

*It was offered an analysis method of quantum dots propagation dynamic from the photoluminescence spectrums evolution of solutions. This method makes it possible to obtain necessary measurement results without retrieving probe samples from reactor. It was presented the results of the PbS nanoparticle propagation research in the  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  precursor reaction mixture unstabilized by surfactants. Time windows and features of formation stages of nanoparticles with different sizes were determined by changing intensity and wavelength of photoluminescence spectrum maximums.*

**Colloidal quantum dots, lead chalcogenides, propagation dynamic**

УДК 53.072.2

*Е. Н. Муратова, А. И. Шпаковский*

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА НА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Описана программа на языке Javascript, которая позволяет моделировать процесс роста перколяционного кластера на пористой поверхности. Путем варьирования различных параметров были рассчитаны значения и построены зависимости порога протекания от радиуса пор и молекул воды, а также от расстояния между порами для разных типов решеток.*

**Моделирование, пористый анодный оксид алюминия, перколяция, порог протекания, концентрация пор, тип решетки**

Усиливающаяся в последние годы потребность в миниатюрных приборах различного назначения [1], [2] стимулирует ученых-исследователей к изучению новых свойств и возможностей наноматериалов. Одним из классов современных активно применяемых материалов являются пористые наноматериалы (оксиды и полупроводники) [3], [4], например, пористый оксид алюминия (ПОА) [5], [6] и пористый кремний (ПК) [4], [7]. Они применяются в технологиях ИМС и МЭМС, сенсорике, оптоэлектронике, альтернативной энергетике, медицине и др. Варьируя режимы электрохимического анодирования, можно управлять топологическими параметрами данных материалов, изменяя тем самым их физические свойства.

Интересным явлением, свойственным пористым материалам, является перколяция (явление протекания или непротекания жидкости/тока) на их поверхности. Совокупность элементов, по которым происходит протекание, называется перколяционным кластером. Фактически получается задача с распределенными на поверхности выходами пор и возникающими между ними каналами. В общем виде для решения данной задачи требуется большое количество вычислений. В связи с этим актуальным вопросом в этой области является разработка программы, с помощью которой можно моделировать процесс роста перколяционного кластера и получать числовые значения порога протекания.

Рассматриваемым примером является задача с водяным кластером на поверхности. Попытка такого расчета проводилась в [5], [8], где полученное значение фрактальной размерности (равное 1.54) было близко к размерности Хаусдорфа–Безиковича (1.62). Предметом исследования являлся реальный физический объект – двумерный кластер координатно-насыщенного монослоя сорбированных молекул воды в пористом кристалле, а результаты были получены за счет обработки спектров ЯМР.

Авторами настоящей статьи решались задачи как научного, так и учебного плана по моделированию роста эволюции водяных кластеров на пористой поверхности. При этом нужно отметить, что определяющим параметром роста перколяционного кластера являются центры, связанные с выходом пор, в которых происходит капиллярная конденсация. Образовавшиеся в результате конденсации мениски на открытых концах субнанопор играют роль центров адсорбции, связывая мигрирующие по поверхности молекулы воды посредством водородных связей, параллельных поверхности. Таким образом, на поверхности пористого слоя вблизи выходов субнанопор возникают островки молекул с ограниченной подвижностью. Этот процесс ведет к образованию координационно-насыщенного мономолекулярного слоя при соответствующем увеличении влажности.

Рассматриваемое в данной статье модельное представление позволяет наблюдать рост перколяционного кластера при осаждении воды на пористую поверхность, а также получить числовые значения горизонтального и вертикального протеканий. Под порогом протекания ( $X_c$ ) понимается минимальная концентрация молекул воды, при которой возникает протекание. Одним из видов теории перколяции являются решеточные задачи (рис. 1), которые, в свою очередь, делятся на задачи связей (рис. 1, а) и задачи узлов (рис. 1, б). В задаче связей предполагается, что связи между узлами могут быть двух типов: целыми или разорванными (блокированными). Задача узлов отличается от задачи связей тем, что блокированные связи распределены на решетке не поодиночке – блокируются все связи [9], [10].

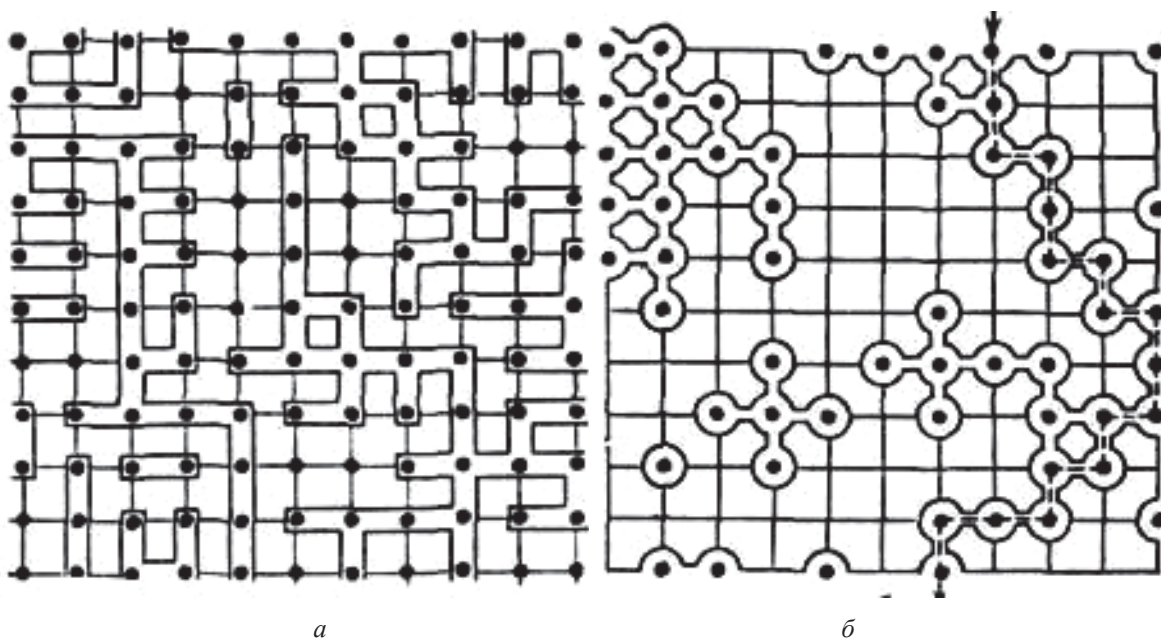


Рис. 1

В данной программе решается задача связей и порог протекания (в процентах) считается как часть поверхности, покрытая водой:

$$\Theta = N \frac{N_{\text{мол}} \cdot S_{\text{мол}}}{S_{\text{обл}} - N_{\text{пор}} \cdot S_{\text{пор}}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{мол}}$  – количество молекул воды;  $S_{\text{мол}}$  – площадь одной молекулы;  $S_{\text{обл}}$  – площадь области расчета;  $N_{\text{пор}}$  – концентрация пор;  $S_{\text{пор}}$  – площадь одной поры.

**Описание алгоритма программы.** Программа написана на языке Javascript, что позволяет запускать её на большинстве компьютеров и современных мобильных телефонов. В программе принимается ряд допущений. Считается:

– что к началу расчета поры уже полностью заполнены водой, следовательно, выход водяного мениска является активным центром для зарождения кластера. На рис. 2 схематично представлен слой пористого оксида алюминия, заполненного водой;

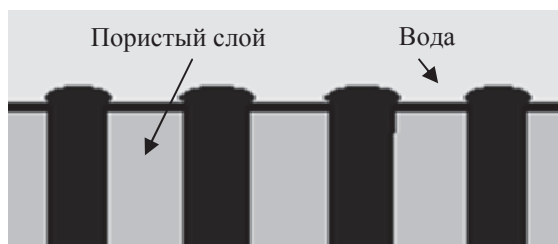


Рис. 2

– и молекулы воды, и поры являются круглыми (с точки зрения моделирования они являются одинаковыми объектами, различающимися лишь радиусом);

– появляющиеся молекулы воды прилипают уже к существующим кластерам, а не образуют новые;

– вновь выпавшая молекула прилипает к той молекуле, которая находится ближе всего к месту её падения.

Последнее допущение позволяет избежать долгого моделирования блуждания новой молекулы по расчетной области. Для выставления новой молекулы воды программа выполняет следующие шаги:

- 1) выбирается случайная точка на карте, куда падает новая молекула;
- 2) ищется ближайшая к этой точке молекула (предполагается, что в результате случайных блужданий молекула приблизится именно к ней);
- 3) выбирается точка, куда может встать новая молекула – на расстоянии двойного радиуса молекулы от центра выбранной молекулы (найденной на шаге 2) в направлении случайной точки (выбранной на шаге 1);
- 4) проверяется, есть ли вблизи этой точки (на расстоянии меньше двойного радиуса) другие молекулы;
- 5) если нет, то новая молекула ставится в эту точку;
- 6) если есть, и только одна, то новая молекула ставится так, чтобы соприкасаться с обеими.

Протекание в данной программе, в отличие от [10], считается не по отдельным молекулам, а по кластерам. Кластер – это совокупность молекул, между которыми возможно протекание. Изначально кластеров столько же, сколько пор, и каждая пора принадлежит отдельному кластеру. Впоследствии, при прилипании новой молекулы к существующей (шаг 5 алгоритма), новая молекула считается принадлежащей к тому же кластеру. При прилипании молекулы к двум одновременно проверяется, не принадлежат ли они разным кластерам: если принадлежат, то считается, что между ними возможно протекание. С учетом этого проверяется протекание через всю область расчета – от любого из кластеров, расположенных вдоль левой границы, до любого из кластеров, расположенных вдоль правой границы (и так же сверху вниз). Так же, как и в [10], отдельные кластеры считаются либо «активными» (из них можно «дойти» до левой границы), либо нет. Когда протекание возможно во всех направлениях (и по горизонтали, и по вертикали), программа завершает свою работу.

Для оценки быстродействия данной программы было выбрано несколько персональных компьютеров. На компьютере средней мощности с процессором Intel® Core™2 Duo T5500 (1.66 ГГц) и 1 Гб памяти DDR2 (266 МГц) «маленькая» задача (область расчета –  $200 \times 200$  нм) рассчитывается за 30 с. На более мощном компьютере (процессор Intel® Core™ i7-2600 (3.80 ГГц), память DDR3 (667 МГц, 8 Гб)) решение «большой» задачи (область расчета –  $1000 \times 1000$  нм) занимает 20 мин. Такой скорости удалось достичь за счет использования некоторых приемов. Во-первых, сразу было очевидно, что большую часть времени программа тратит на поиск молекул воды, лежащих вблизи заданной точки. Действительно, когда количество выпавших молекул воды составляет десятки тысяч, их перебор может составлять значительное время. Поэтому вся область расчета разбивается на большое число маленьких ячеек, и каждая молекула воды приписывается одной или несколькими ячейкам. При поиске молекул воды, лежащих в пределах заданной области, сначала выбираются ячейки, входящие в эту область, а потом проверяются все молекулы воды, лежащие в этих ячейках. Оптимальной производительности удалось достичь при размере ячейки сетки в четыре раза большем размера молекулы воды. Причины этого соотношения не исследовались.

Однако иногда (на втором шаге алгоритма) требуется найти ближайшую молекулу независимо от того, на каком расстоянии она лежит. В таком случае поиск сначала ведется в той ячейке, куда попала случайная точка. Если там ничего не удалось найти, то происходит увеличение области поиска во всех направлениях в геометрической прогрессии (1, 4, 9, 16, ...), пока не будет найдена ближайшая молекула воды. При поиске места для следующей молекулы воды используется предыдущее значение области поиска, уменьшенное на 1 шаг геометрической прогрессии. Это позволяет увеличить скорость поиска ближайшей молекулы воды в начале моделирования, когда молекул воды ещё мало и необходимо использовать большую область поиска, чтобы найти ближайшую. Следует заметить, что теперь скорость моделирования (добавления новых молекул) практически не зависит от количества уже присутствующих молекул.

При помощи инструментов профилирования было выявлено, что рисование также занимает существенное время. Использование готовых изображений вместо рисования одинаковых окружностей увеличило производительность на 20 %.

**Описание интерфейса программы.** Лицевая панель программы представлена на рис. 3. Перед началом работы программы нужно выбрать необходимые условия: тип решетки, параметры массива пор, параметры выпадающих капель воды. После нажатия на кнопку старт программа начинает работать.

Для простоты реализации расчетная область имеет форму квадрата, а форма пор и молекул воды – форму круга.

Перед началом расчета есть возможность выбирать тип решетки, в которой расположены поры: квадратная, треугольная или шестиугольная. Следует, однако, заметить, что выпадающие молекулы воды располагаются произвольно и их расположение не подчиняется никакой решетке. Программа позволяет проводить серии расчетов при вариации какого-либо одного параметра, для выявления зависимостей. Для этого нужно выбрать в строке «менять параметр» изменяемую величину и ввести ряд значений этой величины.

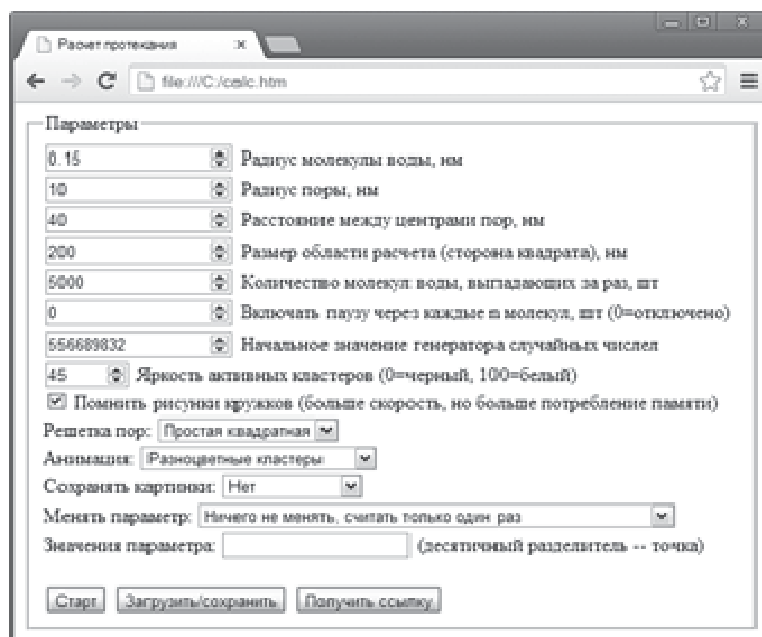


Рис. 3

В ходе расчета программа может изображать текущее состояние области моделирования (параметр «Анимация»). Для наглядного изображения процесса роста перколяционного кластера существует функция «Разноцветные кластеры», при включении которой объединяющиеся кластеры рисуются разными цветами. Кроме того, можно менять «увеличение» и смотреть разные области роста перколяционного кластера с увеличением в 10 раз; менять «режим рисования» и получать отдельно горизонтальное/вертикальное протекание или убирать изображение.

Одновременно с этим рассчитывается заполняемость области расчета молекулами воды (1), в момент появления протекания это значение фиксируется и считается порогом протекания. При необходимости точного воспроизведения результатов существует опция «Начальное значение генератора случайных чисел». По умолчанию там записано произвольное случайное число. Если повторять эксперименты с одинаковым значением этого параметра (например, 0), то программа будет выдавать одинаковые результаты.

**Результаты и обсуждения.** После того как программа заканчивает расчет, можно анализировать результаты. В области результатов появляется таблица с выходными данными, в которой отображаются рассчитанные значения горизонтального и вертикального протеканий (пример представлен в таблице).

| Значение варьируемого параметра | Горизонтальное протекание, % | Вертикальное протекание, % | Время расчета, с |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------|
| 10                              | 34.66                        | 34.66                      | 55               |
| 12                              | 35.48                        | 34.21                      | 54               |
| 15                              | 34.73                        | 36.73                      | 89               |

В том случае, если проводилось сразу несколько расчетов с изменением какого-либо параметра, то в первом столбце указывается его значение.

Изображения, получаемые в результате работы программы, являются динамическими. Программа позволяет контролировать количество молекул, представленных на изображении. Таким образом можно проследить историю роста кластера (рис. 4).

На рис. 4 представлена динамика роста перколяционного кластера с различным количеством выпавших молекул воды на пористой поверхности с шестиугольной решеткой (*a* – 80 молекул; *б* – 15 000 молекул; *в* – 18 000 молекул; *г* – 21 000 молекул). Большие круги в узлах – это модели пор, маленькие кружки – это молекулы воды.

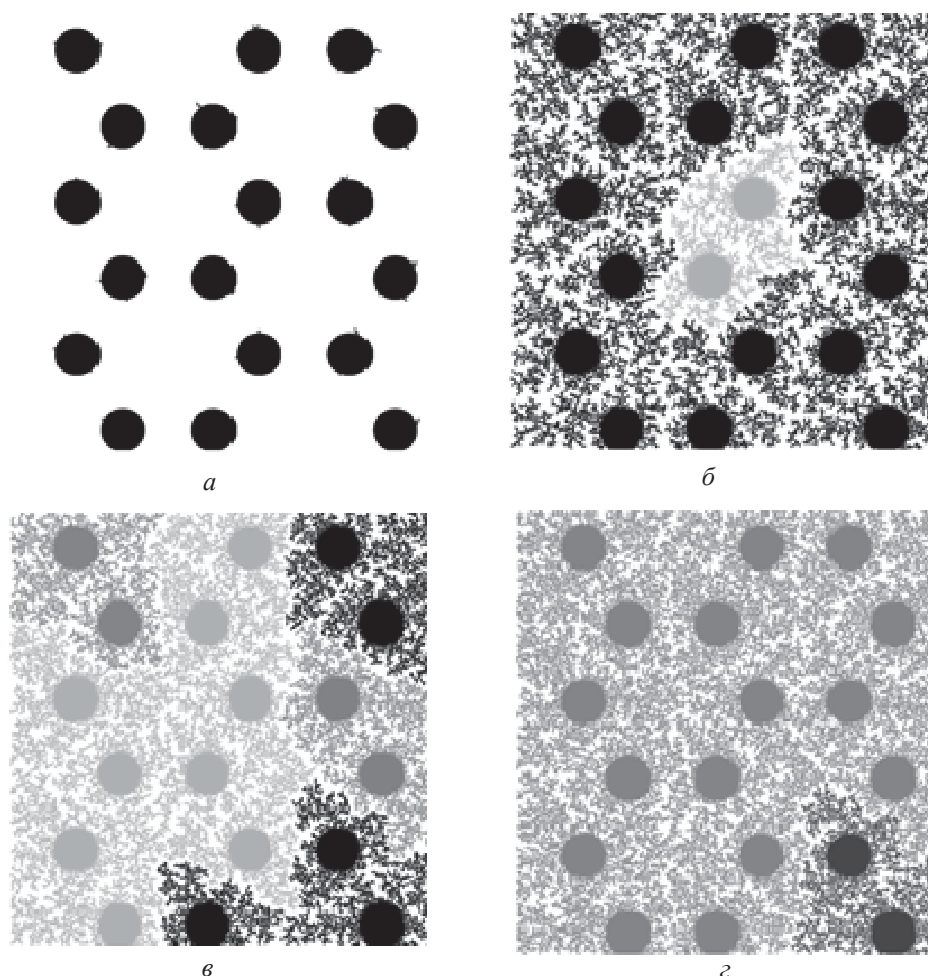


Рис. 4

Кроме того, можно увеличивать/уменьшать масштаб изображения, что дает возможность проследить полностью процесс формирования кластера путем контроля поэтапного осаждения молекул воды. На рис. 5 представлено увеличенное изображение результата работы программы, представленного на рис. 4, *г*.

По результатам работы программы были построены зависимости порога протекания для трех типов решеток (1 – шестиугольная, 2 – квадратная, 3 – треугольная) при вариации некоторых параметров: радиуса пор (при  $R_{H_2O} = 0.2$  нм;  $L = 220$  нм, где  $L$  – расстояние между порами), радиуса молекулы воды (при  $R_{пор} = 40$  нм;  $L = 220$  нм), расстояния между порами (при  $R_{H_2O} = 0.2$  нм;  $R_{пор} = 40$  нм), что представлено на рис. 6, *a–в*.

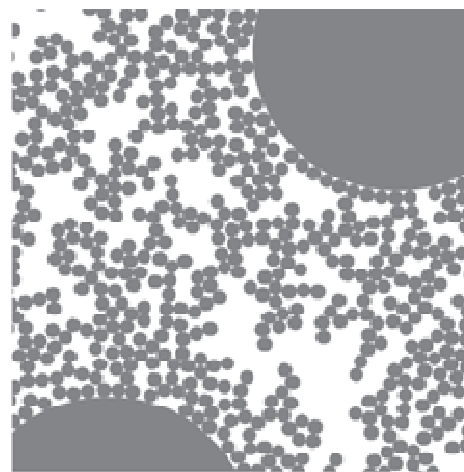


Рис. 5

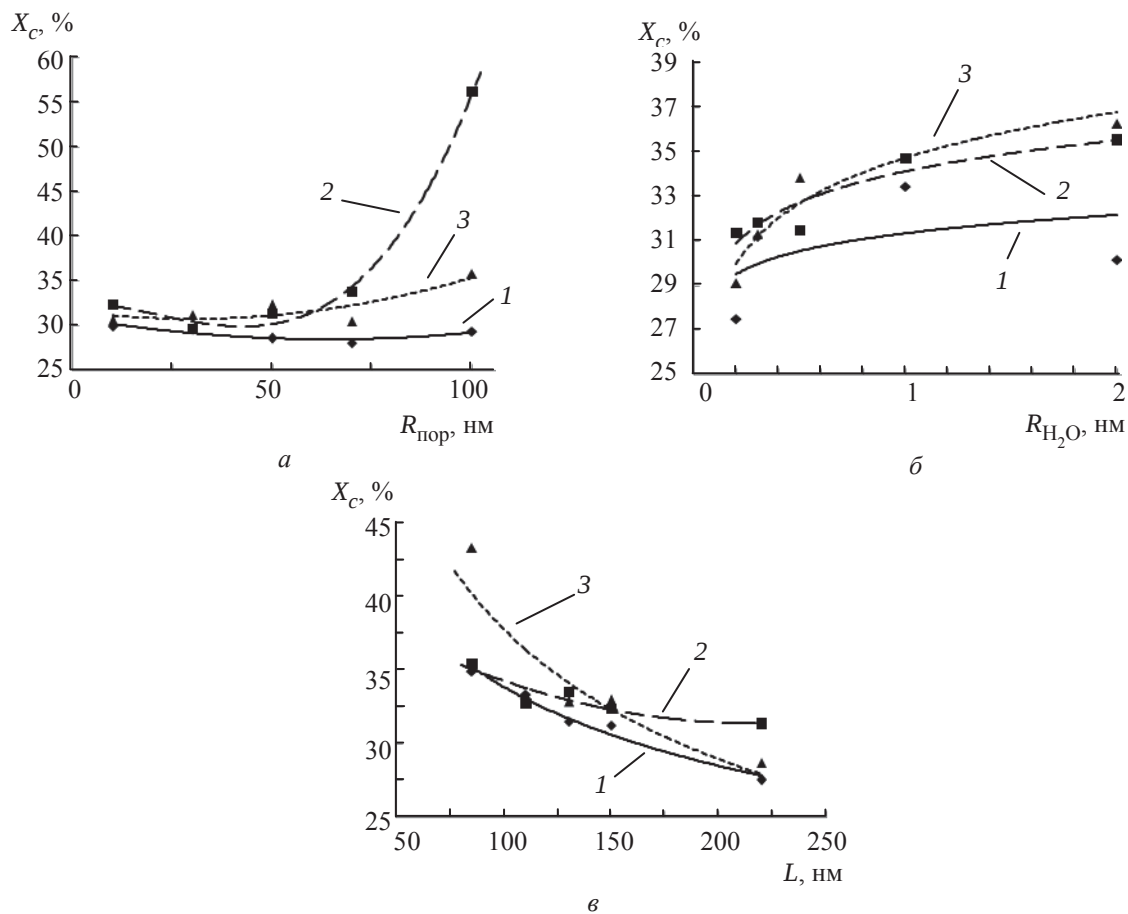


Рис. 6

Исходя из этих графиков, можно заметить, что порог протекания зависит от радиуса пор и расстояния между порами по функции возрастающей и убывающей экспоненты, а от размера молекул воды зависимость коренная, т. е. более слабая. Таким образом, опираясь на выявленные зависимости, можно подобрать оптимальные условия для получения требуемого порога протекания. Кроме того, на результат влияет тип выбранной решетки. Из графиков видно, что чем больше узлов в решетке, тем выше значение порога протекания. Данные закономерности характерны для расчета как горизонтального, так и вертикального протекания.

В данной статье описана программа, позволяющая моделировать процесс роста перколяционного кластера на пористой поверхности. Данная программа позволяет управлять различными параметрами, выводит изображения и рассчитывает порог протекания. По выходным данным были построены зависимости порога протекания от радиуса пор, радиуса молекул воды и расстояния между порами. Опираясь на данные результаты можно формировать структуры с заданными параметрами в зависимости от требуемых значений порога протекания.

На основе результатов, полученных авторами, разрабатывается цикл лабораторного практикума по дисциплине «Технология пористых наноматериалов» магистерской программы № 210161.68 «Нанотехнология и диагностика», направление подготовки № 210100.68 «Электроника и нанoeлектроника».

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2010–2013 гг.: соглашение № 14.В37.21.1089 и соглашение № 14.132.21.1662 от 01.10.2012 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муратова Е. Н. Формирование пористых слоев на основе оксида алюминия для целей микробиологии // Молодой ученый. 2012. № 10. С. 14–17.
2. Технологии формирования и применение нанослоев и нанопористых композиций  $Al_2O_3$  для микро- и нанотехники / Т. М. Зимина, Е. Н. Муратова, Ю. М. Спивак, В. Е. Дрозд, А. А. Романов // Нано- и микро-схемотехника. 2012. № 12. С. 15–24.
3. Пат. RU 122385 МПК C25B. Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников / П. Г. Травкин, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников. Оpubл. 01.06.2012.
4. Основы водородной энергетики / под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Тербукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288 с.
5. Определение параметров пористой структуры в  $por-Si$  и  $por-Al_2O_3$  путем компьютерной обработки данных растровой и атомно-силовой микроскопии / Ю. М. Спивак, Е. Н. Соколова, О. С. Петенко, П. Г. Травкин // Молодой ученый. 2012. № 5. С. 1–4.
6. Мошников В. А., Соколова Е. Н., Спивак Ю. М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 2. С. 13–19.
7. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния / А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, вып. 3. С. 383–392.
8. Магнитно-резонансная спектроскопия пористых квантово-размерных структур / А. И. Мамыкин, В. А. Мошников, А. Ю. Ильин // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 3. С. 356–358.
9. Основы золь-гель-технологии нанокмпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. 2-е изд. СПб.: Элмор, 2008. 225 с.
10. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. Вып. 19. М.: Наука, 1982. 260 с. (Библиотечка «Квант»).

E. N. Muratova, A. I. Shpakovsky

#### COMPUTER SIMULATION OF PERCOLATION CLUSTERS GROWTH ON A POROUS SURFACE

*The article describes a programme written in Javascript, which allows to simulate the process of percolation cluster growth on a porous surface. Varying different parameters, the threshold percolation values and its dependence on pores radius and the water molecules, as well as on the distance between pores for different lattice types were calculated and shown on plot.*

**Simulation, porous anodic alumina, percolation, the percolation threshold, the concentration of pores, lattice type**

УДК 539.2(075)

**И. Е. Кононова (Грачева)**

### СОСТОЯНИЕ ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

*Обобщены результаты экспериментов по разработке функциональных иерархических материалов с фрактальной структурой. Показаны новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос» на основе наноматериалов с иерархической структурой пор. Установлена возможность проведения направленного золь-гель-синтеза композиционных наноструктурированных материалов на основе магнитных наноразмерных металлооксидных зерен, распределенных внутри сетчатых структур из диоксида кремния с иерархией пор.*

**Иерархическая структура, пористые наноматериалы, металлооксиды**

В 1946 г. по инициативе заслуженного деятеля науки и техники РФ проф. Н. П. Богородицкого, выдающегося ученого, организатора высшего образования в области твердотельной электроники в СССР, на базе Ленинградского электротехнического института была основана кафедра электротехнических материалов. В 1951 г. кафедра была преобразована в кафедру диэлектриков и полупроводников (ДП), в 1995 г. – в кафедру микроэлектроники (МЭ), в 2011 г. – в кафедру микро- и нанoeлектроники (МНЭ).