

УДК 004.421 + 539.216.1

© 2013 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук,
А.С. Бартошин
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

ОПОСРЕДОВАННАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРЫ БАДДЕЛЕИТА

Рассматривается визуальная модель электронной структуры элементарной ячейки кубического оксидного кристалла. Приведены результаты моделирования характеристик электронной поляризации рассматриваемого кристалла.

Ключевые слова: кибернетическая модель, радиус электронной орбитали, метод равномерного поиска, элементарная ячейка кристалла, коэффициент компактности кристалла.

Введение

Современные наукоемкие технологии становятся все более требовательными к эксплуатационным параметрам электротехнических материалов, при этом на фоне значительного роста производительности вычислительной техники, а также улучшения методик распределенных вычислений наблюдается проблема ограниченности сырьевых и энергетических ресурсов. Именно поэтому в сложившейся ситуации одним из наиболее эффективных подходов к исследованию физико-химических свойств материалов является их изучение посредством методов предварительного компьютерного моделирования изучаемых характеристик.

Выбор объекта исследования обоснован тем, что кристалл диоксида циркония ZrO_2 (бадделеит) – перспективный материал, широко используемый в современных радиотехнических и электронных устройствах, поэтому имитационное моделирование его электронно-атомной структуры является достаточно актуальной научно-технической задачей, эффективное решение которой может оказаться весьма полезным для реализации соответствующих конструкторских разработок.

Общая характеристика предлагаемого метода

В работах [1 – 3] было показано, что визуализация структурных особенностей наносистем может быть реализована посредством решения двух независимых задач: во-первых, пространственного геометрического моделирования положения узловых точек их атомного ядерного каркаса; во-вторых, графического вы-

вода внешних границ электронных оболочек, окружающих атомные ядра.

Для решения первой из рассматриваемых задач могут быть использованы стереохимические формулы расчета межъядерных расстояний R в кристаллах, учитывающие структурный тип их решеток, ключевая идея которых была впервые предложена В.Л. Брэггом в начале прошлого века для определения межъядерных расстояний в кристалле хлорида натрия, структура которого обладает шахматным порядком.

При этом знание коэффициента компактности решетки γ конкретного кристалла, а также величины его молекулярной массы M и табличного значения физической плотности ρ позволяет использовать для теоретического расчета межъядерного расстояния в кристалле выражение из литературы [4]:

$$R = 3 \sqrt{\frac{\gamma M}{\rho}}. \quad (1)$$

Таким образом, если принять за начало системы отсчета позицию произвольного узла кристаллической ячейки, координаты частиц его ближайшего окружения, составляющие конкретную структуру, могут быть выражены через межъядерные расстояния.

В свою очередь, для расчета геометрических параметров электронной конфигурации частиц кристалла можно использовать кибернетическую модель его упругой электронной поляризации [5]:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i; \quad (2)$$

$$\alpha_i(j\omega) = \frac{2e^2}{m_e} \cdot \frac{1}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k \omega}, \quad k = \overline{1, K}; \quad (3)$$

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}, \quad 2\beta_k = \frac{2e^2 \mu_0 \omega_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad k = \overline{1, K}, \quad (4)$$

где $\varepsilon(j\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость конденсированного образца; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; K – общее число разновидностей электронных орбиталей частиц исследуемого вещества; $\alpha_i(j\omega)$ и N_i – комплексные поляризуемости и объемные концентрации орбиталей; e и m_e – заряд и масса электрона; ω_{0k} и β_k – собственная частота и коэффициент затухания рассматриваемых колебаний; Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на электронную орбиталь; r_k – ее радиус; μ_0 – магнитная постоянная; c – скорость света в вакууме.

Следует отметить, что в рамках ранее проведенных исследований [1 – 3, 5] было доказано, что значение экранирующих вкладов внешних электронных орбиталей анионов является переменной величиной, при этом радиусы внешних (оптических) электронных орбиталей, – например анионов фтора или кислорода – могут быть описаны следующими формулами:

$$r_k = \frac{(n_k + 1)^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}, Q_k = Z - \sum_{j=1}^{K-4} \sigma_j z_j - \sum_{i=1}^4 \sigma^*(2i-1), k = \overline{K-3, K}, \quad (5)$$

где n_k – главное квантовое число текущей электронной оболочки; \hbar – постоянная Планка; Z – заряды атомных ядер; σ_j и z_j – величины экранирующих вкладов и количества электронов, определяемые по методике Слэтера; σ^* – оптимизированные значения экранирующих вкладов оптических электронов аниона.

Следовательно, в основе определения численных значений параметров ω_{0k} и β_k , непосредственно связанных с радиусами электронных оболочек, лежит величина σ^* . В свою очередь, оптимизация величин экранирующих вкладов не может быть осуществлена без использования массивов контрольных значений экспериментальных данных показателей преломления $n(\omega)$ и поглощения $\chi(\omega)$ исследуемого образца, наблюдаемых в ультрафиолетовом спектре, которые связаны с частотными характеристиками $\varepsilon(j\omega)$ соотношениями:

$$n_{теор}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{Re}^2(\omega) + \varepsilon_{Im}^2(\omega)} + \varepsilon_{Re}(\omega)}{2}}; \quad (6)$$

$$\chi_{теор}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{Re}^2(\omega) + \varepsilon_{Im}^2(\omega)} - \varepsilon_{Re}(\omega)}{2}}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{Re}(\omega)$ и $\varepsilon_{Im}(\omega)$ – вещественная и мнимая частотные характеристики диэлектрической комплексной проницаемости $\varepsilon(j\omega)$.

На рис. 1 показан имитационный спектр оптического показателя преломления бадделеита, полученный на основании данных работы [2], использующей уравнения (1) – (7).

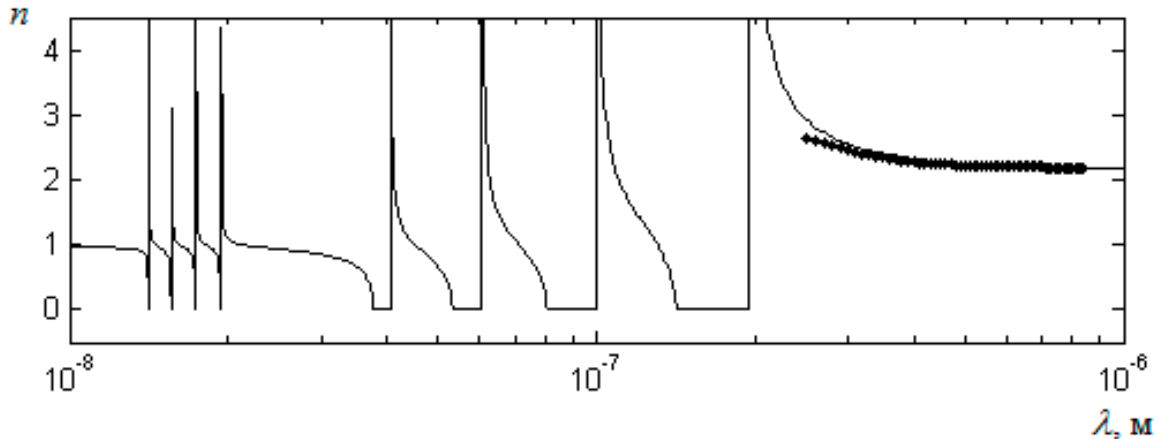


Рис. 1. Имитационный спектр оптического показателя преломления бадделеита.

Анализ приведенного имитационного спектра показывает, что он имеет расхождение с массивом экспериментальных значений. Кроме того, на нем имеют место аномальные значения $n(\lambda)$, описанные в работе [6], возникающие при слишком малых коэффициентах затухания колебаний оптических оболочек, на основании чего можно сделать вывод, что расчет динамических параметров электронной поляризации по классическим формулам является не точным.

Алгоритм определения ω_{0k} и β_k методом равномерного поиска

Для устранения вышеназванных недостатков предлагается определять динамические параметры методом их равномерного поиска, за счет последовательного перебора величины экранирующих вкладов σ^* , а также коэффициента $K = \beta_k/\omega_{0k}$, включающего два следующих основных этапа.

На первом этапе осуществляется поиск σ^* , при котором будет минимизирована разница между расчетной частотной функцией показателя преломления $n_{теор}(\omega)$ и массивом ее экспериментальных данных $n_{эксн}(\omega)$, измеряемых в области установившихся значений. На втором этапе, используя ранее найденные величины ω_{0k} , подбирают такое значение коэффициента K , которое позволит минимизировать разницу между $n_{теор}(\omega)$ и $n_{эксн}(\omega)$ в области резонансного режима. Рассмотрим общее содержание отдельных шагов каждого из этапов.

На первом шаге первого этапа выбирается линейный участок эмпирических данных, соответствующий установившемуся режиму процессов упругой электронной поляризации исследуемого кристалла, из которого выбираются l характеристических значений, наиболее четко описывающих поведение $n_{эксн}(\omega)$ на заданном участке. На базе выбранных значений формируется аппроксимирующий полином общего вида:

$$n_{эксн1}(\omega)a_1\omega^{l-1} + \dots + a_{l-1}\omega + a_l. \quad (8)$$

На втором шаге посредством перебора σ^* в диапазоне от 0.350 до 0.850 с шагом 0.001 определяется такое его значение, при котором разница между $n_{теор}(\omega)$ и $n_{эксн1}(\omega)$ будет минимальной. При этом оценка искомой разницы реализуется определением разности площадей криволинейных трапеций вышеуказанных функций на заданном участке частот:

$$\Delta(\sigma^*, \omega) = \left| \int_{\omega_{нач1}}^{\omega_{кон1}} n_{теор}(\omega) d\omega - \int_{\omega_{нач1}}^{\omega_{кон1}} n_{эксн1}(\omega) d\omega \right|, \quad (9)$$

где $\omega_{нач1}$ и $\omega_{кон1}$ – частоты начала и окончания линейного участка массива эмпирических данных. Применение предлагаемого подхода к кристаллу бадделеита дает σ^* , равное 0.498.

На первом шаге второго этапа определяется значение K , обеспечивающее эффективность величин β_k , поэтому для обработки экспериментальных данных выбирается их участок в области резонансного режима, на основании характеристических значений которого формируется полиномиальная функция $n_{эксн2}(\omega)$ общего вида (8).

На втором шаге посредством перебора K в диапазоне от 0.100 до 0.700 с шагом 0.001 определяется такое его значение, при котором разница между $n_{теор}(\omega)$ и $n_{эксн2}(\omega)$ будет минимальной. При этом оценка искомой разницы реализуется определением разности площадей криволинейных трапеций вышеуказанных функций, имеющих место на заданном участке частот:

$$\Delta(\sigma^*, \omega) = \left| \int_{\omega_{кон1}}^{\omega_{кон2}} n_{теор}(\omega) d\omega - \int_{\omega_{кон1}}^{\omega_{кон2}} n_{эксн2}(\omega) d\omega \right|, \quad (10)$$

где $\omega_{кон2}$ – частота окончания резонансного участка. Применение предлагаемого подхода к кристаллу бадделеита дает K , равное 0.181.

Результат имитационного моделирования упругой электронной поляризации с учетом динамических параметров, полученных на базе непосредственного использования вышеописанного алгоритма, представлен на рис. 2.

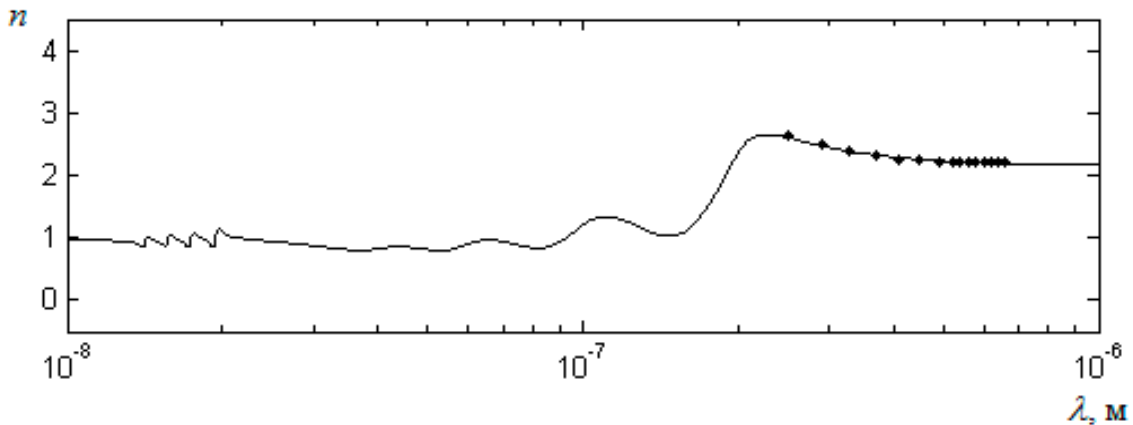


Рис 2. Имитационный оптический спектр бадделеита для $\sigma^* = 0.498$ и $K = 0.181$.

Анализ приведенных графиков показывает, что полученный спектр избавлен от аномальных значений в области резонансных колебаний, описанных в работе [6], и в достаточной степени соответствует эмпирическим характеристикам.

Фрактальная модель коэффициентов компактности решетки

Как следует из общей характеристики метода, описываемого в настоящей работе, для определения координат узлов кристаллической решетки существенное значение имеет коэффициент ее компактности. Однако в справочной литературе обычно приводятся его численные данные, характеризующие только простые кристаллические структуры типа хлорида натрия, хлорида цезия.

Поэтому для выхода из сложившейся ситуации была разработана методика расчета коэффициента компактности кубических решеток, основанная на использовании ее фрактальной модели. Суть фрактальной модели заключается в применении для описания трехмерной структуры кристалла понятия геометрического фрактала, при формировании которого используются два его базовых элемента, а именно – элементарная образующая кристаллической ячейки и ее генератор.

Образующая представляет собой элементарный куб, в вершинах которого размещаются атомы, входящие в форменную единицу кристалла, а его объем отвечает полному охвату рассматриваемой формульной единицы. В свою очередь генератор кристаллической решетки представляет набор соприкасающихся между собой образующих, позволяющий в результате своего бесконечного отображения в пространстве смоделировать генерируемую кристаллическую решетку.

Таким образом, предлагаемая модель дает возможность использовать для расчета коэффициента компактности следующую эмпирическую формулу:

$$\gamma = K_{обр}^3 N_{обр}^2 P_{стр},$$

$$K_{обр} = \frac{R}{a_{обр}}, \quad P_{стр} = \frac{\sum V_{обр}}{V_{ген}}, \quad (11)$$

где $K_{обр}$ – коэффициент, выражающий отношение величины межъядерного расстояния к длине ребра образующей кристаллической ячейки; $N_{обр}$ – общее число линейных участков формульной единицы кристалла, оказавшихся в составе образующей его ячейки; P_{cmp} – коэффициент, выражающий отношение объема генератора ячейки, занятого ее образующими, к общему объему генератора.

Поскольку целью является описание электронных свойств бадделеита, решетка которого соответствует типу кристобалита β -SiO₂, то для проверки эффективности предлагаемой модели рассмотрим ее применение к структуре типа сфалерита (α -ZnS). Элементы фрактальной модели решетки сфалерита представлены на рис. 3, а результаты расчета показаны выражением (12).

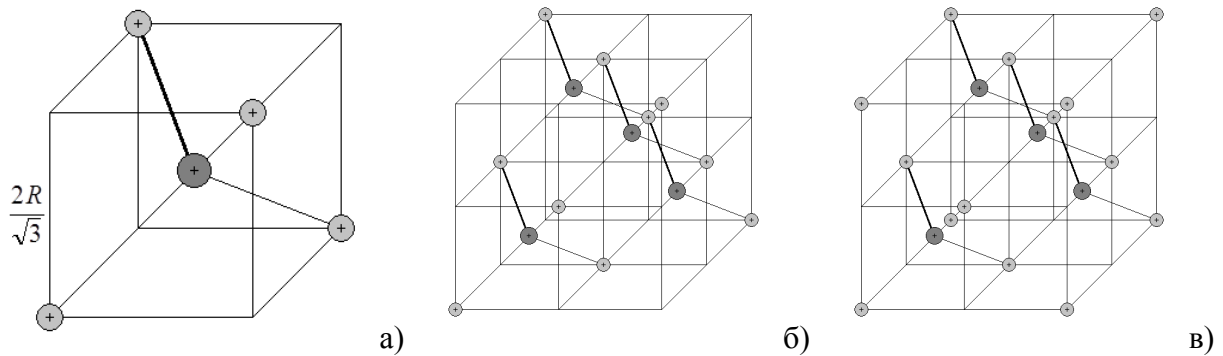


Рис. 3. Фрактальная модель решетки α -ZnS (сфалерит):

а) схема элементарной кубической образующей ячейки;

б) схема пространственного генератора ячейки; в) схема кристаллической ячейки.

$$K_{обр} = \frac{\sqrt{3}}{2}, N_{обр} = 1, P_{cmp} = \frac{1}{2}, \gamma = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \cdot 1^2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{16}. \quad (12)$$

Сравнив полученную величину γ с ее справочным значением, можно убедиться в их полной эквивалентности. Следовательно, предлагаемые модель структуры кристаллической решетки и расчетная формула ее коэффициента компактности вида (11) являются достаточно результативными, т.е. могут быть применены для описания рассматриваемого кристалла бадделеита.

Таким образом, расчет коэффициента компактности кристобалита, справочные данные о величине которого в литературе отсутствуют, может быть выполнен на базе фрактальной модели его решетки (рис. 4) по формуле (13).

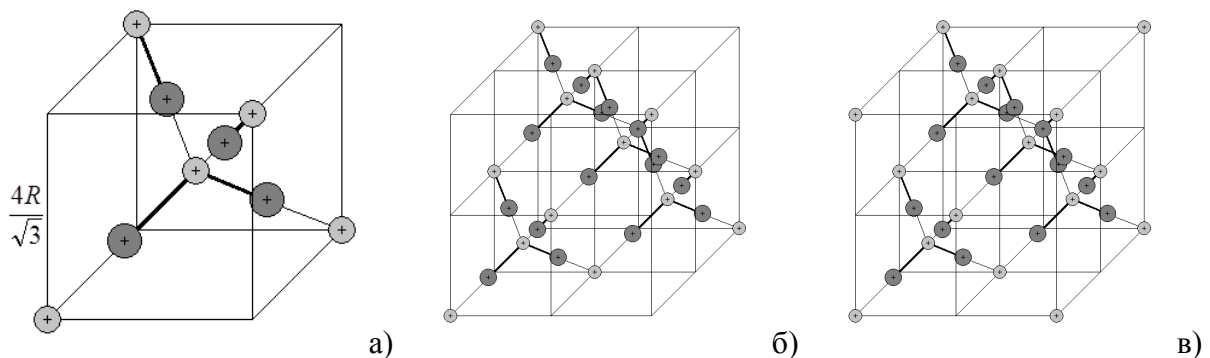


Рис. 4. Фрактальная модель решетки α -SiO₂ (кристобалит):

а) схема элементарной кубической образующей ячейки;

б) схема пространственного генератора ячейки; в) схема кристаллической ячейки.

$$K_{обр} = \frac{\sqrt{3}}{4}, N_{обр} = 4, P_{стр} = \frac{1}{2}, \gamma = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \cdot 4^2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{8}. \quad (13)$$

Следовательно, объединив результаты решения обеих выделенных задач, мы можем сформировать достаточно обоснованную визуальную модель электронно-атомного строения бадделеита, показанную на рис. 5.

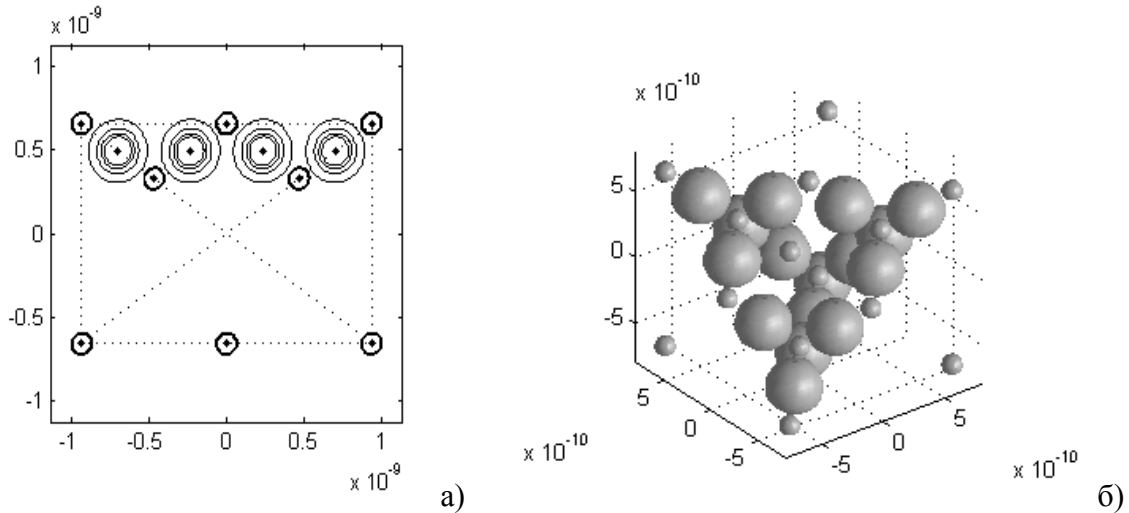


Рис. 5. Электронная конфигурация элементарной ячейки бадделеита ZrO_2 : а) основная диагональная плоскость; б) трехмерная визуализация.

Анализ полученных результатов позволяет констатировать, что предлагаемые решения рассмотренных задач являются достаточно эффективными, так как сгенерированные электронные конфигурации всех рассмотренных кристаллов оказались весьма близкими к общепринятой трактовке ионной химической связи.

Заключение

В настоящее время считается общепризнанным, что развитие современных нанотехнологий должно основываться на взаимной интеграции методов исследований, характерных для научных направлений, которые еще недавно считались независимыми. При этом четкое знание особенностей материи, проявляющихся на уровне межъядерных расстояний, открывает эффективные возможности разработки новых технологических приемов физико-химического синтеза перспективных конструкционных материалов, а также создания высокотехнологичных устройств, проектируемых на их основе [8–18].

В свою очередь главным достоинством подхода, предлагаемого авторами, является реализуемая в его рамках практическая возможность обоснованной визуализации наноструктуры материалов, проводимой на базе использования легко измеряемых макропараметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин И.Е., Сычева М.П. Альтернативный способ визуализации электронной структуры ионного кристалла // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2010. – № 3(18). – С. 73-80.

2. *Еремин И.Е., Сычева М.П.* Альтернативный способ визуализации электронной структуры ионного кристалла // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2010. – № 3(18). – С. 73-80.
3. *Еремин И.Е., Бартошин А.С.* Моделирование электронных свойств оксидных кристаллов кубической сингонии // Информатика и системы управления. – 2011. – № 4(30). – С. 79-88.
4. *Плутенко А.Д., Еремин И.Е., Еремина В.В.* Метод опосредованной визуализации наноструктур // Информатика и системы управления. – 2011. – № 3(33). – С. 83-96.
5. *Костюков Н.С., Еремин И.Е., Коваленко Е.А.* Геометрическая методика определения межъядерных расстояний в ионных кристаллах кубической сингонии // Вестник Амурского государственного университета. – 2003. – Вып. 21. – С. 7-8.
6. *Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С., Моисеенко В.Г.* Упругая электронная поляризации конденсированных диэлектриков // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432, № 5. – С.612-615.
7. *Еремин И.Е., Еремина В.В.* Моделирование поляризационных свойств конденсированных диэлектрических сред // Информатика и системы управления. – 2005. – № 1(9). – С. 41-55.
8. *Дж. Уайтсайдс* и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / пер. с англ. – М.: Мир, 2002.
9. *Ратнер М., Ратнер Д.* Нанотехнология: Простое объяснение очередной гениальной идеи / пер. с англ. – М.: ИД "Вильямс", 2004.
10. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии / пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004.
11. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.
12. *Андреевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. – М.: ИЦ "Академия", 2005.
13. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005.
14. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006.
15. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию / пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
16. *Хартманн У.* Очарование нанотехнологии / пер. с нем. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
17. *Старостин В.В.* Материалы и методы нанотехнологии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
18. *Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.

Статья представлена к публикации членом редколлегии В.Г. Моисеенко.

E-mail:

Еремин И.Е. – marinecops@mail.ru;

Бартошин А.С. – blg.silence.ru@gmail.com.