

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS: 61.46.w + 61.46.Bc + 31.10.z + 03.65.w

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

ФОРМУВАННЯ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ПІДСИСТЕМИ ПЛІВКОВОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ

В. В. Ковальчук, <https://orcid.org/0000-0001-7460-8092>

Д. О. Попряга, <https://orcid.org/0009-0003-4164-4160>

Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського
вул. Старопортофранківська, 71, м. Одеса, 65020, Україна

Анотація. Лазерні технології дають змогу виділяти і виводити у відкритий простір, а також на різні субстрати, структурні фрагменти будь-якої дисперсності, що сформовані в газоподібних, рідких і твердотільних матрицях. У роботі акцентована увага на дослідженні синергетичних процесів, що відповідають за самоорганізацію когерентних з матрицею нанокластерів (НК). При формуванні НК, у зв'язку з наявністю матричного матеріалу, виявляється задіяною значно більша кількість ступенів свободи, ніж при утворенні молекул. Пропонується модельний підхід, що відкриває нові можливості для вивчення процесів формування плівок на поверхні твердого тіла у вигляді нанокластерної підсистеми (НКП). Процес формування НКП плівкового ГП пропонується розглядати з позицій уявлень про кластеризовану фазу речовини. НКП може бути використана як складова плівкового гетеропереходу (ГП) з надзвичайно цікавими практичними застосуваннями. Такий плівковий ГП з НКП має високу фоточутливість, що може відкрити нові реальні практичні можливості для створення високоефективних надчутливих оптичних сенсорів.

Ключові слова: нанокластери, фрактал, кластеризована фаза, підсистема, гетероперехід, модель, алгоритм

Вступ і постановка задачі. Управління властивостями плівкових гетеропереходів (ГП), до складу яких входить нанокластерна підсистема (НКП), є можливим завдяки зміни

механічних, електричних або оптичних властивостей нанокластерів (НК) [1]. Властивості квантово-розмірних систем, до яких відносяться і НК, залежать від їх морфології, кількості та типу атомів, типу пасиваторів матричного оточення та інших факторів. НК, які знаходяться в матричному твердотільному оточенні, ма-

ють високий ступінь природного або штучно створеного самоупорядкування [2]. З іншого боку, НК різної симетрії представляють значний інтерес і як самостійні об'єкти, і як агрегати [3]. У такому контексті, формування НКП з НК відкриває широкі перспективи створення ГП із заданими властивостями шляхом зміни симетрії НК, варіації кількості атомів у них, зміною типу пасиваторів обірваних хімічних зв'язків тощо [1-3].

Мета роботи полягала в розробці рекомендацій, які можуть бути використані для вивчення процесу формування НКП плівкового ГП з позицій уявлень про кластеризовану фазу речовини [4].

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні **задачі**: 1) дослідити фрактальний механізм побудови НКП речовини, що формує плівковий ГП; 2) розробити математичну модель і запропонувати алгоритм синтезу НКП з НК фрагментів; 3) зосередити увагу на тих експериментальних результатах (зокрема, спектроскопічних методах), які корелюють з математичною моделлю побудови НКП і дотичні до вимірювання фізико-хімічних характеристик НК.

Запропонований у статті алгоритм ґрунтується на теоретичних (у квантово-хімічному наближенні) дослідженнях топології НКП [4,5] та експериментальних результатах [6].

Одним з плідних аспектів побудови алгоритму є проведення функціональної діагностики НКП речовини плівкового гетеропереходу на основі кремнію [4]. У роботі [3] показано, що такий матеріал, де є присутньою кластеризована фаза у вигляді НКП, має високу фоточутливість. Це може бути використано для створення ефективних сенсорів на основі плівкових ГП.

Виклад основного матеріалу. На разі, лазерні технології дають змогу виділяти і виводити у відкритий простір і на різні субстрати структурні фрагменти будь-якої дисперсності, сформовані в газоподібних, рідких і твердотільних матрицях. У цьому контексті становить особливий інтерес вивчення фізичних механізмів синергетичних процесів, що відпо-

відають за самоорганізацію когерентних з матрицею нанокластерів (НК) [1]. Уявлення про НК успішно застосовуються у моделюванні фізичних процесів у твердих тілах і приладах. У разі формування НК, у зв'язку з наявністю матричного матеріалу, виявляється задіяною значно більша кількість ступенів свободи, ніж при утворенні молекул.

Фрактальний процес контролю кластеризації речовини передбачає розгляд проміжних варіантів – між повним порядком і повним безладом. При розробці алгоритму процесу контролю побудови НКП речовини, виходячи з фрактальної концепції, слід врахувати наведені далі положення.

На базі попередніх досліджень та аналізу відомих літературних даних можна запропонувати низку рекомендацій, які слід враховувати при розробці алгоритмів контрольованого формування НКП речовини, виходячи з фрактальної концепції. Набір таких рекомендацій сформульовано у вигляді наведених далі положень.

Перше. Такі системи як НКП існують в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги. Тут заповненням стає проміжок між періодичними структурами і повністю розупорядкованими системами. Інакше кажучи, НКП речовини повинна мати певний рівень проміжного порядку. Тому при вивченні термодинамічних нерівноважних систем, що мають локальний порядок, важливим залишається умова взаємозв'язку рівня локального порядку структур і ступеня їх фрактальності.

Друге. Численні фізико-хімічні дослідження вказують на фрактальність структури більшості матеріалів і на неевклідову геометрію деформації та руйнування речовин. Істотний прогрес у вирішенні цієї проблеми досягнуто завдяки впровадженню в практику фізико-хімічного аналізу ідей, методів синергетики та фрактального аналізу, які лежать в основі неруйнівних методів контролю. Виявляється, що абсолютно неупорядковані хаотичні системи, що утворюються в нерівноважних умовах (субфази, аморфні фази, поверхні тощо), насправді виявляють своєрідні елементи впорядкування. Якщо кристали характеризуються певною си-

метрією і трансляційною інваріантністю, то нерівноважні системи, навіть якщо вони не мають квазікристалічної структури, можуть володіти властивостями хіральності [7]. Такі системи масштабно інваріантні в певному інтервалі самоподібності. Тут часто використовується оригінальний математичний апарат, а в поєднанні зі зростаючою потужністю комп'ютерів відкривається можливість проведення чисельного експерименту тестової та функціональної діагностики кластеризованої речовини, зокрема ГП до складу якого входить НКП.

Третє. Численні експериментальні дані ([5,6]; бібліографія [2-4]) свідчать про те, що наноструктури у вигляді НК, або цілих фракталів – це реальні об'єкти, які існують (саме завдяки фрактальним властивостям прихованого порядку) в розупорядкованих структурах. Проведення функціональної діагностики доводить, що багато фракталів виникають у різних фізико-хімічних процесах, які супроводжуються об'єднанням (злиттям, спіканням тощо) мікроскопічних фрагментів твердого тіла – наночастинок, або наноструктур у формі НКП, які і спостерігаються за допомогою растрової мікроскопії (електронної або атомно-силової [5,6]) (рис.1). Слід враховувати, що одна з особливостей фрактала полягає в тому, що при збільшенні його розмірів зменшується щільність речовини в обсязі, який він займає. Фрактал здатний мати пухку, діряву, голкоподібну структуру.

Четверте. Дуже важливою властивістю фракталу, що відрізняє їх від традиційних евклідових об'єктів, є необхідність визначення його розмірностей. А саме: розмірності об'ємного евклідового простору (D), фрактальної (хаусдорфової) розмірності (D_f) і спектральної (фрактальної) розмірності (D_c), що характеризує зв'язність об'єкта. Для евклідових просторів $D = D_f = D_c$. Така обставина дозволяє розглядати евклідові об'єкти як конкретний («вироджений») випадок фрактальних систем. Це означає, що для опису структури фрактальних об'єктів (наприклад, неупорядкованих, кластеризованих, або полімерних) навіть при фіксованій величині D потрібні дві фрактальні розмірності – D_f і D_c . Така ситуація відповідає положенню нерівноважної термодинаміки, згідно до якого для опису термодинамічно нерівноважних твердотільних структур, для яких не виконується критерій Пригожина-Дефая, необхідні, як мінімум, два параметри порядку [7].

Фрактальні об'єкти можуть характеризуватися пропорційним співвідношенням між масою M і лінійним масштабом вимірювання L : $M(L) \propto L^{D_m}$, де D_m – показник скейлінгу маси. На відміну від математичних фракталів, реальні фрактали (в тому числі і твердотільні) мають два природних масштаби довжини L_{min} і L_{max} , вище і нижче яких об'єкт фракталом ще (або вже) не вважається. Нижня межа пов'язана з кінцевим розміром структурних

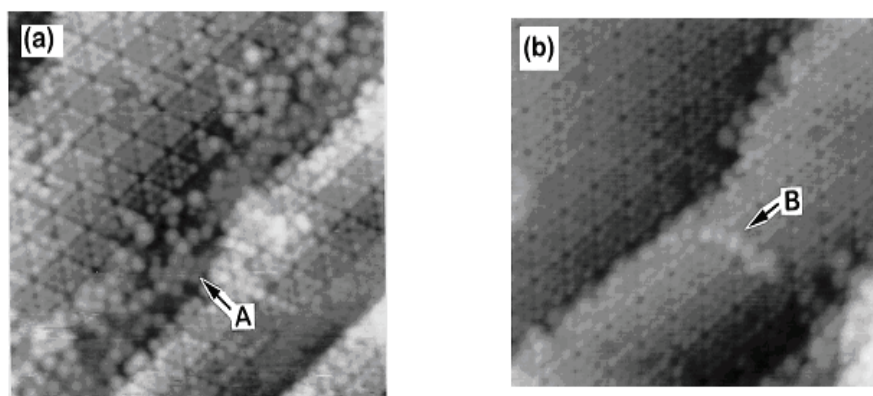


Рис. 1. Результати STM (Omicron, UHV) – досліджень поверхні Si(111)-(7X7) [6].

а) Потік іонів $8,7 \times 10^{11}$

Область локального впорядкування з гексагональною симетрією (символ А).

б) Потік кластеризованих іонів 9×10^{10}

Одновимірна кластеризована область (символ В).

елементів, а верхня – з прагненням до межі D_f . Для кластеризованих матеріалів $L_{\max}$ має порядок декількох ангстрем, а $L_{\min}$ – декількох нанометрів. Відзначимо, що цей же інтервал існування локального порядку, що є характерним для НКП, де нижньою межею є розмір (довжина) статистичного сегмента, а верхньою – відстань між НК в НКП [4].

Важливим аспектом є зміна фрактальної розмірності твердих тіл при моделюванні їх на фрактальних, а не на евклідових решітках [7]. З практичної точки зору це положення стає дуже важливим при дослідженні багатоконпонентних систем.

П'яте. Введення у твердотісну матрицю дисперсного наповнювача призводить до «збурення» її структури. В рамках фрактального аналізу це виражається у збільшенні фрактальної розмірності цієї структури. Іноді частинки дисперсного наповнювача формують у полімерній матриці каркас, що має фрактальні (у загальному випадку мультифрактальні) властивості і характеризується фрактальною розмірністю. Отже, формування НКП з НК відбувається не у евклідовому, а у фрактальному просторі, що і визначає видозміни структури кластеризованої матриці у ГП.

Шосте. З'єднані воедино НК, наприклад – атомів кремнію, здатні формувати НКП – різновид кластерної фази – структури, яка має фрактальні властивості, зберігаючи при цьому невеликі розміри (нанометрового діапазону) і відносно однорідний розподіл кластеризованої речовини. Прикладом такої речовини є пористий стан (por-Si, por-Ge, аерогель, гексогель тощо).

Зокрема, аерогелі – це розряджена, пухка речовина, утворена з твердих наноструктур. Фрактальний кластер формується з НК фрагментів, які, немов «склеєні» між собою. Геометричний розмір НК фрагментів буде значно меншим, ніж розмір фрактального утворення. У цьому випадку структурними елементами НКП, його «гілками», є НК фрагменти різної морфології (геометричної симетрії: тетраедричної, поліедричної тощо) і розмірів.

Проводячи аналіз серії досліджень фракталів, ми дійшли висновку, що можливими механізмами, відповідальними за процес формування фрактальних агрегатів кремнію у вигляді НКП, є:

- полімеризація, осадження або агрегація ізольованих малих НК фрагментів у доволі великі НК фрагменти, що мають форму: а) тонкої плівки (наприклад, НКП у плівковому ГП); б) поліедра, подібного до сфери (наприклад, кластеру [4]) тощо. На цьому етапі можливим стає процес формування великої зв'язаної кластеризованої фази;

- дифузія, розпад, або процеси розсіювання, які призводять до розвитку нової наноструктури, або до зміни геометричної структури «старої». Цей процес може відбуватися одночасно з процесом формування пористих структур (наприклад, por-Si);

- фракталізація зразків завдяки механічному впливу, особливо під дією сил стиснення протягом повільного процесу висихання.

У свою чергу, процеси агрегації наноструктур можна розділити на два типи: а) з'єднання НК з цілою НКП. Причому НК фрагменти вільно переміщуються, примикаючи до фрактальних агрегатів, подібно до моделі наростання тонкої плівки; б) з'єднання рухомих НК, які, стикаючись, з'єднуються разом, формуючи НКП подібно до процесу утворення ізольованих колоїдів. У кожному з цих випадків ймовірність «зчеплення» може бути параметром, який і визначає фрактальну розмірність кластеризованої фази, зокрема у вигляді НКП.

Сьоме. Необхідно взяти до уваги наступні обмеження: 1) дифузія обмежує такі процеси агрегації, де «зчеплення» відбувається при першому ж зіткненні (наприклад, при стисненні речовини в «швидких» за часом процесах з'єднання НК фрагментів). У цьому випадку, тобто в процесі дифузійного обмеження кластеризованої фази, фрактальна розмірність є меншою за дві одиниці. За нашими оцінками вона дорівнює $D=1,78$; 2) реакція обмеження агрегації НК у НКП. Це так звана хімічна модель, згідно до якої величезна кількість зіткнень є необхідною умовою. Тут фрактальна

розмірність вже перевищує дві одиниці, але є меншою за три (відповідає величині $D = 2,1$). Це саме така ситуація, коли існує обмеження формування кластеризованої фази за рахунок хімічної реакції.

Відповідно до моделі розвитку НКП, передбачається, що процес структуроутворення відбувається за рахунок формування ланцюга нескінченної кількості НК або (з точки зору теорії перколяції) такого фрактального кластера, який охоплює весь доступний простір. У такому випадку, структуроутворення відрізняється від перколяції, оскільки в моделі розвитку НКП слід прийняти до уваги кінетичний аспект процесу її розростання. Якщо процес зростання є повільним (у порівнянні з рухливістю НК), то структуроутворення описується в рамках такої моделі розвитку фрактального кластера. І навпаки, якщо процес зростання дуже швидкий, кінетична модель структуроутворення є більш підходящою. Дослідження впливу хімічних параметрів на процес утворення, наприклад, наноструктур кремнезему, і, таким чином, на фрактальну розмірність кластеризованої фази, наведено в [4]. Показано, що структуроутворення і осадження – це два можливих результати агрегації мономерів у розчиннику.

Восьме. Формою росту НК можна керувати, вносячи зміни в реакційну здатність мономерів, яка обумовлена концентрацією «обірваних» хімічних зв'язків. Структуроутворення спостерігається тоді, коли агрегат росте зі стану з фрактальною розмірністю, що меншою за три одиниці ($D < 3$). Вибір моделі зростання залежить від відносної реакційної здатності мономерів, яка пов'язана з координаційним числом типу атома з якого утворено НК. Кінцевий стан залежить від послідовності різноманітних режимів зростання. Якщо реакційна здатність мономерів є меншою за 1, то це відповідає такій реакційній здатності системи, для якої кількість вже сформованих хімічних зв'язків зменшується. Зокрема, реакційна здатність мономерів в ізолюваному стані є найвищою і мономері мають максимальну хімічну активність. Фрактальна розмірність збіль-

шується при зменшенні радіуса формування кластеризованої фази речовини. Наприклад, якщо реакційна здатність мономерів дорівнює 10^{-3} , то $D=1,75$; для величини, що є меншою за 1,6, а розмірність НКП є меншою ніж 3 (тобто, $D_m < 3$). Слід зауважити, що тут порогова величина фрактальної розмірності становить $D_m = 3$. Вище порогового значення фрактальної розмірності, при осадженні щільних НК, поверхня залишається реакційно активною. Ці результати можуть бути використані в процесі вивчення такої структури, як силікагель, що синтезований із кремнію [5].

У бібліографії монографії [4] наведено експериментальні дані, що отримані методом азотної десорбції, розподілу структур, де містяться реальні НК з кількістю у 40, 60, 100 атомів кремнію (Si_{40} , Si_{60} , Si_{100}).

Зіставляючи наші розрахункові дані про фрактальну розмірність наноструктур з результатами експерименту, запропоновано алгоритм проведення діагностичної оцінки дослідження НКП за допомогою фрактального підходу, який ілюструє рис. 2. Ілюстрація ліворуч на рис.2 відповідає модельному переходу від малих поліедричних НК до фрактальних наночастинок і поліедричних структур. Праворуч – експериментальні криві розсіювання [6].

Нами пропонується наступна модель формування НКП з НК (що схематично ілюструє рис. 3): 1) проводиться квантово-хімічна оцінка морфологічної структури НК, розміри яких коливаються від декількох до сотні ангстрем. Для цього використовується: а) параметризований метод функціоналу електронної густини – PDFT – в алгоритмі GAMESS, що описаний у роботах [2,4] (метод PDFT [2,4]; б) напівемпіричний підхід ІЕНТ-альфа [4]; в) потенціали міжатомної взаємодії, зокрема, Стілінджера-Вебера [3]; 2) проводиться оцінка параметрів фрактальної структури із застосуванням підходів, що описані у монографії [7].

Як приклад, використовуючи модель формування НКП шляхом дифузійно-обмеженого з'єднання НК, можна провести структурну діагностику процесу утворення, наприклад, зольгелю, де фрактальна розмірність (за оцінками в

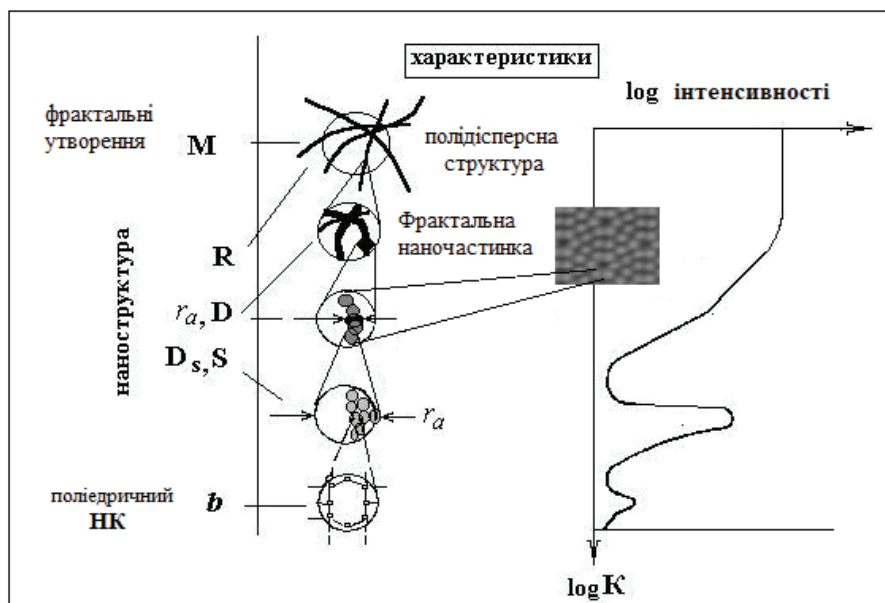


Рис. 2. Схема формування НКП на основі фрактального підходу із застосуванням результатів експерименту. Позначення характеристик:

M – молекулярна маса фрактального кластера, R – розмір фрактального кластера, D – фрактальна розмірність, r_a – радіус наноструктури, S – площа поверхні наноструктури, D_s – ступінь шорсткості наноструктури, b – довжина хімічного зв'язку, K – експериментальні характеристики розсіювання [6].

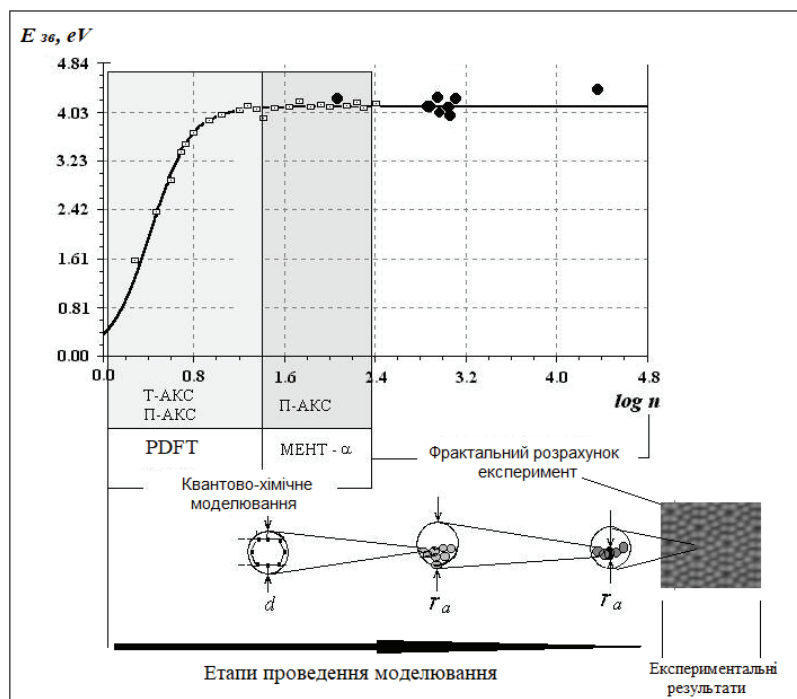


Рис. 3. Схема проведення модельного дослідження формування НКП в рамках фрактального підходу. Дослідження властивостей НК відбувається в рамках математичних моделей із застосуванням методів квантової теорії хімічного зв'язку в локальному наближенні параметризованого функціоналу електронної густини (ПДФТ) в алгоритмі GAMESS (що описаний в [1,4]). Позначення характеристик: $E_{зв}$ – енергія хімічного зв'язку між атомами НК; d – «діаметр» атомарної кластерної структури (АКС) тетраедричної симетрії (Т-АКС) і поліедричної форми (П-АКС), n – кількість атомів у НК, r_a – радіус наночастинки.

реальному просторі) змінюється за степеневим законом кореляційної функції ($g(r,t)$) пропорційна r^{D-3} . Якщо $3 < r < 2$, тоді кореляційна функція зростає, а це означає, що відбувається збільшення концентрації атомів у НКП. І навпаки, мас-фрактальна розмірність зменшується для концентрацій, що є більшими за поріг структуроутворення.

Висновки. Таким чином, у роботі представлені рекомендації, які можуть бути використані для вивчення процесу формування НКП плівкового ГП з позицій уявлень про кластеризовану фазу речовини [4].

Проведено дослідження фрактального механізму побудови НКП речовини, що формує плівковий ГП. При побудові алгоритму ми враховували, що уявлення про фрактали є особливо плідним у проведенні функціональної діагностики НКП речовини на поверхні твердого тіла, де з усього різноманіття наноструктур можна виділити ряд фрактальних агрегатів і фрактальних НК [4,7].

Розроблено математичну модель і запропоновано алгоритм синтезу НКП з НК фрагментів. На основі математичної моделі запропоновано алгоритм візуалізації і метод синтезу кластерних фрагментів в єдину кластеризовану фазу речовини. Алгоритм дозволяє описати процес проектування, розпізнавання і дослідження топології НК, що формують НКП. Пропонований підхід відкриває можливість дослідження механізмів зміщення атомів в НК під дією електронного збудження.

Доцільність застосування експериментальних підходів, зокрема спектроскопічних методів, дозволяють підвищити точність розрахунку фізико-хімічних характеристик як НК так і НКП в цілому.

Запропонований нами підхід відкриває нові перспективи в напрямку вивчення досить великих НК, дозволяючи подолати обчислювальні труднощі. В рамках квантово-хімічного підходу (з використанням параметризованого методу функціоналу електронної густини – PDFT – в алгоритмі GAMESS, що описаний у роботах [2,4], можна досить точно провести облік зміни характеру гібридизації атомних

орбіталей в процесі структурних перебудов (морфологічних змін) НК (наприклад, проаналізувати процес релаксації об'єкта). Крім того, безперервно уточнюються потенціали взаємодії стосовно досягнутого миттєвого розташування атомів в НК. Розрахунковим чином встановлено, що істотний вплив на похибку отриманих результатів мають вибір базисних хвильових функцій і крок інтегрування за часом.

Практичні результати. Як практичний результат, запропоновано методи управління властивостями плівкового ГП з НКП на основі кремнію. Кластеризована фаза твердотільної речовини, у вигляді плівкового ГП з НКП, має високу фоточутливість [3], що може мати реальні практичні результати для створення високоефективних надчутливих оптичних сенсорів.

Список використаної літератури

- [1]. Kovalchuk V. V., Popriaha D. O. (2025) Optical Properties of the Semiconductor Nanoclusters *Romanian Journal of Applied Sciences and Technology*, Vol. 28, 35–42
- [2]. Glushkov A. V., Kovalchuk V. V., Sofronkov A. N., Svinarenko A. A. (2020) Optimized quasiparticle density functional approach for multielectron atomic systems *Photoelectronics*, Vol. 29, 38–44
- [3]. Kovalchuk V. V., Smorzh M. V. (2022) Sensitive element of an intellectual sensor (for measuring physical and chemical characteristics) *Journal of physics and electronics* Vol. 30 (2), 67–74
- [4]. Kovalchuk V. V. (2007) Klasterna modyfikatsiia napivprovodnykovykh heterostruktur, K.: «Hi-Tech». 309 p. [in Ukrainian].
- [5]. Hersam M. C., Guisinger N. P., Lydrng J. W. (2009) Silicon-based molecular nanotechnology *Nanotechnology* Vol.11, 70–76
- [6]. Watanabe M. O., Murakami H., Miyazaki T., Kanayama T. (2008) Deposition of hydrogenated Si clusters on Si(111)-(7x7) *Phys. Rev. Lett.* Vol. 81 (24), 5362–5364
- [7]. Mandelbrot B. B. (2004) Fractals and Chaos: The Mandelbrot Set and Beyond. N. Y.: Springer-Verlag 308 p.

Стаття надійшла до редакції 06.08.2025 р.

PACS: 61.46.w+61.46.Bc+31.10.z+03.65.w

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

FORMATION OF A NANOCLUSTER SUBSYSTEM OF A FILM HETEROTRANSITION

V. V. Kovalchuk, D. O. Popriaha

South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky
71 Staroportofrankivska St, Odesa, 65020, Ukraine

Abstract. Laser technologies enable the separation and removal into open space, as well as onto various substrates, of structural fragments of any dispersibility formed in gaseous, liquid, and solid matrices. The work focuses on the study of synergistic processes responsible for the self-organization of nanoclusters (NC) coherent with the matrix. When forming NC, due to the presence of matrix material, a significantly greater number of degrees of freedom are involved than in the formation of molecules. A model approach is proposed that opens up new opportunities for studying the processes of film formation on the surface of a solid body in the form of a nanocluster subsystem (NCS). The process of NCS film GP formation is proposed to be considered from the perspective of ideas about the clustered phase of matter. NCP can be used as a component of a film heterojunction (HJ) with extremely interesting practical applications. Such a film HJ with NCP has high photosensitivity, which can open up new real practical opportunities for the creation of highly efficient hypersensitive optical sensors.

Keywords: nanoclusters, fractal, clustered phase, subsystem, heterojunction, model, algorithm