Министерство образования и науки Российской Федерации

Рязанский государственный радиотехнический университет

А.В. АЛПАТОВ,

С.П. ВИХРОВ,

Н.В. РЫБИНА,

Н.Б. РЫБИН

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ

Учебное пособие

Рязань 2015

УДК 537.533:620.187:53.07:53.08

Методы исследования процессов самоорганизации: учеб. пособие / А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Рыбина, Н.Б. Рыбин; Рязан. гос. радиотехн. ун-т. - Рязань, 2015. - 56 с.

Приведены краткие сведения о физических и аналитических методах исследования процессов самоорганизации. Подробно рассмотрены метод средней взаимной информации и метод двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом.

Предназначено для аудиторной и самостоятельной работы студентов, изучающих дисциплины «Методы исследования наноматериалов, микро- и наносистем», «Физика наносистем», «Физические принципы создания, анализа и применения наносистем».

Табл. 4. Ил. 24. Библиогр.: 73 назв.

Самоорганизация, структурообразование материалов, самосборка, дифракционные методы, рентгеноструктурный анализ, зондовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, преобразование Фурье, вейвлет-преобразование, метод средней взаимной информации, метод двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом

Печатается по решению редакционно-издательского совета Рязанского государственного радиотехнического университета.

Рецензент: кафедра биомедицинской и полупроводниковой электроники Рязанского государственного радиотехнического университета (зав. кафедрой проф. Т.А. Холомина)

А л п а т о в Алексей Викторович
В и х р о в Сергей Павлович
Р ы б и н а Наталья Владимировна
Р ы б и н Николай Борисович

Методы исследования процессов самоорганизации

Редактор Н.А. Орлова
Корректор С.В. Макушина
Подписано в печать 10.02.2015. Формат бумаги 60×84 1/16.
Бумага писчая. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 3,5.
Тираж 50экз. Заказ 3004.
Рязанский государственный радиотехнический университет.
390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.
Редакционно-издательский центр РГРТУ.

© Рязанский государственный
радиотехнический университет, 2015

Содержание

Введение……..……..4
1. Что такое самоорганизация?.....4
2. Проблемы технологии наноматериалов и наноструктур. Самоорганизация в структурообразовании твердотельных материалов…...6
3. Методы исследования самоорганизации на разных уровнях…..16
3.1. Физические методы исследования структуры твердых тел...16
3.1.1. Ближний порядок…….……..….16
3.1.2. Дальний и средний порядок……..……20
3.2. Аналитические методы исследования процессов самоорганизации в структуре твердых тел…….24
3.2.1. Метод средней взаимной информации…….30
3.2.2. Метод двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом……..32
Заключение……..52
Библиографический список……..…..52

Введение

В настоящее время микро- и наноэлектроника стремятся к уменьшению размеров готовых приборов, энергосбережению и повышению скорости обработки информации. Достижению этого могут способствовать усовершенствование существующих технологий изготовления структур, разработка новых технологий, применение в электронике материалов с принципиально новыми свойствами, использование других принципов обработки информации. Значительный интерес представляет использование в микро- и наноэлектронике самоорганизующихся структур. В этой связи возникает потребность в разработке методов исследования процессов самоорганизации, поскольку далеко не всегда существующие физические методы исследования структуры материалов позволяют выявлять признаки самоорганизации.

Учебное пособие посвящено рассмотрению понятия самоорганизации, проблем в технологии создания устройств микроэлектроники, методов исследования структуры твердых тел и процессов самоорганизации.

1. Что такое самоорганизация?

Один из основоположников теории самоорганизации Г. Хакен определяет понятие самоорганизующейся системы следующим образом: «Мы называем систему самоорганизующейся, если она без специфического воздействия извне обретает какую-то пространственную, временную или функциональную структуру. Под специфическим внешним воздействием мы понимаем такое, которое навязывает системе структуру или функционирование. В случае же самоорганизующихся систем испытывается извне неспецифическое воздействие [1]».

Основными признаками самоорганизации системы являются следующие.

1. Процессы самоорганизации возникают в распределенных динамических системах. Распределенная система должна представлять собой совокупность большого числа отдельных компонентов, элементов, составляющих систему. Эти компоненты должны взаимодействовать друг с другом, т.е. система должна быть динамической [2].

2. Важная особенность процессов самоорганизации заключается в том, что они осуществляются в открытых системах, т.е. происходит обмен веществом, энергией, информацией. В термодинамически замкнутой системе эволюция во времени приводит к состоянию равновесия. Ему отвечает максимальное значение энтропии системы, т.е. это состояние с максимальной степенью хаотичности. В открытых системах возможны два варианта эволюционных процессов:

– временная эволюция к равновесному состоянию (но может быть и эволюция к неравновесному, но стационарному состоянию);

– эволюция через последовательность стационарных состояний; при этом смена стационарных состояний происходит благодаря медленному изменению управляющих параметров (например, температуры среды).

Важно учитывать тот факт, что самоорганизация может происходить на различных уровнях формирования структур. Известно, что структура неупорядоченных полупроводников обладает только ближним порядком, а дальний порядок отсутствует [3]. Однако отсутствие дальнего порядка в некристаллических телах не означает наличие полного беспорядка в расположении атомов. Было установлено, что в некристаллических материалах существует также и средний порядок [4-5].

Для биологических структур характерно иерархическое строение. Однако нужно иметь в виду, что это не простая иерархия, где каждый элемент нижележащего уровня подчинен элементу вышележащего. Биоструктуры с высоким уровнем сложности характеризуются процессами самоорганизации, самосборки, матричного копирования и размножения. Взгляд на биоструктуры как на многоуровневые системы отражает общее представление об иерархическом строении надмолекулярных биоструктур. На каждом уровне наблюдается периодичность, повторяемость элементов, что является признаком параллельности идущих на этом уровне процессов. Повторяемость элементов на каждом уровне накладывает отпечаток и на характер управления состоянием того или иного уровня. Следствием идентичности элементов, входящих в структуры на каждом уровне организации, является упорядоченность их расположения [6].

Различают 4 уровня организации надмолекулярных структур:

- первичная структура – это последовательность звеньев в цепном полимере (аминокислот в белках, нуклеотидов в нуклеиновых кислотах, углеводных остатков в линейных фрагментах полисахаридов);

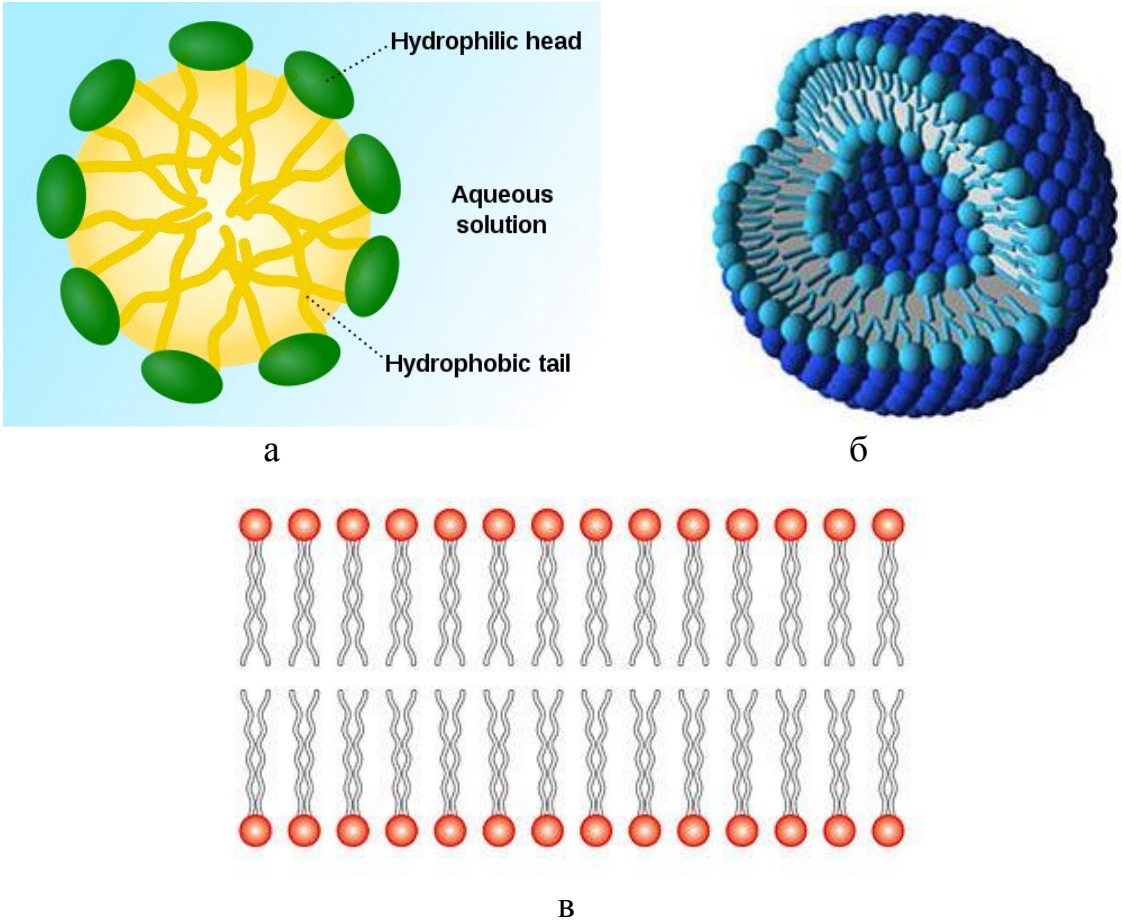
- вторичная структура – это упорядоченное расположение основной цепи цепного полимера в пределах небольшого числа звеньев. Например, для белков такими структурами являются β-складчатые структуры [звенья *i*-(*i*-2)-(*i*-4) лежат в одной плоскости], спирали 3_{10} [*i*-ый остаток совпадает по положению с (*i*-3)-м] и α-спирали (период идентичности в них составляет 39 остатков);

- третичная структура – это способ укладки вторичных структур, трехмерная их организация, обладающая достаточно большим разнообразием; как правило, речь идет об отдельных субъединицах белков или белковых комплексов;

- четвертичная структура – это тип ассоциации отдельных субъединиц в надмолекулярное образование [6].

В биологии самоорганизация сделалась центральным понятием при описании динамики биологических систем; при этом наряду с понятием самоорганизации достаточно широко используется термин «самосборка». Его ввел известный французский физик Ж.-М. Лен для того, чтобы

выделить среди многочисленных явлений самоорганизации процессы самопроизвольного структурообразования в системах, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия. К ним относятся, например, переходы «спираль-клубок» в полимерных молекулах, образование надмолекулярных структур амфифильных молекул (мицеллы, липосомы, бислои) и т.д. На рис. 1 приведены примеры самоорганизующихся биологических структур.



а б

в

Рис. 1. Самоорганизация фосфолипидов: а – мицеллы; б – сферические липосомы; в – липидный бислой [7]

Таким образом, процессы самоорганизации являются перспективными для создания структур в электронике. В частности, при создании самоорганизующихся систем ориентиром могут быть биологические структуры.

2. Проблемы технологии наноматериалов и наноструктур. Самоорганизация в структурообразовании твердотельных материалов

В настоящее время одной из тенденций развития электроники по-прежнему является миниатюризация приборов и повышение скорости обработки информации. Как следствие, изделия интегральной электроники

представляют собой сложную гетерогенную систему. Технология создания микроэлектронных устройств основана на получении слоев с определенными свойствами и формировании в них топологических объектов, искусственно совмещаемых с предыдущим и последующим слоями. В результате комплекс операций по проектированию топологии, созданию комплектов фотошаблонов делает технологический процесс трудоемким и энергозатратным. В данном случае интерес представляет сведение совокупности структурно-топологических операций к единому процессу проектирования и изготовления микросхем. Например, в [8] было предложено заменить комплект шаблонов единым N-шаблоном, что позволит избежать участия оператора в построении структур. Однако на данный момент это остается теоретической работой по получению микроэлектронных устройств.

Помимо описанной глобальной задачи, существуют и частные проблемы технологии создания изделий микро- и наноэлектроники. В первую очередь, они касаются материалов, полученных в неравновесных условиях (например, неупорядоченных полупроводников); технология получения кристаллов является более отработанной. Известно, что получить одинаковые физические свойства от процесса к процессу невозможно. Зачастую заданные характеристики синтезируемых материалов достигаются только эмпирическим путем при длительном подборе параметров технологических режимов. Помимо этого, уже в готовом материале возможна деградация структурных параметров со временем, что ухудшает электрофизические, оптические свойства материала. Однако указанные проблемы возникают отнюдь не из-за неквалифицированности технологов. Их причиной является отсутствие определенных знаний о механизмах структурообразования в процессе роста материалов. В этой связи необходимы методы исследования структуры материала, методы выявления корреляций между структурой и условиями получения материала.

Структурообразование материалов – это совокупность сложных процессов, при которых свойства структурообразующих единиц (атомов, молекул, частиц, кластеров) изменяются и выращиваемый материал приобретает новые состав и структуру. При росте твердого тела оно захватывает неравновесное количество примесей, а в его объеме образуются ростовые структурные дефекты [9]. В случае кристаллических полупроводников со временем они стремятся «залечить» дефекты и выбросить неравновесно захваченные примеси в среду, чему могут препятствовать внешние воздействия на систему. Если эти воздействия незначительны, то состав, структура, форма и размер кристаллов постепенно приближаются к равновесным. Совокупность процессов, приближающих кристаллы к равновесию, можно назвать спонтанным упорядочением. В случае неупорядоченных полупроводников в связи с

тем, что скорость роста велика, они не успевают «залечивать» дефекты, что проявляется в метастабильности и наличии структурно-химических неоднородностей. По этой причине нарушается дальний порядок в расположении атомов.

Если говорить о технологиях материалов вообще, то в настоящее время они испытывают определенный кризис. Существует хорошо отработанный ряд технологий, но это по большей части технологии синтеза материалов в равновесных условиях (например, производство кристаллического кремния). Такие материалы используются в качестве элементной базы большого количества устройств, однако возникает ряд сложностей при использовании их в качестве элементной базы будущих технологий. По своей сути будущие технологии синтеза материалов должны быть направлены на создание самоорганизующихся гетерогенных систем, которые по функциональности должны иметь сходство с интегральными схемами и способность передавать сигналы между отдельными элементами.

Неким ориентиром в решении данной проблемы являются биологические системы. Современные технологии наноэлектроники позволяют создавать топологические элементы до ограничений 8-14 нм. В живой природе молекулы протеина и липидов имеют размеры до 10 нм. Диаметр спиральной молекулы ДНК примерно 20 нм, в то время как ее длина может достигать десятков микрон. Размеры рибосом и вирусов лежат в пределах 100 нм. Интересно отметить, что один из продуктов нанотехнологии – углеродные нанотрубки, а также элементы сверхбольших ИС имеют размеры тоже порядка 100 нм. Это обстоятельство вселяет надежду на успешное совмещение технологий живых и неживых систем, создание микроминиатюрных комбинированных устройств и высокоэффективных лекарств [10-11].

Яркий пример самоорганизации структуры демонстрирует парадокс Левинталя [12]. При сворачивании белка количество возможных конформаций, которые он может принимать, бесконечно велико. Для цепи из 100 остатков их количество составляет 10^{100}. При условии длительности 10^{-13} с на одну конформацию простой перебор всех конформаций, в поиске единственно возможной, занял бы 10^{80} лет, что превышает время жизни нашей Вселенной. Если принять во внимание, что на самом деле процесс формирования функционального белка составляет доли секунды, то возникает вопрос: как разрешают этот парадокс сами белковые молекулы? Вероятно, в природе есть механизмы, которые обходят прямой перебор всех конформаций и ведут к быстрому результату – самоорганизации белка.

Классическим структурированием в условиях притока энергии может служить возникновение в жидкости ячеек Бенара [13] при определенном градиенте температуры – в жидкости появляются

конвекционные потоки, обладающие характерной структурой в виде шестиугольных ячеек призмы (рис. 2). Такой эксперимент можно провести, например, с силиконовым маслом, разлитым на плоской горячей поверхности. Формирование структур Бенара объясняется тем, что при малых градиентах температуры появляется конвективный поток. В результате увеличивается способность слоя жидкости передавать тепло. Появляются флуктуации конвективного движения, которые усиливаются и достигают макроскопических масштабов.

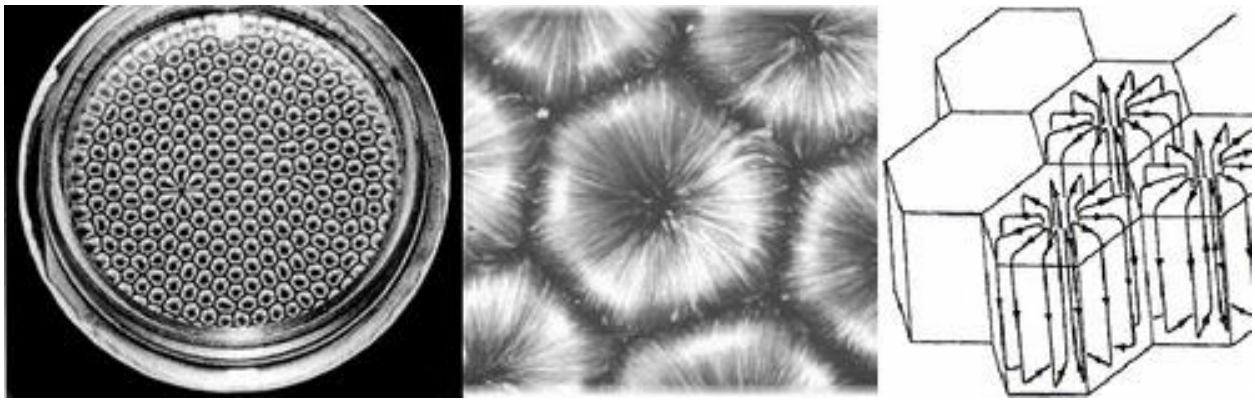


Рис. 2. Ячейки Бенара: а – снимок в реальном масштабе, б – снимок в увеличенном масштабе, в – схема потоков жидкости в отдельных ячейках [13]

В качестве примера самоорганизации можно рассматривать метод химической самосборки поверхностных наноструктур. Разновидность химической сборки – метод молекулярного наслаивания, основанный на процессах образования поверхностных химических соединений при хемосорбции компонентов из газовой фазы. При создании упорядоченных наноструктур одним из методов является образование гетероэпитаксией полупроводниковых "островков". Метод заключается в осаждении материала, образующего "островки" на подложке, состоящей из другого материала с близкими структурой и параметрами решетки.

Список явлений самоорганизации в окружающем мире можно продолжать и дальше. Остановимся на рассмотрении возможных путей развития технологии твердотельных материалов и каким образом аналогии, проведенные для процессов самоорганизации в живой природе, могут способствовать разработке новых технологий. Ведь как уже отмечалось, одной из актуальных научных задач является синтез материалов с заданным строением. Здесь можно выделить две стратегии: «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Стратегия «сверху-вниз» заключается в дальнейшем увеличении степени интеграции изделий электроники за счет уменьшения топологической нормы, масштабирования параметров элементов и, в общем, представляет собой наиболее логичный путь развития микро- и

наноэлектроники. За счет совершенствования технологических процессов можно уменьшать, например, длину канала МДП-транзистора, что приведет к увеличению его быстродействия, снижению величины управляющих напряжений и потребляемой мощности. Однако если учесть, что уже заявлена технология 8-14 нм, то при дальнейшем углублении в область меньших размеров будут появляться эффекты туннелирования носителей заряда и начнут действовать законы квантовой механики.

Интересна также ситуация с линиями межсоединений, которые выполняются с теми же технологическими нормами, что и транзисторные структуры. Оценки показывают, что сопротивление токоведущей дорожки резко возрастает с уменьшением ее сечения. Есть вероятность, что сигнал может не пройти по линии межсоединения, поскольку при масштабировании электромиграция, возрастание волнового сопротивления, краевые емкости, джоулев разогрев резко ухудшают характеристики межсоединений. Уменьшение размеров в плоскости кристалла сопровождается уменьшением глубины изделия. Это относится к толщине подзатворного диэлектрика, глубине залегания p-n-переходов. Уже при топологической норме 65 нм толщина слоя оксида должна быть порядка 1 нм (несколько атомных слоев), что позволяет происходить процессам туннелирования через диэлектрик. С этой целью применяют диэлектрики с высоким значением диэлектрической постоянной. Правила масштабирования предусматривают увеличение уровня легирования канала, что позволяет не только увеличить число носителей, но и снизить их подвижность и избежать смыкания областей пространственного заряда истока и стока [10].

Стратегия «снизу–вверх» предполагает синтез структур из отдельных атомов (молекул). На начальной стадии развития туннельной микроскопии был продемонстрирован массоперенос на уровне отдельных атомов и сборка из них структур. В дальнейшем был создан нанотехнологический комплекс с кластерной компоновкой – НаноФаб 100, позволяющий организовать мелкосерийное производство полнофункциональных наноструктур, наноустройств и наносистем. Координатно-связанная система позиционирования подложек в состоянии обеспечить создание сложных многокомпонентных 3D-наноустройств путем проведения в различных модулях последовательных операций с нанометровым разрешением [14]. Однако сформировать транзисторную структуру в классическом понимании в соответствии со стратегией "снизу-вверх" пока не удалось [10]. Во-первых, это экономически не выгодно. Во-вторых, нужно учитывать, что с уменьшением размеров структур изменяется соотношение атомов в объеме и на поверхности. В [15] обсуждались размерные эффекты для GaAs – полупроводника типа $A^{III}B^{V}$. При изменении количества элементарных ячеек n в структуре со 100 до 2 процент атомов на поверхности увеличивается с 1,5 до 51,1. Большой

процент атомов, находящихся на поверхности при малых *n*, является одним из принципиально важных факторов, приводящих к различию свойств наноструктур и объемных материалов [15].

Таким образом, наиболее эффективным на данный момент состояния технологии является изучение процессов структурообразования материалов во время роста. Это позволит скорректировать технологический процесс с целью получения структур с заданными свойствами.

Управление структурообразованием твердотельных материалов

Известно, что управлять свойствами твердотельных материалов можно на следующих уровнях химического состава, структуры, дисперсности. Явление дисперсности заключается в изменении свойств одного и того же материала при различном размере его частиц. В данной работе рассматривается структурная модификация свойств материалов. Структурную модификацию можно осуществлять, воздействуя на порядок в расположении атомов (ближний, средний и дальний порядок), на морфологические особенности, на подсистему дефектов [16].

В общем случае под изменением атомной структуры материалов понимается изменение координат ядер части или всех атомов, его составляющих, на величины, превышающие амплитуду тепловых колебаний атомов, сопровождающееся изменениями формы или размеров структурных единиц, концентрации или вида структурных дефектов [3].

Прежде чем говорить о путях воздействия на структурообразование твердотельных материалов, необходимо рассмотреть стадии роста материалов.

Начальным условием зарождения твердого тела является наличие в системе частиц, обладающих стабильными свойствами. Как правило, содержание атомов в такой частице должно быть больше 10^3. Таким образом, первая стадия образования твердого тела – это зарождение частиц в системе.

Для реализации данной стадии в системе необходимо создать пересыщение. Пересыщение можно создать двумя способами: увеличивать концентрацию молекул вещества в среде или снижать его растворимость.

При любых пересыщениях спонтанное формирование твердых тел начинается с образования групп молекул (кластеров), которые постепенно укрупняются в результате присоединения молекул и слипания кластеров друг с другом, превращаясь в нано-, микро-, а затем и макротела. После стабилизации кластеры многих веществ имеют определенную конфигурацию, приближенную к сфероидной или полиэдрической [9].

На следующей стадии структурообразования твердого тела происходит последовательное слипание молекул, а затем и кластеров друг с другом с постепенным образованием зародышей. Зародыш – это

молекулярный кластер такого размера, что вероятность его последующего распада незначима. При одном и том же пересыщении среды частота присоединения к каждому кластеру увеличивается, а частота отрыва уменьшается по мере укрупнения кластера. Данный механизм образования кластеров характерен для газовых и жидких сред, где рост твердого тела происходит в объеме.

На поверхности твердого тела условия образования кластеров иные, чем в объеме среды. Кластеры образуются в адсорбционном слое тела в результате столкновения адсорбированных молекул, мигрирующих вдоль поверхности, иногда с участием молекул, поступающих непосредственно из среды [9]. Поверхность твердых тел неоднородна. Она представляет собой совокупность атомных группировок разной конфигурации, образующих плоские участки граней, вершины, ребра, моноатомные ступени роста, ямки травления и другие структурные элементы. Если трехмерный кластер образовался на поверхности тела нанометрового размера, то он может либо «обрасти» нанотело, превратив его в наночастицу фазообразующего вещества, либо отделиться от нанотела, освободив место для образования следующего кластера. При наличии в системе множества нанотел и полном обрастании каждого из них, их вклад в скорость зарождения можно охарактеризовать соотношением [9]:

$$J_N = W_m C_n \exp\left(-W_m t\right), \qquad (1)$$

где W_m – вероятность обрастания тела в единицу времени, C_n – концентрация нанотел в среде, t – интервал времени от момента создания пересыщения.

После зарождения начинается вторая стадия – рост частиц фазообразующего вещества. Присоединение молекулы к частице – многостадийный процесс. Чтобы присоединиться к частице, молекула должна переместиться из объема среды к поверхности частицы, адсорбироваться поверхностью, а затем, мигрируя вдоль поверхности, найти место, где ее связь с частицей достаточно прочна, и закрепиться на этом месте.

Одна из моделей, объясняющая рост простых веществ, заключается в присоединении отдельных атомов. Количественной характеристикой роста частиц может служить величина [9]

$$G_n = \frac{\sum \Delta n_i}{\Delta t} = \overline{G}_n + \xi_n(t), \qquad (2)$$

где Δn_i – приращение числа молекул i-го вида в частице за интервал Δt, $\overline{G}_n$ – скорость укрупнения, усредненная по интервалу времени t, значительному большему Δt, $\xi_n(t)$ – случайная функция времени, отражающая колебания частот присоединения и отрыва молекул от частицы при неизменных усредненных свойствах среды.

В любом случае атомы или молекулы, поступающие из среды на поверхность частицы (тела), стремятся расположиться так, чтобы их атомы имели максимальное число связей с атомами тела. Это порождает тенденцию к образованию и разрастанию двумерных кластеров в адсорбционном слое.

Для описания морфологической эволюции фронта роста применялся подход динамического масштабирования [17-18]. Данный подход основан на таких фундаментальных явлениях, как эффекты затенения, переэмиссии [19], поверхностной диффузии и шумовые эффекты.

Процессы роста тонких пленок и наноструктур иллюстрирует рис. 3. Здесь частицы могут приближаться к поверхности под косым углом и быть захваченными наивысшими точками поверхности в связи с эффектом затенения. Это приводит к формированию шероховатой поверхности с колоннообразным рельефом. Частицы далее могут или прилипать к поверхности, или отскакивать. Неприлипшие частицы являются переэмиттированными и могут достигать других поверхностных точек, включающих затененные впадины. Другими словами, переэмиссия имеет сглаживающий эффект, в то время как затенение стремится сделать поверхность шероховатой.

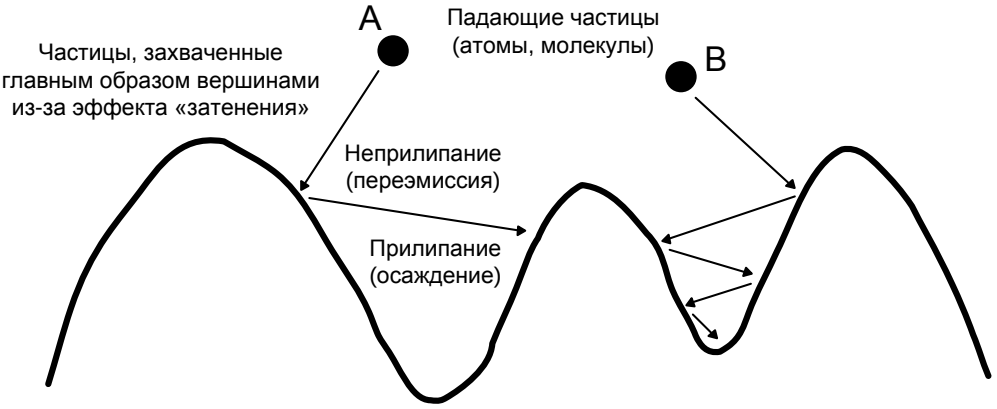


Рис. 3. Поверхность растущей тонкой пленки при эффектах затенения и переэмиссии [19]

Третья стадия роста – стадия агломерации. Она начинается тотчас после зарождения первых частиц. Агломерация происходит при образовании любого вещества. Обычно агломерация происходит в потоке среды в поле тяготения, когда все индивидуальные частицы и агрегаты одновременно сносятся потоком, оседают в поле тяжести и находятся в броуновском и ростовом движении. При любом столкновении частицы сближаются, входят в контакт. Находясь в контакте, некоторое время перемещаются относительно друг друга в поиске места с наибольшей

прочностью их связи, а затем либо срастаются друг с другом, либо расходятся.

Под кинетикой агломерации подразумевается изменение во времени состояния упорядоченных агрегатов, находящихся в среде с изменяющимися свойствами. Обобщенной характеристикой каждой фракции (группы) агрегатов служит интегральная функция распределения агрегатов данной фракции по их объемам [9]

$$N_{An}(V,t)=\int_{V_M}^{V}\Psi(V,t)dV\,, \tag{3}$$

где $N_{An}(V,t)$ – число агрегатов с данным числом частиц n, объем которых меньше V при любых значениях остальных параметров состояния, в единице объема системы, V_M – минимальный объем агрегатов, которые могут образоваться в системе, $\Psi_{nV}(V,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_n(X_i,t)dX_2...dX_p$ – функция распределения частиц фракции по $V=X_1$ независимо от того, какие у них значения других параметров состояния. Скорость изменения состояния каждой фракции агрегатов можно представить в виде [9]:

$$\frac{\partial\Psi_{nV}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial V}\left(D_V\frac{\partial\Psi_{nV}}{\partial V}-G_V\Psi_{nV}\right)+J_{nV}-Q_{nV}\,, \tag{4}$$

где D_V – коэффициент флуктуации скорости изменения объема агрегатов данной фракции, G_V – скорость направленного изменения их объема, J_{nV} и Q_{nV} – интенсивности прихода агрегатов в данную фракцию из других фракций и ухода агрегатов в другие фракции.

Также выделяют стадию спонтанного упорядочения вещества, в частности упорядочение состава, морфологическое упорядочение, ликвидацию метастабильных фаз.

Рассмотрим влияние внешних воздействий на структурообразование твердого тела. При любом воздействии на твердое тело в какой-то мере изменяются потоки веществ и энергии из среды в частицы и соответствующие противотоки из частиц в среду, причем каждое воздействие увеличивает различие потоков и противотоков. Ввод вещества и энергии может упорядочивать и разупорядочивать систему. Мера упорядоченности связана с функциями распределения участков системы по состояниям [9]

$$\varphi(x_{ji},t)=\frac{\partial^p N_j}{\partial x_{i1}...\partial x_{ip}}\,, \tag{5}$$

где N_j – число участков в группе, у которых параметры состояния не превышают значений $\{x_{jp}\}$, p – число параметров состояния, принятых за определяющие.

На стадии зарождения оказывать влияние на структурообразование твердых тел можно с помощью излучения. Дело в том, что в процессе роста могут образовываться различные соединения элементов, обладающие собственными частотами. Поэтому облучение твердого тела будет способствовать формированию или, наоборот, разрушению тех или иных структур в зависимости от частоты излучения. Помимо этого, излучение также может оказывать влияние на скорость зарождения, причем в некоторых системах весьма существенно. Например, исследовалось образование наночастиц в парах дииодметана CH_2I_2 и озона [20]. Было показано, что в чистом воздухе зарождение каких-либо твердых тел происходит медленно, а при облучении ультрафиолетовым светом происходит быстрое образование наночастиц размером 1-20 нм. При этом скорость зарождения этих частиц увеличивалась с ростом интенсивности облучения.

Стадия агломерации отвечает за процессы упорядочения структуры. Здесь можно оценить такие параметры, как время упорядочения, скорость изменения состояния агломератов. На данной стадии целесообразно частотное или температурное воздействие.

Термическое воздействие

Увеличение температуры среды приводит к растворению или испарению частиц, если при подъеме температуры среда становится ненасыщенной по данному веществу. Кроме того, при нагревании неравновесные дефекты структуры частиц ускоренно ликвидируются, но вместо них появляются дополнительные тепловые дефекты и изменяется форма частиц. При нагревании вещество может подвергнуться термическому разложению и претерпеть фазовые переходы, запрещенные или крайне замедленные при исходной температуре [21-22]. Вследствие данного многообразия отклик вещества на нагревание может быть неожиданным.

Простейший маршрут термостимуляции превращения аморфного вещества в кристаллическое или одной кристаллической модификации в другую модификацию реализуется, если удается нагреть частицы до «рабочей» температуры за время, за которое превращение не успевает произойти. При фазовых превращениях обычно затруднено зарождение новой фазы, а именно образование кластеров, в которых ближний порядок в расположении атомов такой же, как в кристаллах продукта превращения [23]. Такие кластеры могут формироваться на поверхности и в объеме исходных частиц. Однако во многих системах зарождение на поверхности затруднено вследствие наличия на ней адсорбированных молекул среды или специальных стабилизирующих пленок, так что зарождение локализовано в объеме частиц [24]. При этом слои адсорбированных молекул и пленки не только предотвращают поверхностное зарождение, но и препятствуют взаимодействию частиц друг с другом, в результате чего

каждая частица превращается независимо от соседних частиц. В других системах поверхностное зарождение облегчено, причем если зародышевый кластер образовался вблизи контакта двух частиц, то он может разрастаться в объем обеих частиц, а фронт превращения, распространяющийся от какого-либо зародыша, может переходить из одной частицы в другую через контакт между ними, реализуя кооперативное превращение частиц.

Во многих системах упорядочение происходит столь медленно, что частицы практически не изменяют свойства при длительном наблюдении за их поведением, т.е. находятся в квазистационарном состоянии. В таком состоянии находятся почти все природные и техногенные твердые вещества. Однако если внешние условия изменяются так, что в систему начинают с достаточной интенсивностью поступать вещество и энергия, то система трансформируется. Квазистационарная структура уступает место новой структуре, свойства которой зависят от интенсивности ввода вещества и энергии в систему. Эту новую структуру можно назвать диссипативной, если учесть, что она формируется на фоне диссипации части вводимой энергии и рассеяния части вводимых веществ [25-26].

3. Методы исследования самоорганизации на разных уровнях

Для получения знаний о процессах самоорганизации в структурообразовании твердых тел необходимы физические методы исследования структуры материалов и аналитические методы оценки корреляционных свойств структуры. При этом необходимо учитывать, что применять тот или иной метод нужно в зависимости от того, на каком пространственном масштабе мы хотим изучать процессы самоорганизации.

В этой связи разделим существующие методы на группы. Сначала рассмотрим физические методы исследования структуры твердых тел, которые в свою очередь можно разбить на группы методов, позволяющих изучать структурные особенности на уровне ближнего, среднего и дальнего порядков. Далее рассмотрим аналитические методы оценки корреляционных свойств структуры материалов.

3.1. Физические методы исследования структуры твердых тел

3.1.1. Ближний порядок

В качестве прямых методов исследования структуры ближнего порядка можно выделить *дифракционные методы*. Суть дифракционных методов заключается в регистрации пространственной картины интенсивности когерентного рассеянного исследуемым объектом монохроматического излучения, перехода от нее к распределению интенсивности в обратном пространстве и вычислении с помощью Фурье-преобразования микрораспределения плотности вещества.

В случае кристаллических материалов полученные таким образом данные дают исчерпывающую информацию о пространственном распределении атомов в объекте. Для неупорядоченных систем из них можно получить сферически симметричную функцию радиального распределения атомов (ФРРА), имеющую статистический характер и указывающую вероятность нахождения того или иного атома на данном расстоянии от атома, выбранного за центральный [3].

На рис. 4 показан характерный вид функции радиального распределения для кристаллического и аморфного кремния. Первые координационные сферы в аморфном веществе и кристалле того же состава практически одинаковы. Вторая и последующие координационные сферы в аморфном кремнии определены менее четко [27].

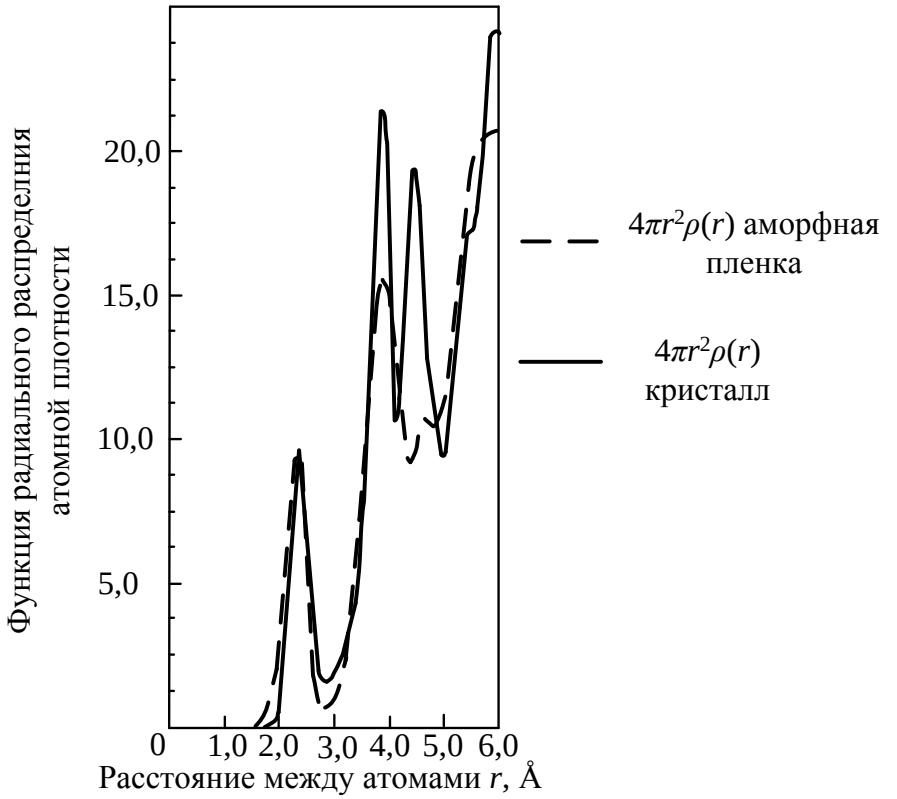


Рис. 4. Радиальная функция распределения электронной плотности, полученная с помощью дифракции электронов на тонкой кремниевой аморфной пленке (пунктирная линия) и той же пленке после рекристаллизации (сплошная линия) [27]

Функции радиального распределения для аморфных материалов перестают осциллировать при некоторых значениях r_k, называемых дальностью корреляции в расположении атомов. Это расстояние от атома, выбранного за начальный, на котором порядок в расположении атомов полностью нарушается. Дальность корреляции является еще одной важной характеристикой аморфных твердых тел.

Для бинарных материалов нестехиометрического состава, а также многокомпонентных некристаллических материалов ФРРА, получаемых из результатов дифракционных измерений, не несут достаточной информации для однозначной интерпретации даже элементов ближнего порядка. Более информативным в этом случае является метод *рентгеноспектрального структурного анализа* (РСА), позволяющий получить частные функции радиального распределения атомов вокруг атома каждого элемента, входящего в состав материала. Однако в этом случае однозначная информация ограничивается элементами ближнего порядка в расположении атомов.

Следует отметить, что метод РСА является наиболее распространенным при исследовании биологических структур. С помощью него можно, например, предсказать вторичную структуру белков на основе первичной структуры.

В процессах самоорганизации биологических структур большую роль играют полярные и неполярные взаимодействия [28]. Проявление этих сил, как правило, осуществляется в присутствии воды, естественной среды всех надмолекулярных структур. Поэтому основные результаты по исследованию биополимеров, биомембран получены на их водных растворах. Исследование взаимодействия белков с водой проводится различными методами, в том числе спектроскопическими (инфракрасной, рамановской, флуоресцентной спектроскопией), однако наиболее информативные результаты получают при использовании методов РСА и *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР) [29].

Метод ЯМР [30-31] заключается в резонансном поглощении или излучении электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле.

Метод *EXAFS* (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) структурного анализа основан преимущественно на обработке дальней (протяженной) тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения [32].

Рентгеновские спектры поглощения связаны с переходом электрона внутренней оболочки на возбужденные оболочки (или зоны). Спектр поглощения имеет резкую низкочастотную границу, при которой происходит скачок поглощения. Часть спектра остается за порогом поглощения, когда переход происходит в состоянии непрерывных значений энергии. В этой области взаимодействие электронов, удаленных из исследуемого атома, с соседними атомами приводит к небольшим колебаниям коэффициента поглощения, и в рентгеновском спектре появляются минимумы и максимумы, расстояния между которыми связаны с геометрическим строением поглощающего вещества, в первую очередь с межатомными расстояниями. Метод EXAFS широко применяют

для изучения строения аморфных тел, где обычные дифракционные методы неприменимы [33].

Анализ EXAFS позволяет во многих случаях достаточно просто определять расстояние от поглощающего атома до ближайшей координационной сферы с точностью до 0,01 Å, а до двух – четырех последующих – с точность 0,1 Å. Также возможно определение амплитуды тепловых колебаний, тип окружающих атомов и координационные числа [32].

Получить информацию о структуре ближайших координационных сфер атомов вещества можно с помощью *мёссбауэровской спектроскопии* (*ядерного гамма-резонанса*) [34].

В основе мёссбауэровской спектроскопии лежит открытый в 1958 г. Мёссбауэром эффект резонансного излучения или поглощения гамма квантов без отдачи ядра. Является очень чувствительным методом определения фазового состава материалов. Данный анализ предназначен для исследования физических и химических свойств конденсированных сред (главным образом твердых тел), а также микроскопических объектов – ядер, ионов, химических и биологических комплексов [35].

Для мессбауэровской спектроскопии используется излучение γ-квантов, генерируемое в процессе распада радиоактивных изотопов. Изменение энергии кванта происходит за счет эффекта Доплера при движении источника [34].

Использование эффекта Мёссбауэра для определения фазового состава вещества основано на следующих физических явлениях. В различных фазах атомы одного и того же элемента находятся в химически не тождественном состоянии, при этом перераспределяются электронная плотность и электрический заряд в ядре, что приводит к изменению величины кулоновского взаимодействия ядра с электронной оболочкой. Все эти процессы находят свое отражение в мёссбауэровском спектре.

Ряд принципиальных ограничений препятствует широкому использованию мёссбауэровской спектроскопии. Прежде всего, эффект Мёссбауэра наблюдается только для 41 элемента периодической таблицы. При этом в каждом эксперименте могут быть обнаружены лишь атомы одного сорта в зависимости от природы источника [35].

Наиболее эффективным и многогранным методом структурных исследований материалов является *просвечивающая электронная микроскопия* (ПЭМ) [36-38]. Метод ПЭМ позволяет изучать внутреннюю микро- и наноструктуру исследуемых материалов, в частности:

– определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз путем анализа дифракционных картин;

– определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;

– изучать строение границ зерен;

– определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;

– определять углы разориентировки между зернами, субзернами;

– определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;

– изучать тип, плотность и распределение дислокаций;

– изучать процессы структурных и фазовых превращений;

– определять локальный химический состав материалов.

ПЭМ позволяет исследовать структуру материалов на уровне атомов, т.е. современные технологии подошли к масштабу в 1 нм. Однако это значительно затрудняет анализ структуры и фазового состава наноструктурных материалов [39]. В частности, по методу темнопольных изображений хорошо подтверждается размер нанокристаллитов, определенный прямыми наблюдениями при проведении просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Однако в случае масштаба порядка 1 нм и менее размер кристаллитов совпадает с размером светлых областей на темнопольном изображении, соответствующих аморфному контрасту, что не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Размер этих областей обычно составляет 0,5-1,5 нм и зависит от дефокусировки. В литературе нет однозначного ответа на вопрос, какой материал, исходя из экспериментально полученных результатов, действительно считать аморфным [39]. Так, в работе [40] были представлены доказательства нанокристаллической структуры «аморфного» Ge в предположении, что размер нанокристаллитов составляет 1,4 нм, тогда как в работе [41] для корректного описания этих материалов было предложено рассматривать такую структуру как неупорядоченную.

3.1.2. Дальний и средний порядок

При рассмотрении методов исследования структуры дальнего и среднего порядка твердых тел сюда же можно отнести некоторые методы, которые применяются для исследования ближнего порядка. Например, с помощью ПЭМ можно изучать структуру материалов на различных масштабах.

Одной из групп методов структурных исследований дальнего и среднего порядка являются методы *колебательной спектроскопии,* включающие в себя спектроскопию инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. В обоих случаях детали получаемых спектров связаны с колебаниями атомов и связей в структурной сетке материала и поэтому несут информацию о силах, действующих в пределах структурных единиц.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) [42], или *рамановская спектроскопия* – спектроскопический метод изучения

взаимодействия монохроматического оптического излучения (в видимом, ближнем ультрафиолетовом или ближнем инфракрасном диапазонах) с веществом газа, жидкости или твердого тела, сопровождающегося изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на исследуемый объект излучения. Комбинационное рассеяние (КР) связано с неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в результате которых они обмениваются энергией. По изменению энергии фотона можно судить об изменении энергии молекулы, т.е. о переходе ее на новый энергетический уровень.

По положению и интенсивности полос в КР спектре можно определить химические компоненты (спектр КР определенного вещества, материала является неким аналогом «отпечатка пальцев») или изучать внутримолекулярные взаимодействия [43].

Области применения метода рамановской спектроскопии:

- идентификация веществ, определение их фазового состава;
- изучение эффектов легирования полупроводников;
- получение распределений напряжений на субмикронном уровне;
- определение дефектов решетки;
- определение степени структурного беспорядка;
- изучение сверхпроводниковых свойств;
- определение среднего размера кластеров;
- определение размера и хиральности нанотрубок;
- изучение фотолюминесценции и катодолюминесценции;
- идентификация и исследование структуры различных материалов, пленок, волокон.

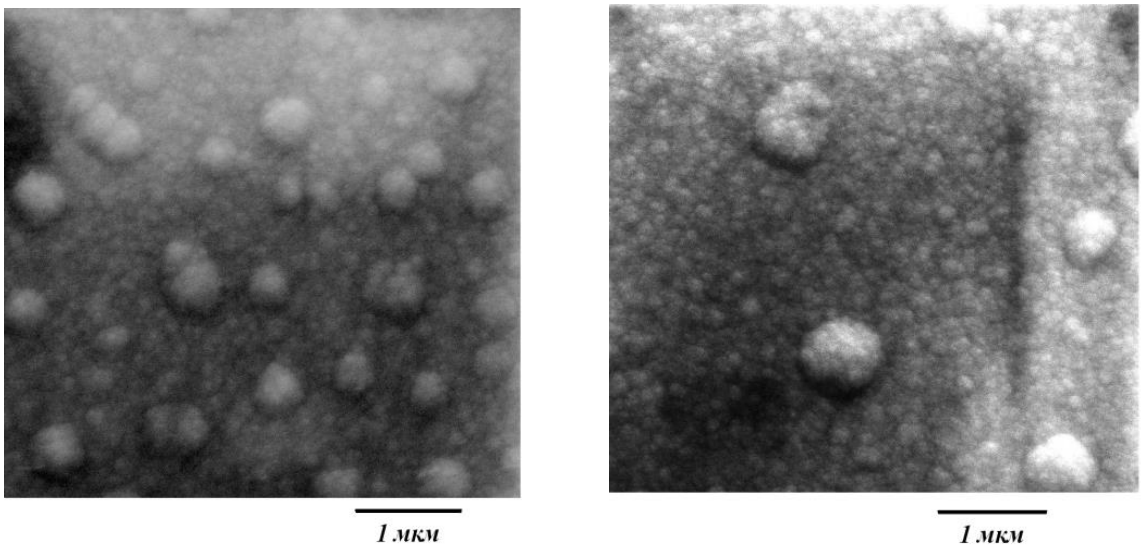
При интерпретации экспериментальных КР спектров некристаллических материалов, как правило, используют метод сравнительного анализа полученных спектров с колебательными спектрами аналогичных по химическому составу кристаллов. Методы колебательной спектроскопии дают информацию о наличии и характере определенных связей и группировок атомов в структурных единицах исследуемого вещества.

Далее рассмотрим методы сканирующей зондовой микроскопии, позволяющие исследовать структуру поверхности материалов.

Растровая электронная микроскопия [38, 44] позволяет исследовать размеры и форму зерен, распределение зерен и фаз по размерам, определить состав фазы и распределение химических элементов по ее площади и по площади исследуемого образца. Растровый электронный микроскоп формирует изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом. Хотя наилучшее разрешение РЭМ – порядка 5-10 нм – примерно на порядок хуже, чем у современного ПЭМ, зато РЭМ обладает глубиной резкости 0,6-0,8 мм, что примерно на два порядка больше, чем у оптического и других электронных микроскопов.

Размер электронного зонда и размер области взаимодействия зонда с образцом намного больше расстояния между атомами. Поэтому разрешения сканирующего электронного микроскопа недостаточно для отображения атомных плоскостей и атомов. С помощью РЭМ к тому же нельзя с высокой точностью оценить размеры высот морфологических особенностей структуры поверхности. Тем не менее, можно отметить основные преимущества растрового электронного микроскопа. Это – визуализация сравнительно большой области образца, исследование массивных объектов (а не только тонких пленок), набор аналитических методов, позволяющих измерять состав и свойства изучаемого объекта.

На рис. 5 показаны примеры РЭМ-изображений поверхности образцов a-Si:H [45].



а б

Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности образцов a-Si:H, полученных методом ТР: а – при температуре подложки 220°С и времени осаждения 5 часов; б – при температуре подложки 170°С и времени осаждения 5 часов [45]

Как видно из рисунка, на поверхности образцов a-Si:H формируются "островки" различных диаметров. По РЭМ-изображениям можно увидеть, что крупные "островки" имеют не однородную структуру, а состоят из более мелких "островков". Таким образом, метод РЭМ позволяет оценивать морфологические особенности структуры поверхности, однако не позволяет дать точные значения высот точек поверхности.

Данную проблему можно решить с помощью метода *сканирующей зондовой микроскопии* (СЗМ) [35, 46-47], в которой изображение поверхности объекта формируется с помощью зонда, сканирующего его поверхность. Изображение получается путем механического перемещения зонда по траектории в виде растра (строка за строкой) и регистрации

взаимодействия между зондом и поверхностью как функции его положения (координат). Пример АСМ-изображения показан на рис. 6.

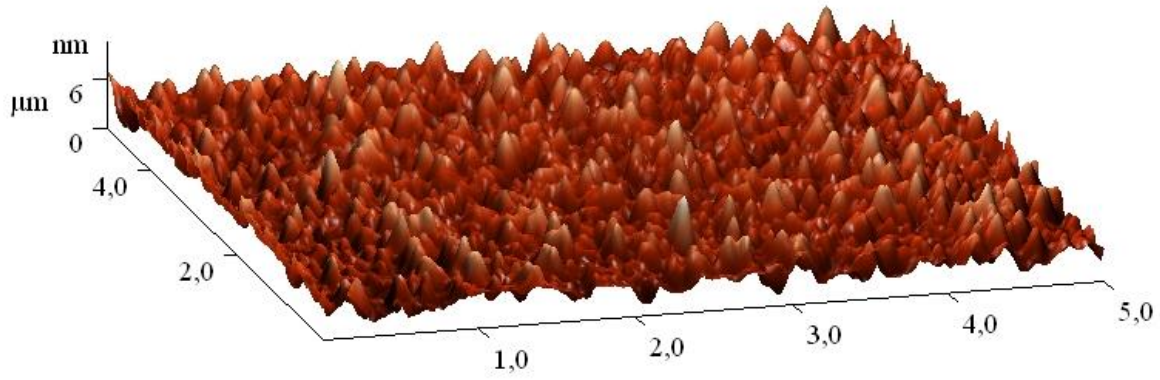


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности образца a-Si:H

Одним из недостатков метода СЗМ является конечный размер рабочей части используемых зондов. Это приводит к существенному ухудшению пространственного разрешения микроскопов и значительным искажениям в СЗМ изображениях при сканировании поверхностей с неровностями рельефа, сравнимыми с характерными размерами рабочей части зонда. Фактически получаемое в СЗМ изображение является "сверткой" зонда и исследуемой поверхности [46].

К недостатку СЗМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У СЗМ максимальный перепад высот составляет несколько микрометров, как правило, не более 25 мкм, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 мкм.

Существуют особенности использования метода СЗМ при исследовании биологических объектов. Например, при исследовании мембранных белков используют так называемый метод замораживания-скалывания. Клетки замораживают при температуре жидкого азота (-196 °С) и образовавшийся кубик льда подвергают скалыванию. Плоскость скола обычно проходит через гидрофобную сердцевину бислоя любой биологической мембраны, разделяя его на два монослоя. Открывающиеся при этом поверхности сколов затем оттеняют платиной и углеродом, органическое вещество удаляют и полученную в результате платиновую реплику рассматривают в электронный микроскоп.

3.2. Аналитические методы исследования процессов самоорганизации в структуре твердых тел

К аналитическим методам, позволяющим исследовать процессы самоорганизации в структуре твердых тел, относятся методы, осуществляющие математическую обработку результатов, полученных с помощью физических методов. Поскольку структура поверхности материала отражает структуру материала в объеме, то в качестве исходных данных для обработки и анализа структурной сложности профиля поверхности обычно используются изображения поверхности, полученные средствами зондовой микроскопии.

При рассмотрении аналитических методов исследования процессов самоорганизации в структуре поверхности твердых тел будет учитываться тип материала (неупорядоченный или кристаллический), поскольку это существенно влияет на информативность получаемых результатов.

Автокорреляционная функция (АКФ) играет важную роль в теории сигналов, радиолокации и других областях радиотехники. По АКФ $a(\tau)$ сигнала $u(t)$ можно определить степень отличия сигнала и его смещенной во времени копии $u(t-\tau)$:

$$a(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} u(t)u(t-\tau)dt \,. \qquad (6)$$

Функция $a(\tau)$ характеризует степень связи (корреляцию) сигнала со своей копией, сдвинутой на величину τ по оси времени, и поэтому хорошо выявляет структуру линейного сигнала. При $\tau = 0$ АКФ становится равной энергии сигнала и это значение максимально (любой сигнал полностью коррелирован с самим собой), то есть при любом значении временного сдвига τ модуль АКФ не превосходит энергии сигнала. Поэтому функцию часто нормируют по этому значению.

Для реальных колебаний (т.е. ограниченных по энергии и продолжительности) $a(\tau)$ является убывающей функцией, но не обязательно монотонной. К числу простейших свойств АКФ также можно отнести ее четность: $a(\tau) = a(-\tau)$.

Для случая исследования поверхности сигнал представляет собой пространственную функцию высоты профиля, поэтому АКФ рассчитывается по следующей формуле в зависимости от вектора r_0, который пробегает верхнюю полуплоскость декартовой системы координат:

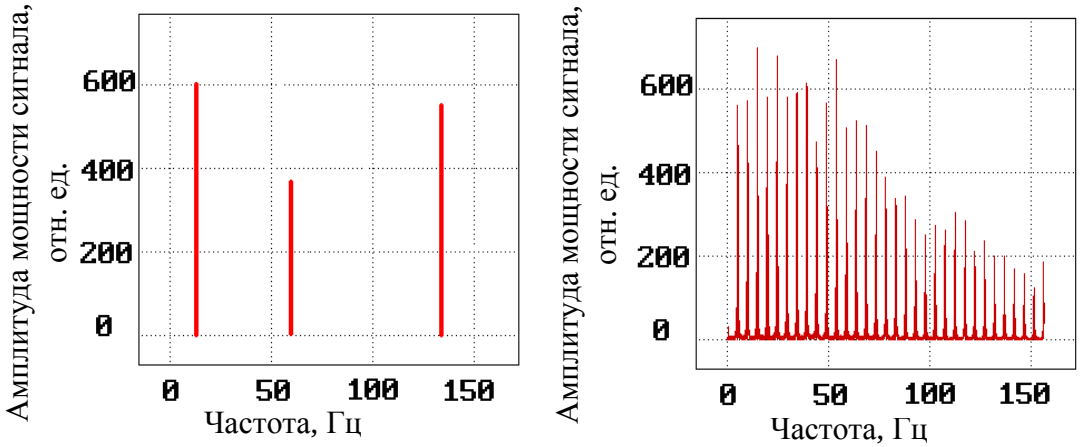
$$K(r_0) = \frac{\int F(r)F(r-r_0)dr}{\int F^2(r)dr} \,. \qquad (7)$$

Таким образом, АКФ будет показывать корреляцию между исходным распределением высоты профиля по поверхности и тем же распределением, сдвинутым в пространстве горизонтальной плоскости на

вектор r_0. Автокорреляционная функция позволяет точно определить размеры характерных структур и выявить скрытый порядок в структуре поверхности, однако является наиболее информативной только для линейных сигналов.

Преобразование Фурье [48] относится к методам спектрального анализа, позволяющим охарактеризовать частотный состав сигнала. В основе преобразования Фурье лежит идея, что почти любой периодический сигнал можно представить суммой отдельных гармонических составляющих.

Стабильная линейная система генерирует либо нулевую частоту, либо колебания с несколькими частотами. Положение таких резких линий в спектре Фурье характеризует исследуемую линейную физическую систему (рис. 7, а). Если измерить сигнал в другое время, то фазы будут смещены, но расположение пиков останется неизменным. Эти характеристические частоты, называемые обычно резонансными частотами линейной системы, являются инвариантами динамики (порядка) [49].



а б

Рис. 7. Типичный Фурье-спектр: для линейной системы (а); для поверхности неупорядоченного материала (б) [49]

Однако для нерегулярных систем, в том числе и для поверхностей материалов, спектры Фурье, как правило, широкие и сплошные и спадают как степень частоты. Типичный спектр Фурье для поверхности аморфной пленки кремния показан на рис. 7, б [49]. Соответственно он не содержит полезных компонентов в виде резонансных частот и не приносит существенной ясности в понимание поведения нелинейной системы. Широкий спектр – это первое указание на хаотическое поведение системы, но его одного недостаточно, чтобы охарактеризовать систему как полностью хаотическую. Как показано в [50], системы с детерминированным хаотическим поведением характеризуются сплошным

спектром Фурье, однако изображение фазового пространства демонстрирует простоту и регулярность.

Преобразование Фурье является характеристикой отдельного сигнала $x(t)$. Чтобы охарактеризовать свойства всего случайного процесса, используется *функция спектральной плотности мощности*. Существует несколько вариантов ее определения, но чаще всего она вычисляется на основе преобразования Фурье. Временной ряд разбивается на неперекрывающиеся либо перекрывающиеся сегменты (периодограммы), и для каждого из них вычисляется квадрат модуля Фурье преобразования, затем результаты усредняются. Однако данный метод имеет определенные недостатки, связанные с интерпретацией спектров мощности. В частности, наличие двух пиков в спектре мощности с некратными частотами может соответствовать принципиально разным ситуациям: в динамике изучаемой системы могут одновременно присутствовать два независимых ритма или может наблюдаться процесс переключения частоты, и в каждый момент времени удается зафиксировать только один ритмический процесс.

В последние годы для анализа данных о нелинейных системах большую популярность приобрело *вейвлет-преобразование*. Обладая всеми достоинствами преобразований Фурье, базисные вейвлеты также могут быть хорошо локализованными как по частоте, так и по времени; могут реализоваться функциями различной гладкости. Вейвлет-преобразование позволяет выделять динамику различных масштабов, составляющих структуру сигнала, во времени.

Вейвлет-преобразование произвольного сигнала $u(t)$ заключается в его разложении в ряд по солитоноподобным функциям (базисным вейвлетам) $\psi(t)$, что обеспечивает двумерную развертку исследуемого одномерного сигнала по координате и частоте, которые рассматриваются как независимые переменные [51]. Для покрытия всего сигнала короткими вейвлетами используются процедуры сдвига и масштабного преобразования.

Результатом вейвлет-преобразования одномерного ряда данных является двумерный массив амплитуд вейвлет-преобразования. Распределение этих значений в пространстве с координатами (временной масштаб, временная локализация) дает информацию об эволюции относительного вклада компонент разного масштаба во времени и называется вейвлет-спектром.

Поскольку вейвлет-преобразование есть скалярное произведение анализирующего вейвлета на заданном масштабе и анализируемого сигнала, коэффициенты преобразования содержат комбинированную информацию об анализирующем вейвлете и анализируемом сигнале. Каждый вейвлет имеет свои особенности во временном и частотном пространстве.

Вейвлет-преобразование применяется при решении задач фильтрации сигнала, искаженного шумом, который вызывают в атомно-

силовом микроскопе флуктуации и дрейф параметров [52]. На рис. 8 представлены изображения условной квадратной решетки атомов углерода с периодом T=0,246 нм, полученной с помощью численного моделирования: искаженное шумом изображение (рис. 8, а) и изображение, полученное после построчной вейвлет-фильтрации (рис. 8, б). На рис. 8, в приведены силовые сигналы вдоль отдельных линий сканирования: ломаная кривая представляет собой исходный сигнал, а гладкая – отфильтрованный сигнал. Выбранные линии сканирования показаны на рис. 8, а, б стрелками. Из приведенных рисунков видно, что метод вейвлет-фильтрации АСМ-изображений обеспечивает глубокое подавление шума при сохранении исходной структуры сигнала. В целом же численный эксперимент выявил высокую эффективность вейвлет-фильтрации при обработке сигналов сложной формы, что объясняется основными свойствами самих базисных вейвлетов, а именно их ограниченностью и автомодельностью.

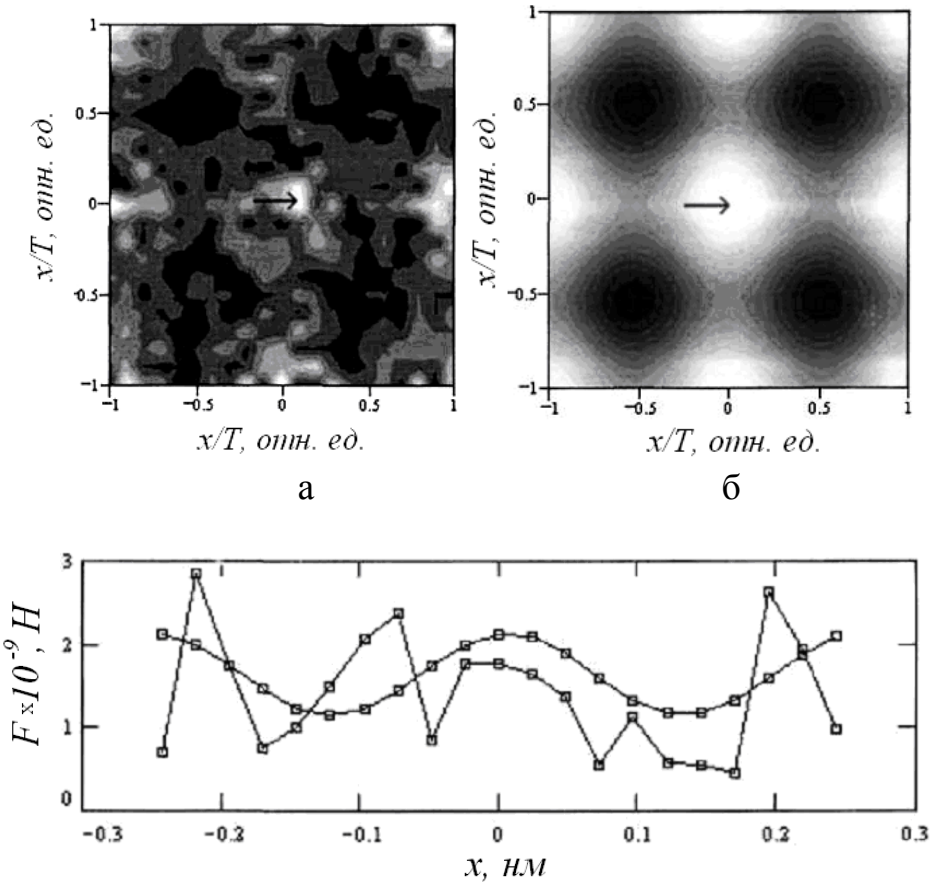


Рис. 8. Изображение условной решетки атомов углерода, полученное численным моделированием, и результат ее вейвлет-фильтрации: а – искаженное шумом изображение модельной решетки атомов углерода; б – изображение, полученное после построчной вейвлет-фильтрации; в – силовые сигналы вдоль отдельных линий сканирования [52]

В работе [53] описана методика выявления с помощью вейвлетов наиболее характерных структур поверхности, определения их количественных характеристик и взаиморасположения по АСМ-изображению поверхности. Входную информацию для вейвлет-анализа дает АКФ. При этом пользуются гипотезой, что «горб» корреляционной функции, находящийся вблизи начала координат, характеризует форму типичных структур, а ближайшие к нему другие «горбы» характеризуют упорядоченность структур.

На рис. 9 представлены функции вейвлет-преобразования, которые показывают, что действие вейвлета подобно фильтру, который проявляет структуры с нужными параметрами и глушит посторонние «шумы». Такой эффект действия вейвлета полезен при необходимости визуального контроля наличия на поверхности структур определенного (заданного) типа. Однако необходимо отметить, что данный анализ позволяет оценивать лишь уже сформированную структуру, не анализируя условия, в которых она была получена, т.е. не учитывая процессы самоорганизации. Выявляя характерные структуры в рельефе поверхности, метод констатирует наличие структур лишь определенных размеров, которые точно определить он не позволяет, так как «горбы» АКФ могут быть сильно размыты (рис. 9, в).

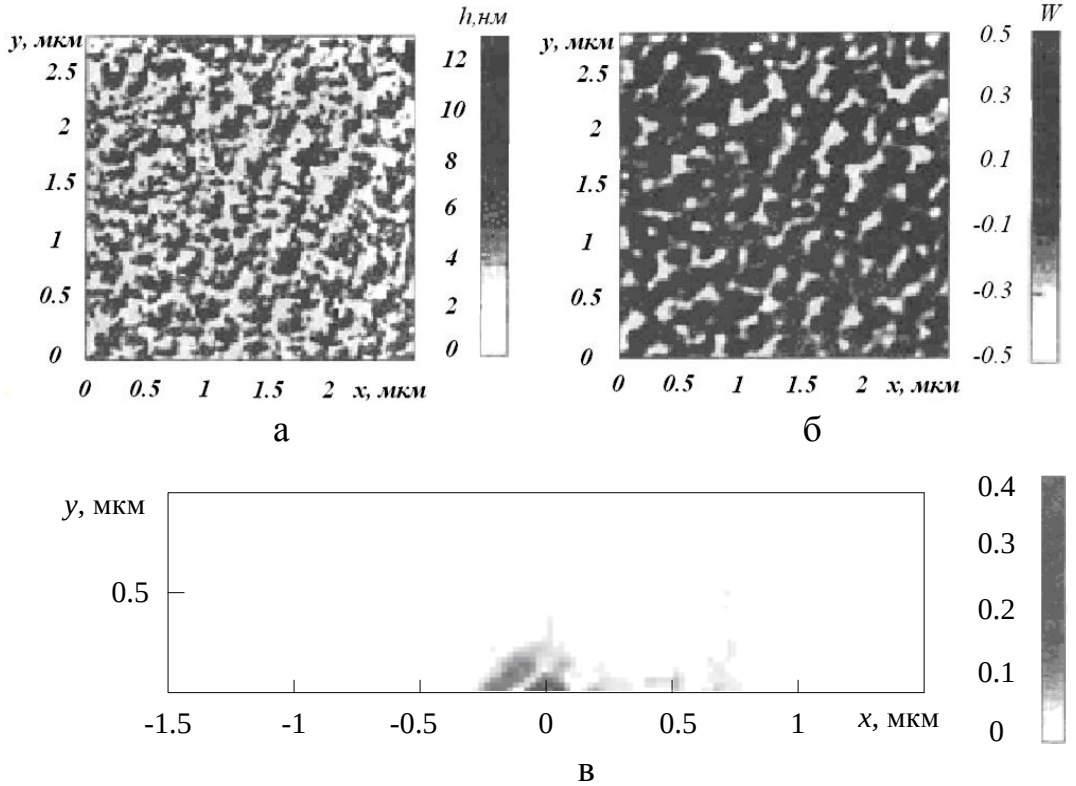


Рис. 9. Структурная диагностика поверхности с помощью корреляционного и вейвлет-анализа: а – исходное изображение рельефа поверхности; б – ее вейвлет-преобразование с характерными параметрами структур, полученными из анализа АКФ; в – АКФ [53]

Таким образом, метод вейвлет-анализа может применяться для оценки пригодности исследуемой поверхности относительно заданного критерия, но не позволяет дать рекомендации по выбору оптимальных условий получения материала.

Шероховатость поверхности обычно количественно характеризуют среднеквадратичной шероховатостью

$$\overline{\omega} = \sqrt{\left\langle \left[h(x,y) - \langle h(x,y) \rangle \right]^2 \right\rangle}, \qquad (8)$$

где $h(x, y)$ – высота рельефа в точке с координатами (x,y), а <...> – пространственное усреднение по всем точкам поверхности, в области размером $L \times L$. Однако только одной этой характеристики часто бывает недостаточно. Более полной характеристикой шероховатости является *парная корреляционная функция* (height-height correlation function – HHCF)

$$H(r) = \left\langle \left\langle \left[h(r) - h(0) \right]^2 \right\rangle \right\rangle, \qquad (9)$$

где $h(r)$ – множество точек, удаленных от данной точки $h(0)$ на расстояние r, а усреднение производится два раза по всем точкам $h(r)$ и по всем точкам изображения $h(0)$.

На рис. 10 показаны графики парных корреляционных функций для образцов a-Si:H, полученных методом магнетронного распыления при низком давлении [54].

По подобным графикам можно определить коэффициент шероховатости, описывающий поверхностную фрактальность, а также определить, как в процессе роста пленок меняется шероховатость поверхности.

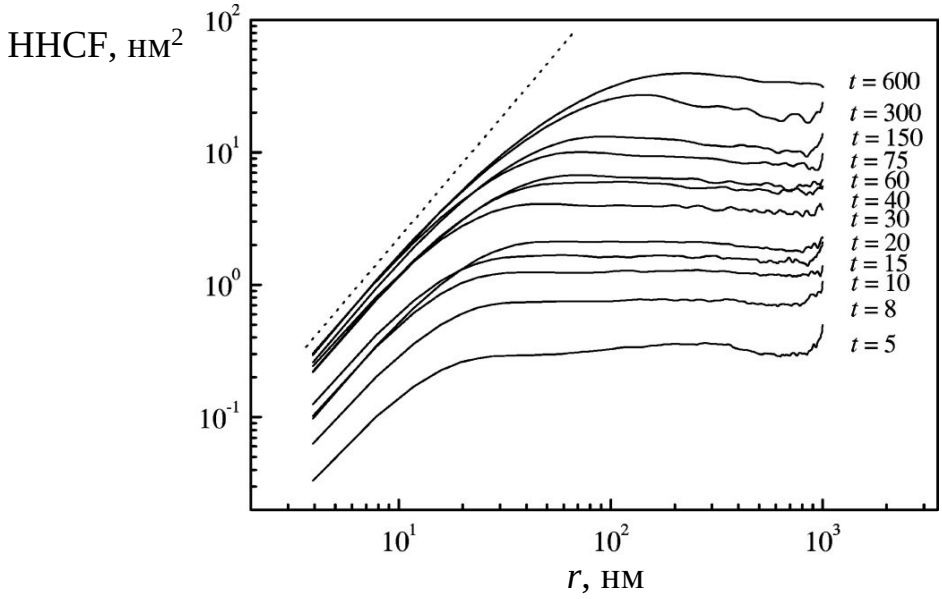


Рис. 10. Парные корреляционные функции в зависимости от времени осаждения пленок a-Si:H. Время осаждения указано в минутах [54]

3.2.1. Метод средней взаимной информации

Развитие методов визуализации поверхности материалов способствовало разработке методов анализа порядка в структуре поверхности по ее морфологическим особенностям. В частности, была разработана методика [55], позволяющая выявлять порядок в структуре поверхности материала по построению двумерного распределения *средней взаимной информации* (СВИ) по ненаправленному вектору между точками поверхности.

Взаимная информация определяется как количество информации, которое становится известным о значении случайной функции в точке *A*, когда становится известным ее значение в точке *B* [56]. Если *D* – область определения, *Z* – область случайной функции, P_X – плотность распределения вероятностей в точке *X* (как функция на *Z*), P_{XY} – совместная плотность распределения в точках *X* и *Y* (как функция на Z_2), то взаимная информация $I_{AB}(z_1,z_2)$ для пары известного и предсказываемого значения рассчитывается по следующей формуле:

$$I_{AB}(z_1, z_2) = \log_2\left[\frac{P_{AB}(z_1, z_2)}{P_A(z_1)\cdot P_B(z_2)}\right]. \qquad (10)$$

СВИ определяется как среднее ожидаемое значение взаимной информации для заданной пары точек путем интегрирования по Z^2:

$$I(A,B) = \iint_{Z^2} P_{AB}(z_1, z_2)\log_2\left[\frac{P_{AB}(z_1, z_2)}{P_A(z_1)\cdot P_B(z_2)}\right]dz_1 . \qquad (11)$$

СВИ, подсчитанная для двух конкретных точек, не имеет физического смысла – точки поверхности в них имеют вполне конкретные координаты *z* [57]. Поэтому рассчитываются так называемые «свертки» (преобразованные функции СВИ):

$$I_s(s) = \oiint_{S(d_1,d_2)=s} \frac{I(d_1,d_2)}{M_{S_D}(s)} d(d_1)d(d_2), \qquad (12)$$

где d_1, d_2 – обобщенные параметры точек *A* и *B* в пространстве D^2 (в нашем случае d_1 соответствует двум координатам x_1, y_1, а d_2 – x_2, y_2). Для каждого значения параметра *s* интегрирование ведется по всем парам точек, которые данная свертка отображает в новое пространство S_D, *I* – определенная в (11) средняя взаимная информация между точками, характеризующимися параметром *s*, а $M_{S_D}(s)$ – мера нового пространства S_D, отображаемого выбранной сверткой по параметру *s* в пространстве D^2.

В конечном итоге график СВИ представляет собой поверхность в декартовой системе координат, значения СВИ для любого вектора лежат в диапазоне от 0 до 1. Критерием присутствия корреляции между точками исследуемого образца считается наличие максимумов на графике распределения СВИ.

На рис. 11 показан график распределения СВИ для модельной поверхности – регулярного фрактала «Ковер Серпинского».

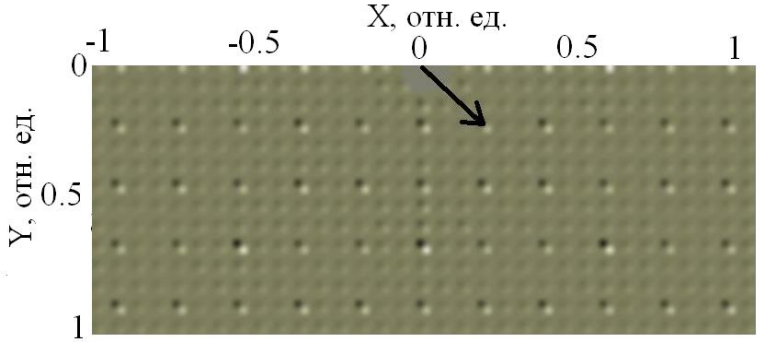


Рис. 11. Распределение СВИ для поверхности фрактала «Ковер Серпинского»

Как видно из рисунка, на распределении СВИ четко видны максимумы, расположенные упорядоченно, поэтому легко можно определить векторы корреляций (на рис. 11 стрелочкой показан один из возможных вариантов). Отметим, что вблизи точки (0,0) не учитывается распределение СВИ, поскольку близлежащие точки больше коррелируют между собой, чем с дальними точками (область со скрытой сингулярностью).

Для неупорядоченных поверхностных структур, например для a-Si:H (рис. 12), наблюдается иная картина – на распределении СВИ нет ярко выраженных максимумов и поэтому сложно выделить какой-либо определенный вектор корреляций. Это хаотический тип поверхности.

Подводя итог, можно выделить критерии степени порядка на основе СВИ для различных типов поверхности [58-59]:

1) хаотическая: СВИ (среднее значение) = 0-0.03;
2) слабоорганизованная (присутствуют элементы организации структуры): СВИ (среднее значение) = 0.03-0.1;
3) упорядоченная поверхность: СВИ (среднее значение) = 0.1-1.

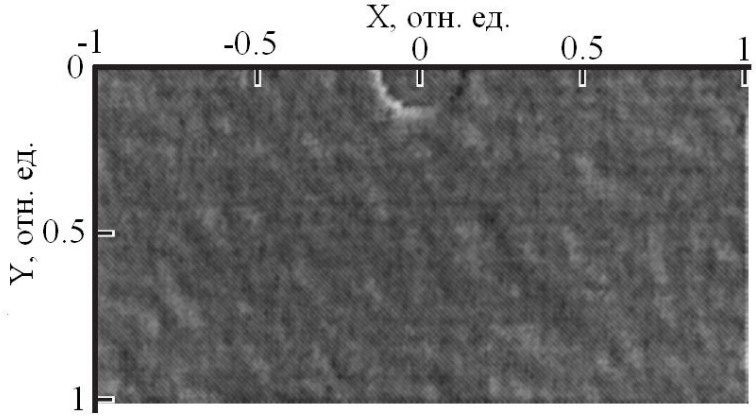


Рис. 12. Распределение СВИ для поверхности аморфного гидрогенизированного кремния [57]

Таким образом, метод расчета СВИ применим для исследования профиля поверхностей различных типов материалов, позволяя при этом выявлять скрытый порядок в структуре поверхности материалов и классифицировать материалы по степени упорядоченности.

3.2.2. Метод двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом

Рассмотренная выше методика расчета СВИ позволяет выявлять степень упорядоченности в структуре поверхности материала, оценивать размеры характерных структур и их взаимное расположение. Однако если исследуются неупорядоченные материалы, то для полного понимания процессов, происходящих во время их роста, применение лишь методики расчета СВИ недостаточно. Основным недостатком этого и других традиционных методов исследования структуры поверхности материалов является то, что они не учитывают важный параметр – пространственный масштаб, или дают ему точечную оценку без учета близлежащих областей, поэтому не способны полностью описать и классифицировать структурную сложность профиля поверхности материалов.

Лишенным этих недостатков является метод флуктуационного анализа с исключенным трендом (в англоязычной литературе detrended fluctuation analysis, DFA). Впервые метод DFA был применен для поиска дальних корреляций в молекулах ДНК [60]. Метод применялся ко многим системам, например к исследованию сердечного ритма. Детальное описание алгоритма и его применение к физиологическим сигналам рассмотрено в [61].

Метод DFA представляет собой вариант дисперсионного анализа, который позволяет исследовать эффекты продолжительных корреляций в нестационарных рядах. Использование данного метода применительно к неупорядоченным материалам основано на идее, что поверхность пленок обладает свойством самоаффинности в определенном достаточно широком интервале геометрических размеров [62-64]. Термин «самоаффинность», в отличие от широко распространенного термина «самоподобие», подразумевает различное изменение характеристик поверхности в разных направлениях (например, в плоскости пленки и направлении перпендикулярном к ней [65]). Иными словами, профилю поверхности неупорядоченных материалов присущи фрактальные свойства.

Метод DFA базируется на идеологии перехода от исходного временного ряда к обобщенной модели одномерных случайных блужданий [63]. На рис. 13 для примера представлены две реализации модели случайного процесса с различными корреляционным свойствами: одна представляет собой гауссов шум *fg*, другая – броуновский шум *fm* с показателем Херста H=0.1. Каждая реализация может быть преобразована в функцию кумулятивных сумм (профиль функции) вида:

$$y(k) = \sum_{i=1}^{k} \left[f(i) - \langle f \rangle \right], \qquad (13)$$

где $k = [1,N]$, N – количество элементов выбранной реализации.

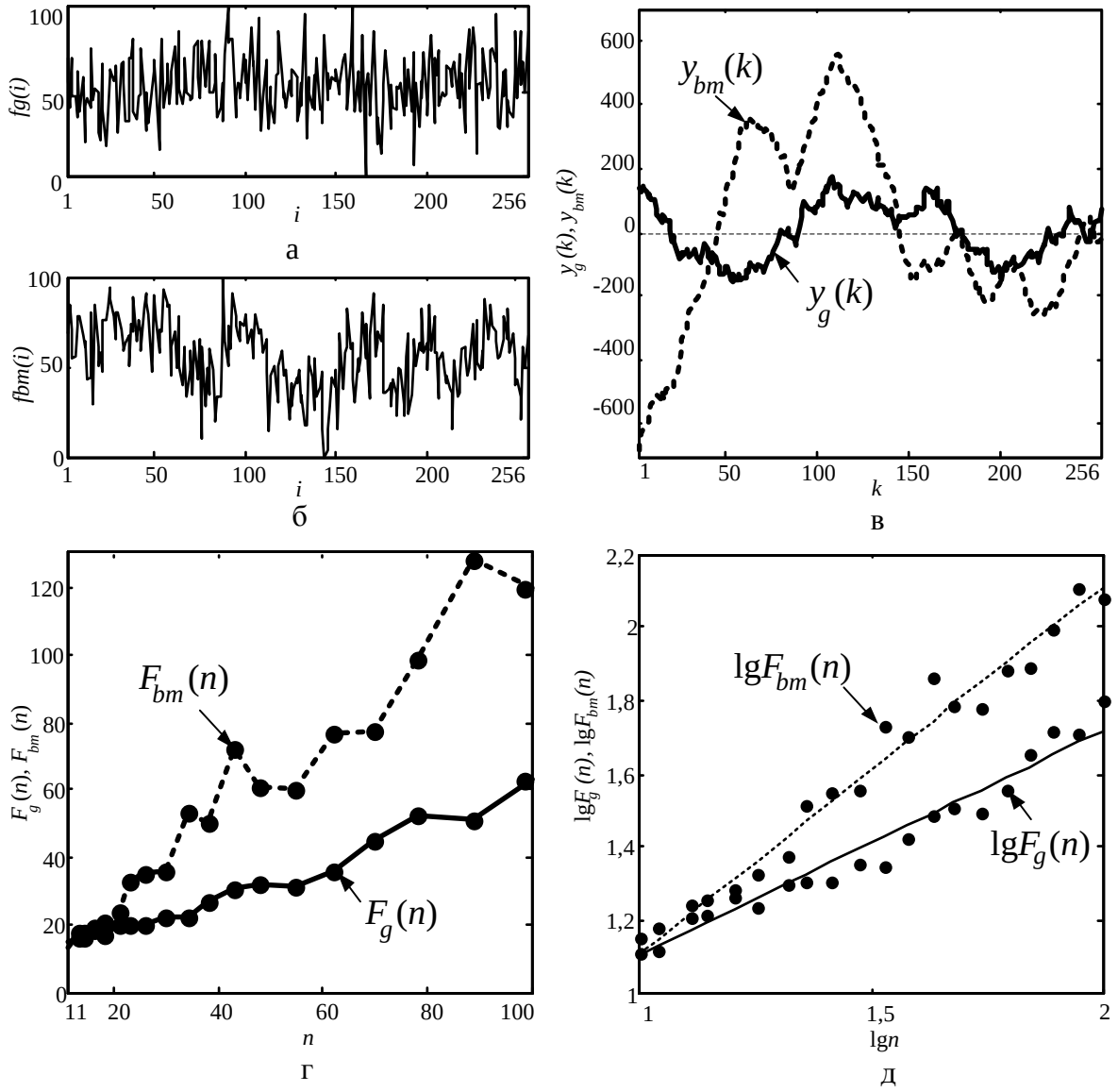


Рис. 13. Иллюстрация работы алгоритма DFA на моделях гауссова шума и одномерного броуновского движения: а – профиль гауссова шума; б – профиль броуновского шума; в – суммированный сигнал гауссова $y_g(k)$ и броуновского шума $y_{bm}(k)$; г – среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации гауссова $F_g(n)$ и броуновского шума $F_{bm}(n)$; д – логарифмическое представление флуктуационной функции

Функция $y(k)$ имеет следующую особенность: если все элементы реализации независимы (например, для гауссовой модели), то имеем случай одномерного дискретного случайного блуждания. Вероятности отрицательных и положительных приращений зависят от степени

корреляции между соседними и удаленными элементами реализации, причем преобладание положительных или отрицательных корреляций свидетельствует о наличии “эффекта памяти”. На зависимостях $y_g(k)$ и $y_{bm}(k)$ демонстрируется, что вследствие преобладания положительных корреляций амплитуда флуктуационного профиля броуновского шума выше, чем у гауссова.

Далее, в рамках метода, профиль $y(k)$ итерационно разбивается на неперекрывающиеся отрезки в широком диапазоне значений n, в пределах каждого из которых методом наименьших квадратов определяется уравнение прямой, аппроксимирующей последовательность $y(k)$. Найденная аппроксимация $y_n(k)$ рассматривается в качестве локального тренда. Далее вычисляется среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации – флуктуация относительно линейного тренда:

$$F(n) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left[y(k) - y_n(k)\right]^2}\ . \qquad (14)$$

Считается, что зависимость $F(n)$ часто имеет степенной характер $F(n) \sim n^{\alpha}$ (α – скейлинговый показатель), причем скорость нарастания функции $F(n)$ зависит от разности амплитуд флуктуационного профиля на малых и больших масштабах. Наличие линейного участка в двойном логарифмическом масштабе $\lg F(n)$ от $\lg n$ позволяет говорить о существовании скейлинга [61]. Расчет показал, что скейлинговый показатель α, характеризующий наклон этого линейного участка, имеет значение 1.06 для броуновского шума и 0.57 для гауссова шума.

Для проверки достоверности результатов рассмотрим теоретическое построение флуктуационной функции для гауссова шума. Пусть некоторый отрезок начинается с точки p, тогда на этом отрезке сумма всех значений $f(i)$ до точки p и вычитание среднего образуют постоянную аддитивную составляющую, которая никак не влияет на точность аппроксимации.

Поэтому для каждого отрезка достаточно аппроксимировать просто сумму значений сигнала от начала этого отрезка:

$$y(p, k < n) = \sum_{i=0}^{k-1} f(p+i). \qquad (15)$$

Для некоррелированных случайных величин по центральной предельной теореме сигнал $y(p,k)$ при достаточно больших k имеет нормальное распределение с параметрами $M(k) = M_z \cdot k$, $D(k) = D_z \cdot \sqrt{k}$. Здесь M_z и D_z – математическое ожидание и дисперсия гауссова шума. Очевидно, что при линейной аппроксимации линейная компонента математического ожидания будет нивелирована. В логарифмических шкалах график корреляций приобретет вид:

$$\lg D(n) = \lg\left(D \cdot \sqrt{n}\right) = \lg D + 0.5 \cdot \lg n\,. \qquad (16)$$

Это линейная зависимость от lg$n$, тангенс угла наклона для гауссова шума равен 0,5.

Теоретическое значение скейлингового показателя для броуновского шума равно 1,1. Различия между теоретическими и практическими значениями обусловлены малым числом отсчетов – обычно для флуктуационного анализа рекомендуется использовать реализации с количеством отсчетов не менее 10000. Однако некоторые исследования, например [66], показывают, что и на малом количестве отсчетов возможна достоверная идентификация трендов и флуктуаций.

Необходимо также отметить, что на практике величина α отличается для разных n, что свидетельствует об изменении свойств скейлинга при увеличении масштаба – эффект мультифрактальности. Численные значения α, характеризующие различные типы коррелированной динамики, приведены в табл. 1, составленной на основе [67].

Таблица 1. Шкала значений скейлингового показателя DFA

Значения α	**Интерпретация**
$0 < \alpha < 0.5$	Антикорреляции (резкие изменения)
$\alpha = 0.5$	Отсутствие корреляций – белый шум
$0.5 < \alpha < 1$	Наличие длительных корреляций, фрактальные свойства
$\alpha = 1$	Фликер-шум (1/f шум), фрактал
$1 < \alpha < 2$	Нестепенные корреляции, процессы типа случайного блуждания, при $\alpha = 1.5$ – броуновский шум
$\alpha = 2$	“Гладкий” сигнал, например линейный тренд, синусоида

Хотя в рассмотренном случае тренд аппроксимируется прямой линией, можно использовать и другие варианты аппроксимации (полиномы, сплайны и т.п.), также рассматривая флуктуации относительно локального тренда. Если же при анализе нестационарных процессов тренд вовсе не устраняется, то можно сделать ошибочные выводы при расчете скейлинговых характеристик. Рассматриваемый вариант флуктуационного анализа в настоящее время является одним из наиболее широко используемых методов исследования длительных корреляций в нестационарных процессах.

На первый взгляд расчет скейлингового показателя кажется несколько отвлеченным от практических задач, связанных с исследованием поверхностей материалов. Однако если интерпретировать скейлинговый показатель α как характеристику «гладкости» [68], то это упростит анализ и классификацию исследуемых поверхностей.

Обычно, когда требуется количественно оценить характеристики шероховатости исследуемого процесса, например одномерный профиль нормального среза поверхности материала, используются стандартизованные параметры шероховатости по ГОСТ 25142-82 [69]. Согласно этому документу, поперечный профиль поверхности представляется двумя составляющими: периодической (гладкой) и случайной, представляющей собой шероховатость. Для отделения одной составляющей от другой используется понятие базовой линии, которая может содержать одну или несколько длин, в зависимости от структуры гладкой составляющей профиля поверхности. После отделения случайной составляющей по ней рассчитываются основные параметры шероховатости профиля. Аналогичные действия проводятся для двухмерных структур с использованием базовых поверхностей.

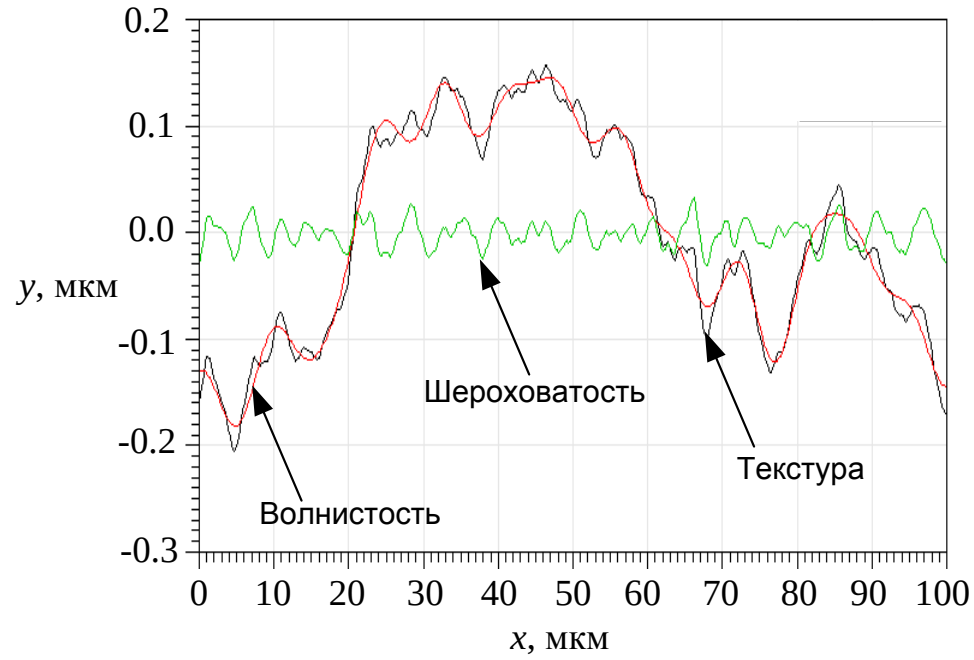
В полном виде анализ шероховатости реализован в программе Gwyddion [70], которая предназначена для анализа полей высот, полученных различными методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии. В качестве примера была синтезирована броуновская поверхность и проведен анализ шероховатости ее профиля (рис. 14).

Выделение шероховатого профиля производится сглаживанием [низкочастотной (НЧ) фильтрацией] исходного профиля, например скользящим средним, с последующим его вычитанием из исходного. Далее расчет шероховатости идет в рамках ISO 4287-1997 (аналог ГОСТ 25142-82). Разделение на частотные составляющие можно также проводить методами быстрого вейвлет-преобразования [48], которые производят декомпозицию сигнала на множество гладких и шероховатых составляющих, из которых пользователь, путем их отбрасывания или добавления, может конструировать нужную структуру шероховатости.

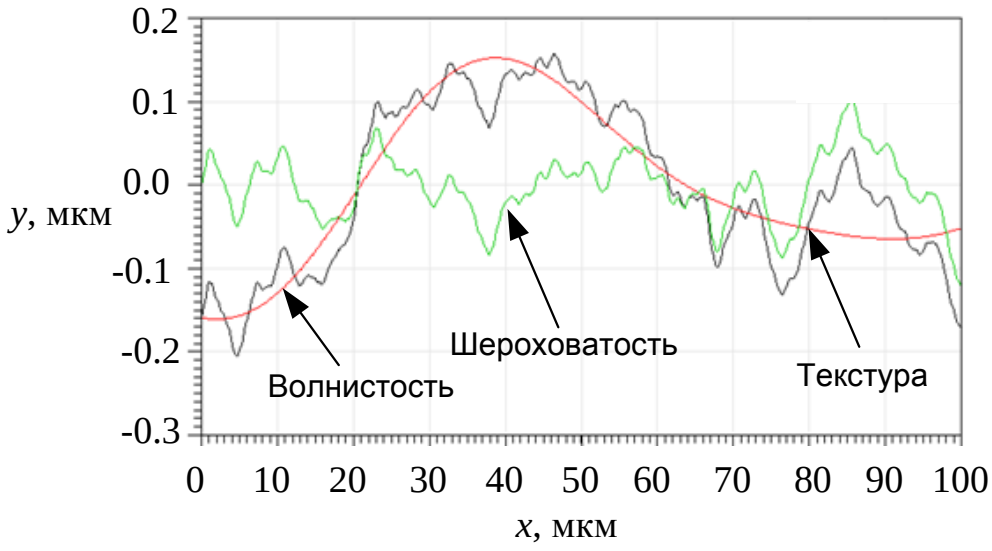
Отметим, что когда пользователь меняет частоту среза НЧ фильтра, он получает различную амплитуду шероховатости, что хорошо демонстрирует рис. 14. В связи с этим возникает вопрос: насколько корректно разделение поверхности на базовую (гладкую) и шероховатую составляющие и не является ли базовая составляющая той же шероховатостью, только в большем масштабе?

Ответ на это вопрос зависит от того, каким образом была сформирована поверхность материала, и какие требования к ней предъявлялись. Если имеем дело, например, с полировкой, то очевидно, что шероховатость зависит от метода полировки и является нежелательным фактором, влияющим на эксплуатационные свойства материала. В этом случае разделение на гладкую и шероховатую составляющие правомерно. Однако если рассматривать фрактальную структуру, то здесь разделение поверхности на составляющие теряет смысл, поскольку фрактал бесконечно масштабирован и каждая частотная составляющая является шероховатостью на соответствующем масштабе, а

базовая линия отсутствует. Естественно, что реальные процессы обладают масштабированием в ограниченном диапазоне, за пределами которого наступает насыщение, и свойство самоподобия пропадет. Также очевидно, что для многих процессов со сложной структурой не всегда можно сказать, каковы их диапазоны масштабирования, в силу ограниченности времени регистрации или пространственного разрешения методов микроскопии.



а



б

Рис. 14. Фрагмент снимка экрана программы Gwyddion, демонстрирующий результат декомпозиции профиля (текстуры) на базовую (волнистость) и случайную (шероховатость) составляющие с различными частотами среза: а – частота среза фильтра больше; б – частота среза фильтра меньше

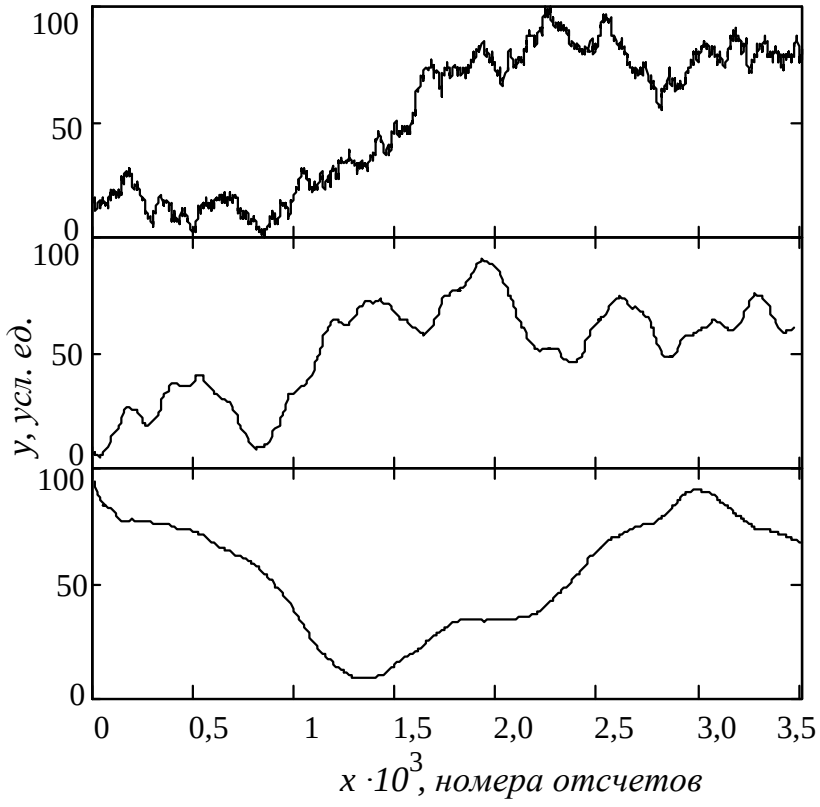
Алгоритм реализации метода DFA предполагает устранение тренда на разных масштабах анализируемого процесса, что эквивалентно отделению базовой линии, причем среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации может быть поставлена в соответствие со среднеквадратичной шероховатостью (с учетом того, что анализируется не сам процесс, а его кумулятивная функция). Скорость роста среднеквадратичной шероховатости от малого к большому масштабу будет характеризовать гладкость исследуемого процесса, а скейлинговый показатель можно использовать в качестве коэффициента "гладкости".

Принцип сравнения поверхностей по “гладкости” может быть продемонстрирован на следующих примерах. На рис. 15, а приведены реализации случайного фрактала типа броуновского движения с различными степенями сглаживания скользящим окном.

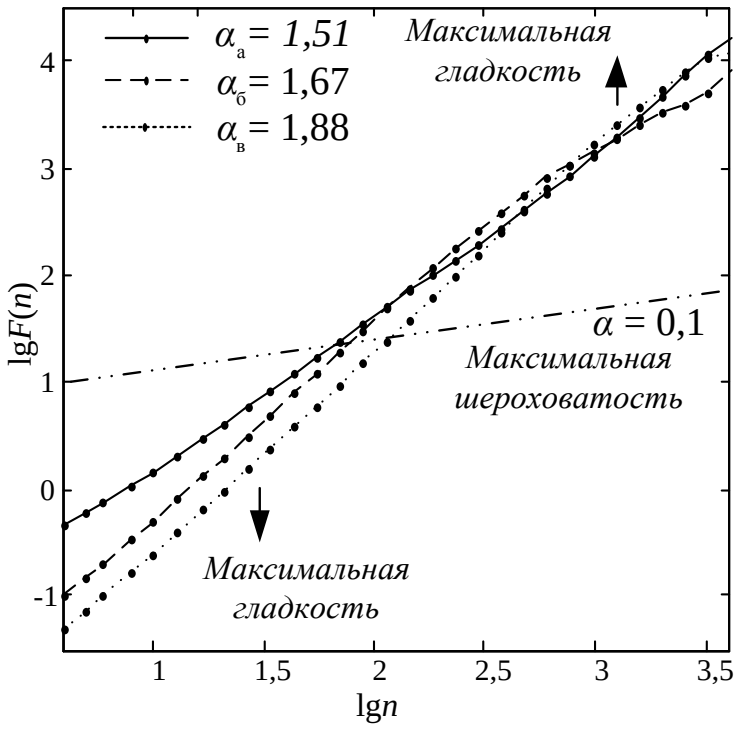
Результаты расчета по методу DFA (рис. 15, б) показывают, что при сглаживании профиля исследуемого процесса происходит рост скейлингового показателя, и таким образом возможна диагностика свойств одномерных профилей по степени “гладкости”. Важно отметить, что несмотря на максимальную гладкость третьего профиля, его скейлинговые свойства не нарушаются и кривая флуктуаций монотонно возрастает от меньшего масштаба к большему. Это может указывать на наличие шероховатостей с более низким периодом и большей амплитудой флуктуаций. Для их регистрации потребуется повышение разрешающей способности устройства сканирования.

Рассматривая график флуктуационной функции случайного фрактала (рис. 15, б), можно заметить, что все точки лежат на одной прямой. Однако для большинства других типов процессов на графике флуктуационной функции наблюдается перегиб. Эффект появления перегиба, или кроссовера (crossover), имеет вполне определенную интерпретацию и может быть эффективно использован для анализа профилей и поверхностей наряду со скейлинговым показателем.

Рассмотрим пример возникновения кроссовера на реализациях, имеющих синусоидальную форму. Синус выбран в качестве имитации процесса самоорганизации профиля, в виде периодичной структуры (рис. 16, а). Из рис. 16, б видно, что для реализации с одним периодом кроссовер не наблюдается. Это связано с тем, что методом не захвачена ведущая флуктуация. Но как только в поле рассмотрения оказывается два периода, кроссовер начинает формироваться. Далее, с ростом числа периодов, точка перегиба смещается в сторону малых масштабов. Это смещение продолжается, пока число отсчетов будет достаточным для воспроизведения синусоидальной формы (по теореме Котельникова).

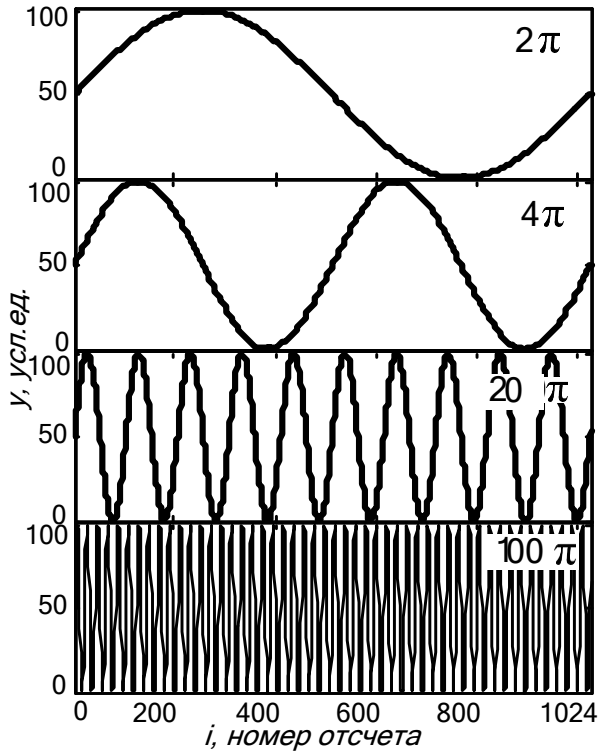


а

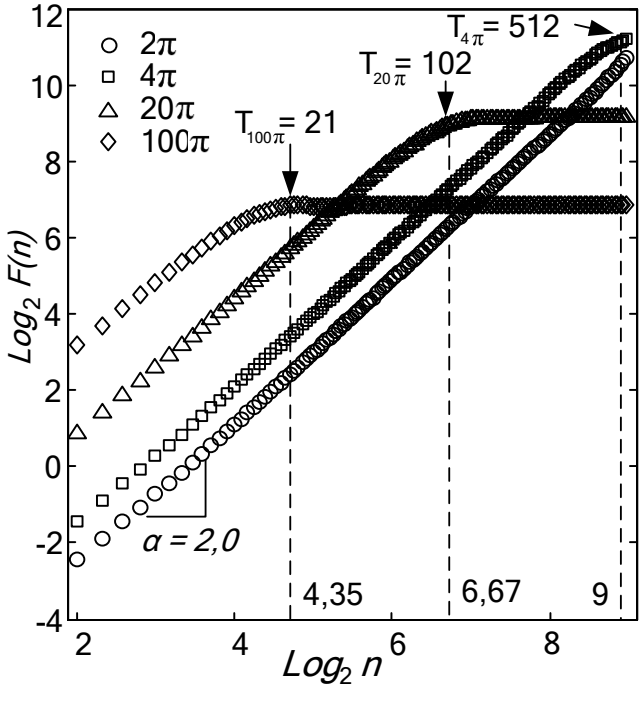


б

Рис. 15. Демонстрация повышения значения α для более “гладких” реализаций по сравнению с “изрезанными”: а – реализации случайного фрактала типа броуновского движения с различными степенями сглаживания скользящим окном; б – расчет скейлингового показателя α для данных реализаций



а



б

Рис. 16. Иллюстрация эффекта кроссовера флуктуационной функции по методу DFA на примере реализаций синусоидальной формы: а – реализации синусоиды с различным числом периодов; б – зависимость флуктуационной функции от масштаба [стрелками показаны точки кроссовера, которые соответствуют значениям масштаба разбиения, равным длине колебаний T (в шкале отсчетов) каждой реализации. Слева от кроссовера значение скейлингового показателя α равно 2, справа α = 0]

С позиций флуктуационного подхода наличие кроссовера может интерпретироваться как переход между флуктуациями с различным значением скейлинга, т.е., например, в одном диапазоне масштабов процесс имеет свойства белого шума, а в другом диапазоне – коррелированного (цветного) шума или периодичной последовательности. Также кроссовер может возникать, когда достигнут предел масштабирования и дальнейшее увеличение масштаба не приводит к росту амплитуды флуктуаций. Подробно различные эффекты кроссовера для метода DFA описаны в [67].

Концепция флуктуационного анализа не ограничивается одномерным случаем, поэтому логично, что исследователи попытались обобщить его до двухмерного и *N*-мерного вариантов. Наиболее известна реализация, описанная в работе [71]. Однако у нее есть недостаток, связанный с несоответствием получаемых значений скейлингового показателя двухмерных изображений классической шкалы (табл. 1), что затрудняет их классификацию и ограничивает применение метода. В связи с этим была предложена методика [72], использующая не поверхностную компенсацию линейного тренда, а построчную. Предлагаемая методика состоит из следующих шагов.

1. Имеется самоподобный или самоаффинный интерфейс поверхности, представленный матрицей высот $H(i,j)$, где i=1,2...M, и j=1,2…N. Вычислим кумулятивную поверхность $Y(i,j)$:

$$Y(i,j)=\sum_{n=1}^{i}\sum_{m=1}^{j}H(i,j). \qquad (17)$$

2. Разобьем кумулятивную поверхность на $M_s \times N_s$ непересекающихся квадратных сегментов (рис. 17) размером $s \times s$, причем $M_s = M/s$ и $N_s = N/s$. В каждом сегменте сформируем поверхность вида $Y_{u,w}(i,j)=Y(l1+i,l2+j)$, для $1 \le i,j \le s$, где $l1=(u-1)s$ и $l2=(w-1)s$, где u, w – номера сегментов.

Рис. 17. Иллюстрация разбивки изображения поверхности на сегменты различного размера

3. В каждой поверхности $Y_{u,w}(i,j)$ вдоль всех профилей по любой из осей или по оси быстрого сканирования для случая АСМ вычислим полиноминальную функцию тренда первого порядка вида:

$$\tilde{Y}_{u,w}(i,j) = a \cdot i + b \tag{18}$$

или

$$\tilde{Y}_{u,w}(i,j) = a \cdot j + b . \tag{19}$$

4. Вычислим функцию остатка (*detrending surface*):

$$\varepsilon_{u,w}(i,j) = Y_{u,w}(i,j) - \tilde{Y}_{u,w}(i,j) . \tag{20}$$

5. Вычислим локальную среднеквадратическую флуктуационную функцию, имея в виду, что $\langle \varepsilon_{u,w}(i,j) \rangle = 0$:

$$F(s,u,w) = \sqrt{\frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{s} \varepsilon_{u,w}(i,j)^2} . \tag{21}$$

6. Вычислим полную среднеквадратическую флуктуационную функцию путем усреднения всех значений (21):

$$F(s) = \frac{1}{M_s \cdot N_s} \sum_{u=1}^{M_s} \sum_{w=1}^{N_s} F(s,u,w) . \tag{22}$$

7. Далее будем изменять масштаб s в диапазоне $s_{\min} \approx 4$ до $s_{\max} \approx \min(M,N)$ или $s_{\max} \approx \min(M,N)/4$ и вычислять $F(s)$, причем для широких диапазонов значений s справедлива следующая зависимость $F(s) \sim s^{\alpha}$.

Чтобы правильно интерпретировать результаты исследования методом 2D DFA реальных поверхностей образцов, необходимо прежде провести апробацию на модельных поверхностях.

Для этого были синтезированы различного типа модельные поверхности, с известным правилом построения, с целью классификации скейлингового показателя.

На рис. 18 показаны результаты расчета параметра α для четырех синтетических поверхностей: 1) регулярного фрактала "Ковер Серпинского", 2) случайного фрактала – броуновской поверхности с показателем Херста H=0.5, 3) гауссова шума и 4) «Кластеры» – квадратной решетки из полусфер на плоскости. Критерием выбора именно таких поверхностей было определение диапазона значений скейлингового показателя в зависимости от степени самоорганизации (коррелированности) поверхности структуры. В частности, регулярный фрактал и поверхность «Кластеры» – это упорядоченные поверхности, случайный фрактал – слабоорганизованная поверхность, гауссов шум – неупорядоченная структура.

Как видно, для первых трех поверхностей характерна монофрактальность, то есть зависимость $\lg F(s)$ от $\lg s$ – прямая линия. Это типично для регулярных фракталов, поскольку при изменении масштаба структура поверхности не меняется. Для моделей «Броуновская

поверхность» и «Гауссов шум» визуально хоть и наблюдается зашумленность поверхности, однако этот шум является фрактально однородным, и поэтому для этих моделей характерна монофрактальность. При этом получились типичные значения скейлингового показателя: 1.5 для броуновской поверхности и 0.52 для гауссова шума. Для модели «Кластеры» наблюдается перегиб на зависимости lg$F(s)$ от lg$s$: сначала значение α приближается к 2, а далее переходит в 0 (точка A на рис. 18.), что говорит об отсутствии любых флуктуаций выше указанного масштаба, т.е. произошла фиксация амплитуды периодического процесса. Таким образом, такой вид зависимости lg$F(s)$ от lg$s$ будет характерен для всех поверхностей, обладающих дальним порядком (например, идеальный монокристалл).

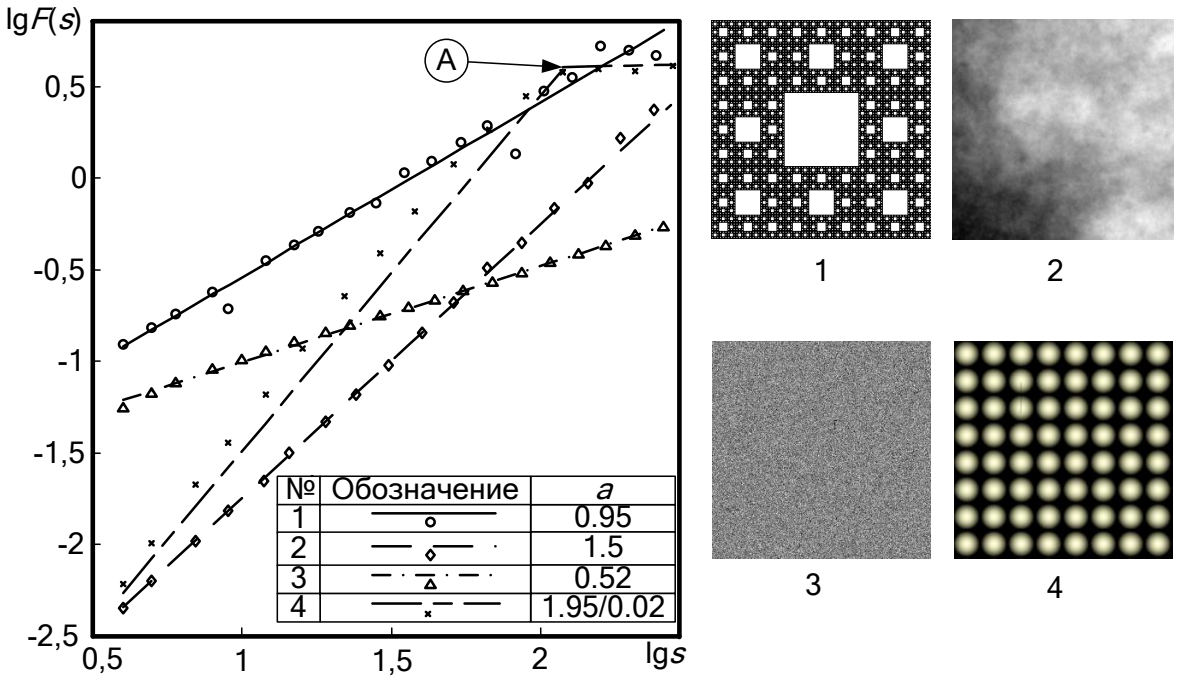


Рис. 18. Расчет скейлингового показателя для модельных поверхностей: 1 – «Ковер Серпинского», 2 – броуновская поверхность, 3 – гауссов шум; 4 – «Кластеры»

Далее рассмотрим поверхности типа «Частицы», сгенерированные с помощью программы Gwyddion. Исходный размер трехмерных образований (частиц) на поверхности составлял 3 пикселя при размере поверхности 512 пикселей. Разброс размера частиц δ варьировался от 0.05 до 0.65 между большим и малым размерами. На рис. 19 показаны результаты исследования моделей «Частицы» методом 2D DFA.

Как видно из рис. 19, на всех зависимостях имеется 2 перегиба (точки A_1-A_4 на больших масштабах и B_1-B_4 на малых масштабах). На малых масштабах α достигает аномально больших значений (4-6), на

средних – 1.5-1.9, на больших – 0.4-1. При этом с увеличением разброса размера частиц наблюдается тенденция к увеличению наклона прямой. Для первой поверхности на средних масштабах фиксируется α, близкий к α броуновской поверхности. Интересным фактом является то, что перегиб для всех четырех поверхностей наблюдается на одном и том же масштабе. Вероятно, это связано с тем, что сам тип поверхности не меняется, а меняется только степень шероховатости. Таким образом, данный эксперимент показал, что метод 2D DFA может эффективно использоваться при исследовании эволюции поверхности, и изменение размеров кластеров может непосредственно характеризоваться изменением величины скейлингового показателя.

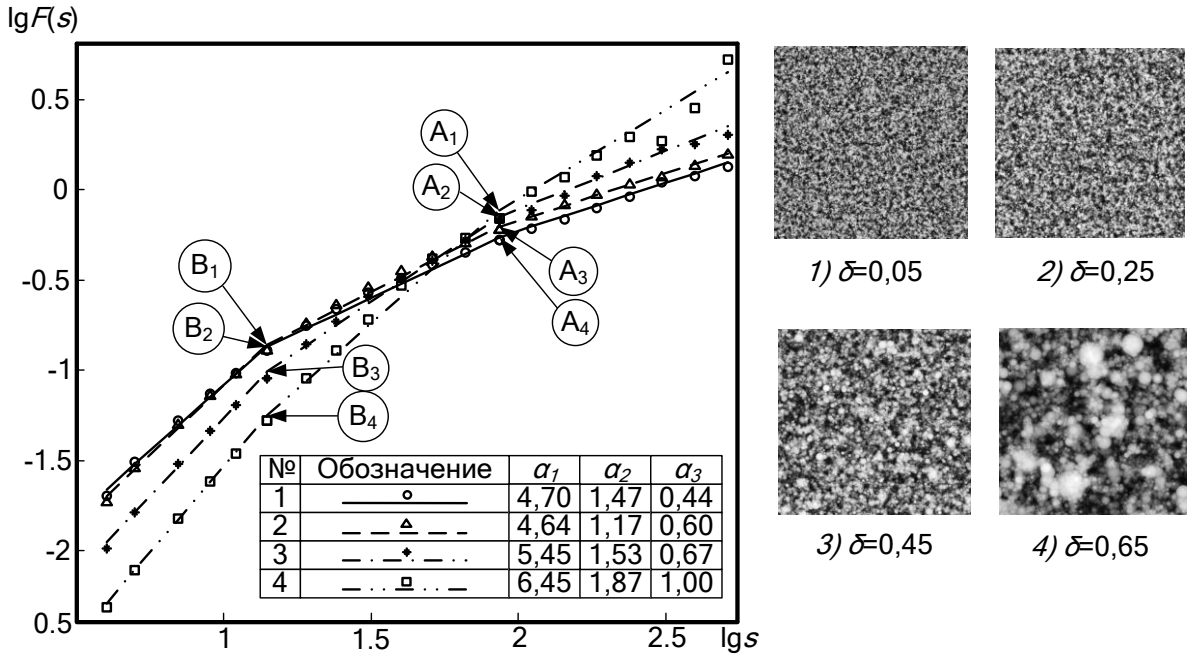


Рис. 19. Исследование флуктуационной функции в зависимости от масштаба для модельной поверхности «Частицы» с вариацией разброса среднего размера трехмерных образований на поверхности

Далее были проведены исследования поверхностей, сгенерированных с помощью спектрального синтеза, также в программе Gwyddion. Модуль спектрального синтеза позволяет создавать случайно шероховатые поверхности с помощью прямого и обратного преобразования Фурье в соответствии с заданными параметрами. При генерации поверхностей варьировалась длина автокорреляции гауссиана путем включения гауссова множителя (умножение коэффициентов Фурье на гауссову функцию, что в реальном пространстве соответствует свертке с гауссианом) [70]. Наибольшее значение длины автокорреляции соответствовало поверхности №1, наименьшее – поверхности №5 (рис. 20).

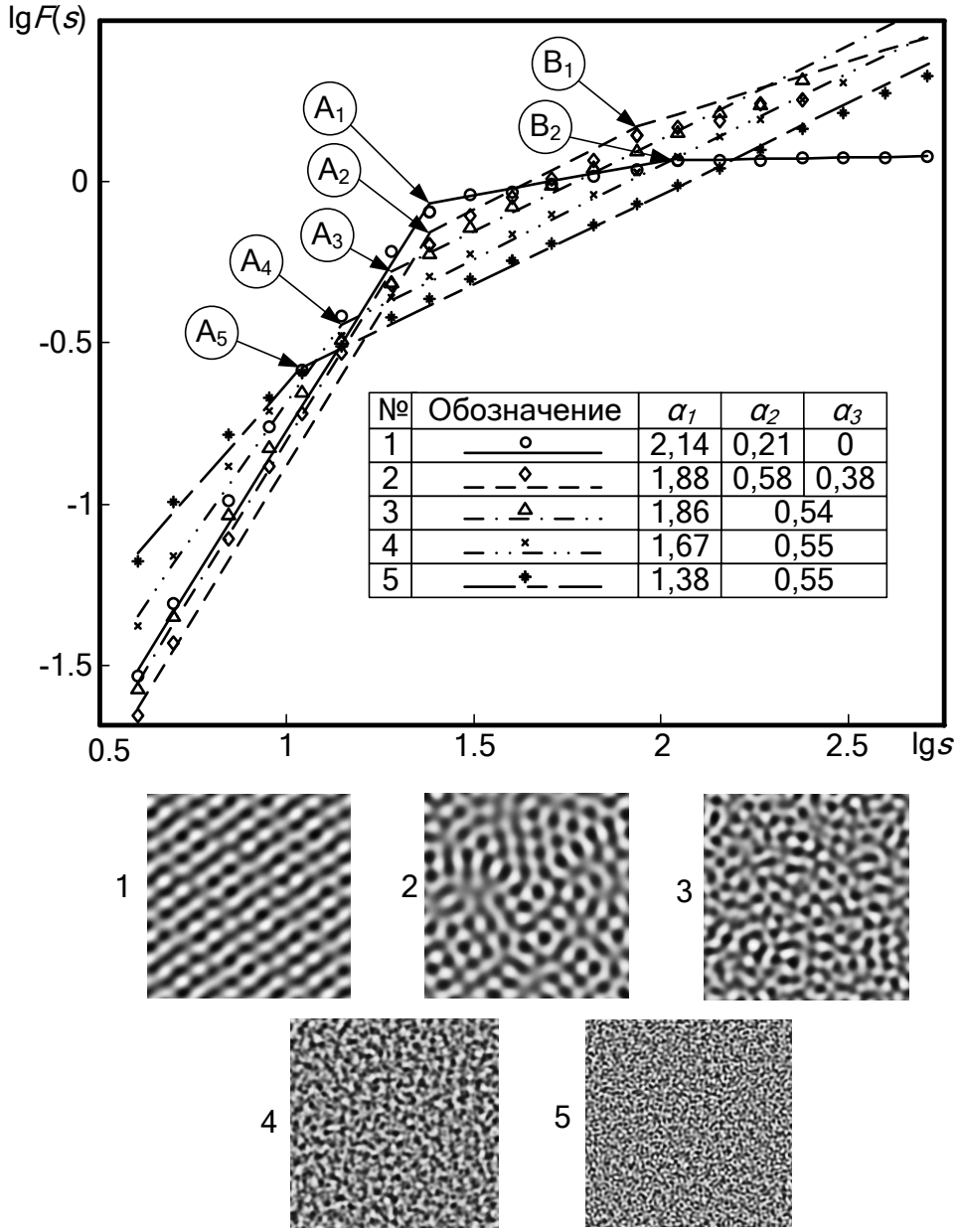


Рис. 20. Исследование средней флуктуационной функции в зависимости от масштаба для спектрально синтезированных поверхностей с вариацией длины автокорреляции

Как можно заметить, с уменьшением длины автокорреляции поверхность становится более зашумленной, что соответствует уменьшению скейлингового показателя на малых масштабах и смещению точки первого кроссовера в сторону уменьшения масштаба (точки A_1-A_5). Для первых двух структур на графиках наблюдается второй кроссовер (точки B_1, B_2), причем для поверхности № 1 скейлинговый показатель затем переходит в 0. Это очевидно, поскольку она представляет собой наиболее упорядоченную структуру. Также интересен тот факт, что для поверхностей №3-№5 после перехода второй точки перегиба скейлинговый показатель становится одинаковым и равным 0.55.

Теперь рассмотрим интерпретацию скейлингового показателя α как характеристику «гладкости» применительно к двумерным поверхностям.

Для демонстрации работы метода 2D DFA были использованы профили поверхности пленок a-Si:H (рис. 21, а), взятые из работы [73].

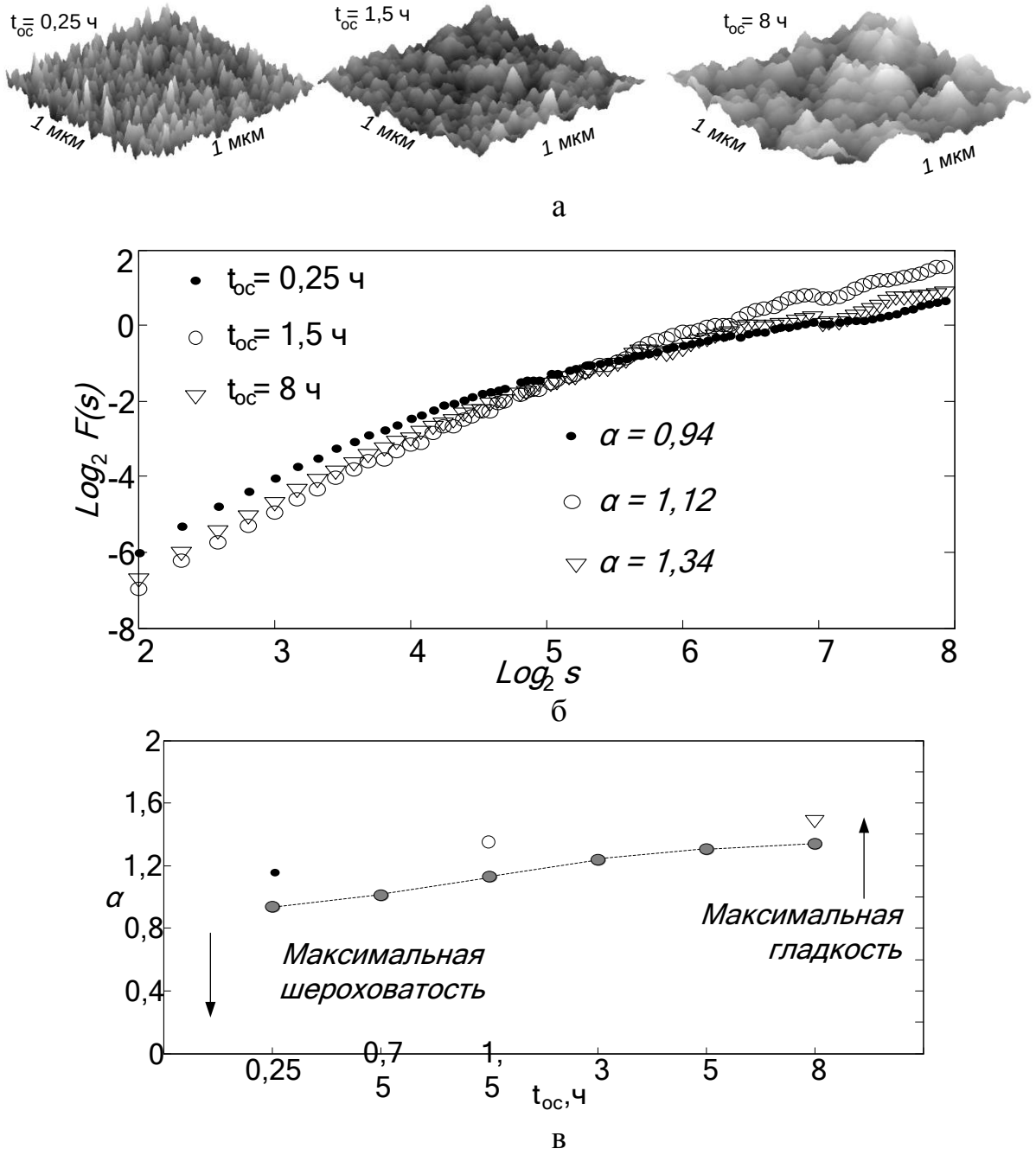


Рис. 21. Пример расчета скейлингового показателя α для профилей поверхности пленок a-Si:H, полученных в процессе роста при различных временах осаждения $t_{ос}$ [73]: а – морфология поверхности пленок a-Si:H; б – расчет скейлингового показателя по наклону флуктуационной функции; в – зависимость скейлингового показателя α от времени осаждения, демонстрирующая постоянный рост значения α при увеличении времени осаждения от 25 минут до 8 часов

Профили были получены при различных временах осаждения в процессе роста и температуре подложки 20°С, без прерывания процесса осаждения (встроенный в ростовую камеру АСМ-сканер).

По скейлинговым показателям видно, что с увеличением времени осаждения “гладкость” поверхности пленки увеличивается (рис. 21, б, в). Приведенные примеры показывают, что скейлинговый показатель может быть использован для контроля рельефа профиля ростовой поверхности, с последующей привязкой его значений к параметрам осаждения.

Для объяснения эффекта кроссовера в случае исследования двухмерных поверхностей рассмотрим, что будет происходить при сложении двух синтезированных поверхностей: белого шума и синусоидальной решетки (рис. 22). Точками кроссовера здесь будут квадратные фрагменты с длиной ребра, соответствующей длине колебаний T синусоидальной решетки.

Синтетическую поверхность можно представить в виде простого выражения:

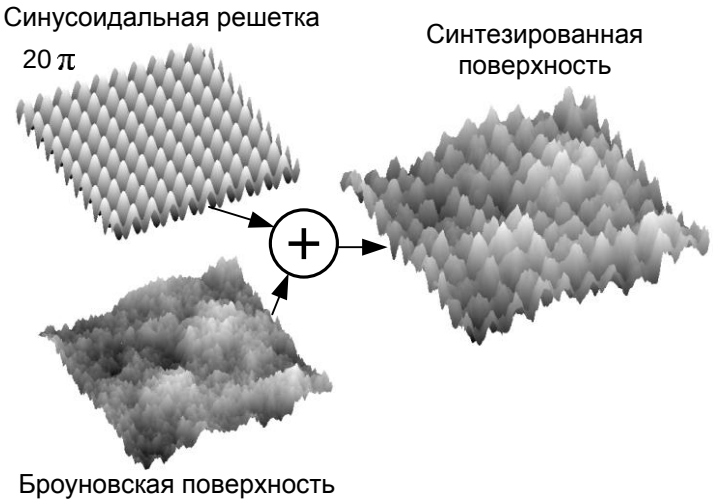
$$S = k1 \cdot S_{\sin} + k2 \cdot S_{noise}\ , \qquad (23)$$

где S_{sin} – периодическая составляющая, S_{noise} – шумовая составляющая, $k1$, $k2$ – коэффициенты, определяющие соотношение амплитуд смешиваемых процессов (в данном случае 1:1).

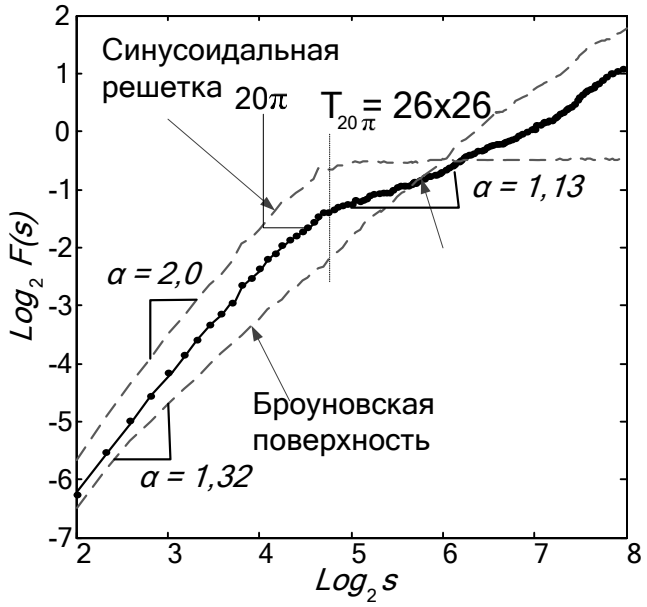
При увеличении амплитуды шума кроссовер будет размываться, пока полностью не пропадет и, наоборот, при росте периодической составляющей на определенных соотношениях коэффициентов кроссовер начнет фиксироваться и левый наклон скейлинга будет стремиться к 2. Такую тенденцию можно интерпретировать как рост упорядоченности профиля поверхности.

Теперь рассмотрим модельную поверхность, синтезированную с учетом особенностей структуры неупорядоченных полупроводников. Неупорядоченные полупроводники получают по различным технологиям, и каждая технология имеет свои особенности, которые отражаются в структуре выращенного материала. Однако структура всех неупорядоченных материалов имеет определенные сходства, по которым можно построить обобщенную модель поверхности.

Во-первых, поверхности неупорядоченных материалов присущи фрактальные свойства. Поэтому в качестве первой составляющей профиля создаваемой модельной поверхности был взят стохастический фрактал. Конкретно стохастический фрактал выбирался, исходя из принципов, что рост неупорядоченного материала – это процесс недетерминированный, стохастический, а сам неупорядоченный материал представляет собой диссипативную структуру.



а



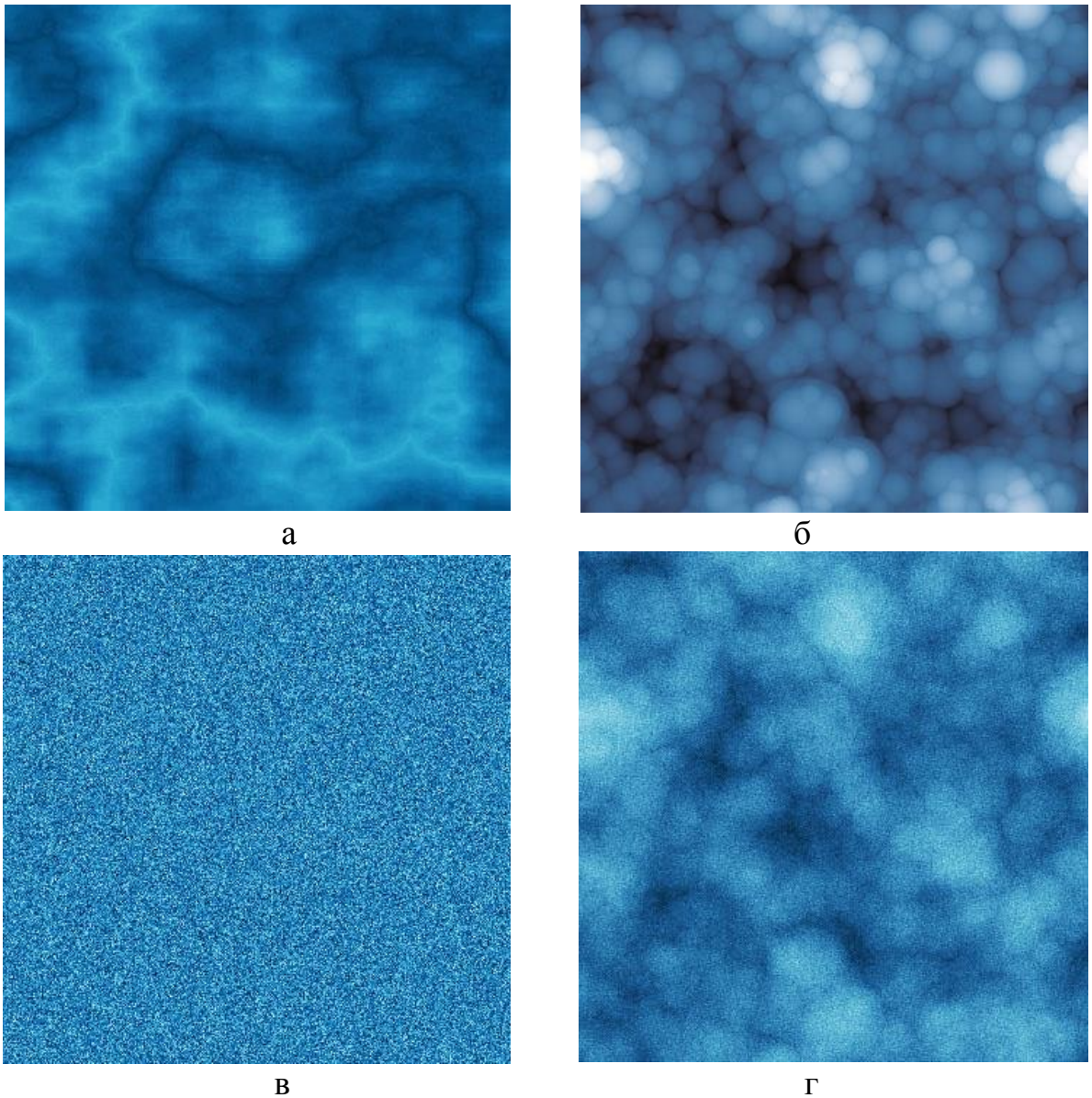
б

Рис. 22. Пример формирования кроссовера при сложении двух поверхностей с различными скейлинговыми показателями: а – исходные поверхности: синусоидальная решетка с кроссовером на T=26×26 пикселей и броуновская поверхность с α=1,3; б – флуктуационные функции всех процессов. Видно, что итоговый процесс (синтезированная поверхность) является промежуточным вариантом между периодической и шумовой составляющей: одновременно обладает и кроссовером с α=2 и выраженным самоподобием во всем диапазоне масштабов, унаследованных от броуновской поверхности

В качестве второй составляющей была взята модель «Частицы на поверхности», представляющая собой частицы (кластеры) на поверхности неупорядоченного материала различного размера, будь то "островки" при синтезе методом тлеющего разряда или капли материала мишени при синтезе методом импульсного лазерного осаждения.

Наконец, третья составляющая профиля создаваемой модельной поверхности – гауссов шум, поскольку шумовая составляющая присутствует во всех неидеальных поверхностях, сигналах и т.д.

Таким образом, путем сложения описанных составляющих была синтезирована модельная поверхность (рис. 23), схожая по своим морфологическим особенностям с поверхностью неупорядоченного полупроводника.



а б в г

Рис. 23. Построение модельной поверхности, схожей с поверхностью неупорядоченного полупроводника, путем сложения нескольких поверхностей: а – стохастический фрактал; б – частицы на поверхности; в – гауссов шум; г – синтезированная поверхность

Далее поверхность была исследована методом 2D DFA и расчета СВИ.

На рис. 24 показаны графики зависимости флуктуационной функции от масштаба для синтезированной поверхности и ее составляющих. При этом на графике для синтезированной поверхности демонстрируется наличие нескольких перегибов, и он представляет собой усреднение зависимостей lg$F(s)$ от lg$s$ для остальных модельных поверхностей.

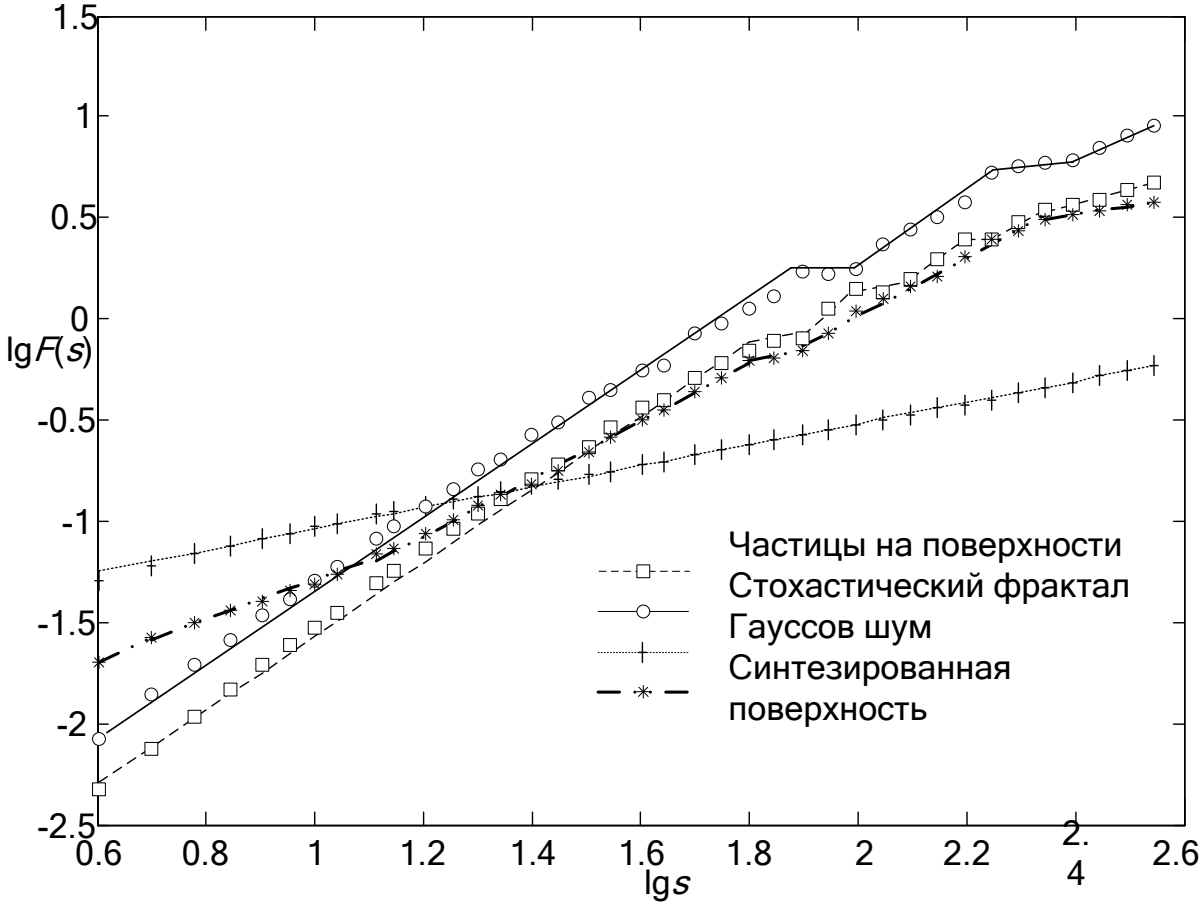


Рис. 24. Исследование средней флуктуационной функции в зависимости от масштаба для модельной поверхности, построенной по принципу сходства с поверхностью неупорядоченного полупроводника

В табл. 2 приведены значения скейлингового показателя для модельной поверхности, построенной по принципу сходства с поверхностью неупорядоченного полупроводника. На малых масштабах (0.6-1.1) значение α такое же, как для регулярного фрактала, а на больших (2.3-2.6) – такое же, как для гауссова шума. Значения скейлингового показателя на остальных масштабах соответствуют наличию нестепенных корреляций (α=1.43, 1.44) и длительных корреляций (α=0.56).

Расчет СВИ (табл. 3) показал, что модельные поверхности *стохастический фрактал* и *частицы на поверхности* попадают в категорию степени порядка, соответствующую слабоорганизованной структуре поверхности (0.03<СВИ<0.1), а модель *гауссов шум* – в

категорию степени порядка, соответствующую хаотической структуре поверхности (СВИ<0.03).

Таблица 2. Значения скейлингового показателя для модельной поверхности, построенной по принципу сходства с поверхностью неупорядоченного полупроводника

Диапазон масштаба, lgs	0.6-1.1	1.1-1.8	1.8-1.9	1.9-2.3	2.3-2.6
α	1.00	1.43	0.56	1.44	0.50

Таблица 3. Численные значения СВИ в отн. ед. для модельных поверхностей

Модельная поверхность	СВИ
Стохастический фрактал	0.0343
Частицы на поверхности	0.0441
Гауссов шум	0.0016
Поверхность, построенная по принципу сходства с поверхностью неупорядоченного полупроводника	0.0139

Значение СВИ для модельной поверхности, построенной по принципу сходства с поверхностью неупорядоченного полупроводника, получилось равным 0.0139, что также соответствует хаотической структуре поверхности. Также можно заметить, что это значение представляет собой усреднение значений СВИ для составляющих модельных поверхностей.

Таким образом, апробация метода 2D DFA на модельных поверхностях показала, что классифицировать исследуемые поверхности можно по величине скейлингового показателя, положению и количеству кроссоверов на графике зависимости флуктуационной функции от масштаба. В таблице 4 представлена дополненная шкала значений скейлингового показателя [72].

Таблица 4. Дополненная шкала значений скейлингового показателя

Значения α	**Интерпретация**
$0<\alpha<0.5$	Антикорреляции (резкие изменения)
$\alpha=0.5$	Отсутствие корреляций – белый шум
$0.5<\alpha<1$	Наличие длительных корреляций, фрактальные свойства
$\alpha=1$	Фликер-шум (1/f шум), регулярный фрактал
$1<\alpha<2$	Нестепенные корреляции, процессы типа случайного блуждания
$\alpha=1.5$	Броуновский шум, гауссов шум
$\alpha=2$	“Гладкий” сигнал, например линейный тренд, синусоида
$\alpha>4$	Наличие частиц различного размера на поверхности

Метод 2D DFA позволяет исследовать обширный класс твердотельных материалов, оценивать степень упорядоченности структур, исследовать процессы самоорганизации.

Заключение

В учебном пособии рассмотрены понятия самоорганизации в структурообразовании материалов, самосборки в биологических структурах; существующие проблемы технологии наноматериалов и наноструктур и пути развития технологии. Проведен обзор методов исследования процессов самоорганизации на различных уровнях (ближний, средний и дальний порядок в расположении атомов). Описаны физические методы исследования процессов самоорганизации, такие как дифракционные методы, рентгеноструктурный анализ, метод ядерного магнитного резонанса, мёссбауэровская спектроскопия, зондовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света. Также рассмотрены аналитические методы исследования процессов самоорганизации, такие как автокорреляционная функция, преобразование Фурье, вейвлет-преобразование, парная корреляционная функция. Наиболее подробно представлены метод средней взаимной информации и метод двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом.

Библиографический список

1. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. М.: Мир, 1991. 240 с.

2. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2008. 456 с.

3. Айвазов А.А., Будагян Б.Г., Вихров С.П., Попов А.И. Неупорядоченные полупроводники: учеб. пособие / под ред. А.А. Айвазова. М.: МЭИ, 1995. 352 с.

4. Elliott S.R. Physics of amorphous materials // 2nd ed., Longman Scientific, London, 1984. P. 402.

5. Попов А.И., Васильева Н.Д. Критерии упорядоченности атомной структуры некристаллических полупроводников // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 9. С. 2616-2622.

6. Карасев В.А., Лучинин В.В. Введение в конструирование бионических наносистем. М.: Физматлит, 2011. 464 с.

7. Электронный ресурс https://ru.wikipedia.org/wiki/%CB%E8%EF%E8%E4%FB (дата обращения 3.12.2014).

8. Дорфман В.Ф. О топологической разрешимости интегральных структур без совмещений // Микроэлектроника. 1975. Т. 4, вып. 3. С. 213-219.

9. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.

10. Щука А.А. Технологии самоорганизации в наноэлектронике // Наноиндустрия. 2009. Вып. 5. С. 4-10.

11. Щука А.А. Наноэлектроника. М.: Физматкнига, 2007. 464 с.

12. Levinthal C. Are there pathways for protein folding? // J. Chim Phys. 1968. V. 65. P. 44-45.

13. Ван-Дайк М. Альбом течений жидкости и газа, М.: Мир, 1986. 184 с.

14. Электронный ресурс https://www.ntmdt.ru (дата обращения 5.12.2014).

15. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учеб. пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.

16. Попов А.И. Физика и технология неупорядоченных полупроводников. М.: МЭИ, 2008. 272 с.

17. Yuksel M., Karabacak T., Guclu H. Networking behavior in thin film and nanostructure growth dynamics / Proceedings of IEEE International Conference on Nano-Networks (Nano-Net), Catania, Italy, 2007. P. 5.

18. Karabacak T., Guclu H., Yuksel M. Network behavior in thin-film growth dynamics // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. 195418.

19. Panagiotis A. Monte Carlo simulation of roughening during thin film plasma etching / Zografou: National Technical university of Athens, 2006. P. 81.

20. Bloss W.J., Rewley D.M., Cox R.A., Jones R.L. Kinetics and Products of the IO Self-Reaction // Physical Chemistry. 2001. Vol. 105(33). P. 7840-7854.

21. Klein J., Maier W. F. Thermal stability of sol-gel-derived porous AM-AlxZr mixed oxides // Chemistry of materials. 1999. Vol. 11 (9). P. 2584-2593.

22. Goritz D., Raab H., Frohlich J., Maier P. Surface structure of carbon black and reinforcement // Rubber Chemistry and Technology. 1999. Vol.72. P. 929-945.

23. Auer S., Frenkel D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids // Nature. 2001. Vol. 409. P. 1020-1023.

24. Maya L., Muralidharan G., Thundat T.G. Kenik E.A. Polymer-mediated assembly of gold nanoclusters // Langmuir. 2000. Vol. 16 (24). P. 9151-9154.

25. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 280 с.

26. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequlibrium systems. From dissipative to order through fluctuations. N.Y.: Wiley, 1977. P. 512.

27. Blakemore J.S. Solid State Physics. N. Y.: Cambridge University Press, 1985. P. 520.

28. Arakawa T., Tokunaga M. Electrostatic and hydrophobic interactions play a major role in the stability and refolding of halophilic proteins // Protein Pept. Lett. 2004. V. 11. P. 125-32.

29. Mattos C. Protein-water interactions in a dynamic world // Trends Bioch. Sci. 2002. V. 27. P. 203-208.

30. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid // Phys. Rev., 1946. T. 69. P. 37-38.

31. Bloch F., Hansen W.W., Packard M. Nuclear Induction // Phys. Rev., 1946. T. 69. P. 127.

32. Боровский И.Б., Вердинский Р.В., Крайзман В.Л., Саченко В.П. EFAXS-спектроскопия – новый метод структурных исследований // Успехи физических наук. 1986. Т. 149. Вып. 2. С. 276-324.

33. Рентгеновская спектроскопия. http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/3932/%D0%A0%D0%95%D0%9D%D0%A2%D0%93%D0%95%D0%9D%D0%9E%D0%92%D0%A1%D0%9A%D0%90%D0%AF (дата обращения 5.12.2014).

34. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.

35. Вихров С.П., Вишняков Н.В. Нанотехнологии и их применение. Часть 1. Рязань: ООО «Сервис». 2012. 208 с.

36. Фульц Б., Хау Дж.М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с.

37. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006. 255 с.

38. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию: пер. с англ. М.: Техносфера, 2010. 304 с.

39. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 81-89.

40. Rudee M.L., Howie A. The structure of amorphous Si and Ge // Philosophical Magazine. 1972. Vol. 25. P. 1001-1007.

41. Graczyk J.F., Chaudhari P.A Scanning electron diffraction study of vapor-deposited and ion implanted thin films of Ge (I) // Phys. Stat. Sol. (b). 1973. Vol. 58. P. 163-179.

42. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера. – 2009.– 527 с.

43. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: Бионом. Лаборатория знаний. – 2008. – 398 с.

44. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 кн.: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 349 с.

45. Гришанкина Н.В., Авачева Т.Г., Литвинов В.Г. Изучение особенностей структурообразования пленок a-Si:H с позиций теории

самоорганизации // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. 2011. Т. 16. Вып. 3. С. 817-820.

46. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.

47. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. Scanning probe microscopy: the lab on a tip. Berlin: Springer, 2003. P. 210.

48. Павлов А.Н. Методы анализа сложных сигналов. Саратов: Научная книга, 2008. 120 с.

49. Авачёва Т.Г., Бодягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М. Процессы самоорганизации в неупорядоченных материалах: учеб. пособие. Рязань: РГРТУ, 2007. 56 с.

50. Ababranel H.D.I., Brown R., Sidorovich J.J., Tsimiring L.S. The analysis of observed chaotic data in physical systems // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65. No. 4. P. 1331-1392.

51. Астафьева Н.А. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145-1170.

52. Рехвиашвили С.Ш. Применение вейвлет-преобразования для обработки изображений в атомно-силовом микроскопе // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 6. С. 46-50.

53. Скобочкин А.М., Левченко В.Д. Структурная диагностика поверхностей с использованием вейвлетов // Препринт Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН. 2002. № 48. 16 с.

54. Karabacak T., Zhao Y.-P., Wang G.-C., Lu T.-M. Growth-front roughening in amorphous silicon films by sputtering // Phys. rev. B. 2001. Vol. 64. 085323. P. 6.

55. Авачева Т.Г. Исследование самоорганизации структуры поверхности неупорядоченных полупроводниковых материалов: дис. канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.10 "Физика полупроводников". Защищена 15.12.2009. Рязань, 2009. 213 с.

56. Мурсалов С.М., Бодягин Н.В., Вихров С.П. О расчете корреляций в структуре поверхностей твердотельных материалов / Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 53-57.

57. Авачева Т.Г., Бодягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М. Исследование самоорганизации неупорядоченных материалов с применением теории информации // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 5. С. 513-518.

58. Вихров С.П., Авачева Т.Г., Бодягин Н.В. и др. Установление степени упорядочения структуры материалов на основе расчета информационно-корреляционных характеристик // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. Вып. 4. С. 433-438.

59. Grishankina N.V., Vikhrov S.P., Avacheva T.G. etc. Determination of the degree of ordering of materials' structure by calculating the information-correlation characteristics // Semiconductors. 2012. Vol. 46. No. 4. P. 415-421.

60. Peng C.-K., Buldyrev S.V., Havlin S. etc. Mosaic organization of DNA nucleotides // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. P. 1685-1689.

61. Peng C-K, Havlin S, Stanley H.E, Goldberger A.L. Quantification of scaling exponents and crossover phenomena in nonstationary heartbeat time series // Chaos. 1995. Vol. 5(82). P.82-87.

62. Meakin P. Fractals, scaling and growth far from equilibrium. Cambridge University Press, 1998. P. 674.

63. Ben-Avraham D., Halvin Sh. Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. Cambridge University Press, 2005. P. 332.

64. Barabasi A.-L., Stanley H.E. Fractal concepts in surface growth. Cambridge University Press, 1995. P. 388.

65. Стрельцов Д.Р., Бузин А.И., Григорьев Е.И. и др. Скейлинговый анализ морфологии наноструктурированных поли-п-ксилиленовых пленок, синтезированных методом газофазной полимеризации на поверхности // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7-8. С. 115-123.

66. Алпатов А.В., Митрофанова М.Ю. Метод флуктуационного анализа сердечного ритма в режиме реального времени // Биомедицинская радиоэлектроника. 2011. № 7. С. 66-71.

67. Hu K., Ivanov P.C., Chen Z. etc. Effect of trends on detrended fluctuation analysis // Physical Review E. 2001. Vol. 64. 011114.

68. Алпатов А.В., Вихров С.П., Гришанкина Н.В., Мурсалов С.М. Исследование структурной сложности профиля поверхности материалов с применением метода 2D флуктуационного анализа с исключенным трендом // Вестник РГРТУ. 2012. № 4. Вып. 42. Ч. 2. С. 12-20.

69. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения URL:http://vsegost.com/Catalog/43/43751.shtml (дата обращения 10.12.2014).

70. Klapetek P., Nečas D., Anderson C. Руководство пользователя Gwyddion. URL: http://www.gwyddion.net (дата обращения 10.12.2014).

71. Gu G.-F., Zhou W.-X. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions // Physical Review E. 2006. Vol. 74. 061104.

72. Рыбина Н.В. Исследование самоорганизации в структуре поверхности аморфного гидрогенизированного кремния модифицированным методом флуктуационнного анализа: дис. канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.10 "Физика полупроводников". Защищена 26.11.2013, утв. 11.03.2014. Рязань, 2013. 144 с.

73. Yang H.-N., Zhao Y.-P., Wang G.-C., Lu T.-M. Noise-induced roughening evolution of amorphous Si films grown by thermal evaporation // Physical Review Letters. 1996. Vol. 76(20). P. 3774-3777.

Оператор ЭДО ООО "Компания "Тензор"

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

ПОДПИСАНО **ФГБОУ ВО "РГРТУ", РГРТУ,** Литвинов Владимир Георгиевич, Заведующий кафедрой МНЭЛ **08.07.26** 13:42 (MSK) Простая подпись