, отримані у дослідах [4-6] нехарактерні металічним зразкам характеристики потребують підґрунтя теоретичними дослідженнями.

Для відтворення нескінченної суцільної або острівцевої плівок у площині XY були розроблені атомні базиси тетрагональної примітивної комірки суперрешітки. Розмір примітивної комірки підбирався таким, щоб уникнути взаємодії плівок, що транслюються у напрямку Z. Кількість атомів у базисі складала 20 атомів Cu або Ni для хімічно однорідних плівок, а для плівок NiFe атомний базис складався із 16 атомів Ni та 4 атомів Fe, як приведено на рис. 3.27. Тобто за хімічним складом модельні плівки були однорідні і складалися тільки із атомів Ni або Cu, а також неоднорідні – Ni_xFe_{1-x}, де x=0,8; такий сплав називають пермалоєм.

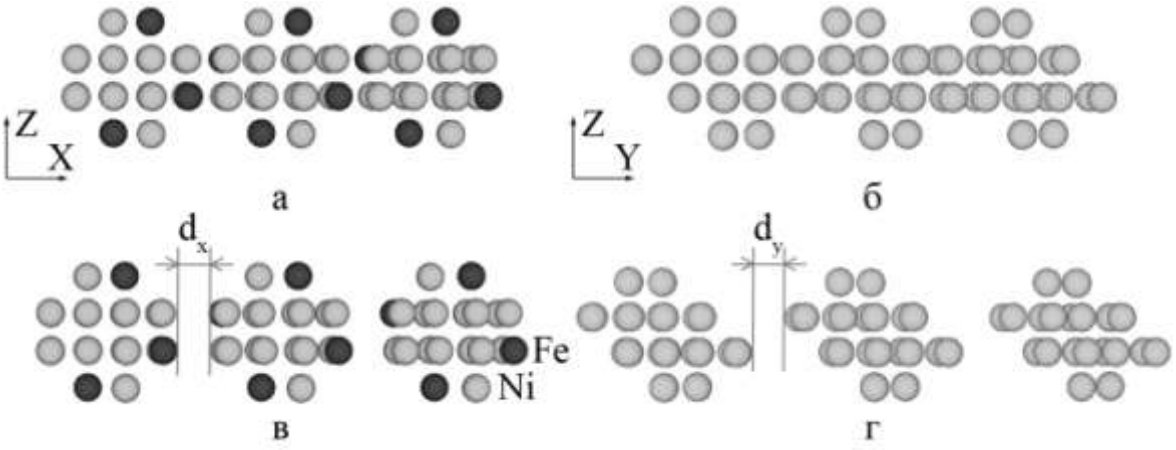


Рис. 3.28 Модельні суцільні плівки неоднорідного (а, б) та однорідного (в, г) хімічного складу (а, в) та острівцеві плівки (б, г), що утворені шляхом розриву суцільної плівки, за рахунок збільшення параметрів примітивних трансляції

Одна група атомних моделей, що утворювалися при трансляції комірки, що на рис. 3.27, являли собою суцільні плівки металів із поверхнею типу (100) у площині XY та були неоднорідні за товщиною у

напрямку Z, із найбільшим значенням товщини у 4 атомні шари, яке для Ni становило 5,29 Å, для Cu – 5,41 Å, для $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$-сплаву – 5,08 Å. Інша група модельних об'єктів імітувала острівцеві плівки – кластери металу розділені вакуумними проміжками шириною d_x, d_y у напрямку X та Y відповідно, що утворювалися за рахунок збільшення параметрів примітивних трансляцій.

На рис. 3.28, а, б приводяться фрагменти нескінченних суцільних плівок неоднорідного та однорідного хімічного складу відповідно, що формуються шляхом трансляції тетрагональної примітивної комірки суперрешітки (а – вид на площину ZX, б – ZY). Для моделювання острівцевої плівки параметри трансляції збільшувалися з метою утворення вакуумного проміжку між групами атомів, що входили у базис, тим самим формуючи масив металевих кластерів (острівців). Відстані між крайніми атомами сусідніх острівців, що утворилися після трансляції примітивної комірки, були неоднаковими в напрямках X і Y, тобто $d_x \neq d_y$. Для відстеження залежностей електронних властивостей острівцевої плівки від відстані між острівцями вказувалась відстань d_y, що далі помічалася як d. Наприклад, для суцільної плівки ця відстань була d = 0. Розміри острівців були 8-10 Å залежно від хімічного складу.

На рис. 3.29 (а) зображені просторові розподіли густини валентних електронів у межах примітивної комірки для модельних острівцевих плівок сплаву $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$. Об'єкти зліва направо на рис. 3.29 (а) відрізняються збільшеними відстанями між острівцями. Можна помітити, що при збільшені відстані між острівцями відбувається перерозподіл електронів – електрони концентруються всередині острівця. Особливості просторового розподілу електронної густини всередині острівця демонструються на рис. 3.29 (б, в) для різних ізозначень густини. Так, електронні хмари з більшою густиною утворюють оболонки, що заповнені електронними хмарами меншої

густини (порівняй острівці на рис. 3.29, в) тобто, утворюються електронні структури, які назвемо «вбудовані конденсатори». Такі особливості просторового розподілу електронної густини, отримані нами, можуть пояснити появу ємнісного характеру провідності, що було зафіксовано в експериментах [6].

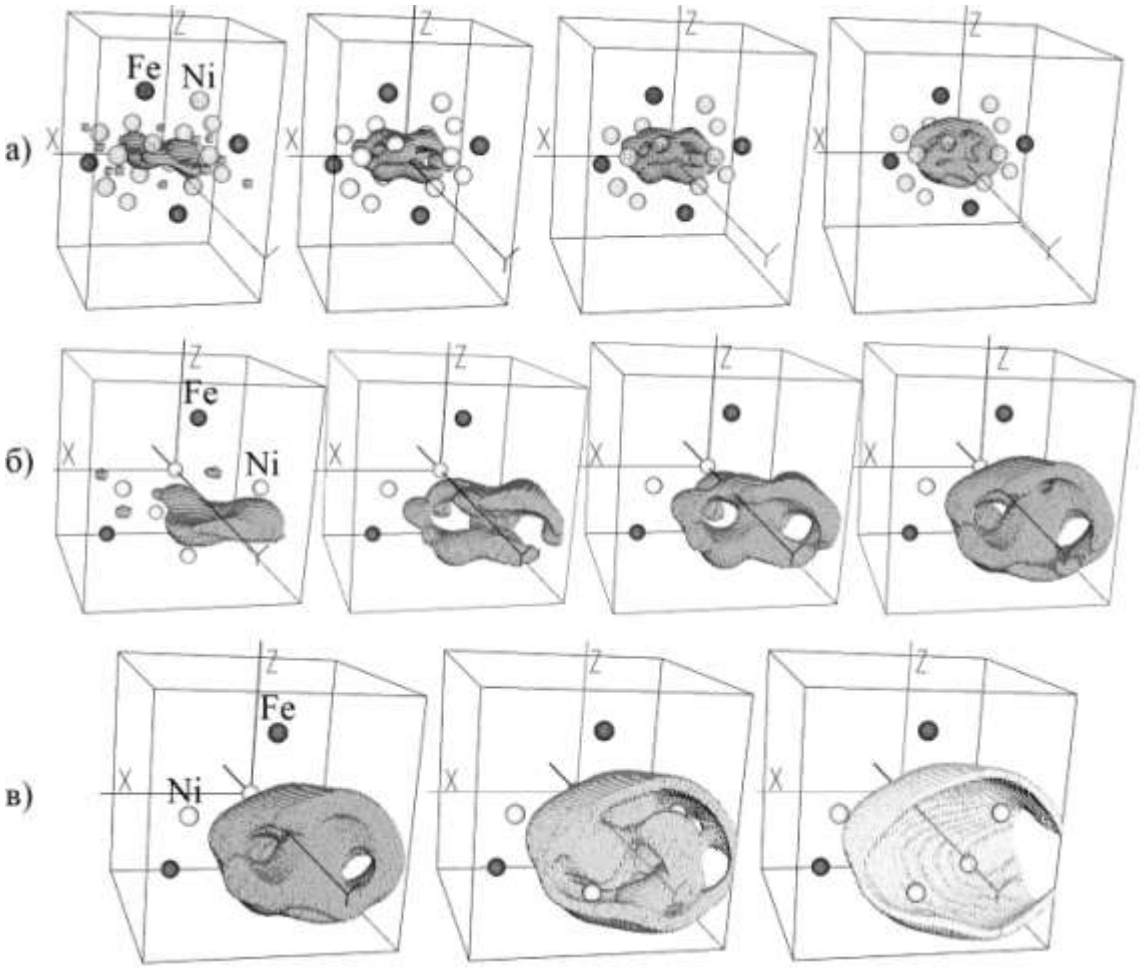


Рис. 3.29 Просторові розподіли густини валентних електронів у суцільній плівці $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ (лівий) та острівцях $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, що розташовані на відстанях d = 1.16, 1.69 та 3.27Å (зліва направо), для ізозначення 1-0,9 від максимального: а – весь простір комірки, б – частина простору комірки; в – просторові розподіли густини валентних електронів у острівцях $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ (в), що знаходяться на відстані 3.01Å один від одного, для ізозначень 1-0.9, 0.9-0.8 та 0.8-0.7 від максимального (зліва направо); показана частина простору примітивної комірки

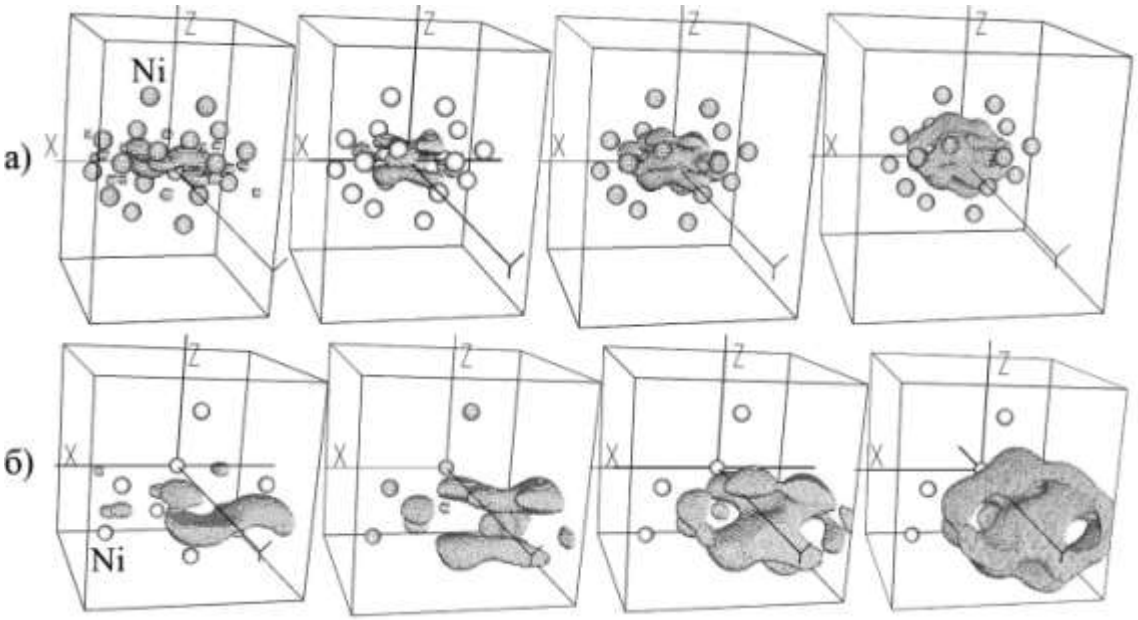


Рис. 3.30 Просторові розподіли густини валентних електронів у суцільній плівці Ni (лівий) та острівцях Ni на відстанях d = 1,15, 1,68 та 3,27Å (зліва направо) для ізозначення 1-0.9 від максимального: а – весь простір комірки, б – частина простору комірки

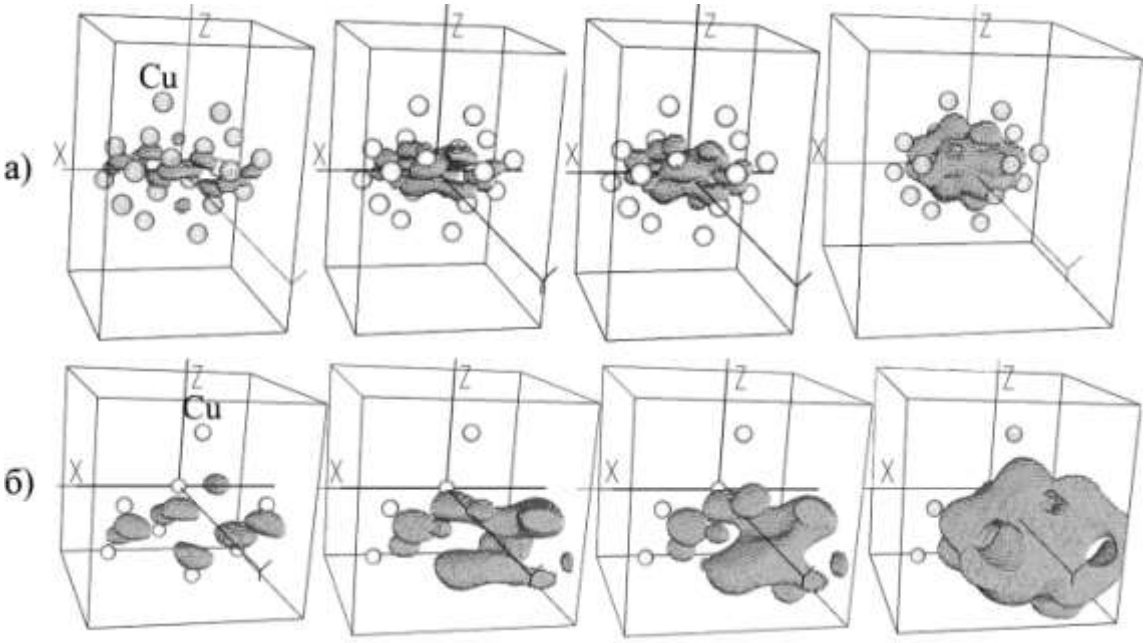


Рис. 3.31 Просторові розподіли густини валентних електронів у суцільній плівці Cu (лівий) та острівцях Cu, що знаходяться на відстанях d = 0.97, 1.50 та 3.09Å один від одного (зліва направо), для ізозначення 1-0.9 від максимального; а – показаний весь простір комірки, б – показана частина простору комірки

Аналогічні особливості просторового розподілу валентних електронів можна помітити і для хімічно однорідних плівок Ni (див. рис. 3.30) та Cu (див. рис. 3.31). Тоді як просторовий розподіл валентних електронів острівцевих плівок Pt значно відрізняється – у ньому не проявляється присутність «вбудованих кондесаторів», тобто, не спостерігається таких топологічних форм у розподілі електронної густини, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини.

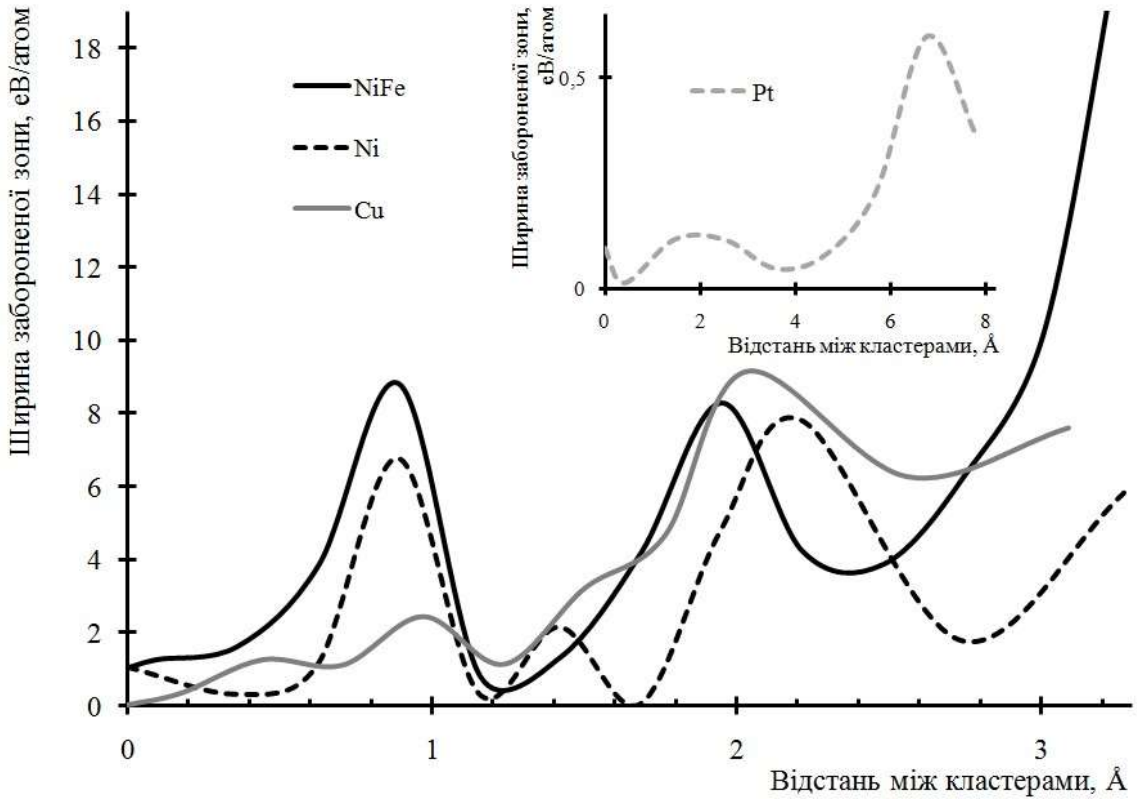


Рис. 3.32 Залежність ширини ЗЗ енергій від відстані d між острівцями $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$, Ni, Cu та Pt острівцевих плівок

Під час аналізу електронного спектру помічені осциляції ширини ЗЗ досліджених острівцевих та плівкових об’єктів у залежності від відстані d між острівцями (рис. 3.32). На піках осциляцій ширина ЗЗ сягає до 10 еВ/атом [108, 109]. Слід зазначити, що у модельних об’єктах

на основі Cu осциляції слабкіше виражені, ніж осциляції об'єктів, що містять Ni. Щодо хімічно однорідних острівцевих плівок Pt, то розмах осциляцій у зміні ширини ЗЗ не перевищував 0,6 еВ/атом (вставка на рис. 3.32), що на порядок менше у порівнянні з плівками інших ПМ (Ni, Cu). Також слід зазначити, що для всіх суцільних плівок неоднорідної товщини ширина ЗЗ мала, порівняно з величинами ЗЗ острівцевих плівок, що спостерігалися на піках їх осциляційних змін.

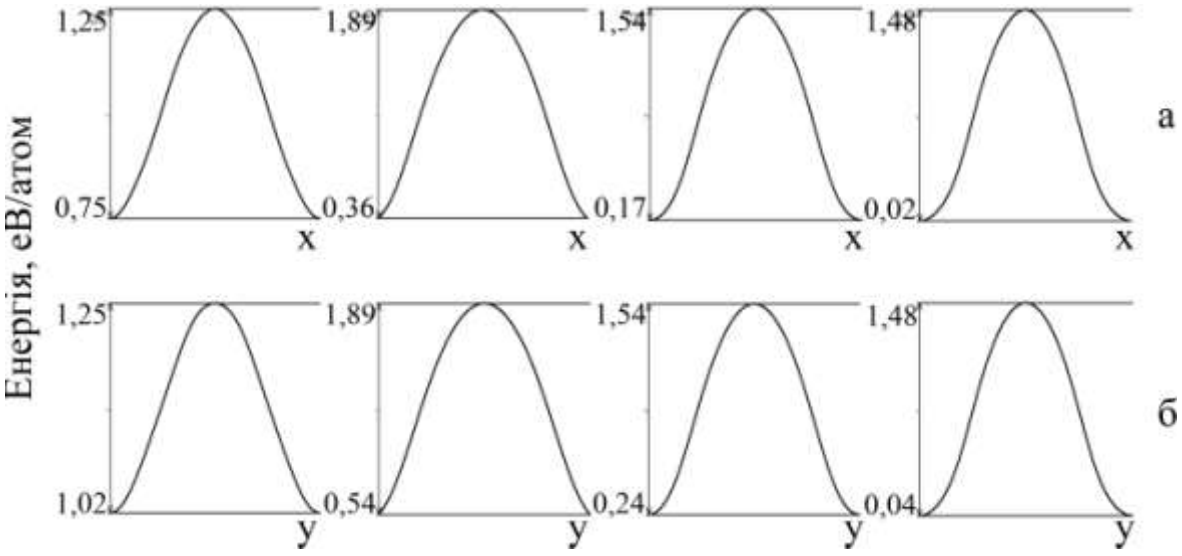


Рис. 3.33 Кулонівські потенціали, побудовані уздовж острівців $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ для d = 0, 1,16, 1,69 та 3,27 Å (зліва направо): а – вздовж осі X , б – вздовж осі Y

Аргументом, який доводить, що досліджувані острівцеві плівки являються єдиним об'єктом із наявною взаємодією між острівцями, є обчислені кулонівські потенціали у напрямку трансляції кластерів. На рис. 3.33 видно, що кулонівські потенціали мають ненульові значення в області між острівцями. У зв'язку з тим, що при розрахунку потенціалів використовувалася самоузгоджена електронна густина, що оцінювалася з урахуванням обмінно-кореляційної взаємодії в операторі Кона-Шема, то можна вважати, що взаємодія між атомами

сусідніх острівців була як кулонівського типу, так і квантового (обмінно-кореляційного), що збігається з коментарями авторів експерименту [4].

Отже, отримані у розрахунках властивості електронної підсистеми металевих острівців свідчать про наявність квантових ефектів у острівцевих плівках ПМ Cu, Ni та пермалоєвого сплаву $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, що пояснюють знайдені в експерименті аномальні для металевих об'єктів характеристики: гігантську діелектричну проникність та ємнісний характер провідності. В острівцевих плівках Pt аналогічних ефектів не виявлено.

3.3. Наноплівки GaN та твердого розчину AlGaN

Створення плівок AlGaN завжди супроводжувалося рядом технологічних перешкод. Сьогодні основні проблеми виготовлення AlGaN наступні: (I) різниця темпів адсорбції атомів при одночасному рості III- та N-полярних поверхонь, що унеможливлює керування процесом, і (II) наявність високих концентрацій власних дефектів і зовнішніх домішок, які можуть знизити ефективність оптоелектронних приладів. Вирішити ці проблеми можливо, якщо розуміти механізм росту на атомарному рівні. Проте сьогодні загальноприйнятих моделей, що пояснюють процес формування плівок AlGaN, не існує. Хоча на теперішній час накопичено значний експериментальний матеріал, для їх створення важливе також теоретичне вивчення станів зростаючої плівки: необхідна більш детальна інформація про енергетичні характеристики ростових одиниць, потенціальні рельєфи атомних переміщень, впливи механічних напружень у зростаючій плівці, що можна отримати із фундаментальних досліджень на основі строгих методів із перших принципів. У даній роботі досліджені енергетичні характеристики

ймовірних станів атомних конфігурацій, що виникають при формуванні плівок AlGaN.

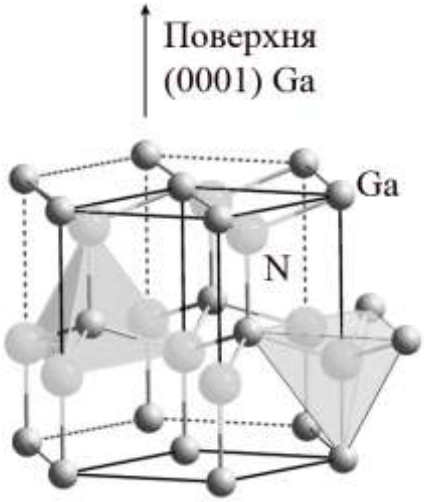


Рис. 3.34 Кристалічна структура GaN із полярною поверхнею (0001) Ga

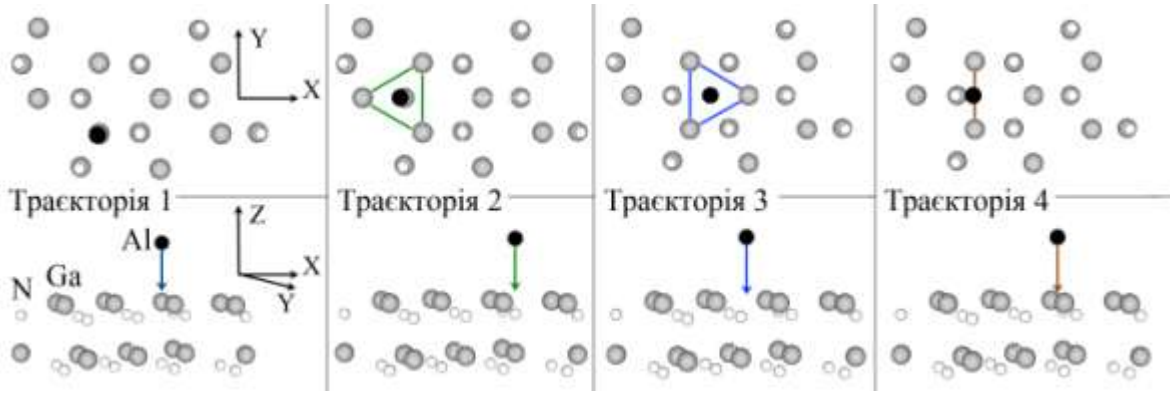


Рис. 3.35 Імовірні варіанти підходу атома Al із парової фази до поверхні (0001) Ga плівки GaN

Нітрид галію кристалізується в структурному типі вюрцита. Атоми Ga утворюють двошарове щільне впакування, у якому N заповнює половину тетраедричних порожнин однієї орієнтації. Таким чином, у гексагональній структурі вюрцита кожний аніон оточений 4 катіонами, що розташовані у вершинах тетраедра, те ж саме для катіонів (рис. 3.34). Це – типова координація sp^3 ковалентного зв'язку, але GaN має також суттєвий іонний характер (ступінь іонності – 0,387).

Електронні конфігурації N та Ga відповідно: $2s^2 2p^3$ та $3d^{10}4s^2 4p^1$. Кристал вюрцита обмежується поверхнями: неполярними (1010) та (1120), полярними (0001) – Ga та $(000\bar{1})$ – N [110].

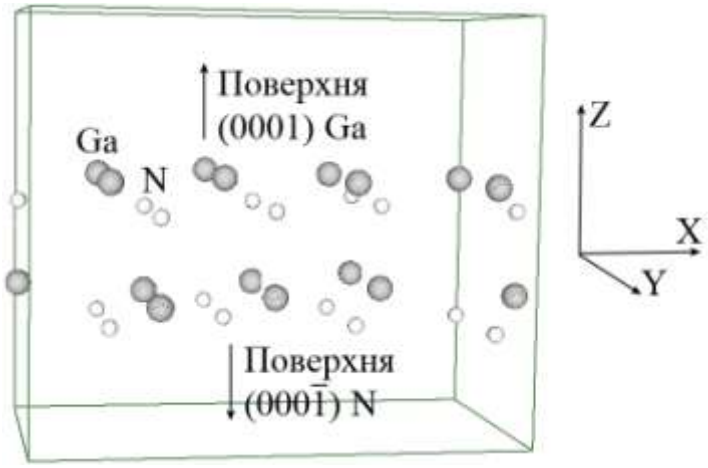
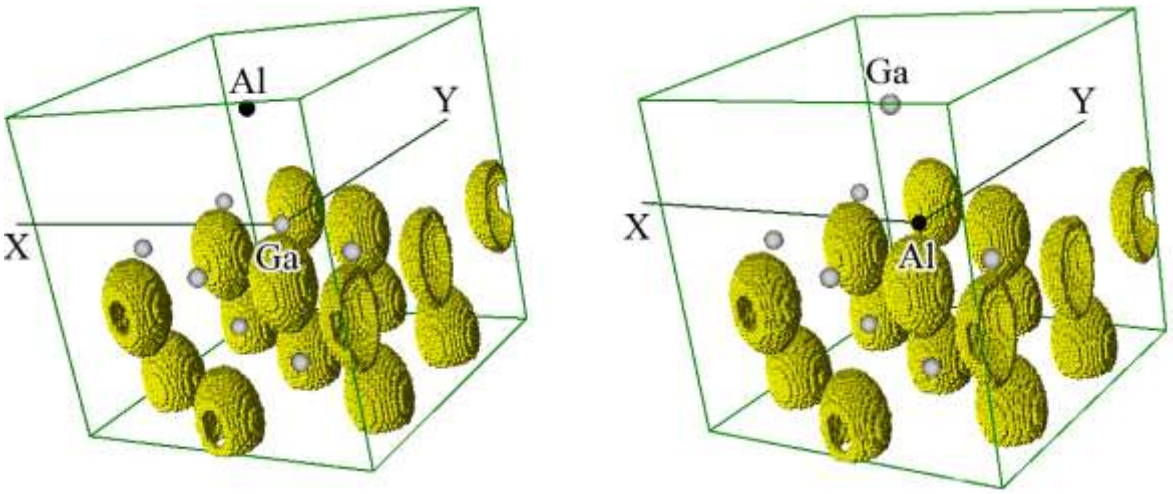


Рис. 3.36 Атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки плівки GaN із полярною поверхнею (0001) Ga

Під час росту плівки AlGaN на основі GaN ростові одиниці Al із парової фази підходять до поверхні зростаючої плівки випадковим чином. Враховуючи вюрцитну будову плівок, для дослідження обрано кілька випадкових сценаріїв руху атома Al по нормалі до поверхні (0001) Ga: (I) над атомом Ga, (II) над тетраедричною порожниною, що заповнена N або (III) над незаповненою тетраедричною порожниною, (IV) над умовною лінією зв'язку Ga–Ga. Ці траєкторії показані відносно плівки GaN на рис. 3.35, їх пронумеровано 1-4 відповідно, а їх напрям вказаний стрілкою. Для порівняння було проведено відхід від плівки AlGaN атому Ga у паровій фазі по аналогічним траєкторіям.

Для відтворення нескінченої у двох напрямках плівки GaN із двома полярними поверхнями (0001) Ga та $(000\bar{1})$ N був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався із 32 атомів і містив 4 атомні шари (рис. 3.36). У площині,

перпендикулярній поверхні, розмір комірки підбирався таким чином, щоб запобігти впливу одна на одну плівок, що трансляційно повторюються, та створити область для парової фази Al у концентрації 12,5% по відношенню до кількості атомів поверхні GaN [111, 112].



а б

Рис. 3.37 Просторовий розподіл електронної густини при ізозначенні 0,5-0,6 від максимального у плівках GaN із атомом Al у паровій фазі (а) та AlGaN із атомом Ga у паровій фазі (б)

Розглянути просторові розподіли електронної густини в отриманих плівках GaN із атомом Al у паровій фазі та AlGaN із атомом Ga у паровій фазі можна на рис. 3.37 (а і б). Найвища концентрація електронної густини розподілена у просторі плівки в околах аніонів – атомів азоту, що обумовлено його високою ступінню електронегативності, яка поступається лише F, O та Cl. Просторові розподіли електронної густини таких атомних систем схожі, і це пояснюється тим, що ступені електронегативності алюмінію та галію майже не відрізняються: за шкалою електронегативності хімічних елементів Луо-Бенсона ковалентний потенціал $\chi_{ЛБ}^{Al} = 2{,}40$, а

$\chi_{ЛБ}^{Ga} = 2{,}38$ [113]. Це означає що вони в однаковій мірі віддають електрони атомам азоту і відмінностей концентрації електронної густини нами не спостерігається.

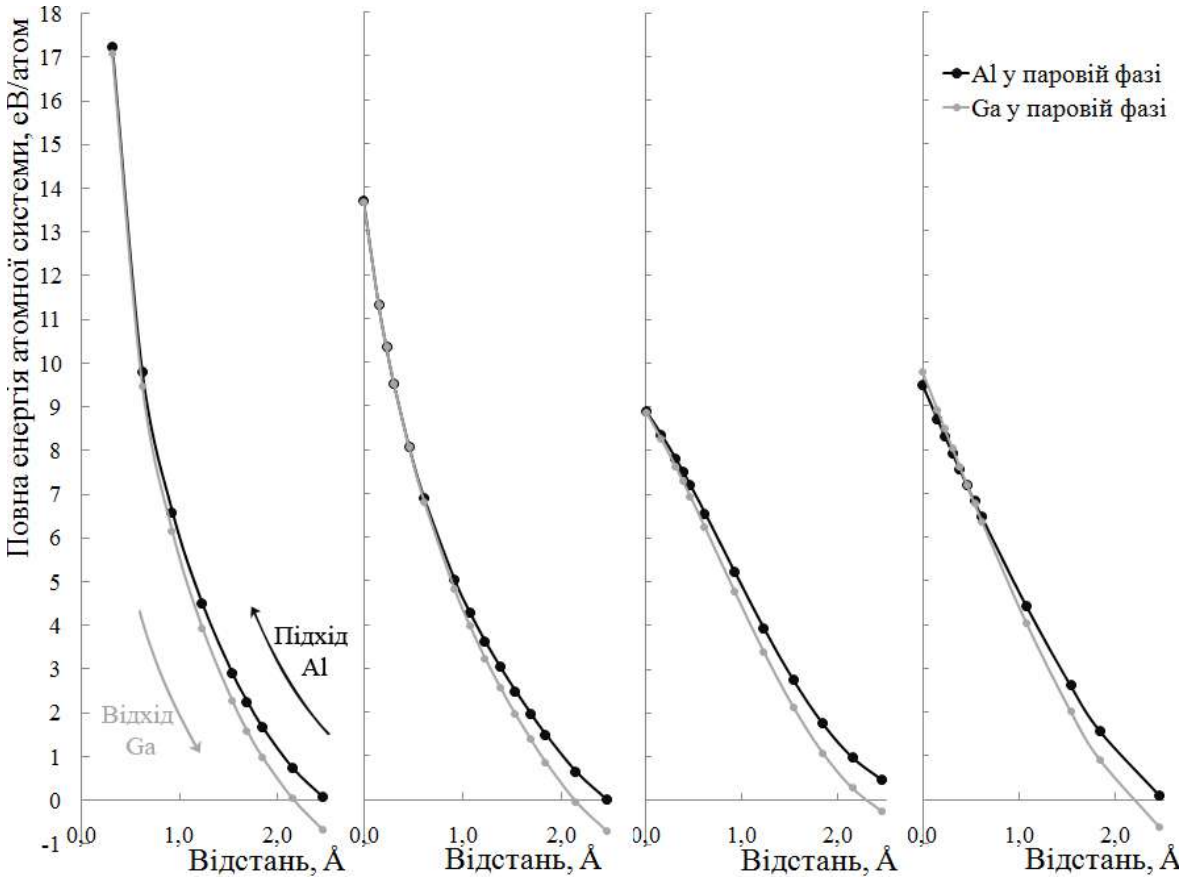


Рис. 3.38 Енергетичні рельєфи наближення атому парової фази Al до поверхні плівки GaN та відходу атома парової фази Ga від поверхні плівки AlGaN по траєкторіям 1-4

Стартова відстань між адатомом та плівкою обрана ~2,46 Å тому, що вона приблизно дорівнює сумі ковалентних радіусів Al та Ga [113], а також, розрахунок показав, що це – найближче їх розташування, при якому повна енергія системи незалежна від траєкторій підходу 1, 2, 4, що на рис. 3.35. Відносно цього значення енергії були відкладені всі інші точки енергетичного рельєфу.

На рис. 3.38 зображено повні енергії атомних систем як функції відстані атома парової фази до поверхні плівки. Енергетичні рельєфи для кожної траєкторії підходу атома Al до плівки зростають повільніше, ніж спадають енергетичні рельєфи при відході атома Ga. Під час руху адатома до плівки по траєкторії 1 (рис. 3.38, а) точок перетину кривих енергетичних рельєфів не виявилося, що приводить до висновку, що це є енергетично невигідна траєкторія руху і ймовірно атом Al, почавши рух над Ga, не збереже свою позицію при наближенні. Проте, рухаючи атом по траєкторіям 2-4, були отримані спільні точки в околі 7 еВ і вище, які означають, що на відстанях «атом-плівка» ~0,5 Å імовірність існування плівок GaN та AlGaN – однакова. Тобто, "вмикається" безбар'єрний механізм заміщення атома Ga на атом Al і навпаки. Це дає пояснення чому в експерименті має місце неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN

а б в г д

Рис. 3.39 Деякі можливі локації атому Al у площині поверхні (0001) Ga плівки GaN, що містить вакансію

Однак, є висока ймовірність атому Al стати домішкових атомом проникнення на поверхні (0001) Ga. Порівнюючи енергію (рис. 3.38, б, в, г) входження адатому в поверхню можна відмітити, що енергетично вигідніше вбудовуватися між трьома атомами Ga над незаповненою тетраедричною порожниною (рис. 3.38, в). Тоді є цінною інформація про енергію міграції атому Al за наявності вакантного вузла

на поверхні (0001) Ga. На рис. 3.39 показано деякі можливі локації мігруючого атому відносно верхнього бішару плівки GaN, що містить вакантний вузол. Рис. 3.39 (а) – атом Al займає вільний від Ga вузол, рис. 3.39 (б, г) – між трьома вузлами, один із яких вакантний, рис. 3.39 (б, в) та рис. 3.39 (г, д) – між трьома вузлами над незаповненими тетраедричними порожнинами та заповненими N відповідно.

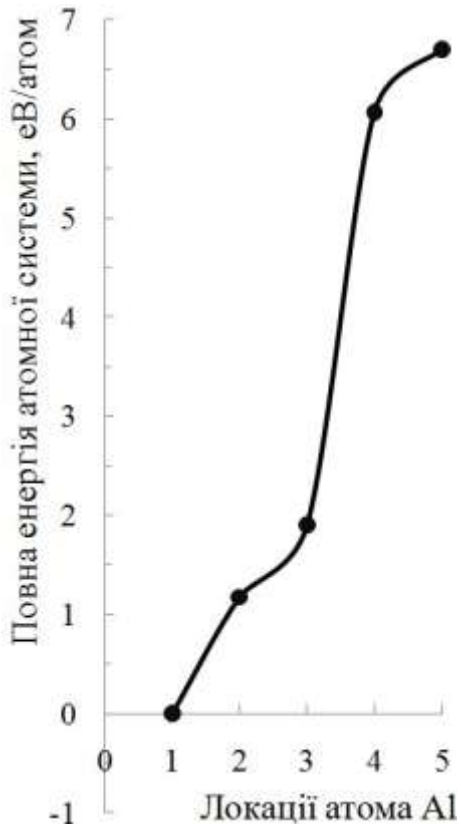


Рис. 3.40 Енергетичний рельєф міграції атома Al по локаціям у площині поверхні (0001) Ga плівки GaN, що містить вакансію

На рис. 3.40 зображено енергетичний рельєф переміщення атому Al по поверхні (0001) Ga плівки GaN, що містить одну вакансію. Найнижче значення повної енергії атомної системи було отримано у системі із локацією 1 – найстабільніший стан, тому від нього було відкладено всі інші значення енергій. Із графіку на рис. 3.40 видно, що

локації атома Al між вузлами, один із яких вакантний, енергетично вигідніші, ніж аналогічні локації між вузлами, що заповнені Ga. Також, слід відмітити, локації 2, 3 (над незаповненою тетраедричною порожниною) більш імовірні, ніж локації 4, 5 (над тетраедричною порожниною, що містить атом N).

Отже, узагальнюючи вищеописані міркування можна зазначити, що підхід атома парової фази по нормалі до плівки над незаповненою N тетраедричною порожниною є найбільш сприятлива для заміщення атому Ga адатомом Al, і найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол, що співпадає із висновками авторів дослідження [7].

Епітаксіальне вирощування плівок GaN та твердих розчинів AlGaN на підкладках різних речовин є важливим елементом технології виготовлення монолітних інтегральних пристроїв. І таке вирощування має проблему, пов’язану з розбіжністю параметрів решіток зростаючої плівки та підкладки. Незначна розбіжність параметрів решіток підкладки та зростаючої плівки може і не викликати появу в плівці кристалічних дефектів, однак, такі структури вирощуються напруженими. У залежності від матеріалу підкладки напруження може мати як характер розтягнення так і стиснення, що впливає на енергетику процесу вбудовування у зростаючу плівку AlGaN атомів Al. У зв’язку з цим було досліджено вплив деформації плівки GaN на повну енергію атомної системи при підході адатому по траєкторіям 2, 3, 4. Для цього чотиришарова плівка GaN стискалася у площині XY на 1 %, 2 % відносно нормального стану або розтягувалася.

Отримані висоти енергетичних бар’єрів, які потрібно подолати атому Al для наближення до деформованих плівок GaN, можна порівняти із енергетичними бар’єрами нормальної плівки у табл. 3.5. Стиснення плівки на 1 % та 2 % призводить до збільшення бар’єру на

3 % та 6 % відповідно, а розтягнення зменшує бар'єр на 3 % та 6 % при підході атома по будь-якій траєкторії.

У табл. 3.6 наведені енергетичні бар'єри міграції атома Al по поверхні деформованих плівок. Слід відмітити, що при міграції адатому із локації 1 до локації 3 (рис. 3.39, в) на поверхні деформованих плівок енергетичний бар'єр зменшуються на 15-20 % порівняно із енергетичним бар'єром нормальної плівки. При переході в інші локації зменшення бар'єрів незначне – 1-5 %.

Таблиця 3.5

Енергетичні бар'єри, що долає атом Al при наближенні до поверхні (0001) Ga плівки GaN, що недеформована або напружена внаслідок невідповідності сталих решіток плівки та підкладки

Варіант підходу до плівки GaN атома Al із парової фази	Енергетичний бар'єр, що долає атом Al, еВ/атом				
	Стиснена плівка на 2%	Стиснена плівка на 1%	Недеформована плівка	Розтягнена плівка на 1%	Розтягнена плівка на 2%
Траєкторія 2	8,49	8,28	8,07	7,87	7,67
Траєкторія 3	8,92	8,65	8,39	8,06	7,91
Траєкторія 4	7,86	7,67	7,45	7,22	7,01

Отже, аналізуючи величини енергетичних бар'єрів при міграції, отримані у розрахунковому експерименті, можна зробити висновки, що (I) за наявності вакантного вузла адатом Al найімовірніше переміститься у нього із будь-якої локації, (II) будь-яка деформація плівки збільшує імовірність міграції, що означає утворення у зростаючій плівці AlGaN точкових дефектів.

Таблиця 3.6

Енергетичні бар'єри, що долає атом Al при міграції по поверхні (0001) Ga плівки GaN, що недеформована або напружена внаслідок невідповідності сталих решіток плівки та підкладки

Локація мігруючого атому Al на поверхні плівки GaN	Енергетичний бар'єр, що долає атом Al, еВ/атом				
	Стиснена плівка на 2%	Стиснена плівка на 1%	Недеформована плівка	Розтягнена плівка на 1%	Розтягнена плівка на 2%
Локація 2	1,16	1,14	1,18	1,12	1,10
Локація 3	1,61	1,59	1,90	1,55	1,53
Локація 4	5,85	5,81	6,07	5,76	5,73
Локація 5	6,85	6,79	6,70	6,72	6,68

3.4. Нанокластери перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів

Відомо [65, 68], що каталізатори надають реагентам додаткові енергетичні рівні, які полегшують перехід електронів реагенту на високоенергетичні рівні, а отже, пришвидшують реакцію. При цьому енергетичні рівні реагентів повинні попасти між рівнями, утвореними каталізатором, та бути на оптимальній енергетичній відстані для легкого протікання процесу. Ми дослідили можливість керувати організацією електронних станів нанокластерів на основі перехідних елементів, котрі можуть виступати у якості каталізаторів, шляхом зміни їх просторової організації та додавання електронегативних атомів.

Розраховано просторові розподіли густини та енергетичні стани валентних електронів нанокластерів на основі ПМ: Cu ($3d^{10}4s^1$), Ni ($3d^8 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$). Формувалися такі модельні кластери:

– від 1 атому Cu (Ni, Co) до 2, 3, 4 атомів Cu (Ni, Co) – лінійний, трикутний, квадратний кластери;

– із включенням кисню (O:$2s^2 2p^4$): Cu(Ni, Co)+O; 2Cu (Ni, Co)+O (лінійні кластери);

– із включенням кремнію (Si:$3s^2 3p^2$): Cu(Ni, Co)+Si; 2Cu (Ni, Co)+Si (лінійні кластери);

– об’ємні кластери від 4 до 6 атомів.

На рис. 3.41 зображені модельні нанокластери з різним хімічним складом та взаємним розташуванням атомів. Відстані між атомами в кластерах обиралися рівними сумам атомних радіусів. Подальшої оптимізації в розташуванні атомів в кластерах не виконувалося.

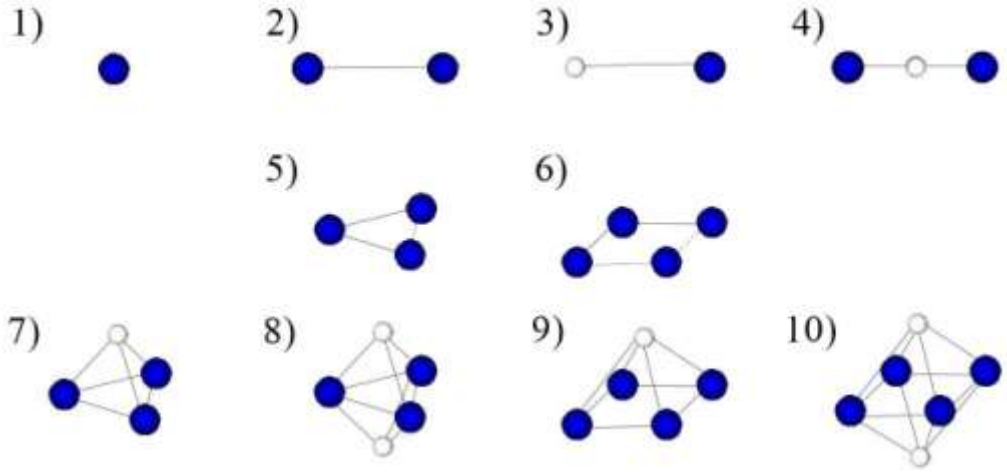


Рис. 3.41 Атомні конфігурації нанокластерів: Cu (Ni, Co) (темні сфери), атоми O або Si (білі сфери)

Для можливості визначення найближчих незаповнених станів, на які можуть відбуватися збудження електронів, аналізувалися для

кожної дослідженої атомної структури два розподіли: один – тільки для зайнятих при T=0 К станів, другий – для зайнятих станів плюс наступний дозволений – вільний при T=0 К стан (при цьому вільний стани або не відділяється від основних станів в межах роздільної здатності графіку або відділяється помітним проміжком заборонених енергій).

Слід звернути увагу, що одночастинкові хвильові функції, котрі оцінювалися в даних розрахунках, розкладалися у ряд за плоскими хвилями, що не давало можливості без додаткових зусиль проводити оцінку долі внеску у загальну електронну густину кластеру атомних орбіталей певного типу (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-) та приналежність орбіталей певному хімічному елементу, на відміну, наприклад, при розкладанні за атомними орбіталями. Аналогічно, розраховані нами енергетичні спектри валентних електронів кластерів дозволяли оцінити густину станів на певних енергетичних діапазонах, отримати уявлення про ширину спектру, але не могли вказати, чи відповідає даний дозволений стан спектру *s* чи *d*-орбіталі. Щоб мати можливість це прояснити по-перше: був виконаний систематичний аналіз станів спектру валентних електронів вільних атомів (Ni, Co, Cu, O, Si), по-друге: розглядалася парціальна електронна густина, що обчислювалася на хвильових функціях тільки певних станів чи кожного стану окремо:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \sum_{\alpha} \sum_{\vec{G}'} \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \alpha\vec{G}'),$$

де $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних розрахунків, α – оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії атомного базису.

а б

Рис. 3.42 Парціальна електронна густина останнього зайнятого стану в енергетичному спектрі ізольованого атому Ni (а) та повна електронна густина (б) для ізозначення 0.8-0.7 від максимального

По вигляду просторової форми електронної хмари нами визначалася належність стану до тієї чи іншої конфігурації орбіталі. Дійсно, роздивляючись, наприклад, парціальну електронну густину ізольованого атому нікелю можна побачити поверхні, типові для *d*-орбіталей (рис. 3.42, а), тоді як повний просторовий розподіл густини валентних електронів мав кулясту форму (рис. 3.42, б). На рис. 3.43 приведений енергетичний спектр електронних станів 5-атомного кластеру силіциду міді. Парціальні просторові розподіли вищих станів цього спектру наведені на рис. 3.44.

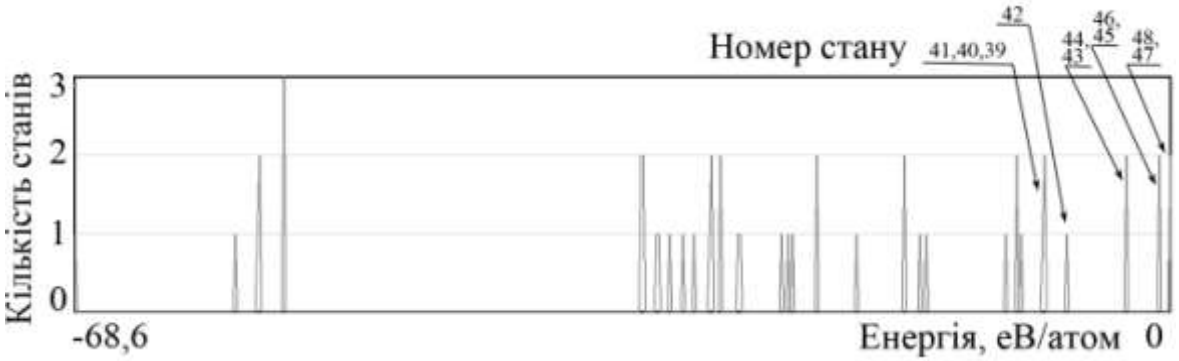


Рис. 3.43 Енергетичний розподіл електронних станів 5-ти атомного кластеру силіциду міді

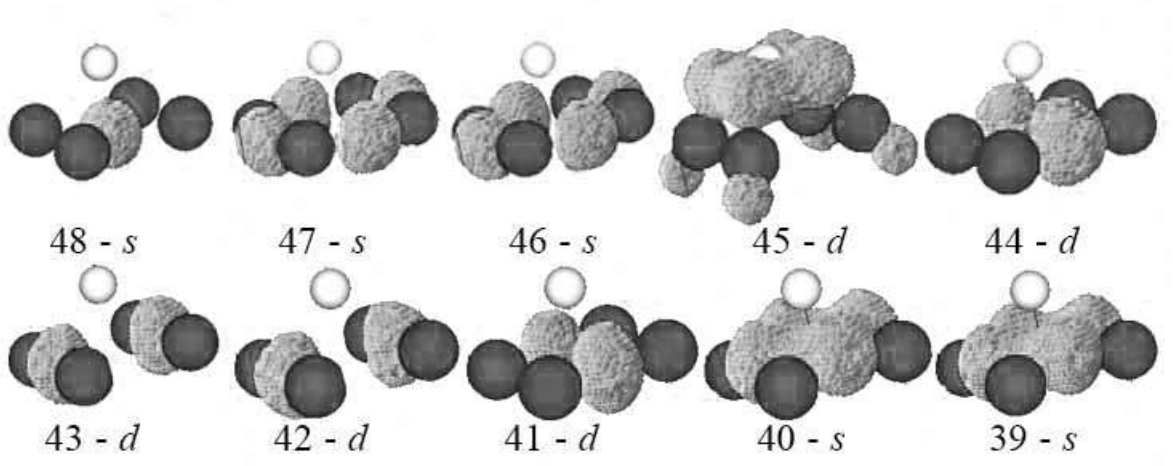


Рис. 3.44 Парціальна просторова електронна густина 5-ти атомного кластеру силіциду міді, що обчислена на хвильових функціях окремих одиночних станів (від 39 до 48 стану на енергетичній шкалі рис. 3.28 по порядку зліва направо) при ізозначенні 0.6-0.5 від максимального

Результати всіх розрахунків скомпільовані на діаграмах рис. 3.45-3.47. На них приведені перебудови рівнів високоенергетичних зайнятих *d*- та *s*-станів (повні маркери) та першого вільного при Т=0К (пусті маркери) при зміні симетрії взаємного розташування атомів у кластерах та їх хімічного складу.

Так, високоенергетичні основні стани *3d* електронів із повністю заповненої оболонки та *4s* електронів вільного атома міді близькі за енергією, що забезпечує близькі ймовірності збудження електронів із цих станів. Тоді як для вільних атомів нікелю та кобальту, що мають не повністю заповнені *d*-оболонки, високоенергетичні стани для *3d* електронів та *4s* розділені значним енергетичним проміжком.

Аналізуючи наступним кроком розташування збуджених станів для кожного із вільних атомів, робимо висновки про наступне: для атомів міді вони лежать дуже близько (див. рис. 3.45), тоді як для атомів нікелю та кобальту (див. рис. 3.46, 3.47) найближчі збуджені стани

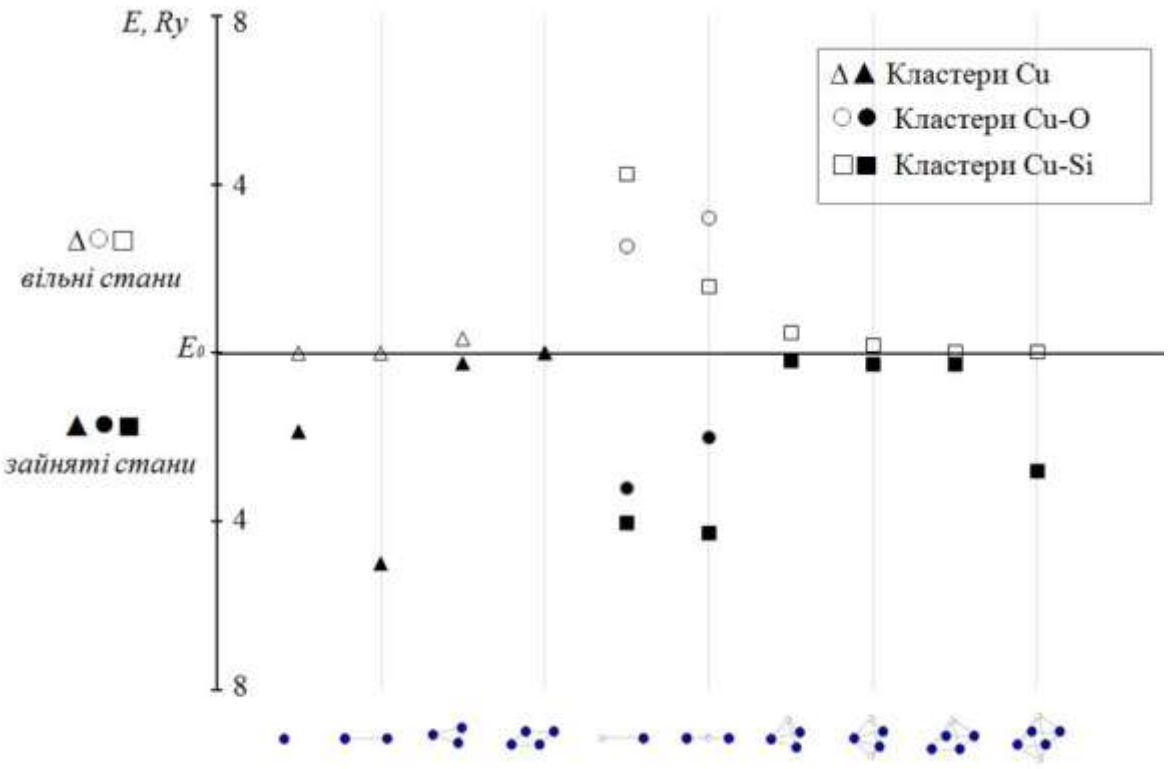


Рис. 3.45 Зміна енергії високоенергетичного зайнятого *d*-стану міді (зафарбовані маркери) та першого вільного стану (пусті маркери) відносно останнього зайнятого (E_0), що співпадає зі станом $4s^1$ міді, в різних атомних комбінаціях на основі міді

відділені від основних енергетичним проміжком: меншим для Ni, більшим для Co. Таке розташування основних станів до найближчих збуджених дозволяє зробити висновок про легше збудження *d*-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, що уможливлює вивільнення *d*-орбіталей – важливе для активності мідних центрів.

Далі спостерігалися перебудови у електронних станах, котрі відбуваються із високоенергетичними станами для *3d* та *4s* електронів міді, нікелю та кобальту, коли атоми міді, нікелю та кобальту перебувають в ізольованому стані та об’єднуються між собою в двох-,

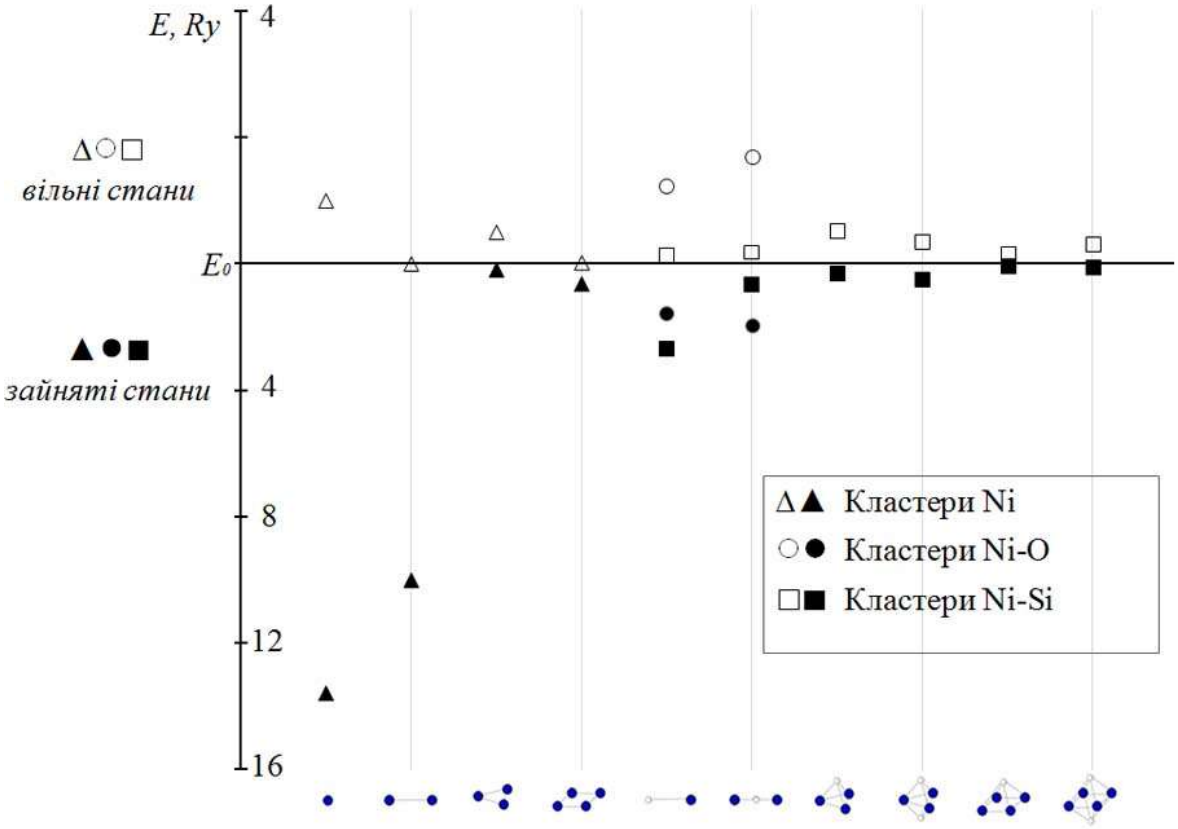


Рис. 3.46 Зміна енергії високоенергетичного зайнятого *d*-стану нікелю (зафарбовані маркери) та першого вільного стану (пусті маркери) відносно останнього зайнятого (E_0), що співпадає зі станом $4s^2$ нікелю, в різних атомних комбінаціях на основі нікелю

трьох-, чотирьохатомні кластери. Тут добре помітно, що для одноатомного та двохатомного кластерів організація зберігається, а при збільшенні кількості атомів основні та збуджені стани швидко наближаються один до одного. Тобто, для збудження електронів зовнішньої оболонки вимагатиметься менше енергії, порівняно з ізольованими атомами перехідних елементів.

Досліджено також вплив атомів кисню на електронні стани при входженні їх у лінійні кластери Cu-O та Cu-O-Cu, Ni-O та Ni-O-Ni, Co-O та Co-O-Co. У цих кластерах утворюються різні катіонні позиції $Cu^{\delta+}$, $Ni^{\delta+}$, $Co^{\delta+}$ з різною долею позитивного заряду δ+. Ступінь окисленості

більший для кластерів типу метал-кисень і для них характерна така організація електронних станів: по-перше, їх структура стала подібною для всіх комбінацій метал (Cu, Ni, Co)-кисень; по-друге, видно, що зблизилися на енергетичній шкалі високоенергетичні основні стани *s*- та *d*-електронів, котрі незначним енергетичним проміжком відділилися від найближчих збуджених. Для металічних центрів у кластерах типу метал-кисень-метал характерна менша втрата електронного заряду, тобто менша степінь окисленості, що відбилося в організації електронної структури цих кластерів: високоенергетичні *s* та *d* основні стани розділилися і віддалилися від найближчих збуджених станів більшим енергетичним проміжком для кластерів з Cu (див. рис. 3.45-3.47), тоді як для кластерів з атомами Ni та Co ситуація поліпшилися з точки зору легкості збудження електронів – найближчі збуджені стани, навпаки, наблизилися до основних.

На рис. 3.45 також продемонстрований вплив атомів кремнію на електронні стани при входженні їх в лінійні кластери Cu-Si та Cu-Si-Cu. У цих кластерах зблизилися на енергетичній шкалі високоенергетичні основні стани *s*- та *d*-електронів, котрі незначним енергетичним проміжком відділилися від найближчих збуджених для кластерів, що містять Si, у порівнянні з більшим енергетичним проміжком для таких же кластерів з O.

Отже, додавання до атомів Cu, Co, Ni атомів Si та O та створенню 2- та 3-атомних лінійних утворень сприяє збільшенню енергії збудженого стану або появі самого збудженого стану. При цьому, енергетичний проміжок між першим вільним та останнім зайнятим станом у силіцидів більшості модельних кластерів менша, ніж у оксидів. Зі збільшенням кількості атомів у кластерах (міді, кобальту, нікелю, кисню чи кремнію) до 4-6 атомів, що з’єднані у просторові утворення, спостерігається значне наближення високоенергетичних *d*-станів Cu, Co,

Ni до їх *4s*-станів. Спостерігається, також, наближення першого збудженого стану до основних [114, 115].

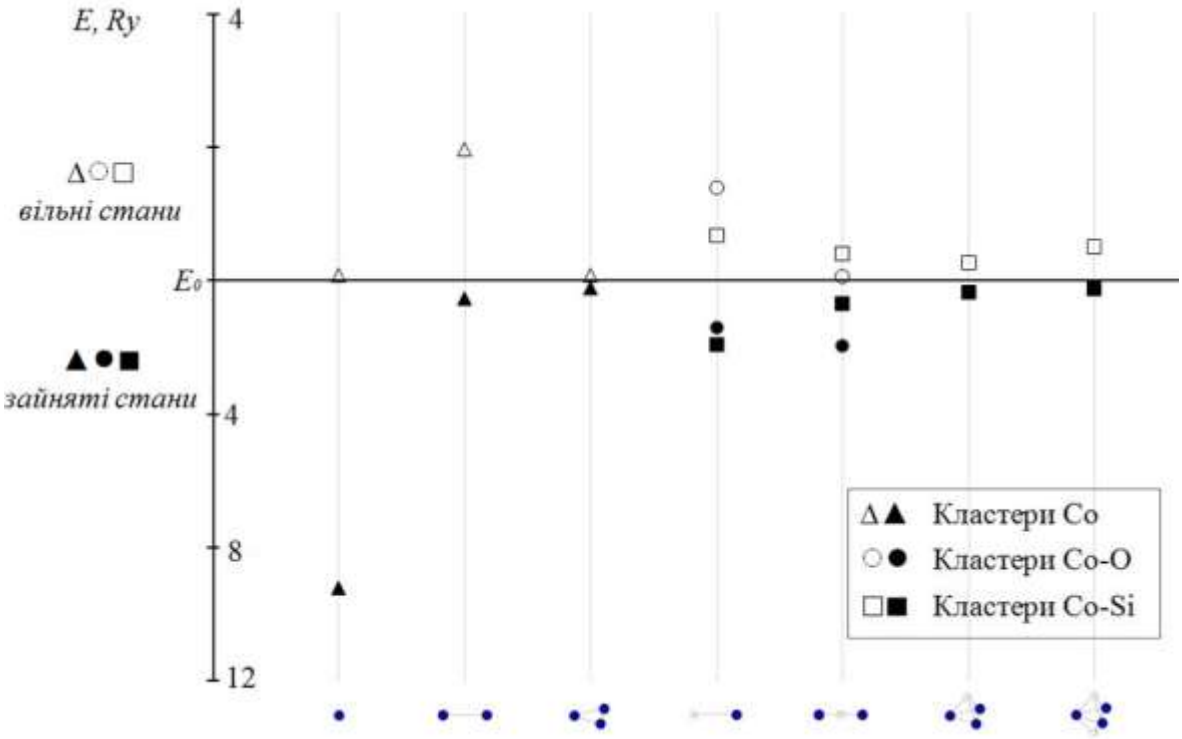


Рис. 3.47 Зміна енергії високоенергетичного зайнятого *d*-стану кобальту (зафарбовані маркери) та першого вільного стану (пусті маркери) відносно останнього зайнятого (E_0), що співпадає зі станом $4s^2$ кобальту, в різних атомних комбінаціях на основі кобальту

О.В. Крилов [68] наводить графік, що порівнює каталітичну активність оксидів різних перехідних елементів. Із нього видно, що найвища активність (серед сполук, що обчислено нами) притаманна оксиду кобальту, за ним – оксид нікелю, найменш активний оксид міді. Дійсно, спостерігаючи за розподілом енергетичних станів, аналізуючи енергетичну відстань між першим вільним станом і останнім зайнятим можна погодитися з експериментальними даними тому, що розрахована енергія збудження оксиду кобальту найнижча, особливо при збільшенні кількості атомів у кластері, а оксиді міді – вдвічі вища.

Підвищену хімічну, адсорбційну та каталітичну активність комплексів, що містять перехідні елементи, визначає також специфічні властивості радіального та кутового розподілу *d*-орбіталей. Ці розподіли більш просторово делокалізовані, більш направлені, більш дифузійні. Із розподілу густини валентних електронів для кластеру на рис. 3.48 видно, як електрони витиснені назовні кластеру, надаючи просторовому розподілу густини напрямлених форм, що робить таку каталітичну систему більш активною.

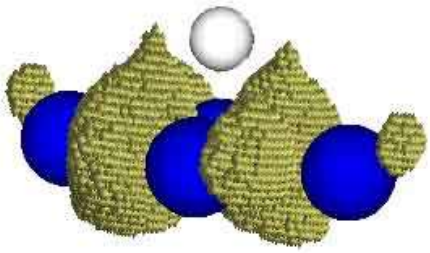


Рис. 3.48 Парціальний просторовий розподіл електронної густини одного високоенергетичного стану 5-ти атомного кластеру силіциду міді для ізозначення 0.4-0.3 від максимального

Отже, нанокластери ПМ надають реагентам додаткові енергетичні рівні, що сприяють протіканню хімічної реакції, тобто, виступають каталізаторами. Трьох-, чотирьохатомні кластери показують легше збудження, ніж менші, тим самим забезпечуючи можливе вивільнення *d*-орбіталей, а включення у кластери ПМ акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану або появі самого збудженого стану.

3.5. Нанокластери алмазу, кубічного BN та їх композиту

Композит алмазу і кубічного нітриду бору (cC-cBN) являється

найперспективнішим потенційним кандидатом на заміну чистих алмазу та cBN. Відмінні результати показали експериментальні зразки в роботі [87]. А іншою групою дослідників на сьогодні створено дослідний зразок сплаву алмазу з кубічним нітридом бору, діаметром 3 мм, що вдало пройшов випробування високошвидкісного різання загартованої сталі та граніту. У порівнянні з комерційними матеріалами, що використовуються для цього, сплав cC-cBN показав вищу зносостійкість, достатню хімічну інертність, а також твердість близьку до полікристалічного алмазу [10]. Із допомогою розрахункових методів дослідження можна пояснити причини хімічної інертності та розглянути механізми протидії навантаженню, а також, обрати оптимальний по цим параметрам варіант композиційного матеріалу.

Твердістю називають властивість матеріалу чинити опір пружній та пластичній деформації або руйнуванню при введенні в нього більш твердого тіла – індентора [116]. Механічна твердість визначається як відношення навантаження на індентор до площі відбитка на досліджуваному зразку. Вивчаючи експериментально зразки твердих матеріалів вимірюють мікротвердість, котру можна визначити двома способами: методом відновленого відбитку, що передбачає врахування площі відбитку після зняття навантаження, та методом невідновленого відбитку, що враховує лише глибину занурення індентора.

Обчислювальний експеримент виконано на авторському програмному комплексі, однією із функцій якого є обчислення сил, що діють на виділений атом з боку решти атомних остовів та електронної підсистеми досліджуваного матеріалу. Різницю між силами, тих що діють в матеріалі в недеформованому стані, та тих, що виникають при зміщенні атомів внаслідок прикладення навантаження, логічно вважати силою, яка протидіє силі, прикладеній до індентора. Отже, зміщуючи атоми у моделі матеріалу та розраховуючи його механічну реакцію,

можна імітувати занурення в об’єм матеріалу індентора тієї чи іншої форми і, таким чином, мати інформацію про навантаження індентора та глибину його відбитку для побудови кривих твердості, подібних до діаграм [116]. Твердість модельних об’єктів розраховувалася як частка від ділення сили прикладеної до моделі на площу поверхні зануреної частини сфери індентора.

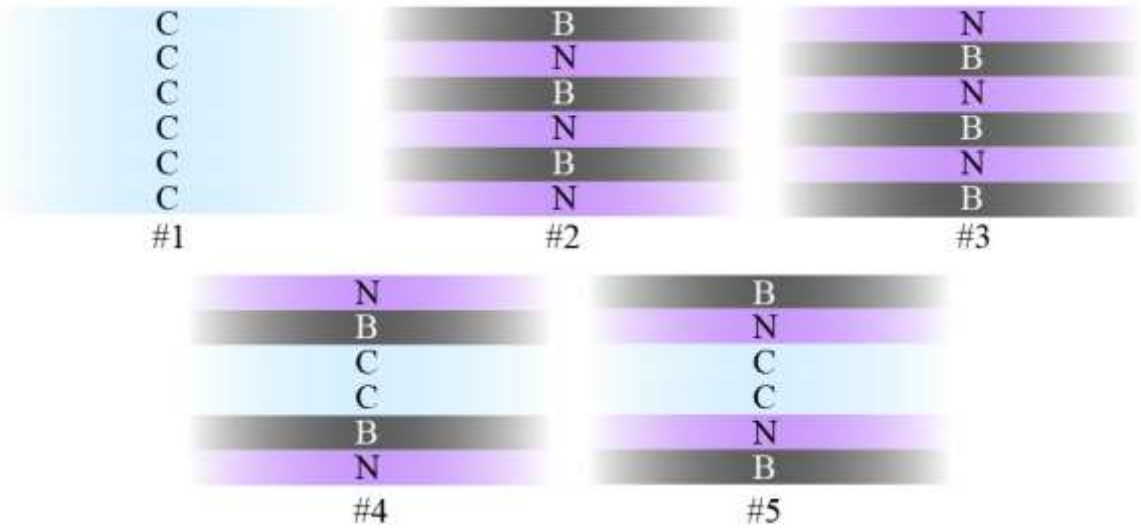


Рис. 3.49 Плівкові обчислювальні об’єкти із алмазу (#1), нітриду бору (#2) та їх композиту (#3-5); символи хімічних елементів на схемах потрібно розуміти, як умовне зображення атомного моношару відповідного хімічного складу

Щоб встановити спільне та відмінне у поведінці механічних та електронно-структурних характеристик модельних об’єктів композиту нітриду бору з алмазом від аналогічних характеристик чистого алмазу та нітриду бору були розроблені модельні об’єкти відповідних хімічних складів. Перша група модельних об’єктів (рис. 3.49) – нескінченні у площині XY плівки. Товщина плівок #1, #4 та #5 становить 5 Å, а #2 та #3 – 5,37 Å. Плівки композиту cC-cBN складалися із двох шарів алмазу, що покриті спочатку моношаром бору, а потім – азоту або навпаки. Для

розрахунку композитних об’єктів прийнято, що cBN стиснутий у 0,0056 разів (a_C=3,57 Å, a_{BN}=3,59 Å). Кількість атомів алмазу до кількості атомів нітриду бору на одиницю об’єму композиту відноситься як 1:2.

Друга група модельних об’єктів – нанокластери (рис. 3.50). Об’єкт #1 є нанокластером чистого алмазу, об’єкти #4 і #5 – нанокристали алмазу, що покриті з двох боків cBN; розміри цих кластерів 5 Å. У композитних кластерах #4 і #5 кількість атомів алмазу до кількості атомів нітриду бору відноситься як 2:5. Кластери #2 і #3 – кристали чистого кубічного нітриду бору розміром 5,37 Å. Моделі #6 і #7 мають розмір 7,12 Å і являють собою нанокристали алмазу, що вкриті cBN з усіх сторін. Тут кількість атомів алмазу до кількості атомів нітриду бору відноситься як 1:7.

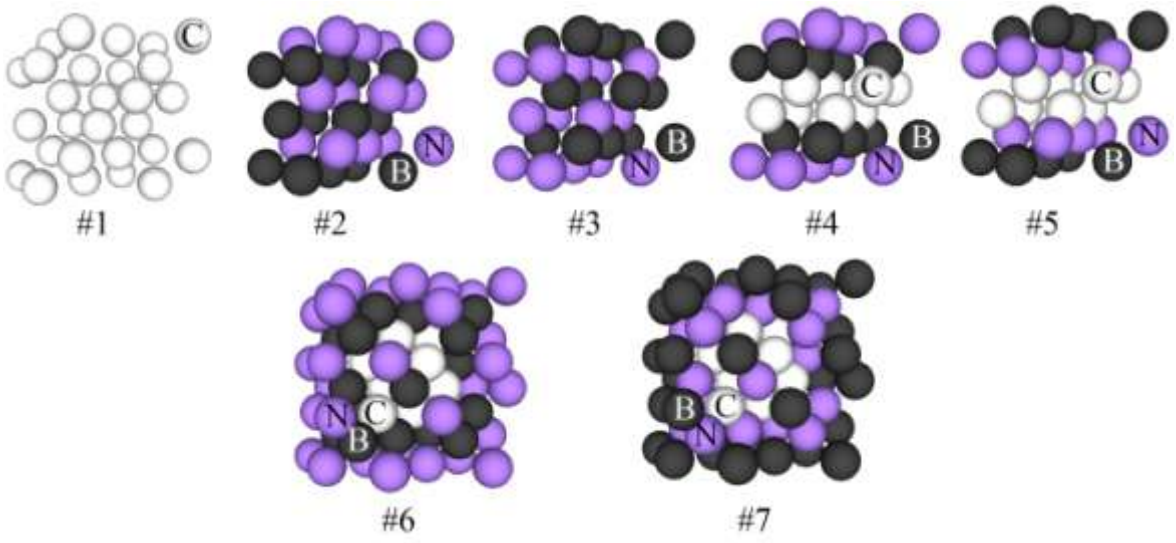
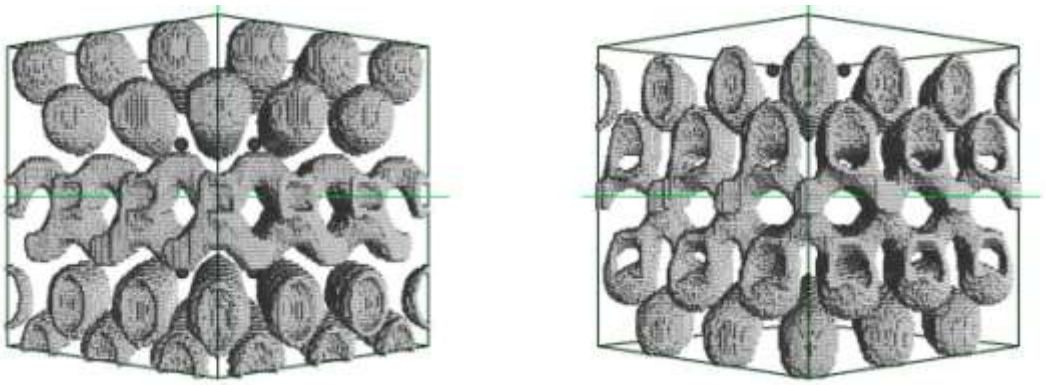


Рис. 3.50 Моделі кластерів алмазу (#1), нітриду бору (#2, #3) та композитні об’єкти (#4-7)

У даному дослідженні змодельвано введення в модельний матеріал індентора у формі кулі радіусом 2,5 Å. Процес введення індентора імітується зсувом атомів (створенням дефекту), що повторюють форму індентора, у поверхні та у вершині модельної плівки

чи кластера.

Дані для аналізу прийняті із розрахунку нульової ітерації, тобто без самоузгодження електронної густини. Молекулярна динаміка для модельних об'єктів не проводилася, а сталі решіток взяті із довідника. Щоб вилучити із аналізу сили, що виникають в розроблених атомних моделях обмежених розмірів при утворені поверхні та без проведення її релаксації, їх проекції, обчислені на етапі вихідної ситуації без впливу індентора, віднімалися від відповідних проекцій, обчислених на етапах «вдавлювання» індентора.



а б

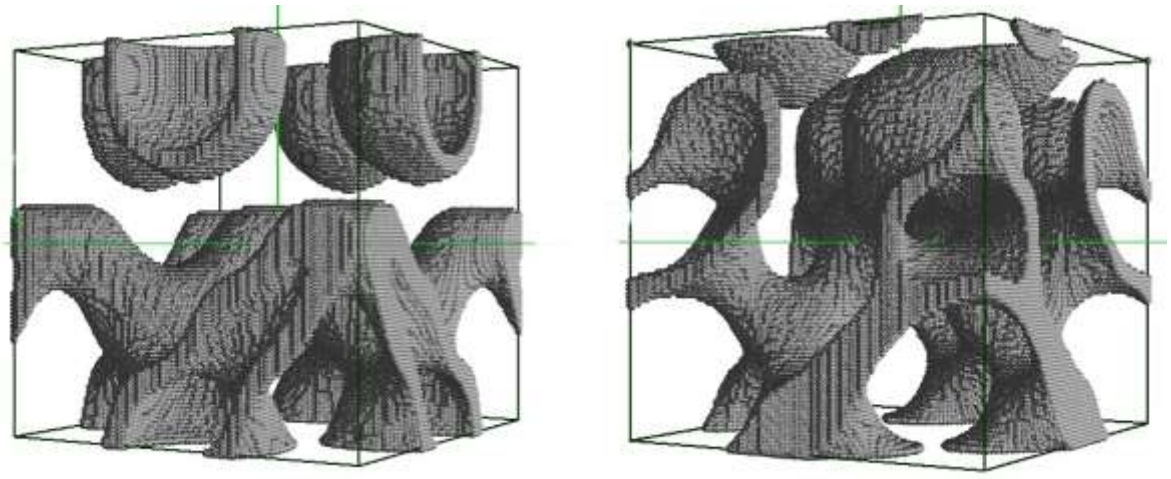
Рис. 3.51 Просторові розподіли густини валентних електронів у плівковому композиті cC-cBN для ізозначення 0.2-0.1 від максимального (бором до алмазу – а; азотом до алмазу – б)

а б в г

Рис. 3.52 Перетини густин валентних електронів в області переходу від алмазу до BN в площинах (110) (а, в) та (100) (б, г) у плівковому композиті cC-cBN (бором до алмазу – а,б; азотом до алмазу – в,г)

На рис. 3.51-3.52 зображено просторові розподіли валентних електронів у композитних моделях. Спостерігається, що валентні електрони нанокристалу концентруються головним чином поблизу нітрогену. Нітроген у ряді електронегативності по Полінгу поступається лише F і O (іноді Cl), значить вуглець і бор мають більшу здатність віддавати електрони, тому розрахована картина просторового розподілу – фізична.

У дослідженні [10] методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії було виявлено, що енергія зв'язку C-N значно перевищує енергію C-B у композиті cC-cBN. Дійсно, із результатів наших розрахунків, представлених рис. 3.51-3.53 видно, що хімічний зв'язок C-N проявляється сильніше, ніж C-B.



а б

Рис. 3.53 Просторові розподіли густини валентних електронів в області переходу від алмазу до BN у плівковому композиті cC-cBN для ізозначення 0.2-0.1 від максимального (бором до алмазу – а; азотом до алмазу – б)

Така нерівноправність хімічних зв'язків C-N і C-B може викликати відмінності фізичних характеристик композитних об'єктів,

поверхні яких завершуються бором і поверхні яких завершуються нітрогеном. Тому для порівняння було розраховано просторові розподіли електронної густини для модельних об'єктів із різним хімічним складом поверхневого шару під час імітації введення сферичного індентора до 2 Å в об'єм матеріалу.

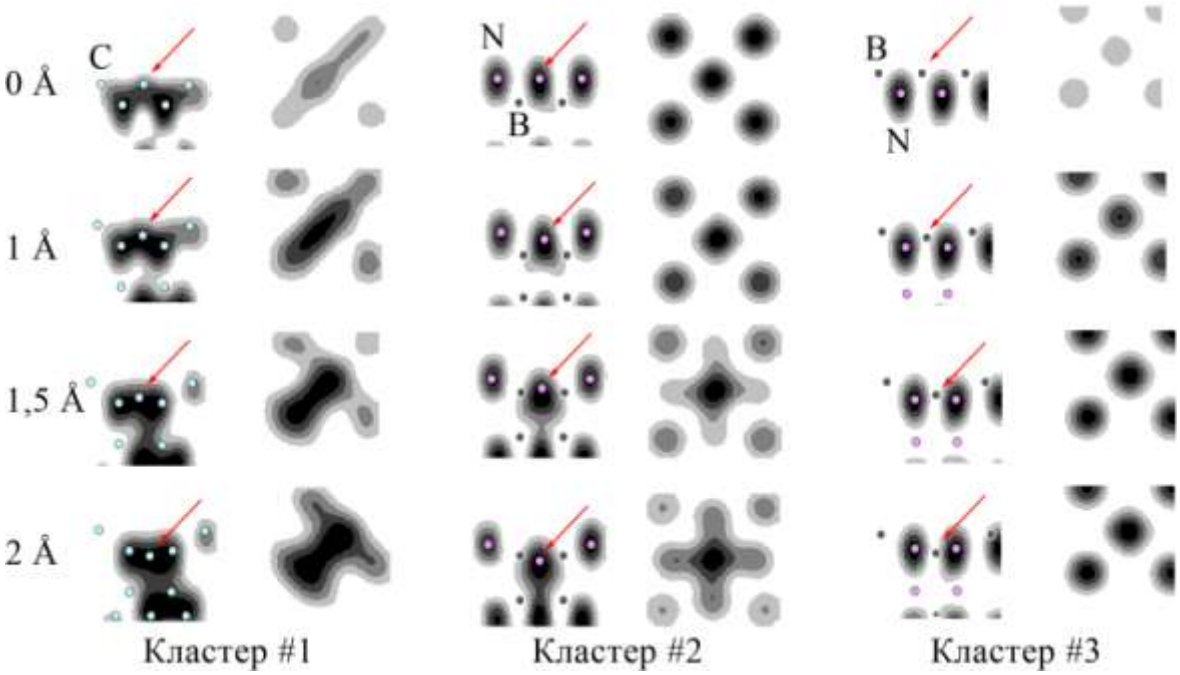


Рис. 3.54 Перерізи просторових розподілів електронної густини у площинах (110) і (100) модельних кластерів #1, #2, #3 при введенні індентора у поверхню. Атом, що рухається, вказаний стрілкою

На рис. 3.54-3.55 можна спостерігати, що при появі дефекту, що створює уявний індентор, електронна густина концентрується вздовж тетраедричних зв'язків, протидіючи навантаженню, що створює цей дефект, хімічні зв'язки наче «напружуються», змінюється кут між сусідніми зв'язками і довжина самого зв'язку [117-119]. Такий процес описаний у [120]. Стверджують, що при появі порушення ідеальної структури решітки зберігаються більшість зв'язків, що були у кристалі без дефекту, але вони видозмінюються і утворюють конфігурації

повернутих зв’язків. Це називають орієнтаційним дефектом. Залежно від хімічного складу матеріалу, а отже від типу зв’язків між атомами у кристалі, ця особливість проявляється різною мірою і обов’язково впливає на макроскопічні фізичні характеристики об’єкту. Дійсно, порівнюючи переріз електронної густини кластерів #1-5, легко бачити, що у об’єктах #3 і #5 із поверхнею, що вкрита бором, «напруження» зв’язків не проявилися так сильно, як у чистому алмазі та у композитному кластері #4.

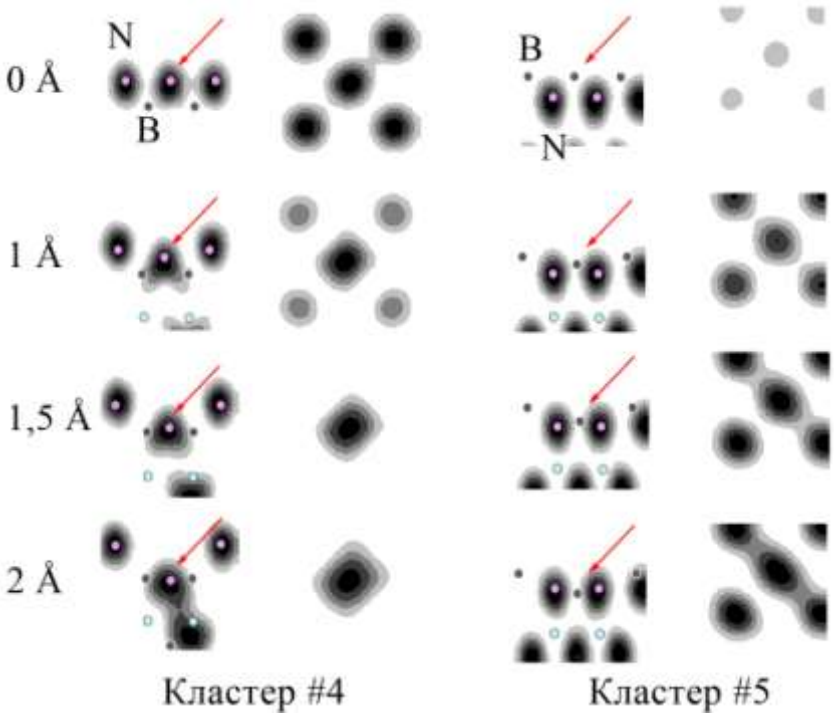
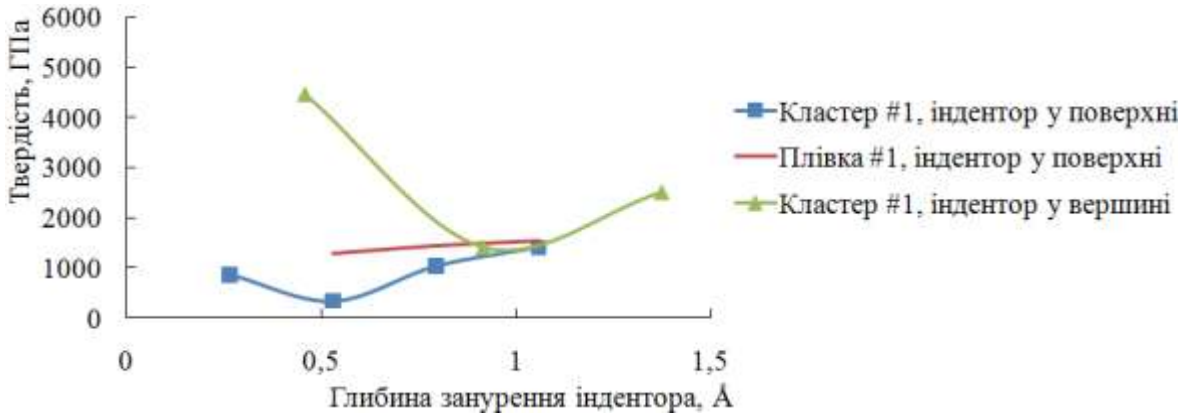
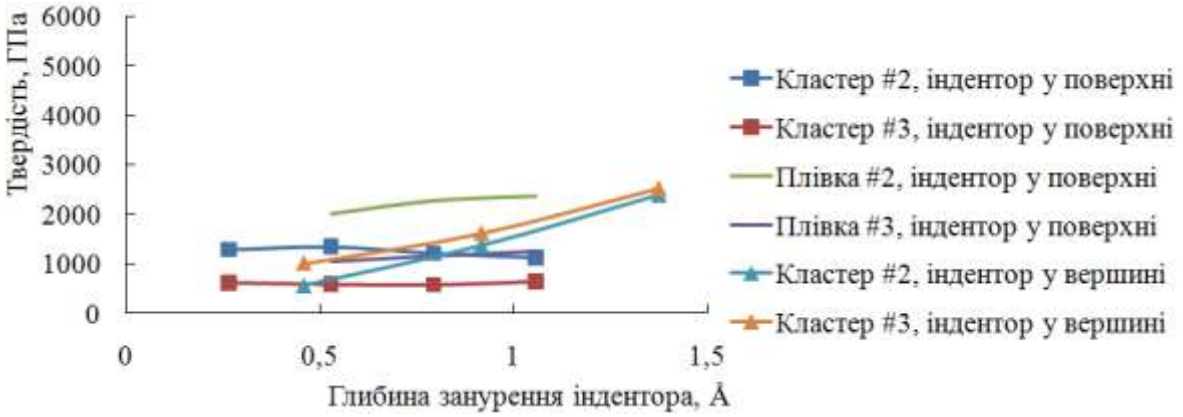


Рис. 3.55 Перерізи просторових розподілів електронної густини у площинах (110) і (100) модельних кластерів #4, #5 при введенні ідентора у поверхню. Атом, що рухається, вказаний стрілкою

На рис. 3.56-3.57 зображено криві залежності твердості від глибини занурення індентора. Із них видно, що твердість зростає із заглибленням, що узгоджується із експериментальними дослідженнями мікротвердості молібдену у [116].



а



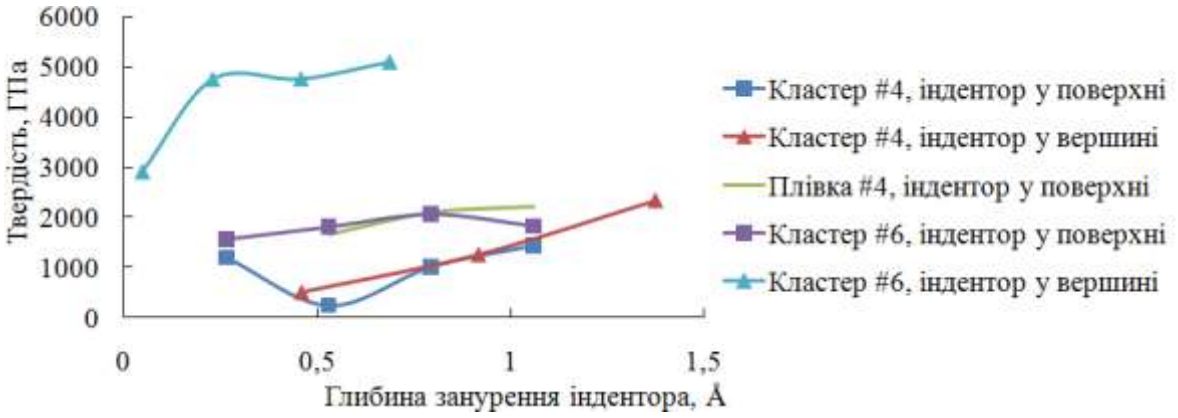
б

Рис. 3.56 Залежності твердості хімічно однорідних модельних об’єктів від глибини занурення індентора у нанокластер. Графіки із трикутними маркерами – занурення індентора у вершину кристалика, із квадратними – у поверхню, без маркеру – у поверхню плівкових моделей

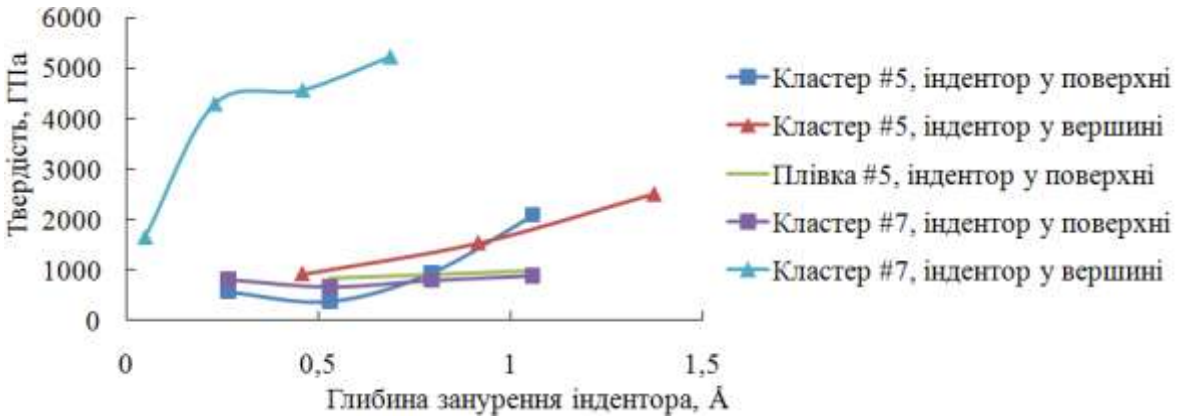
Слід зазначити, що виявлені на порядок вищі твердості модельних об’єктів у порівнянні із довідниковими експериментальними значеннями твердості матеріалів такого ж хімічного складу, обумовлюються тим, що твердість нанооб’єкту підсилюється малою площею поверхні нанокристала.

Аналізуючи графіки твердості об’єктів, перерізи електронної густини яких проілюстровані на рис. 3.54-3.55 видно, що підвищена концентрація електронної густини вздовж зв’язку створює значний опір

деформації: кластер #3, у якому слабо проявляється «напруження» зв’язку, має найнижчі значення мікротвердості (див. рис. 3.56, б) порівняно із іншими об’єктами при аналогічному зануренні індентора.



а



б

Рис. 3.57 Залежності твердості композитних модельних об’єктів від глибини занурення індентора у нанокластер. Графіки із трикутними маркерами – занурення індентора у вершину кристалика, із квадратними – у поверхню, без маркеру – у поверхню плівкових моделей

Найкращі показники твердості у кожній групі моделей дають об’єкти, що мають поверхневий шар нітрогену. Проте через його високу електронегативність є ризик, що він буде окислювати поверхню індентора або реагувати з навколишнім середовищем, що призведе до різкого обмеження спектру застосувань. Нижчі значення твердості

отримані для моделей, що покриті бором, але є підстави вважати, що такі композити більш хімічно інертні.

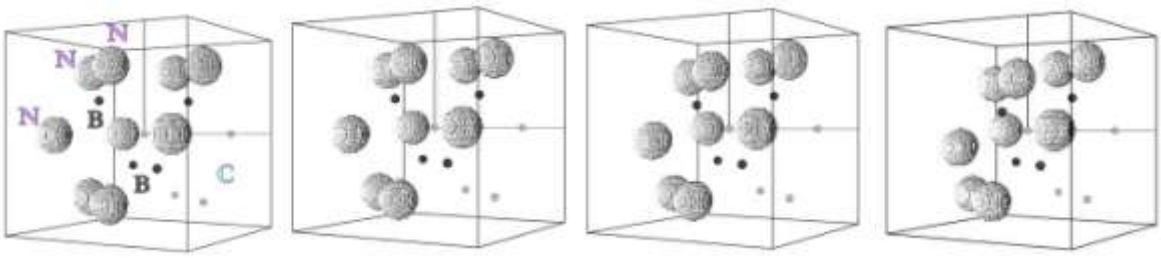


Рис. 3.58 Фрагмент просторового розподілу густини валентних електронів при ізозначенні 0,7-0,8 від максимального для модельного кластеру #6 в області дефекту створеного сферичним індентором на глибині занурення від 0,265 до 1,058 Å (зліва направо)

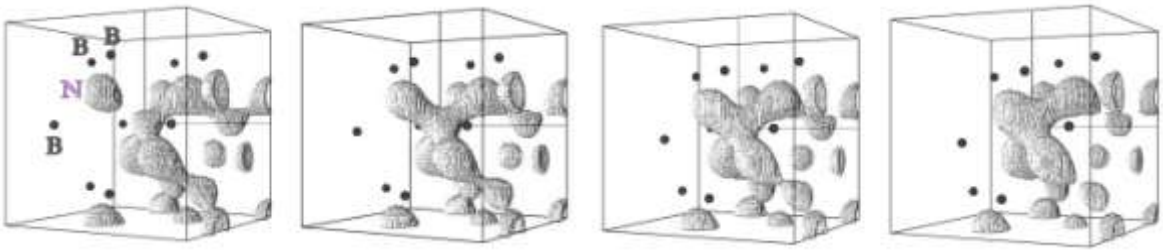
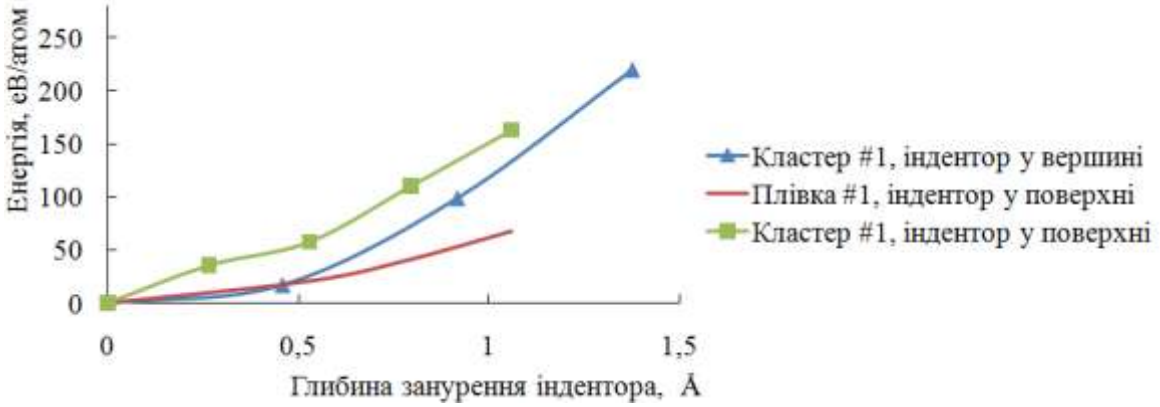


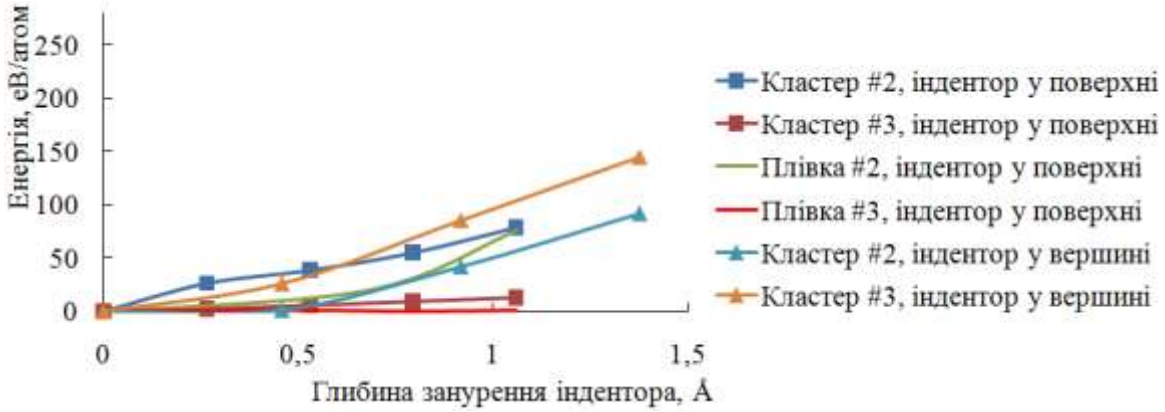
Рис. 3.59 Фрагмент просторового розподілу густини валентних електронів при ізозначенні 0,7-0,8 від максимального для модельного кластеру #7 в області дефекту створеного сферичним індентором на глибині занурення від 0,265 до 1,058 Å (зліва направо)

Вдалим поєднанням рекордно високої твердості і низької хімічної активності є ситуація, коли кристалик композиту cC-cBN із будь-яким порядком шарів C, B, N деформується у вершині. На рис. 3.58 приведено просторовий розподіл густини валентних електронів для модельного кластеру #6, а на рис. 3.59 – для кластеру #7. Із них добре видно, що у кластері #7, що вкритий бором, електронна густина головним чином сконцентрована всередині, а при вдавлюванні атому

нітрогену, що у вершині, утворюється орієнтаціонний дефект – хімічний зв’язок N-C «напружується» на відміну від B-C на рис. 3.58, що не проявився при даному ізозначенні електронної густини.



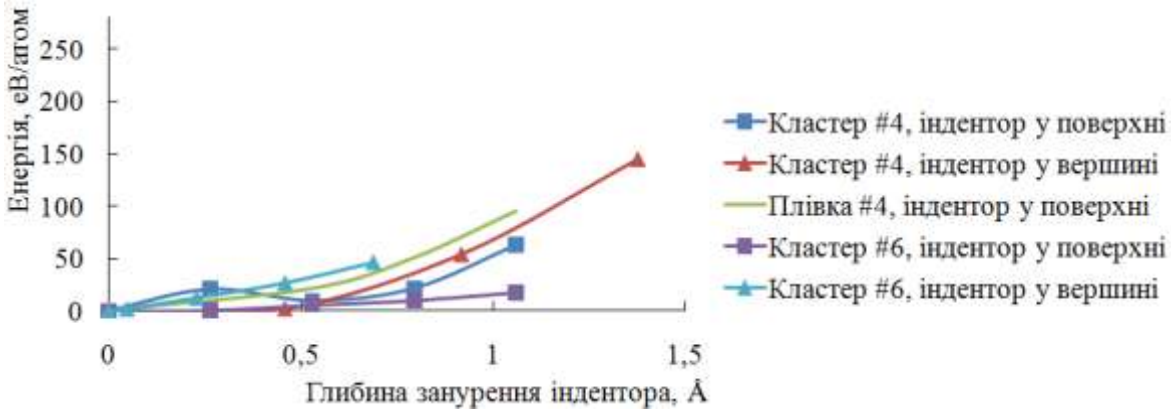
а



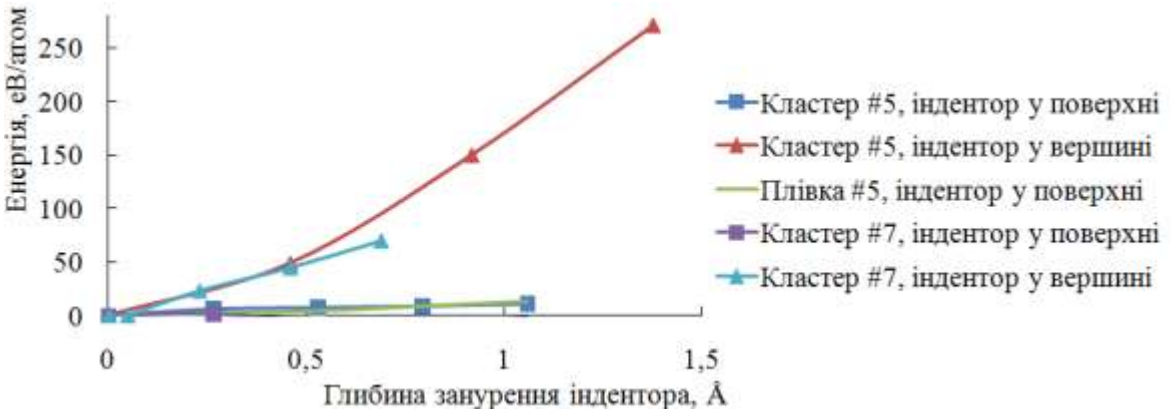
б

Рис. 3.60 Залежність повної енергії атомної системи від глибини дефекту у хімічно однорідному нанокластері

Графіки повних енергій систем, приведені на рис. 3.60-3.61, у більшості модельних розрахунків монотонно зростають окрім енергій об’єктів BN із нітрогеном на поверхні: на графіках можна спостерігати екстремальні точки для кластерів #2 і #4 при зануренні індентора у поверхню. Ми вважаємо, що вони з’явилися внаслідок збільшення іонної взаємодії між атомом N, що вдавили, та сусідніми B за рахунок



а



б

Рис. 3.61 Залежність повної енергії атомної системи від глибини дефекту у композитному нанокластері

зменшення відстані між ними. Відомо, що степінь іонності по Полінгу у кристала BN не перевищує 25%, а значить чверть взаємодій у кластері кулонівської природи. У такій малій деформації, яка змодельована у першій ненульовій точці на графіках, зсунутий лише один атом на 0,5 б.р., тому зміна йонного зв'язку виявилася сильнішою, ніж зміна ковалентного. Збільшуючи деформацію, зсуваються, але майже не наближаються, ще чотири сусідні атоми – зміна кулонівської взаємодії мала, а ковалентної значно зростає, тому і графік продовжує монотонно рости.

Отже, найбільшу твердість показують нанокристали cC-cBN при зануренні індентора у вершину, що пояснюється утворенням

орієнтаціонного дефекту, а найменша хімічна активність очікується від об’єктів, що вкриті бором.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Встановлено, що складений із волокон нанопористого GaAs ФК утворює вузькозонний кристал із порядком ширини ЗЗ 10^{-1} еВ. Помічено осциляції ширини ЗЗ від відстані між волокнами. Показано, що електронна густина всередині пори зникаючи мала.

Показано, що складений із волокон графен-SiO_2 ФК утворює вузькозонний кристал із порядком ширини ЗЗ 10^{-2} еВ. Помічено кореляції між екстремальними значеннями осциляцій ширини ЗЗ при зміні відстані між волокнами із величиною заселеності енергетичних станів, що спостерігалися у електронному спектрі поблизу стелі ВЗ.

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO_2, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку вздовж волокон макроскопічна діелектрична проникність становить 0,96, пік у спектрі поглинання знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм, а макроскопічна діелектрична проникність рівна 0,37.

Показано, що ширина електронної забороненої зони фотонного кристалу опалового типу на основі TiO_2-рутил не залежить від форми наночастинки, а тільки від періоду їх укладання в просторі метаструктури.

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2-рутил із періодом укладання 7,4 Å. Чисельно визначено макроскопічна діелектрична проникність, що становить 1,13, та пік у спектрі поглинання, що відповідає довжині хвилі 167 нм при напрямку збурюючого електромагнітного поля E||Z. При $E \perp Z$ макроскопічну діелектричну проникність отримано 0,99, а пік у спектрі поглинання

змістився у видиму область – 439 нм.

При періоді укладання наночастинок 7,9 Å у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2-рутил довжина хвилі поглинання становить ~600 нм, а макроскопічна діелектрична проникність – 1.

ФК, складений із наночастинок TiO_2-анатаз, не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання 7,4 Å або 7,9 Å або при зміні напрямку збурюючого ЕМП. Макроскопічна діелектрична проникність отримана 1, а довжина хвилі поглинання становить ~270 нм.

Показано, що контраст діелектричної проникності ФК можна змінювати не тільки шляхом заповнення пустот у його каркасі якою-небудь речовиною чи вакуумом, але й шляхом варіювання діелектричної проникності самого каркаса – змінюючи структуру або взаєморозташування формуючих елементів.

Зафіксовано особливості у просторовому розподілі електронної густини у острівцевих плівках із Ni, Cu та $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, якими пояснено появу ємнісного характеру провідності в експерименті. Виявлені такі топологічні форми, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини. У Pt острівцевих плівках такий розподіл електронної густини не спостерігається.

Встановлено осциляції ширин ЗЗ в електронному спектрі острівцевих плівок $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, Ni, Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 еВ/атом. Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують 0,6 еВ/атом.

Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину AlGaN. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює

безбар’єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN.

Доведено, що енергетично вигіднішою траєкторією підходу атома парової фази до поверхні плівки GaN є підхід по нормалі над тетраедричною порожниною незаповненою азотом. Аналогічна локація атома проникнення на поверхні плівки є найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол.

Проаналізовано вплив підкладки для наноплівки GaN на зростання плівки AlGaN. Вказано, що стиснення плівки GaN на 1 % та 2 % призводить до збільшення витраченої енергії на підхід адатому Al на 3 % та 6 % відповідно, а розтягнення зменшує на 3 % та 6 % при підході атома по будь-якій траєкторії, а енергії міграції адатому Al будь-яка деформація зменшує, що сприяє утворенню точкових дефектів.

Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів ПМ Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів. Обґрунтовано легше збудження *d*-електронів ізольованого атома міді у порівнянні з *d*-електронами нікелю і кобальту та легше збудження *d*-електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом. Тим самим пояснено легше вивільнення *d*-орбіталей, що є принципово для каталітичної активності нанокластерів ПМ. Показано, що включення у кластери ПМ Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаційного дефекту.

Знайдено, що вдалим поєднанням високої твердості та хімічної інертності володіє нанокластер композиту cC-cBN вкритий бором.

Встановлено, що більшу твердість проявляють матеріали, що у своїй формі мають вершинні кути.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Балабай Р.М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі ІІІ-нітридів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, В.П. Кладько, А.В. Кучук // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня - 3 жовтня 2014 р. – Одеса: Астропринт, 2014. – 268 с. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків)
2. Balabai R.M. Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.
3. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.
4. Балабай Р. М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі ІІІ-нітридів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. - 2015. - Т. 12, № 2. - С. 57-63. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків, підготовка статті до публікації)
5. Балабай Р.М. Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із

перших принципів. / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, А. В. Здещиц, О. Ю. Тарасова // *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. – 2015. – Т.13, №4. – С. 707-720. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків, підготовка статті до публікації)

6. Балабай Р.М. Порівняння електронних властивостей силіцидів та оксидів перехідних металів: розрахунки із перших принципів / Балабай Р.М., Горбанюк Т.І., Грицуля Д.Ю., Литовченко В.Г. // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», Київ, 7-10 жовтня 2015 р. – К., 2015. – 151 с.

7. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. – Одеса: Астропринт, 2016. – 212 с.

8. Balabai R.M. Tuning of Electron States of Transition Metal's Catalysts Using Acceptor's Atoms: ab initio Calculation / R.M. Balabai, D.Yu. Gritsulia, V.G. Litovchenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – V.8, №2. – P. 02007. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків, підготовка статті до публікації)

9. Балабай Р.М. Розрахунки із перших принципів механічної міцності нанокомпозиту із алмазу та кубічного нітриду бору / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Дніпро, 26 - 30 вересня 2016 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2016. – 556 с.

10. Balabai R.M. Methods and algorithms of the realistic physical and chemical portrayal of nanoscale systems / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // Materials of XVI International Conference Physics and Tecnology of Thin

Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Yaremche, 15-20 травня 2017 р. – Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – 388 с.

11. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Кравцова // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т.12, №1/2. – С.1703. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків, підготовка статті до публікації)

12. Балабай Р.М. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2-наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Кравцова, П.В. Мерзликін, Ю.Прихожа // Тези доповідей на ІІ Всеукраїнській науково-практичній конференції Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, Дніпро, 22-24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017. – 320 с.

13. Balabai R.M. Hardness of diamond-cBN nanocomposite / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – №82. – P.56-62. (Особистий внесок – участь у розробці атомних базисів, обчислення, формулювання висновків, підготовка статті до публікації)

ВИСНОВКИ

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено оптичні властивості ФК, що складені із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO_2, наночастинок TiO_2; електронні властивості острівцевих наноплівок Cu, Ni, Pt, NiFe; енергетичні характеристики формування наноплівок GaN та AlGaN; каталітичні властивості нанокластерів ПМ Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічні властивості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів.

Встановлено, що складений із волокон нанопористого GaAs ФК утворює вузькозонний кристал із порядком ширини ЗЗ 10^{-1} еВ. Помічено осциляції ширини ЗЗ від відстані між волокнами. Показано, що електронна густина всередині пори зникаючи мала.

Показано, що складений із волокон графен-SiO_2 ФК утворює вузькозонний кристал із порядком ширини ЗЗ 10^{-2} еВ. Помічено кореляції між екстремальними значеннями осциляцій ширини ЗЗ при зміні відстані між волокнами із величиною заселеності енергетичних станів, що спостерігалися у електронному спектрі поблизу стелі ВЗ.

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO_2, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку вздовж волокон макроскопічна діелектрична проникність становить 0,96, пік у спектрі поглинання знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм, а макроскопічна діелектрична проникність рівна 0,37.

Показано, що ширина електронної забороненої зони фотонного кристалу опалового типу на основі TiO_2-рутил не залежить від форми наночастинки, а тільки від періоду їх укладання в просторі

метаструктури.

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2-рутил із періодом укладання 7,4 Å. Чисельно визначено макроскопічна діелектрична проникність, що становить 1,13, та пік у спектрі поглинання, що відповідає довжині хвилі 167 нм при напрямку збурюючого електромагнітного поля E||Z. При $E \perp Z$ макроскопічну діелектричну проникність отримано 0,99, а пік у спектрі поглинання змістився у видиму область – 439 нм.

При періоді укладання наночастинок 7,9 Å у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2-рутил довжина хвилі поглинання становить ~600 нм, а макроскопічна діелектрична проникність – 1.

ФК, складений із наночастинок TiO_2-анатаз, не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання 7,4 Å або 7,9 Å або при зміні напрямку збурюючого ЕМП. Макроскопічна діелектрична проникність отримана 1, а довжина хвилі поглинання становить ~270 нм.

Показано, що контраст діелектричної проникності ФК можна змінювати не тільки шляхом заповнення пустот у його каркасі якою-небудь речовиною чи вакуумом, але й шляхом варіювання діелектричної проникності самого каркаса – змінюючи структуру або взаєморозташування формуючих елементів.

Помічено особливості у просторовому розподілі електронної густини у острівцевих плівках із Ni, Cu та $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, якими пояснено появу ємнісного характеру провідності в експерименті. Виявлені такі топологічні форми, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини. У Pt острівцевих плівках такий розподіл електронної густини не

спостерігається.

Встановлено осциляції ширин ЗЗ в електронному спектрі острівцевих плівок $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, Ni, Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 еВ/атом. Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують 0,6 еВ/атом.

Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину AlGaN. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN.

Доведено, що енергетично вигіднішою траєкторією підходу атома парової фази до поверхні плівки GaN є підхід по нормалі над тетраедричною порожниною незаповненою азотом. Аналогічна локація атома проникнення на поверхні плівки є найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол.

Проаналізовано вплив підкладки для наноплівки GaN на зростання плівки AlGaN. Вказано, що стиснення плівки GaN на 1 % та 2 % призводить до збільшення витраченої енергії на підхід адатому Al на 3 % та 6 % відповідно, а розтягнення зменшує на 3 % та 6 % при підході атома по будь-якій траєкторії, а енергії міграції адатому Al будь-яка деформація зменшує, що сприяє утворенню точкових дефектів.

Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів ПМ Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів. Обгрунтовано легше збудження *d*-електронів ізольованого атома міді у порівнянні з *d*-електронами нікелю і кобальту та легше збудження *d*-електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом. Тим самим пояснено легше вивільнення *d*-орбіталей, що є принципово для

каталітичної активності нанокластерів ПМ. Показано, що включення у кластери ПМ Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаціонного дефекту.

Знайдено, що вдалим поєднанням високої твердості та хімічної інертності володіє нанокластер композиту cC-cBN вкритий бором. Встановлено, що більшу твердість проявляють матеріали, що у своїй формі мають вершинні кути.

На закінчення висловлюю щиру подяку науковому керівнику д. ф.-м. н., доц. Балабай Р.М. за віру у своїх учнів, за розуміння та поважне ставлення, за навчання, наставництво, підтримку, обговорення ходу і результатів досліджень, за витрачений безцінний особистий час.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nelson, E. C., Dias, N. L., Bassett, K. P., Dunham, S. N., Verma, V., Miyake, M., ... & Braun, P. V. (2011). Epitaxial growth of three-dimensionally architectured optoelectronic devices. Nature Materials, 10(9), 676.

2. Колесников, А. А., & Лозовик, Ю. Е. (2013). Графеновый фотонный кристалл. Труды Московского физико-технического института, 5(1), 53-59.

3. Zhang, Y., Farsinezhad, S., Wiltshire, B. D., Kisslinger, R., Kar, P., & Shankar, K. (2017). Optical anisotropy in vertically oriented TiO2 nanotube arrays. Nanotechnology, 28(37), 374001.

4. Болтаев, А. П., & Пудонин, Ф. А. (2008). Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе метал лических наноостровов. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 134(3), 587-594.

5. Болтаев, А. П., Пудонин, Ф. А., & Шерстнев, И. А. (2015). Низкочастотная гигантская эффективная диэлектрическая проницаемость островковых металлических пленок. Физика твердого тела, 57(10), 2043-2049.

6. Беляев, Б. А., & Дрокин, Н. А. (2012). Спектры импеданса тонких пермаллоевых пленок с наноостровковой структурой. Физика твердого тела, 54(2).

7. Kuchuk, A. V., Kladko, V. P., Petrenko, T. L., Bryksa, V. P., Belyaev, A. E., Mazur, Y. I., ... & Salamo, G. J. (2014). Mechanism of strain-influenced quantum well thickness reduction in GaN/AlN short-period superlattices. Nanotechnology, 25(24), 245602.

8. Balabai, R. M., & Chernikova, H. N. (2014). Platinum–nickel alloy catalysts for fuel elements. Applied Physics A, 116(2), 649-655.

9. Litovchenko, V. G., Efremov, A. A., Gorbanyuk, T. I., Ptushinskii, Y. G., Kanash, O. V., Golovanov, V. V., ... & Rantala, T. T. (2004). Adsorbtion-catalytic properties of thin Pd and PdCux films. Physics of Low-Dimensional Structures, 3(4), 17-40.

10. Wang, P., He, D., Wang, L., Kou, Z., Li, Y., Xiong, L., & Liu, J. (2015). Diamond-cBN alloy: A universal cutting material. Applied Physics Letters,107(10), 101901.

11. SCoEaNIHR, E. S. (2010). Scientific Basis for the Definition of the Term "nanomaterial". European Commission, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENHR): Brussels, Belgium.

12. EU Commission. (2011). Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). Official Journal of the European Communities: Legis.

13. Hassan, K., Uddin, A. I., & Chung, G. S. (2016). Fast-response hydrogen sensors based on discrete Pt/Pd bimetallic ultra-thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 234, 435-445.

14. Khim, D., Ryu, G. S., Park, W. T., Kim, H., Lee, M., & Noh, Y. Y. (2016). Precisely controlled ultrathin conjugated polymer films for large area transparent transistors and highly sensitive chemical sensors. Advanced Materials, 28(14), 2752-2759.

15. Peng, J., Wu, Y., Ye, W., Jacobs, D. A., Shen, H., Fu, X., ... & Zhong, D. (2017). Interface passivation using ultrathin polymer–fullerene films for high-efficiency perovskite solar cells with negligible hysteresis. Energy & Environmental Science.

16. Nowak, S., Berkemeier, F., & Schmitz, G. (2015). Ultra-thin LiPON films–Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries. Journal of Power Sources, 275, 144-150.

17. Shih, C. W., Chin, A., Lu, C. F., & Su, W. F. (2016). Remarkably high mobility ultra-thin-film metal-oxide transistor with strongly overlapped

orbitals. Scientific reports, 6.

18. Iconaru, S. L., Chapon, P., Le Coustumer, P., & Predoi, D. (2014). Antimicrobial activity of thin solid films of silver doped hydroxyapatite prepared by sol-gel method. The Scientific World Journal, 2014.

19. Leskela, M., Salmi, E., & Ritala, M. (2017). Atomic Layer Deposited Protective Layers. In Materials Science Forum (Vol. 879, pp. 1086-1092). Trans Tech Publications.

20. Szmyt, W., Vogel, S., Diaz, A., Holler, M., Gobrecht, J., Calame, M., & Dransfeld, C. (2017). Protective effect of ultrathin alumina film against diffusion of iron into carbon fiber during growth of carbon nanotubes for hierarchical composites investigated by ptychographic X-ray computed tomography. Carbon, 115, 347-362.

21. Otnes, G., & Borgström, M. T. (2017). Towards high efficiency nanowire solar cells. Nano Today, 12, 31-45.

22. Pfohl, M., Glaser, K., Ludwig, J., Tune, D. D., Dehm, S., Kayser, C., ... & Flavel, B. S. (2016). Performance Enhancement of Polymer-Free Carbon Nanotube Solar Cells via Transfer Matrix Modeling. Advanced Energy Materials, 6(1).

23. Ananth, K. P., Nathanael, A. J., Jose, S. P., Oh, T. H., & Mangalaraj, D. (2016). A novel silica nanotube reinforced ionic incorporated hydroxyapatite composite coating on polypyrrole coated 316L SS for implant application. Materials Science and Engineering: C, 59, 1110-1124.

24. Zhou, H., Zou, X., & Zhang, Y. (2016). Fabrication of TiO 2@ MnO 2 nanotube arrays by pulsed electrodeposition and their application for high-performance supercapacitors. Electrochimica Acta, 192, 259-267.

25. Turk, M. E., Choi, J. H., Oh, S. J., Fafarman, A. T., Diroll, B. T., Murray, C. B., ... & Kikkawa, J. M. (2014). Gate-induced carrier delocalization in quantum dot field effect transistors. Nano letters, 14(10), 5948-5952.

26. Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., & Nalwa, H. S. (2017). Antimicrobial

properties of ZnO Nanomaterials: a review. Ceramics International, 43(5), 3940-3961.

27. Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F. X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., ... & Varma, R. S. (2016). Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. Chemical reviews, 116(6), 3722-3811.

28. Basharin, A. A., Chuguevsky, V., Volsky, N., Kafesaki, M., & Economou, E. N. (2017). Extremely high Q-factor metamaterials due to anapole excitation. Physical Review B, 95(3), 035104.

29. Smith, D. R., Mock, J. J., Starr, A. F., & Schurig, D. (2005). Gradient index metamaterials. Physical Review E, 71(3), 036609.

30. Cui, T. J., Smith, D. R., & Liu, R. P. (2010). Metamaterials. New York, NY: Springer.

31. Wegener, M. (2013). Metamaterials beyond optics. Science, 342(6161), 939-940.

32. Zadpoor, A. A. (2016). Mechanical meta-materials. Materials Horizons, 3(5), 371-381.

33. Cummer, S. A., Christensen, J., & Alù, A. (2016). Controlling sound with acoustic metamaterials. Nature Reviews Materials, 1, 16001.

34. Raza, M., Liu, Y., Lee, E. H., & Ma, Y. (2016). Transformation thermodynamics and heat cloaking: a review. Journal of Optics, 18(4), 044002.

35. Yablonovitch, E. (1987). Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Physical review letters, 58(20), 2059.

36. John, S. (1987). Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. Physical review letters, 58(23), 2486.

37. Wilson, H. F., Gygi, F., & Galli, G. (2008). Efficient iterative method for calculations of dielectric matrices. Physical Review B, 78(11), 113303.

38. Kaur, A., Ylvisaker, E. R., Lu, D., Pham, T. A., Galli, G., & Pickett, W. E. (2013). Spectral representation analysis of dielectric screening in solids and

molecules. Physical Review B, 87(15), 155144.
39. Maigyte, L., & Staliunas, K. (2015). Spatial filtering with photonic crystals. Applied physics reviews, 2(1), 011102.
40. Pendry, J. B. (1996). Calculating photonic band structure. Journal of Physics: Condensed Matter, 8(9), 1085.
41. Glushko, E. Y. (2006). Analytical solution for the field in photonic structures containing cubic nonlinearity. Optics communications, 259(1), 342-349.
42. Hybertsen, M. S., & Louie, S. G. (1987). Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators. Physical Review B, 35(11), 5585.
43. Milner, A., Gerber, A., Groisman, B., Karpovsky, M., & Gladkikh, A. (1996). Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets. Physical review letters, 76(3), 475.
44. Pakhomov, A. B., Yan, X., & Zhao, B. (1995). Giant Hall effect in percolating ferromagnetic granular metal-insulator films. Applied physics letters, 67(23), 3497-3499.
45. Janicki, V., Sancho-Parramon, J., Bosch, S., Zorc, H., Belarre, F. J., & Arbiol, J. (2014). Metal island film-based structures for sensing using spectrophotometry and ellipsometry. Applied Physics A, 115(2), 481-486.
46. Green, M., & Yi, F. (2004). Light transmission through perforated metal thin films made by island lithography. Thin Solid Films, 467(1-2), 308-312.
47. Axelevitch, A., Gorenstein, B., & Golan, G. (2012). Investigation of optical transmission in thin metal films. Physics Procedia, 32, 1-13.
48. Axelevitch, A., Apter, B., & Golan, G. (2013). Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films. Optics Express, 21(4), 4126-4138.
49. Бігун, Р. І., Бучковська, М. Д., Гаврилюх, В. М., Пастирський, Я. А., & Стасюк, З. В. (2015). Квантовий розмірний ефект в електропровідності

плівок міді, нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 13(1), 75.

50. Liu, H. F., Seng, H. L., Teng, J. H., Chua, S. J., & Chi, D. Z. (2014). Effects of lift-off and strain relaxation on optical properties of InGaN/GaN blue LED grown on 150mm diameter Si (111) substrate. Journal of Crystal Growth, 402, 155-160.

51. Singh, S., Kumar, S., Pal, S., & Dhanavantri, C. (2017). Performances of p-side down vertical InGaN/GaN blue light-emitting diodes with chip size. Optics & Laser Technology, 95, 165-171.

52. Sedhain, A., Lin, J. Y., & Jiang, H. X. (2012). Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and AlGaN. Applied Physics Letters, 100(22), 221107.

53. Majety, S., Li, J., Cao, X. K., Dahal, R., Pantha, B. N., Lin, J. Y., & Jiang, H. X. (2012). Epitaxial growth and demonstration of hexagonal BN/AlGaN pn junctions for deep ultraviolet photonics. Applied Physics Letters, 100(6), 061121.

54. Huang, X., Liu, Z., Li, Q., & Lee, F. C. (2014). Evaluation and application of 600 V GaN HEMT in cascode structure. IEEE Transactions on Power Electronics, 29(5), 2453-2461.

55. Asubar, J. T., Yoshida, S., Tokuda, H., & Kuzuhara, M. (2016). Highly reduced current collapse in AlGaN/GaN high-electron-mobility transistors by combined application of oxygen plasma treatment and field plate structures. Japanese Journal of Applied Physics, 55(4S), 04EG07.

56. Du, J., Hou, Z., Pan, P., Bai, Z., & Yu, Q. (2016). Design optimisation of AlGaN/GaN metal insulator semiconductor high electron mobility transistor with high-K/low-K compound gate dielectric layer for millimeter-wave application. Micro & Nano Letters, 11(9), 503-507.

57. Lim, M., Mills, S., Lee, B., & Misra, V. (2015). Application of AlGaN/GaN Heterostructures for Ultra-Low Power Nitrogen Dioxide

Sensing. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4(10), S3034-S3037.

58. Hus, J. W., Chen, C. C., Lee, M. J., Liu, H. H., Chyi, J. I., Huang, M. R., ... & Lai, K. Y. (2015). Bottom-Up Nano-heteroepitaxy of Wafer-Scale Semipolar GaN on (001) Si. Advanced Materials, 27(33), 4845-4850.

59. Cheng, J., Yang, X., Sang, L., Guo, L., Hu, A., Xu, F., ... & Shen, B. (2015). High mobility AlGaN/GaN heterostructures grown on Si substrates using a large lattice-mismatch induced stress control technology. Applied Physics Letters, 106(14), 142106.

60. Pandey, A., Yadav, B. S., Rao, D. S., Kaur, D., & Kapoor, A. K. (2016). Dislocation density investigation on MOCVD-grown GaN epitaxial layers using wet and dry defect selective etching. Applied Physics A, 122(6), 614.

61. Amano, H. (2015). Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation. Reviews of Modern Physics, 87(4), 1133.

62. Storm, D. F., Hardy, M. T., Katzer, D. S., Nepal, N., Downey, B. P., Meyer, D. J., ... & Smith, D. J. (2016). Critical issues for homoepitaxial GaN growth by molecular beam epitaxy on hydride vapor-phase epitaxy-grown GaN substrates. Journal of Crystal Growth, 456, 121-132.

63. Aggarwal, N., Krishna, S. T., Goswami, L., Mishra, M., Gupta, G., Maurya, K. K., ... & Kaur, M. (2015). Extenuation of Stress and Defects in GaN Films Grown on a Metal–Organic Chemical Vapor Deposition-GaN/c-Sapphire Substrate by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. Crystal Growth & Design, 15(5), 2144-2150.

64. Ren, F., Pearton, S. J., Ahn, S., Lin, Y. H., Machuca, F., Weiss, R., ... & Kravchenko, I. I. (2016). Evaluation of AlGaN/GaN high electron mobility transistors grown on ZrTi buffer layers with sapphire substrates. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics:

Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 34(5), 051208.
65. Dabiran, A. M., Machuca, F., De, I., & Weiss, R. (2015). Epitaxial Growth of High Quality GaN Films on Lattice Matched Metallic Layers. ECS Transactions, 66(1), 113-117.
66. Singh, P., Lai, C. S., & Tan, C. M. (2016). Graphene as a buffer layer for high quality GaN deposition on substrates in electronics. In Next-Generation Electronics (ISNE), 2016 5th International Symposium on (pp. 1-2). IEEE.
67. Park, B. G., Kumar, R. S., Moon, M. L., Kim, M. D., Kang, T. W., Yang, W. C., & Kim, S. G. (2015). Comparison of stress states in GaN films grown on different substrates: Langasite, sapphire and silicon. Journal of Crystal Growth, 425, 149-153.
68. Lobanov, D. N., Novikov, A. V., Yunin, P. A., Skorohodov, E. V., Shaleev, M. V., Drozdov, M. N., ... & Gritsenko, A. B. (2016). Epitaxial GaN layers formed on langasite substrates by the plasma-assisted MBE method. Semiconductors, 50(11), 1511-1514.
69. Крылов, О. В., & Киселев, В. Ф. (1981). Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. Химия.
70. Balabai, R. M., & Chernikova, H. N. (2014). Platinum–nickel alloy catalysts for fuel elements. Applied Physics A, 116(2), 649-655.
71. Балабай, Р. М., Горбанюк, Т. І., Литовченко, В. Г., & Чернікова, О. М. (2014). Активація каталітичних властивостей нанокластерів металів. Український фізичний журнал, 59(7), 726-731.
72. Крылов, О.В. (2014) Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. ИКЦ «Академ книга».
73. Balabai, R.M. & Chernikova, E. (2011). Quantum-chemical simulation of the oxidation process of ethylene glycol to glyoxal at presence of copper nanocatalysts. Photoelectronics, 20, 128-134.
74. Litovchenko, V. G., Efremov, A. A., Gorbanyuk, T. I., Ptushinskii, Y. G., Kanash, O. V., Golovanov, V. V., ... & Rantala, T. T. (2004). Adsorbtion-

catalytic properties of thin Pd and PdCux films. Physics of Low-Dimensional Structures, 3(4), 17-40.

75. Gorbanyuk, T. I., Evtukh, A. A., Litovchenko, V. G., & Solntsev, V. S. (2007). Nanoporous silicon doped by Cu for gas-sensing applications. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 38(1-2), 211-214.

76. Solntsev, V. S., Gorbanyuk, T. I., Litovchenko, V. G., & Evtukh, A. A. (2009). MIS gas sensors based on porous silicon with Pd and WO3/Pd electrodes. Thin Solid Films, 517(22), 6202-6205.

77. Балабай, Р. (2014). Особливості розподілу електронної густини в нанорозмірних функціональних матеріалах. (Дис. докт. фіз.-мат. наук). "Київський національний університет імені Тараса Шевченка", Київ.

78. Kaner, R. B., Gilman, J. J., & Tolbert, S. H. (2005). Designing superhard materials. Science, 308(5726), 1268-1269.

79. McMillan, P. F. (2002). New materials from high-pressure experiments. Nature materials, 1(1), 19-25.

80. Badzian, A. R. (1981). Cubic boron nitride-diamond mixed crystals. Materials Research Bulletin, 16(11), 1385-1393.

81. Koizumi, S., Murakami, T., Inuzuka, T., & Suzuki, K. (1990). Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition. Applied physics letters, 57(6), 563-565.

82. Zhang, X. W., Boyen, H. G., Deyneka, N., Ziemann, P., Banhart, F., & Schreck, M. (2003). Epitaxy of cubic boron nitride on (001)-oriented diamond. Nature materials, 2(5), 312-315.

83. Tian, Y., Xu, B., Yu, D., Ma, Y., Wang, Y., Jiang, Y., ... & Zhao, Z. (2013). Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. Nature, 493(7432), 385-388.

84. Sumiya, H., & Harano, K. (2016). Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride. Sei Technical Review, (82), 21.

85. Gui, Y., Zhao, J., Chen, J., & Jiang, Y. (2016). Preparation and Characterization of Ni Spines Grown on the Surface of Cubic Boron Nitride Grains by Electroplating Method. Materials, 9(3), 153.

86. Chen, X., Zhang, L., Park, C., Fay, C. C., Wang, X., & Ke, C. (2015). Mechanical strength of boron nitride nanotube-polymer interfaces. Applied Physics Letters, 107(25), 253105.

87. Liu, X., Chen, X., Ma, H. A., Jia, X., Wu, J., Yu, T., ... & Jacobsen, S. D. (2016). Ultrahard stitching of nanotwinned diamond and cubic boron nitride in C2-BN composite. Scientific Reports, 6.

88. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864.

89. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.

90. Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, 43(20), 1494.

91. Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. Physical Review B, 26(8), 4199.

92. Ihm, J., Zunger, A., & Cohen, M. L. (1979). Momentum-space formalism for the total energy of solids. Journal of Physics C: Solid State Physics, 12(21), 4409.

93. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, 64(4), 1045.

94. Makov, G., Shah, R., & Payne, M. C. (1996). Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems. Physical Review B, 53(23), 15513.

95. Chadi, D. J., & Cohen, M. L. (1973). Special points in the Brillouin zone. Physical Review B, 8(12), 5747.

96. Joannopoulos, J. D., & Cohen, M. L. (1973). Electronic properties of complex crystalline and amorphous phases of Ge and Si. I. Density of states and band structures. Physical Review B, 7(6), 2644.
97. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 13(12), 5188.
98. Evarestov, R. A., & Smirnov, V. P. (1983). Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. Physica status solidi (b), 119(1), 9-40.
99. Bross, H., & Bader, R. (1995). Calculation of the ground state properties of diamond and cubic boron nitride. Physica status solidi (b), 191(2), 369-385.
100. Смит, Р. (1982). Полупроводники. Москва: Мир.
101. Tsymbal, E. Y., & Pettifor, D. G. (2001). Perspectives of giant magnetoresistance. In Solid state physics (Vol. 56, pp. 113-237). Academic Press.
102. Zornberg, E. I. (1970). Band structure and Fermi surface of ferromagnetic nickel. Physical Review B, 1(1), 244.
103. R.D. Meade, K.D. Brommer, A.M. Rappe, J. D. Joannopoulos, Appl. Phys. Lett., 61.4: 495-497 (1992).
104. Балабай, Р. М., Грицуля, Д. Ю., Здещиц, А. В., & Тарасова, О. Ю. (2015). Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із перших принципів. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. (13)4, 707-720.
105. Balabai, R.M., Gritsulia, D.Yu., & Zdeshchyts, A.V. (2015). Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation. Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems». Ivano-Frankivsk: Ivano-Frankivsk.
106. Balabai, R.M., Gritsulia, D.Yu., & Zdeshchyts, A.V. (2015). Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation. Materials of XV International

Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems». Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.

107. Балабай, Р.М., Кравцова, Д.Ю., Мерзликін, П.В. & Прихожа, Ю. (2017). Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO2-наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів. Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем. Кременчук: ПП Щербатих О.В.

108. Балабай, Р. М., & Кравцова, Д. Ю. (2017). Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів. Journal of Physical Studies, 12(1/2), 1703.

109. Балабай, Р.М., Грицуля, Д.Ю. (2016) Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів. 7-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології». Одеса: Астропринт.

110. Strite, S., & Morkoç, H. (1992). GaN, AlN, and InN: a review. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 10(4), 1237-1266.

111. Балабай, Р.М., Грицуля, Д.Ю., Кладько, В.П., & Кучук, А.В. (2014) Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі III-нітридів. 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології». Одеса: Астропринт.

112. Балабай, Р. М., Грицуля, Д. Ю., Мерзликін, П. В., & Тарасова, О. Ю. (2015). Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі III-нітридів. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, 12(2), 57-63.

113. Филиппов, Г. Г., & Горбунов, А. И. (1995). Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов. Российский химический журнал, 39(2), 39-42.

114. Балабай, Р.М., Горбанюк, Т.І., Грицуля, Д.Ю., & Литовченко, В.Г. (2015). Порівняння електронних властивостей силіцидів та оксидів перехідних металів: розрахунки із перших принципів. IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану». Київ.

115. Balabai, R. M., Gritsulia, D. Y., & Litovchenko, V. G. (2016). Tuning of Electron States of Transition Metal's Catalysts Using Acceptor's Atoms: ab initio Calculation. Journal of Nano-and Electronic Physics, 8(2), 2007-1.

116. Колмаков, А.Г., Терентьев, В.Ф., & Бакиров, М.Б. (2005). Методы измерения твердости (2). Москва: Интермет Инжиниринг.

117. Балабай, Р.М., & Грицуля, Д.Ю. (2016) Розрахунки із перших принципів механічної міцності нанокомпозиту із алмазу та кубічного нітриду бору. 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Кременчук: ПП Щербатих О.В.

118. Balabai, R.M., Kravtsova, D.Yu. (2017) Methods and algorithms of the realistic physical and chemical portrayal of nanoscale systems. Materials of XVI International Conference Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.

119. Balabai, R., & Kravtsova, D. (2018). Hardness of diamond-cBN nanocomposite. Diamond and Related Materials, 82, 56-62.

120. Вавилов, В. С., Кив, А. Е., & Ниязова, О. Р. (1981). Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. Москва: Наука.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Балабай Р. М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі III-нітридів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. - 2015. - Т. 12, № 2. - С. 57-63. *(Фаховий)*

2. Балабай Р.М. Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із перших принципів. / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, А. В. Здещиц, О. Ю. Тарасова // *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. – 2015. – Т.13, №4. – С. 707-720. *(Фаховий, Scopus)*

3. Balabai R.M. Tuning of Electron States of Transition Metal's Catalysts Using Acceptor's Atoms: ab initio Calculation / R.M. Balabai, D.Yu. Gritsulia, V.G. Litovchenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – V.8, №2. – P. 02007. *(Фаховий, Scopus)*

4. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Кравцова // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т.12, №1/2. – С.1703. *(Фаховий, Scopus)*

5. Balabai R.M. Hardness of diamond-cBN nanocomposite / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – №82. – P.56-62. *(Scopus)*

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Балабай Р.М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі III-нітридів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, В.П. Кладько, А.В. Кучук // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня - 3 жовтня 2014 р. – Одеса: Астропринт, 2014. – 268 с.

2. Balabai R.M. Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

3. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeshchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11-16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

4. Балабай Р.М. Порівняння електронних властивостей силіцидів та оксидів перехідних металів: розрахунки із перших принципів / Балабай Р.М., Горбанюк Т.І., Грицуля Д.Ю., Литовченко В.Г. // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», Київ, 7-10 жовтня 2015 р. – К., 2015. – 151 с.

5. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. – Одеса: Астропринт, 2016. – 212 с.

6. Балабай Р.М. Розрахунки із перших принципів механічної міцності нанокомпозиту із алмазу та кубічного нітриду бору / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-ма Українська наукова конференція з фізики

напівпровідників, Дніпро, 26 - 30 вересня 2016 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2016. – 556 с.

7. Balabai R.M. Methods and algorithms of the realistic physical and chemical portrayal of nanoscale systems / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // Materials of XVI International Conference Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Yaremche, 15-20 травня 2017 р. – Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – 388 с.

8. Балабай Р.М. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2-наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Кравцова, П.В. Мерзликін, Ю.Прихожа // Тези доповідей на ІІ Всеукраїнській науково-практичній конференції Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, Дніпро, 22-24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017. – 320 с.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Балабай Р. М. Трибологічні характеристики алмазоподібних вуглецевих плівок, покритих воднем або фтором: розрахунки ab initio / Р. М. Балабай, А. Г. Барилка, Д. Ю. Грицуля. // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сталий розвиток промисловості та суспільства», Кривий Ріг, 22-25 жовтня 2014 р. – Кривий Ріг, 2014. – Т.2 – 292 с.

2. Balabai R.M. Energy of Interfacial Reactions in the Processes of Mechanical Separation of Hematite and Silica Nanoparticles / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Pankratov P.I.// The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovation” and participants of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, L’viv, 23-30 August, 2014. – L’viv: Evrosvit, 2014. – 600 p.

3. Балабай Р.М. Енергія міжфазних реакцій в процесах механічної сепарації гематиту і наночастинок кварцу / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, П.І. Панкратов // Збірник тез молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» з міжнародною участю, Київ, 1-3 квітня 2015 р. – С. 36.

4. Балабай Р. М. Енергія міжфазних реакцій в процесах механічної сепарації гематиту і наночастинок кварцу / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. І. Панкратов, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова, О. М. Чернікова // *Фізична інженерія поверхні*. – 2015. - Т. 13, № 3. – С. 340-347. *(Фаховий)*