

Ковальчук¹ В. В., д.ф.-м.н., проф.
Костенко² В.Л., д.т.н., проф.
Панченко¹ А. А., преподаватель

АЛГОРИТМ И ПРОЦЕСС КОНТРОЛЯ ПОСТРОЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВА

¹Одесский колледж компьютерных технологий Одесского экологического университета

²Одесский национальный государственный университет

e-mail: lslvv@rambler.ru

Введение. Глубокосубмикронная структура — наноструктура (НС) — может обладать высокой степенью естественного или, создаваемого искусственно, самоупорядочения в матричном твердотельном окружении [1,2]. Под влиянием последнего спектральные характеристики НС могут изменяться. Свойства атомной и электронной НС существенно зависят от морфологии, числа и типа атомов, стабилизирующих пассиваторов и др. факторов. Открывается возможность получать НС разной симметрии с наперед заданными свойствами путем вариации числа атомов, ее морфологии и т.д.

В статье разработаны рекомендации по формированию нанокластерной подсистемы (НКП) вещества с позиций тех концепций, которые представлены в монографии [3]. Цель работы направлена на разработку унифицированного подхода к описанию свойств кластеризованного состояния вещества [3]. Как отмечалось в работах [2,3], нанокластеры кремния (НК-Si) разной симметрии представляют значительный интерес и как самостоятельные объекты и как агрегаты, формирующие НКП.

Предлагаемый в этой статье модельный алгоритм, основывается на экспериментальных и теоретических исследованиях топологии НС в квантово-химическом приближении [4]. При построении алгоритма мы учитывали, что представление о фракталах является особенно плодотворным при разрешении проблем функциональной диагностики НКП вещества на поверхности твердого тела, где из всего многообразия НС можно выделить целый ряд фрактальных агрегатов и фрактальных НК.

Изложение основного материала. Фрактальный процесс контроля кластеризации вещества предполагает рассмотрение промежуточных вариантов — между полным порядком и полным беспорядком. При разработке алгоритма процесса контроля построения НКП вещества, исходя из фрактальной концепции, следует учесть следующие положения.

Первое. Как правило, такие системы как кластеризованная существуют в условиях, далеких от термодинамического равновесия, т.е. здесь заполненным становится промежуток между периодическими структурами и полностью разупорядоченными системами. Иначе говоря, кластерная подсистема вещества должна обладать определенным уровнем промежуточного порядка. Поэтому при изучении термодинамически неравновесных систем, имеющих локальный порядок, важным остается условие взаимосвязи уровня локального порядка структур и степени их фрактальности.

Второе. Многочисленные фракталографические и физико-химические исследования указывают на фрактальность структуры большинства материалов и на неевклидову геометрию деформации и разрушения веществ. Существенный прогресс в разрешении этой проблемы привнесен введением в практику физико-химического анализа идей, методов синергетики и фрактального анализа [4], которые лежат в основании *неразрушающих* методов контроля. Оказывается, что абсолютно неупорядоченные хаотические системы, образующиеся в неравновесных условиях (субфазы, аморфные фазы, поверхности разрушения и т.п.), в действительности проявляют своеобразные элементы упорядочения [2]. Если кристаллы характеризуются определенной симметрией и трансляционной инвариантностью, то неравновесные системы, если даже они не обладают квазикристаллической структурой, могут обладать свойствами хиральности [4]. Но, самое главное, — эти системы масштабно инвариантны в определенном интервале самоподобия. Тут зачастую используется оригинальный математический аппарат, а в сочетании с возрастающей мощностью компьютеров и возможностей «численного эксперимента» тестовая и функциональная диагностика вещества оказывается на высоком уровне, наряду с традиционными теориями.

Третье. Эксперименты [2] свидетельствуют о том, что НС в форме фракталов – это **реальные** объекты, существующие (именно благодаря фрактальным свойствам скрытого порядка) в разупорядоченных структурах. Проведение функциональной диагностики доказывает, что многие фракталы возникают в различных физико-химических процессах, которые сопровождаются объединением (слиянием, спеканием и др.) твердых, но близких по размерам, к долям мкм, либо НС в форме наночастиц, которые и наблюдаются с помощью растровой микроскопии (электронной или атомно-силовой) (рис.1).

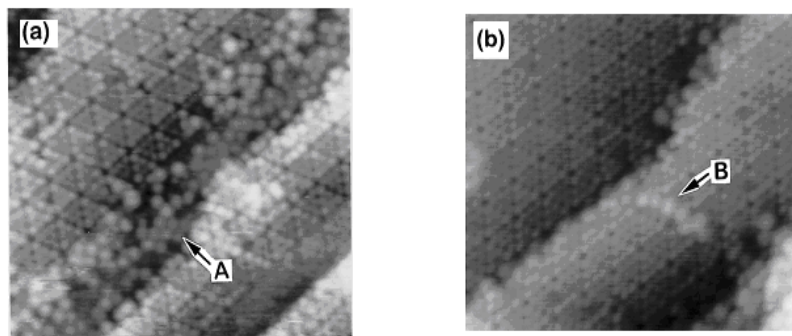


Рис. 1. Результаты STM (Omicron, UHV) – исследований поверхности Si(111)-(7X7) [2]

а) Поток ионов $8,7 \times 10^{11}$.

Область локального упорядочения с гексагональной симметрией (символ А)

б) Поток кластеризованных ионов 9×10^{10} .

Одномерная кластеризованная область (символ В)

Следует учитывать, что одна из особенностей фрактала состоит в том, что при увеличении его размеров уменьшается плотность вещества в объеме, который он занимает. Фрактал способен иметь рыхлую, «дырявую», игловидную структуру.

Четвертое. Очень важным свойством фракталов, отличающим их от традиционных евклидовых объектов, является необходимость **определения** размерностей: D - размерности объемного евклидова пространства, D_f -фрактальной (хаусдорфовой) размерности и D_c -спектральной (фрактальной) размерности, характеризующей связность объекта. Для евклидовых пространств $D=D_f=D_c$. Такое обстоятельство позволяет рассматривать евклидовы объекты как частный («вырожденный») случай фрактальных систем. Это означает, что для описания структуры фрактальных объектов (например, неупорядоченных, кластеризованных или полимерных) даже при фиксированной величине D требуются две фрактальные размерности - D_f и D_c . Такая ситуация соответствует положению неравновесной термодинамики, согласно которому для описания термодинамически неравновесных твердых тел, для которых не выполняется критерий Пригожина-Дефая, необходимы, как минимум, два параметра порядка [3].

Фрактальные объекты НС могут характеризоваться следующим соотношением между массой M (или плотностью ρ) и линейным масштабом измерения L : $M(L) \propto L^{D_m}$, где D_m - показатель скейлинга массы. В отличие от математических фракталов, реальные фракталы (в том числе и твердотельные) имеют два естественных масштаба длины L_{min} и L_{max} , выше и ниже которых объект фракталом не является. Нижний предел связан с конечным размером структурных элементов, а верхний - со стремлением к пределу D_R . Для кластерных материалов L_{max} имеет порядок нескольких ангстрем, а L_{min} - нескольких нанометров. Отметим, что этот же интервал существования локального порядка характерен для кластерной модели, где нижним пределом является размер (длина) статистического сегмента, а верхним - расстояние между НК [2].

Важный аспект — это изменение фрактальной размерности твердых тел при моделировании их на фрактальных, а не на евклидовых решетках [3]. С практической точки зрения это положение важно для многокомпонентных систем.

Пятое. Введение в твердотельную матрицу дисперсного наполнителя приводит к «**возмущению**» ее структуры, которое в рамках фрактального анализа выражается как увеличение фрактальной размерности этой структуры. Иногда частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в общем случае мультифрактальными) свойствами и характеризующийся фрактальной размерностью. Следовательно, формирование структуры НК в твердотельной матрице происходит не в евклидовом, а во фрактальном пространстве, что и определяет

видоизменения структуры матрицы в композитах.

Шестое. Соединенные воедино нанокластеры кремния, способны **формировать** кластерную фазу — структуру, которая имеет фрактальные свойства, сохраняя при этом небольшие размеры (*нм* диапазон) и относительно однородное распределение вещества. Примером такого вещества является пористое состояние (*por-Si, por-Ge*, аэрогель, гексогель и др.) [2]. Аэрогели – разряженное, рыхлое вещество, образованное из твердых НС. Фрактальный кластер «построен» из нанокластерных фрагментов (НКФр), которые, словно «склеены» между собою [3]. Геометрический размер НКФр значительно меньше, чем фрактального кластера, т.е. структурными элементами его ветвей являются НКФр. Анализируя исследования в области фракталов, мы пришли к выводу, что возможными механизмами, отвечающими за процесс формирования фрактальных агрегатов кремния, являются:

- полимеризация, осаждение или агрегация изолированных малых кластерных фрагментов в большие кластеры, имеющие форму, например, тонкой пленки, полиэдра, подобного сфере и, другими словами, на этом этапе возможно формирование большой связанной системы;
- диффузия, распад, или процессы рассеяния, которые ведут к развитию новой НС, или к изменению геометрической структуры «старой»; этот процесс может происходить совместно с процессом формирования пористых структур (например, *por-Si*);
- фрактализация образцов благодаря механическому воздействию, особенно под действием сжимающих сил в течение медленного процесса высыхания.

В свою очередь, процессы агрегации НС можно разбить на два типа: а) соединение кластеров с целой НС. Причем НКФр свободно перемещаются, примыкая к фрактальным агрегатам, подобно модели нарастания тонкой пленки; б) соединение подвижных НК, которые, сталкиваясь, соединяются вместе, формируя НКП подобно процессу образования изолированных коллоидов. В каждом из этих случаев вероятность «сцепления» может быть параметром, который и определяет фрактальную размерность формируемой НС.

Седьмое. Учитывая сказанное, необходимо принять во внимание следующие **ограничения**: 1) диффузия ограничивает такие процессы агрегации, в которых «сцепление» происходит при первом же столкновении (например, при сжатии вещества в «быстрых» по времени процессах соединения фрагментов). В этом случае, т.е. в процессе диффузионного ограничения кластерной агрегации, фрактальная размерность $D=1,78$; 2) реакция ограничения агрегации кластеров в нанометровые структуры. Это так называемая химическая модель, согласно которой огромное количество столкновений является необходимым условием. Здесь фрактальная размерность соответствует величине $D=2,1$. Такая ситуация отвечает случаю ограничения кластерной агрегации за счет химической реакции.

Согласно модели развития кластера, предполагается, что процесс структурообразования НС происходит за счет формирования бесконечного НК или (с точки зрения теории перколяции) кластера, который охватывает все доступное пространство. Однако, структурообразование отличается от перколяции, поскольку в модели развития кластера принимают во внимание в явном виде кинетический аспект процесса разрастания НС. Если процесс роста медленный (по сравнению с подвижностью кластера), то структурообразование описывается в рамках такой модели развития кластера. И наоборот, если процесс роста очень быстрый, кинетическая модель структурообразования является более подходящей. Исследование влияния химических параметров на процесс образования, например, наноструктур кремнезема, и, таким образом, на фрактальную размерность приведено в [2]. Показано, что структурообразование и осаждение – это два возможных результата агрегации мономеров в растворителе.

Восьмое. Формой роста НК можно **управлять**, внося изменение в реакционную способность мономеров, которая обусловлена концентрацией «оборванных» химических связей. Структурообразование наблюдается тогда, когда агрегат растет из состояния с фрактальной размерностью, меньшей трех ($D < 3$). Выбор модели роста зависит от относительной реакционной способности ν мономеров (ν связана с координационным числом), а конечное состояние зависит от последовательности разнообразных режимов роста. Если $\nu < 1$, то это отвечает такой реакционной способности системы, для которой количество, уже сформированных ХЗ, уменьшается. Для $\nu = 0,1$ изолированные мономеры будут иметь наивысшую химическую активность, а при $\nu > 1$ увеличивается реакционная способность. фрактальной размерности увеличивается при уменьшении радиуса «обращения» КФ. Например, если $\nu = 0,01$, то $D = 1,75$; для $\nu < 1,6$ - $D_m < 3$ (где пороговая

величина фрактальной размерности составляет $D_m=3$). Выше порогового значения фрактальной размерности при осаждении плотных соединений поверхность остается все-таки грубой. Поверхность становится гладкой для $\nu = 5$. Эти результаты могут быть использованы в процессе изучения такой структуры, как силикагель, синтезированного из кремния [3-5].

В монографии [2] приведены экспериментальные данные, полученные методом азотной десорбции, распределения структур, в которых содержатся реальные нанокластеры Si_{40} , Si_{60} , Si_{100} . На основе сопоставляя наших расчетных данных о фрактальной размерности НС с результатами эксперимента, предложен алгоритм проведения диагностической оценки исследования наночастиц с помощью фрактального подхода, который иллюстрирует рис.2.

Так, для больших значений q ($q > d^{-1}$) хорошо «работает» закон Порода тогда, когда поверхность является чисто гладкой. Если $D_n > 2$, тогда справедливой становится зависимость $I(q) \propto q D_n^{-6}$. Для значений волнового вектора в пределах $\xi^{-1} < q < d^{-1}$, интенсивность определяется как $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_m}$. Для $\xi^{-1} \gg q$, функция $I(q)$ выходит на режим насыщения. Кривые рассеяния для наноструктур имеют максимум интенсивности именно в этой области значений волнового вектора.

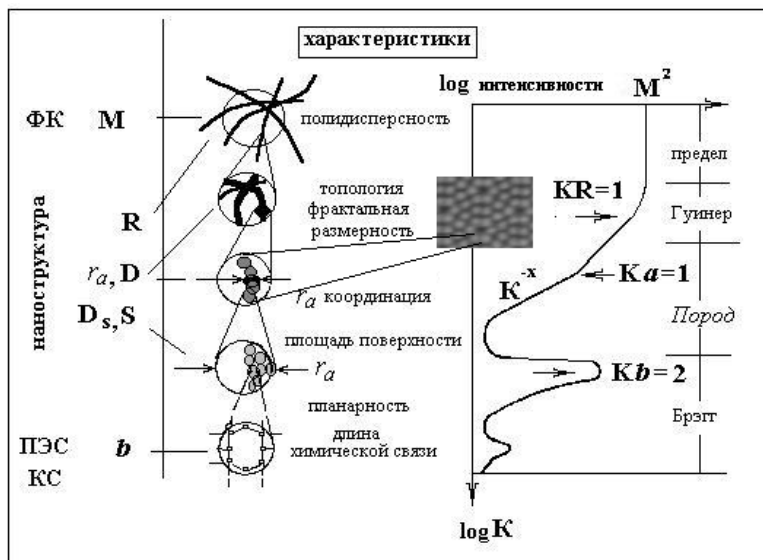


Рис. 2. Алгоритм формирования нанокластерной подсистемы на основе фрактального подхода с применением результатов эксперимента.

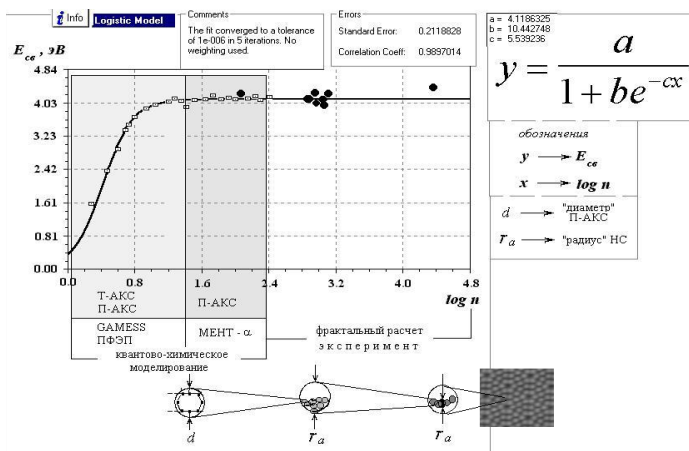


Рис. 3. Алгоритм модельного исследования формирования кластерной подсистемы в рамках

Иллюстрация слева на рис.2 отвечает переходу от малых НК к сфероидам и фрактальным структурам. Справа - схема кривых рассеяния для НК из эксперимента.

Обозначения характеристик: M - молекулярная масса фрактального кластера, R - размер фрактального кластера, D - фрактальная размерность, r_a - радиус НС, S - площадь поверхности НС, D_s - степень шероховатости НС, b - длина химической связи.

Алгоритм проведения функциональной диагностики формирования кластерной подсистемы в рамках фрактального подхода схематически иллюстрирует рис.2.

фрактального похода. Обозначения характеристик: d - «диаметр» атомарного кластера (АКС) полиэдрической (сфероидальной) формы (П-АКС), n - количество атомов в кластере, r_a - радиус наночастицы, $E_{св}$ - энергия связи кластера. Рассматривается нанокластер в рамках математических моделей с применением методов квантовой теории (ПФЭП; GAMESS и др.) описанных в [2]) или расчетов потенциалов взаимодействия между атомами.

Схема алгоритма: 1) проводится оценка

морфологической структуры нанокластеров размеры которых превышают сотни ангстрем (полуэмпирические подходы); 2) проводится оценка параметров фрактальной структуры с применением методов описанных выше.

Как пример, используя модель диффузионно-ограниченного соединения нанокластеров, можно провести структурную диагностику процесса образования, например, золь-геля, где фрактальная размерность (по оценкам в реальном пространстве) изменяется по степенному закону корреляционной функции $g(r,t) \propto r^{D-3}$. Зато для $3 < r < \xi$, она возрастает с увеличением концентрации атомов c . И наоборот, масс-фрактальная размерность может быть определена по углу наклона функции $S(q,t)$ (из уравнения $I(q) \propto S(q) \propto q^{-Dm}$, уменьшается для концентраций, больших, чем порог структурообразования).

Выводы

Таким образом, в работе представлен алгоритм помторения математической модели сложной пространственной конфигурации НК, имеющих фрактальную размерность. Алгоритм позволяет с высокой степенью точности описать процесс проектирования и распознавания нанообъектов, формирующих НКП. Разработанные методы открывают новые перспективы в направлении изучения достаточно больших НК, позволяя преодолеть вычислительные трудности. В рамках используемого метода ПФЭП, описанного в работе [2] высокоточно и надежно можно провести учет характера перегибридизации атомных орбиталей в процессе структурных перестроек НК (т.н. процесс релаксации объекта). Кроме того, непрерывно уточняются потенциалы взаимодействия применительно к достигнутому мгновенному расположению атомов в НКП.

Предлагаемый нами подход, открывает возможность учета электронного возбуждения (ЭВ) в процессах смещения атомов (СА) и исследования механизмов смещений атомов под действием ЭВ.

Как практический результат, предложены методы управления, которые обеспечивают через конечное время полную компенсацию начальных отклонений и выход структурных свойств НК на заданное состояние, т.е. обеспечивается высокая устойчивость характеристик НК, как элементов НКП. Обоснована целесообразность применения различных спектроскопических методов, что позволяет повысить точность измерения параметров НК до 0,1 нм. Установлено, что наиболее существенное влияние на погрешность проводимых измерений оказывают выбор базисных волновых функций, и шаг интегрирования по времени.

На основе математической модели разработан новый трехмерный алгоритм визуализации и предложен метод синтеза кластерных фрагментов в единый НК. Результаты моделирования НК с меняющимися эмпирическими параметрами открывает перспективы расширения оптимизации расчетной процедуры.

Установлено, что НК объекты с моделью-эталоном в НКП обеспечивают высокую скорость адаптации к изменению внешних условий, которые моделируются введением математических ограничений. Предложен новый подход к решению задачи синтеза НКП, который отличается отсутствием необходимости проведения строгого и трудоемкого расчета многоцентровых интегралов аналитически.

Использованные источники

1. Mandelbrot B.B. Fractals and Chaos: The Mandelbrot Set and Beyond. – N. Y.: Springer-Verlag, 2004. – 308 p.
2. Watanabe M.O., Murakami H., Miyazaki T., Kanayama T. Deposition of hydrogenated Si clusters on Si(111)-(7x7) // Phys.Rev.Lett. -2008.-v.81, №24.- P.5362-5364
3. Ковальчук В.В. Кластерная модификация полупроводниковых гетероструктур. – К.:«Hi-Tech», 2007.- 309 с.
4. Hersam M.C., Guisinger N.P., Lydrng J.W. Silicon-based molecular nanotechnology// Nanotechnology.-2009. -V.11.- P.70-76
5. Kovalchuk V.V. Nanoelectronic's material for intellectual system // Visnyk Dnipropetrovskogo universytetu. Fyzyka. Radio-elektronika. – 2013.-No 2. (Issue 20), V. 21.- P.129-133
6. Kovalchuk V.V. The optical properties, stability and reactivity of solid nanocluster subsystem // Photoelectronics.- 2011.-№ 20. -P.53-58