

**Топологическая модель структуры
и нелинейная модель формирования тетраподов ZnO**
по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием
«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»
(Воронеж, 1–4 октября 2019)

©2019 С. В. Авилов[✉], Л. А. Битюцкая, Э. П. Домашевская

*Воронежский государственный университет
Университетская площадь, д. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. В работе предложена модель формирования морфологии тетраподов ZnO, основанная на описании процесса полиморфного перехода от октаэдрических кластеров с кристаллической структурой сфалерита *B3* к четырем стержневым кристаллам со структурой вюрцита *B4* как разрыва топологического пространства роста на наномасштабе. При моделировании предкристаллизационного этапа формирования тетраподов в условиях динамического хаоса частиц методом системы итерированных функций используются параметры отображений, задающих ориентацию топологических пространств роста кристаллических элементов иерархической структуры тетрапода.

Ключевые слова: топологическое пространство, полиморфизм кристаллов, иерархия, динамический хаос, самоорганизация, системы итерированных функций, фрактал, аффинные отображения.

ВВЕДЕНИЕ

Управление многомерной геометрией наноматериалов в настоящее время является одним из важных методов получения материалов с новыми свойствами. Топологические деформации, такие как закручивание планарного кристалла, могут существенно изменить его физические свойства через изменения пространственной симметрии кручением, трансляцией, изменением хиральности [1].

В течение многих лет активно исследуется наноформа мультиподов ZnO, особенностью которых является наличие растущих из единого центра стержневых кристаллов с гексагональной структурой вюрцита *B4* [2]. Наиболее стабильно воспроизводимой мультиподной модификацией ZnO являются тетраподы t-ZnO, состоящие из четырех кристаллов *B4*, растущих по четырем направлениям [0001] из общего центра симметрично к вершинам тетраэдра (рис. 1). Ширина, длина, форма стержневых кристаллов могут меняться, инвариантами остаются связность че-

тырехэлементной структуры и наличие симметрии направлений роста четырех кристаллов из центра тетрапода.

Технологической средой формирования t-ZnO является динамический хаос взаимодействующих кластеров, обусловленный высокими экстремальными значениями параметров температуры ~ 1300 K [3], давления паров цинка P_{Zn} , концентрации частиц n_{Zn} и скоростью окисления цинка кислородом R_{ZnO} [4], что повышает вероятность флуктуационных нелинейных процессов и полиморфных переходов в растущих кластерах ZnO.

Фазовые переходы между метастабильной кубической фазой сфалерита *B3* и равновесной гексагональной фазой вюрцита *B4* могут служить причиной предсказуемых изменений симметрии при формировании нанокристаллов в неравновесных условиях и образования морфологии иерархической структуры t-ZnO [5, 6].

Структурная неоднородность и воспроизводимость характерной морфологии, хорошая электронная проводимость в сочетании с высокой химической стойкостью делают t-ZnO перспективным материалом для применения в газо-

✉ Авилов Святослав Владимирович,
e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com



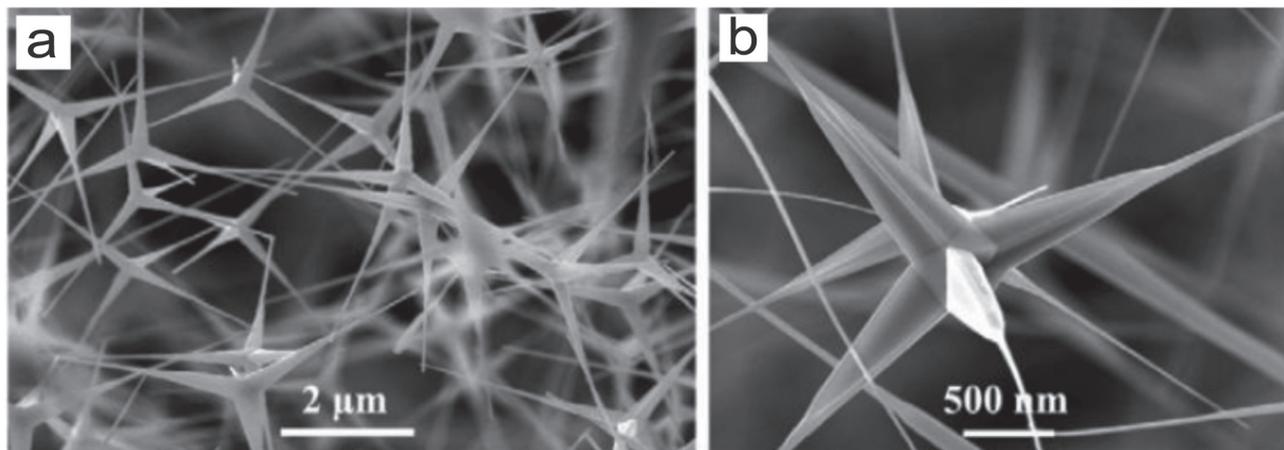


Рис. 1. Тетраподы ZnO. *a, b* – разные увеличения [2]
[Fig. 1. ZnO tetrapods. *a, b* – different magnifications [2]]

вых и жидкостных сенсорах [7], датчиках УФ-излучения [8], в световых и ультрафиолетовых излучателях и сенсорах [9], лазерах [10], элементах солнечных батарей [11].

Несмотря на то что полное кристаллическое строение *t*-ZnO хорошо изучено, до сих пор отсутствует единое представление о механизме его формирования и обобщенная модель роста в условиях газотранспортного синтеза (ГТС) [12, 13].

Целью работы является построение модели формирования морфологии тетраподов ZnO, основанной на описании процесса полиморфного перехода от октаэдрических кластеров с кристаллической структурой сфалерита *B3* к четырем стержневым кристаллам со структурой вюрцита *B4* как разрыва топологического пространства роста на наномасштабе.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Иерархичность структурной организации выявляется составной природой вышестоящих уровней по отношению к нижестоящим [17]. Таким образом, единичный *t*-ZnO является простейшей иерархической кристаллической системой с двумя уровнями структурной организации:

1. Монокристалл с гексагональной структурой *B4*.

2. Наноформа *t*-ZnO, представляющая собой разрывное симметричное объединение дискретных разделенных одномерных монокристаллов со структурой *B4*, объединенных посредством общего ядра с симметрией тетраэдра *B3*.

Структурирование *t*-ZnO на уровне наноформы, хотя и связано с кристаллическим строением стержневых кристаллов, подчиняется законам формирования, отличным от законов, управля-

ющих ростом одиночных нитевидных кристаллов. Таким образом, проявляется принцип невозможности полной редукции в иерархических системах: сведения методов описания и свойств высших иерархических уровней к языку описания и свойствам низших иерархических уровней [14]. Границы каждого кристалла в зоне их соприкосновения являются разрывами в континууме трансляционного роста, и возникает правило запрета на возможные направления роста, порожденное структурной организацией на более высоком уровне иерархии.

В нашей предыдущей работе [15] определены единственные среди теоретически исследованных полиэдрических кластеров стабильные формы ядра *t*-ZnO, кинетически устойчивые в условиях газотранспортного синтеза – октаэдры $Zn_{85}O_{80}$ и $Zn_{146}O_{140}$ со структурой *B3*. Таким образом, найдено дополнительное подтверждение модели образования *t*-ZnO из октаэдрического ядра со структурой *B3* [8]. В таком случае, на уровне наноструктуры параметрами порядка, передаваемыми от высшего уровня иерархии к низшему и определяющими взаимные направления роста в ногах на начальном этапе морфогенеза *t*-ZnO, являются не свойства кристалла равновесной модификации *B4*, а морфологические свойства октаэдрического ядра, порождающего слабосвязанные взаимно ориентированные стержневые кристаллы *B4* первого поколения иерархического роста (рис. 2).

Стержневые монокристаллы, формирующие *t*-ZnO, как элементы низшего уровня иерархии, могут легко разделяться по плоскостям двойникования, возникающим в центре *t*-ZnO из-за несовместимостей взаимоориентированных в сложившихся конфигурационных условиях ре-

шеток $B4$ [16]. Так как с математической точки зрения структура t -ZnO объединяет четыре пространства роста кристалла $B4$, в каждом из которых действуют независимые внутренние законы кристаллического структурирования, то к ней применимо топологическое описание пространства роста t -ZnO.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ТЕТРАПОДА ОКСИДА ЦИНКА

Изолированный от массива тетрапод формируется в трехмерном метрическом пространстве действительных чисел \mathbb{R}^3 с обычной топологией. Однако по признакам разделенности кристаллических ног, установленным морфологическим анализом и дифрактометрическими исследованиями [17], каждая из них растет в собственном пространстве роста кристалла $B4$.

Таким образом, на этапе образования ядра в топологическом пространстве (ТП) роста сфалеритного кристалла (X_{B3}) положения атомов определяются множеством возможных положений атомов в кристалле сфалерита $B3$, растущем с равной вероятностью по приоритетным кристаллографическим направлениям [111] (рис. 2). Разбиение [18] X_{B3} на элементарные кубические ячейки кристаллической решетки $B3$ фиксирует возможные положения для атомов в ядре. Предельной и стабильной формой ядра тетрапода принимается октаэдр $Zn_{146}O_{140}$ [15], квантово-химически неоптимизированное строение которого эквивалентно замкнутому подмножеству

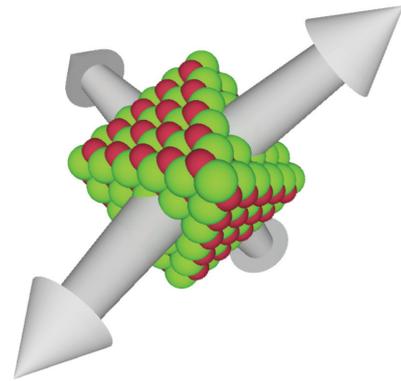


Рис. 2. Направления [0001] роста кристаллов $B4$ из октаэдрического ядра $Zn_{146}O_{140}$ со структурой $B3$ [18]. Светлые атомы — цинк, темные атомы — кислород

[Fig. 2.] [0001] crystal growth directions in four $B4$ crystals forming on the $B3$ octahedral $Zn_{146}O_{140}$ nucleus. Bright atoms – Zn, dark atoms – O]

ву $Z_{B3} \subset X_{B3}$ (рис. 3а).

При дальнейшем росте ТП X_{B3} разрывается вокруг сохраняющегося ядра Z_{B3} на четыре области роста вюрцитного кристалла $X_{B4|i}$, $i = 1, \dots, 4$. Здесь и в дальнейшем для разделения подстрочных индексов в тексте используется символ «|».

С точки зрения теории графов, структура, включающая октаэдрическое ядро и четыре кристалла, растущие перпендикулярно его непассивированным граням (111), является ориентированным нециклическим графом [18, 19]

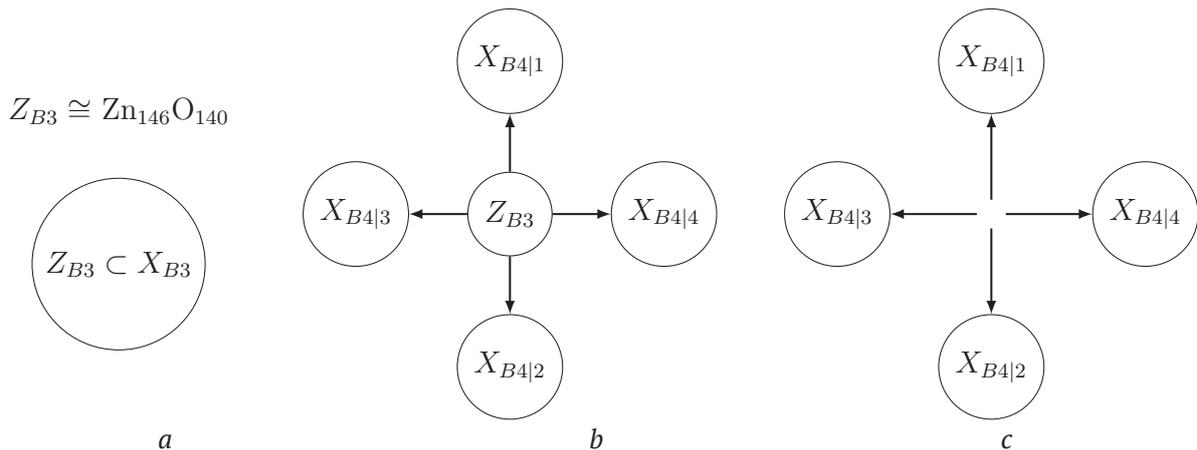


Рис. 3. Графы, отражающие эволюцию строения t -ZnO на этапах: a – образования октаэдрического ядра Z_{B3} ; b – формирование на гранях ядра пространств роста кристаллов со структурой $B4$ $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$; c – истощение и исчезновение ядра с сохранением взаимной ориентации направлений [0001] в ТП $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$

[Fig. 3.] Graphs reflecting the t -ZnO structure evolution. a – formation of the Z_{B3} octahedral nucleus; b – formation of the $B4$ crystal growth topological spaces $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$ on the facets of the $Zn_{146}O_{140}$ nucleus; c – dissolution of the nucleus and preservation of the configuration of four [0001] $B4$ crystal growth directions in $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$

с центральным узлом – ядром со структурой $B3$, смежными вершинами – кристаллами $B4$ и смежными направленными ребрами графа – заданными ядром направлениями роста в кристаллах $B4$ от центра к вершинам (рис. 3b). На этом этапе роста ТП представляет собой топологическую дизъюнктивную сумму $(Z_{B3} \cup X_{B41} \cup X_{B42} \cup X_{B43} \cup X_{B44})$ из попарно непересекающихся ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ и множества Z_{B3} .

Возможные положения атомов в каждом ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ задаются симплициальным разбиением на тетраэдры, формирующие ГПУ решетку $B4$. Так как кристаллическая структура оксида цинка состоит из атомов двух типов – Zn и O , каждое пространство X_{B4i} разделяется на два подмножества $X_{B4i|Zn}$ и $X_{B4i|O}$, задаваемых трансляцией позиций атомов Zn и O в кристаллической структуре $B4$.

Так как число атомов в октаэдрическом ядре, как диагностируемое экспериментально, так и рассчитанное в модельном ядре $Zn_{146}O_{140}$, много меньше числа атомов в вюрцитных ногах тетрапода, $|Z_{B3}| \div |X_{B4i}| \approx 10^{-9}$ или равно нулю, при моделировании структуры $t-ZnO$ октаэдрическим ядром можно пренебречь, что повлияет на структуру графа (рис. 3c) и ТП роста $t-ZnO$ при моделировании. Тогда атомы Zn и O будут занимать допустимые положения, согласно пространству:

$$X_{t-pod} = \bigcup_{i=1}^4 X_{B4i} \quad (1)$$

Каждое из пространств X_{B4i} задано непрерывным отображением компактного пространства

роста конечного вюрцитного кристалла X_{B40} , и существует система функций отображения:

$$F_{t-pod} = \{f_1, \dots, f_i\} : X_{B40} \rightarrow X_{t-pod} \quad (2)$$

действием каждой из которых на X_{B4} задается взаимное расположение отображенных пространств из X_{t-pod} в соответствии с симметрией непассивированных поверхностей ядра Z_{B3} (рис. 4).

При наличии заданного конечномерного исходного стержневого кристалла X_{B40} со структурой вюрцита, центрированного в начале декартовых координат $(0,0,0)$ и ориентированного так, чтобы $\mathbf{r}_{[0001]} \parallel \mathbf{r}_z$, где $\mathbf{r}_{[0001]}$ – кристаллографическое направление $[0001]$ в X_{B40} и \mathbf{r}_z – направление оси координат z , каждая из функций f_i может быть задана последовательным действием функций трансляции и поворота.

В реальных условиях направление роста $[0001]$ в каждом из кристаллов $B4$ структуры $t-ZnO$ является приоритетным, и каждый из кристаллов $B4$ вырастает «вытянутым» от центра и «сжатым» по боковым граням. Тогда, при добавлении предварительных отражений сжимающего скейлинга, полный вид функций аффинных отображений из системы:

$$F_{aff} = \{f_{aff1}, \dots, f_{affi}\} : X_R \rightarrow X_{aff}$$

где $X_R \subset \mathbb{R}^3$, примет вид

$$\forall f_i = [f_{rotli} \circ f_{trli} \circ f_{scji}] : X_R \rightarrow X_{affi} \quad (3)$$

где f_{scji} , f_{trli} и f_{rotli} – отражения скейлинга, трансляции и поворота, соответственно.

Тогда в оптимизированном матричном виде:

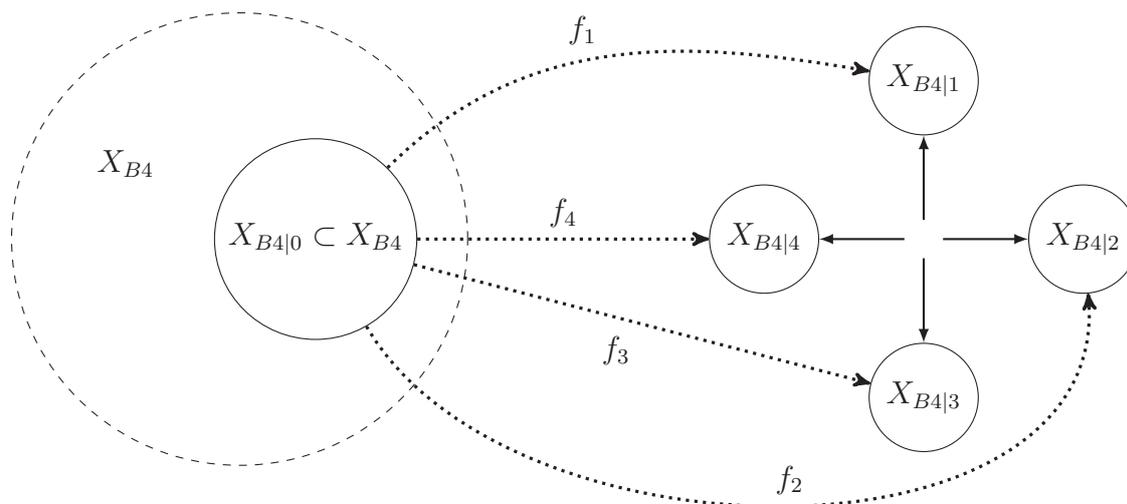


Рис. 4. Задание ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ через действие отображений (2) на ТП X_{B40} роста кристалла со структурой $B4$

[Fig. 4. Defining the topological space $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ as maps of an initial X_{B40} $B4$ crystal growth topological space]

$$\forall f_{affi}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \times \begin{bmatrix} s_x \\ s_x \\ s_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (a \cdot s_z) / 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \psi_i & -\sin \psi_i \\ 0 & \sin \psi_i & \cos \psi_i \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \varphi_i & \sin \varphi_i & 0 \\ -\sin \varphi_i & \cos \varphi_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где ψ_i и φ_i – параметры поворота, s_x и s_z – параметры скейлинга относительно осей координат x и z , соответственно, a – размер исходного пространства X_{B4i0} , а $a \cdot \frac{s_z}{2}$ – параметр трансляции по оси z , позиционирующий отражения X_{B4i} основанием в начале координат.

Полный набор параметров функций из (2) для получения конфигурации тетрапода указан в табл. 1. Действие отображений (4) с параметрами из табл. 1 на множество X_{B4i0} , обозначенное большим кубом, показано на рис. 5а.

Из-за искажений скейлинга будет происходить сжатие и растяжение параметров решетки В4. Для сохранения физического смысла пространств роста кристалла В4 рассматривается множество:

$$X_{t-ZnO} = \bigcup_{i=1}^4 (f_{affi}(X_{Ri0}) \cap X_{B4i}),$$

где X_{Ri0} – подмножество пространства \mathbb{R}^3 размера a исходного кристалла X_{B4i0} , позиционированное центром в начале координат.

Пример множества X_{t-ZnO} , полученного для кристалла X_{B4i0} с формой гексагональной призмы с использованием параметров из табл. 1, показан на рис. 5б. Для наглядности параметр s_x увеличен до 0.54.

Таблица 1. Параметры поворота ψ_i и φ_i и параметры скейлинга s_x и s_z для функций вида (4), задающие X_{t-ZnO}

[Table 1. Rotation parameters ψ_i , φ_i and scaling parameters s_x and s_z for functions of the type (4) defining X_{t-ZnO}]

i	ψ_i	φ_i	s_x	s_z
1	0	0	0.15	0.8
2	0	$\pi - \arcsin \frac{2\sqrt{2}}{3}$		
3	$\frac{2\pi}{3}$			
4	$-\frac{2\pi}{3}$			

НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕТРАПОДОВ ОКСИДА ЦИНКА

Самопроизвольное образование иерархических структур t-ZnO указывает на системный и эволюционный процесс, включающий переход цинка к хаотической системе газа при испарении и выход окисленного цинка из хаотической системы с образованием t-ZnO. Внешние параметры порядка – открытая система газотранспортного синтеза ZnO и непрерывное поступление вещества в зону реакции – в совокупности с внутренними свойствами кристаллического структурирования и кинетики формирования ZnO создают необходимые условия для поддержания функционирования системы генерации t-ZnO как программы стремления к конечному эталону, или гомеостаза. Такую суммарную цель-эталон системы, к которой будет стремиться пространство ее возможных состо-

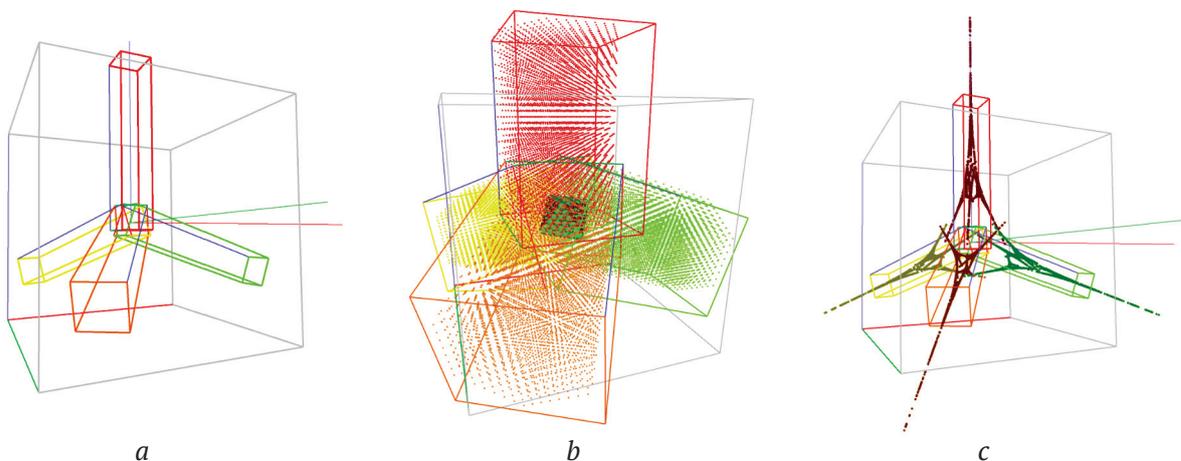


Рис. 5. а – Отображения X_{aff} топологического пространства X_{Ri0} , обозначенного большим кубом; б – множество X_{t-ZnO} , в – аттрактор A_{t-ZnO} , порожденный \mathcal{F}_{t-ZnO}

[Fig. 5. а – X_{aff} maps of the X_{Ri0} topological space. X_{Ri0} is depicted as the larger cube; б – X_{t-ZnO} growth topological space; в – A_{t-ZnO} attractor yielded by \mathcal{F}_{t-ZnO} . Dots related to different topological spaces of crystallisation are marked with different colour]

яний, определяют взаимовлияния компонентов внутри системы генерации тетраподов. Для диссипативных систем, рассеивающих энергию и информацию, к которым относится высокотемпературная среда формирования t-ZnO, такой эталон описывается аттрактором – множеством размерностей меньшей, чем пространство диссипативной системы, к которому со временем притягиваются близлежащие состояния взаимодействующей среды [14].

Моделирование формообразования иерархических структур t-ZnO, распределенного во времени и зависящего от температуры в области синтеза, причинно-следственных связей между этапами формирования иерархических уровней, полиморфных превращений ZnO, находится за пределами возможностей метода трансляционного описания континуума кристалла группами симметрий Федорова и квантово-химических методов, которые рассматривают аттрактор диссипативной системы как статическое однозначно-определенное состояние, не взаимодействующее с окружающей средой.

Взаимодействие октаэдрических кластеров в реакционной среде, приводящее к образованию кристаллических структур, описывается в приближении 3D-механизма Фолмера–Вебера кристаллизации тонких пленок в условиях слабой адгезии с подложкой, описываемого этапами образования массива островков-зародышей, их соединения в разреженную перколяционную структуру и последующего заполнения пустот и кристаллизации [6]. Принимая $Zn_{146}O_{140}$ со структурой B3 единственно возможными стабильными островками-зародышами, формирующими разреженную перколяционную систему, кристаллизующуюся с полиморфным переходом из неравновесной фазы B3 в равновесную фазу B4, процесс спонтанной кристаллизации с образованием самоорганизованного дискретного массива тетраподов t-ZnO в условиях динамического хаоса частиц в реакционном объеме проточного реактора ГТС определяется как технологический цикл со следующими этапами:

1. Газотранспортный синтез ZnO.
2. Образование нанокристаллических ядер тетрапода со структурой B3.
3. Формирование динамических самоорганизованных предкристаллизационных перколяционных структур из октаэдрических ядер.
4. Трансформация перколяционных структур в иерархические наноформы, состоящие из объединенных и ориентируемых общим октаэдрическим ядром кристаллических элементов со

структурой равновесной полиморфной модификации вюрцита B4.

5. Образование дискретного однородного массива тетраподных кристаллических структур.

Разница в энергии образования и структурные различия полиморфных модификаций B3 и B4 не позволяют им существовать совместно в равновесных условиях [20]. Однако в высокотемпературной зоне ГТС вероятность их образования становится близкой, и появляется возможность их неравновесного сосуществования. Также несмотря на наличие причинно-следственных связей между этапами формирования иерархических уровней, экстремальные условия реакции окисления при $T \approx 1273$ К, малые времена взаимодействия наночастиц и плотность газовой фазы в зоне синтеза приводят к тому, что процессы окисления и образования наночастиц в хаотическом процессе системно совмещаются во времени и могут происходить повсеместно в зоне синтеза. Таким образом, параметризация по времени при моделировании должна производиться неклассическими методами, совмещающая пошаговость фазовых превращений и непредсказуемость событий в хаосе высокотемпературной газовой фазы.

Структура газовой фазы системы октаэдрических ядер и молекул ZnO в приближении бесконечного числа пренебрежимо малого размера частиц является бесструктурным множеством движущихся по хаотическим траекториям точек. ТП X_R такой системы блуждающих по множеству \mathbb{R}^3 частиц в приближении бесконечной по размеру реакционной среды линейно связно [21]. Тогда динамическое состояние перколяционной системы соответствует переходному состоянию между линейно связным ТП X_R хаоса взаимодействующих частиц и несвязными ТП иерархической кристаллической структуры X_{t-ZnO}

$$X_R \rightarrow X_{t-ZnO},$$

объединяющему свойства обеих систем и характеризующимся кинетической нестабильностью [22].

Так как система ГТС t-ZnO является термодинамически открытой, с притоком материала в зону синтеза непрерывно увеличивается число частиц в газовой реакционной среде и количество вариантов их расположения в пространстве с течением времени не уменьшается, что поддерживает состояние динамического хаоса.

Вместо линейного перебора всех вариантов положения в пространстве и поворота каждого из октаэдрических ядер, расчета межатом-

ных потенциалов и оценки электростатических взаимодействий в каждый момент времени при эволюции хаотической динамической системы в зоне высокотемпературного синтеза, что практически неосуществимо при помощи существующих компьютерных средств расчета, предлагается оптимизация модели формообразования t-ZnO через принятие приближений, учитывающих реальные условия ГТС t-ZnO:

1. Непрерывное поступление в открытую систему ГТС исходных компонентов Zn и O₂.

2. Высокая плотность реакционной среды, приводящая к нуклеации ядер ZnO.

3. Наиболее вероятной формой ядра является октаэдр Zn₁₄₆O₁₄₀ со структурой B3.

4. Наличие тетраэдрической симметрии ядер, определяющей их наиболее вероятное относительное расположение при соединении в предкристаллизационные перколяционные системы по механизму Фолмера–Вебера.

5. Повсеместная трансформация каждого ядра при росте в четыре пространства образования кристалла B4.

6. Наличие сил притяжения между ядрами.

7. Моментальный рост образовавшихся кристаллов B4 в приоритетном направлении [0001] от центра перпендикулярно тетраэдрически взаимориентированным неактивированным плоскостям (111) ядра со структурой B3.

8. Наиболее вероятные сценарии структурообразования из-за высокой степени хаотичности в среде являются единственно возможными.

9. Размеры ядер и частиц в реакционной среде пренебрежимо малы и могут быть представлены точками.

10. Каждый тетрапод в однородном массиве формируется по одинаковым принципам.

Наличие притяжения между трансформирующимися и притягивающимися по тетраэдрической симметрии ядрами в массиве обуславливает появление системы аттракторов – множеств положений, к которым притягивается пространство равновесных состояний взаимодействующей динамической системы [14].

Развивающимся методом описания динамических систем, обоснованным фундаментальной теоремой динамических систем Дугласа Нортона [26], является итерационное действие функций отражения компактных множеств в метрическом пространстве [27]. Для сложных стохастических систем с нелинейной динамикой наиболее разработанным методом определения их аттракторов является метод системы итерированных функций (СИФ) [25]:

$$\mathcal{F} = \{X, f_1, f_2, \dots, f_N\}, \quad (5)$$

где $\{f_1, f_2, \dots, f_N\}$ – функции непрерывного отображения на топологическом пространстве X. СИФ, состоящую из функций вида (4) с параметрами из табл. 1, в дальнейшем будет обозначаться \mathcal{F}_{t-ZnO} .

Используя алгоритм «игры хаоса» (*chaos game*) [26] для системы функций \mathcal{F}_{t-ZnO} , формируется образ аттрактора A_{t-ZnO} , который будет являться образом стягивающейся динамической перколяционной системы, в каждой точке которой с физической точки зрения происходит формирование октаэдрического ядра и его трансформация в четыре тетраэдрически ориентированные и коррелированные с глобальной симметрией области формирования кристаллов B4 (рис. 5с).

Так как согласно принятым приближениям ядра в реакционной среде синтеза t-ZnO моментально трансформируются в четыре тетраэдрически ориентированные области, каждая точка в моделируемом аттракторе трансформирующейся динамической системы будет обозначать область сингулярности, в которой происходит разрыв ТП роста ядра X_{B3} и его превращение в ТП X_{t-ZnO} роста четырех кристаллов B4, образующих структуру тетрапода:

$$X_{B3} \rightarrow X_{t-ZnO}. \quad (6)$$

Такие точки обозначают области переходных состояний между кристаллическими образованиями со структурами, определяемыми топологическими пространствами X_{B3} и X_{t-ZnO} , и не имеют инвариантно определенной формы или внутреннего строения. Перестроение ТП является аналогом управляемого наномасштабной симметрией полиморфного перехода, и будет далее называться *наномасштабным полиморфным топологическим переходом*.

При постоянном притоке в зону реакции реагентов концентрация частиц возрастает, пустоты перколяционной структуры заполняются согласно механизму Фолмера–Вебера, и система кристаллизуется в топологическом пространстве X_{t-ZnO} . На этом этапе моделирования точки приобретают физический смысл атомарных кластеров, атомы которых занимают ближайшие и граничащие с растущим ядром положения в кристаллических решетках B4 в соответствии с разбиением пространства X_{t-ZnO} на позиции атомов Zn или O. Таким образом, аттрактор $A_{t-ZnO} \subset \mathbb{R}^3$ вырождается в подмножества дискретных топологических пространств из X_{t-ZnO} , формируя модель морфологии t-ZnO и его иерархической кристаллической структуры.

Установлено **правило принадлежности** сгенерированной точки x_n в аттракторе СИФ \mathcal{F} (5) области притяжения топологического пространства X_i в соответствии с породившей ее функцией отображения f_i (4): чтобы определить, к какому из топологических пространств кристаллизации $\{X_i, i = 1, \dots, N\}$ принадлежит сгенерированная итерационным процессом «игры хаоса» [25] точка, ей в соответствие ставится породившее ее аффинное преобразование из массива $\{f_i, i = 1, \dots, N\}$:

$$x_n \rightarrow (x_n, i), \quad (7)$$

где i – индекс функции $f_i \in \mathcal{F}$, породившее точку x_n . Применение правила к A_{t-ZnO} проиллюстрировано на рис. 5с, где каждая область аттрактора выделена отдельным цветом.

Несмотря на то, что в модели формирования перколяционной системы непосредственно отсутствуют элементы, соответствующие атомам Zn и O, процессом ее формирования управляют установленные экспериментально или теоретическими квантово-химическими расчетами характеристики нанокристаллов ZnO, кинетические особенности их роста и полиморфных превращений, соответствующие термодинамическим условиям в зоне синтеза. Таким образом, замена области X_{B3} на X_{B4} при использовании параметров из табл. 1 и функций отображения (4) при переходе:

$$X_{B3} \xrightarrow{\mathcal{F}_{t-ZnO}} X_{t-ZnO} \quad (8)$$

для описания этапа формирования перколяционной системы при формировании t-ZnO методом построения аттрактора СИФ обоснована. В образующихся четырех новых областях формообразования благодаря действию трансформации скейлинга заранее задано свойство анизотропии роста кристаллов $B4$.

Стохастичность процесса производства аттрактора СИФ делает его подобным естественному. Численные ошибки при вычислении не играют роли, так как независимо от координаты отражаемой точки, продолжается процесс схождения к аттрактору A_{t-ZnO} с каждой следующей итерацией.

Углы между областями формирования аттрактора могут отклоняться от идеальной симметрии тетраэдра, создавая более реалистичные модели [27].

Оптимизация расчетов заменой многоэлементного отражаемого множества при итерационном процессе формирования аттрактора СИФ [25] одноточечным множеством позволяет снизить требования к вычислительной тех-

нике, генерируя массив со скоростью порядка 10^5 – 10^6 точек в секунду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа процесса формирования перколяционной структуры как стохастического вызвана флуктуационным характером изменения параметров локального давления, концентрации и температуры в зоне реакции. С другой стороны, реплицируемость процесса превращения (8) объясняется оптимизированными термодинамическими условиями, в которых при ГТС нуклеация и трансформация образующихся нанокристаллов ZnO в силу свойства полиморфизма и параметров кристаллических решеток $B3$ и $B4$ может происходить только в соответствии с наномасштабным полиморфным топологическим переходом (8). Таким образом, процессы полиморфных превращений нанокристаллических структур ZnO в хаосе высокотемпературной газовой фазы приводят к коллективному синергетическому процессу формирования самоорганизованных структур t-ZnO.

Топологический подход открывает возможности для моделирования более сложных дендритных структур, состоящих из монокристаллических элементов, также классифицируемых как структуры ориентированного присоединения [28], и фрактальных наносистемы [29, 30].

Таким образом, разработана топологическая модель тетраподов ZnO и произведена математическая идентификация иерархической структуры тетрапода как четырех связанных топологических пространств роста кристалла $B4$. Топологические пространства формирования тетрапода задаются аффинными отображениями пространства роста вюрцитного кристалла $B4$. Переход от роста октаэдрического ядра со структурой $B3$ к росту четырех кристаллов $B4$, образующих иерархическую структуру тетрапода, рассматривается как разрыв топологического пространства роста кристалла $B3$ на наномасштабе.

Определен нанотехнологический цикл самоорганизации тетраподов оксида цинка хаос – ядро – перколяционная система – кристалл, в котором наблюдается топологический переход от линейно связанного топологического пространства газовой среды к несвязным ТП иерархической кристаллической структуры тетрапода.

Разработан метод моделирования формообразования иерархических наноструктур построением аттрактора СИФ. Управлением параметрами аффинных отображений СИФ осуществим переход от динамического хаоса массива класте-

ров к модели перколяционной системы с заданным законом трансформации и притяжения элементов массива. При моделировании предкристаллизационного этапа формирования t-ZnO методом СИФ используются параметры аффинных отображений, задающие ориентацию топологических пространств роста кристаллических элементов структуры тетрапода.

Установлено правило принадлежности точки в аттракторе нелинейной стохастической динамической системы топологическому пространству кристаллизации в соответствующей самоорганизованной иерархической кристаллической структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Близнякова Н. М. за ценные консультации и участие в обсуждении.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuneta T., Tanda S. Formation and growth of NbSe₃ topological crystals // *Journal of Crystal Growth*, 2004, v. 264(1–3), pp. 223–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.020>
2. Liu Y., Chen Z., Kang Z., Bello I., Fan X., Ismathullakhan Shafiq, Zhang W., Lee S.-T. Self-catalytic synthesis of ZnO tetrapods, nanotetrapikes, and nanowires in air at atmospheric pressure // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, v. 112(25), pp. 9214–9218. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp800907g>
3. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Min C., Ivkov S. A., Avilov S. V. Effect of the gas transport synthesis temperature on the ZnO crystal morphology // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(4), pp. 513–520.
4. Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Steinfeld A., Müller S., Weidenka A., Fletcher E. A., Bielicki J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process – I. The scientific framework for the process // *Chemical Engineering Science*, 1998, v. 53(14), pp. 2503–2517. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00063-3)
5. Lazzarini L., Salviati G., Fabbri F., Zha M., Calestani D., Zappettini A., Sekiguchi T., Dierre B. Unpredicted nucleation of extended zinc blende phases in wurtzite ZnO nanotetrapod arms // *ACS Nano*, 2009, v. 3(10), pp. 3158–3164. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900558q>
6. Wu Y., Zhang X.-H., Xu F., Zheng L.-S., Kang J. A Hierarchical lattice structure and formation mechanism of ZnO nano-tetrapods // *Nanotechnology*, 2009, v. 20(32), p. 325709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325709>
7. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. Realization of interlinked ZnO Tetrapod Networks for UV Sensor and Room-Temperature Gas Sensor // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, v. 7(43), pp. 24177–24184. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07491>
8. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires // *Vacuum*, 2019, v. 166, pp. 393–398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.046>
9. Diep V.M., Armani A.M. Flexible light-emitting nanocomposite based on ZnO nanotetrapods // *Nano Letters*, 2016, v. 16(12), pp. 7389–7393. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02887>
10. Zalamai V.V., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Burlacu A., Rusu E.V., Klingshirn C., Fallert J., Sartor J., Kalt H. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods // *Applied Physics B*, 2009, v. 99(1/2), pp. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3868-2>
11. Yan L., Uddin A., Wang H. ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells // *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, v. 5, p. 19. DOI: <https://doi.org/10.5772/60939>
12. Shiojiri, M., Kaito C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique // *Journal of Crystal Growth*, 1981, v. 52, pp. 173–177. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90189-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90189-5)
13. Kudera S., Carbone L., Manna L., Parak W. J. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals // *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Springer Vienna, 2008, pp. 1–34. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1
14. Буданов В. Г. *Методология синергетики в постнеклассической науке и в образовании*. М.: ЛКИ, 2007, 2007, 242 с.
15. Avilov S. V., Tuchin A. V., Shebanov A. N., Domashevskaya E. P. Influence of the crystal structure of the nucleus on the morphology of T-ZnO tetrapods // *Crystallography Reports*, 2019, v. 64(2), pp. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774519020032>
16. Wang B.-B., Xie J.-J., Yuan Q., Zhao Y.-P. Growth mechanism and joint structure of ZnO tetrapods // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, v. 41(10), p. 102005. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/102005>
17. Hongsith N., Chairuangri T., Phaechamud T., Choopun S. Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures // *Solid State Communications*, 2009, v. 149(29/30), pp. 1184–1187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.029>

18. Фоменко А. Т. *Наглядная геометрия и топология: Математические образы в реальном мире*. М.: Издательство Московского университета, 1998, 416 с.
19. Харари Ф. *Теория графов*. М.: УРСС, 2003, 300 с.
20. Jaffe J. E., Hess A. C. Hartree–Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // *Physical Review B*, 1993, v. 48(11), p. 7903. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
21. Борисович Ю. Г., Израилевич Я. А., Близняков Н. М., Фоменко Т.Н. *Введение в топологию*. М.: Ленанд, 2015, 416 с.
22. Заславский Г., Сагдеев Р. *Введение в нелинейную физику. От маятника до турбулентности и хаоса*. М.: Наука, 1988, 368 с.
23. Norton D. E. The fundamental theorem of dynamical systems // *Comment. Math. Univ. Carolin*, 1995, v. 36(3), pp. 585–597.
24. Collet P., Eckmann J.-P. *Iterated maps on the interval as dynamical systems*. Boston: Birkhäuser Boston, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-8176-4927-2>
25. Barnsley M., Vince A. Developments in fractal geometry // *Bulletin of Mathematical Sciences*, 2013, v. 3(2), pp. 299–348. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13373-013-0041-3>
26. Barnsley M., Vince A. The chaos game on a general iterated function system // *Ergodic theory and dynamical systems*, 2011, v. 31(4), pp. 1073–1079.
27. Avilov S. V., Zhukalin D. A., Bitutskaya L. A., Domashevskaya E. P. “3-D modelling of fractal nano-clusters using the iterated affine transformations systems method”. *Recent Advances in Mathematics, Statistics and Economics, (Pure Mathematics – Applied Mathematics (PM-AM '14))*, v. 1, March 15–17, 2014, Venice, Italy, 2014, pp. 128–130.
28. Zhang, Q., Liu S.-J., Yu S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future // *J. Mater. Chem.*, 2009, v. 19(2), pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1039/B807760F>
29. Битюцкая Л. А., Головинский П. А., Жукалин Д. А., Алексеева Е. В., Авиллов С. В., Лукин А. Н. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных систем, допированных УНТ // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15(1), с. 59–64.
30. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A. Improving the prediction of environmental fate of engineered nanomaterials by fractal modelling // *Environment International*, 2017, v. 99, pp. 78–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.027>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2357>

Received 13.11.2019

Accepted 15.12.2019

ISSN 1606-867X

A Topological Structure Model and a Nonlinear Formation Model of ZnO Tetrapods

based on the materials of the XXIII All-Russian Conference
with International Participation
“X-ray and electron spectra and chemical bonding”
(Voronezh, October 1–4, 2019)

©2019 S. V. Avilov[✉], L. A. Bityutskaya, E. P. Domashevskaya

Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Objectives. Development of a generalised mathematical model of zinc oxide tetrapod hierarchical nanocrystals formation under the conditions of dynamic chaos of particles during vapor transport synthesis.

Methods and methodology. Topological analysis of nanoscale polymorphic transformations, nonlinear dynamics of self-assembled structures formation in stochastic media. An algorithm to construct an attractor of an affine iterated function system with parameters determined by experimental diagnostic methods: electron microscopy, diffraction studies, and numerical methods of quantum-chemical calculations for nuclei of hierarchical nanoforms.

Results. The classification of tetrapods as hierarchical structures was established; the chaos – nucleus – percolation system – crystal technological cycle of zinc oxide tetrapods formation was

✉ Avilov Sviatoslav Vladimirovich, email: sviatoslavavilov@gmail.com

defined; the tetrapod structure was mathematically identified as four linked topological spaces of *B4* crystal growth; the zinc oxide tetrapod formation modelling method was developed by yielding an attractor an iterated function system; the *rule of relation* linking a dot in the nonlinear stochastic dynamic system model attractor with the topological crystallisation space of the self-assembled hierarchical crystal structure was established.

A theoretical approach for modelling 3-D hierarchical crystal structures characterised by novel physical and topological properties as opposed to a monocrystal was developed. The model allows interactive shape modifications and classifies structures by topological and symmetrical properties.

Conclusion. The crystallisation of zinc oxide tetrapods occurs in four linked topological spaces modelled as continuous maps of a *B4* crystal growth space. The transition from the zinc blende core growth to the growth of four wurtzite crystals that constitute the tetrapod hierarchical structure is considered as a topological space transformation during a nanoscale polymorphic change. The topological approach coupled with the affine iterated function system method may be applied to modelling precristallisation stages of multipods, as well as dendritic crystal structures and fractal nanocomposites, and has the capacity to predict their morphology and characterise their structural properties.

Keywords: topological space, crystal polymorphism, hierarchy, dynamic chaos, self-assembly, IFS, fractal, affine transformations.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Bliznyakov N. M. for valuable consultations and participation in the discussion.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Tsuneta T., Tanda S. Formation and growth of NbSe₃ topological crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2004, v. 264(1–3), pp. 223–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.12.020>
2. Liu Y., Chen Z., Kang Z., Bello I., Fan X., Ismathullakhan Shafiq, Zhang W., Lee S.-T. Self-catalytic synthesis of ZnO tetrapods, nanotetrapikes, and nanowires in air at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, v. 112(25), pp. 9214–9218. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp800907g>
3. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Min C., Ivkov S. A., Avilov S. V. Effect of the gas transport synthesis temperature on the ZnO crystal morphology. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(4), pp. 513–520.
4. Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Steinfeld A., Müller S., Weidenka A., Fletcher E. A., Bielicki J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process – I. The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science*, 1998, v. 53(14), pp. 2503–2517. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00063-3)
5. Lazzarini L., Salviati G., Fabbri F., Zha M., Calestani D., Zappettini A., Sekiguchi T., Dierre B. Unpre-
dicted nucleation of extended zinc blende phases in wurtzite ZnO nanotetrapod arms. *ACS Nano*, 2009, v. 3(10), pp. 3158–3164. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900558q>
6. Wu Y., Zhang X.-H., Xu F., Zheng L.-S., Kang J. A Hierarchical lattice structure and formation mechanism of ZnO nano-tetrapods. *Nanotechnology*, 2009, v. 20(32), p. 325709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325709>
7. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. Realization of interlinked ZnO tetrapod networks for UV sensor and room-temperature gas sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, v. 7(43), pp. 24177–24184. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07491>
8. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires. *Vacuum*, 2019, v. 166, pp. 393–398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.046>
9. Diep V. M., Armani A. M. Flexible light-emitting nanocomposite based on ZnO nanotetrapods. *Nano Letters*, 2016, v. 16(12), pp. 7389–7393. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02887>
10. Zalamai V. V., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M., Burlacu A., Rusu E. V., Klingshirn C., Fallert J., Sartor J., Kalt H. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods. *Applied Physics B*, 2009, v. 99(1/2), pp. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3868-2>
11. Yan L., Uddin A., Wang H. ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, v. 5, p. 19. DOI: <https://doi.org/10.5772/60939>
12. Shiojiri, M., Kaito C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique.

Journal of Crystal Growth, 1981, v. 52, pp. 173–177. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90189-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90189-5)

13. Kudera S., Carbone L., Manna L., Parak W. J. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Springer Vienna, 2008, pp. 1–34. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1

14. Budanov V. G. *Metodologiya sinergetiki v postneklassicheskoy nauke i v obrazovanii* [Methodology of synergetics in postnonclassical science and education]. Moscow, LKI Publ., 2007, 242 p. (in Russ.)

15. Avilov S. V., Tuchin A. V., Shebanov A. N., Domashevskaya E. P. Influence of the crystal structure of the nucleus on the morphology of T-ZnO tetrapods. *Crystallography Reports*, 2019, v. 64(2), pp. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774519020032>

16. Wang B.-B., Xie J.-J., Yuan Q., Zhao Y.-P. Growth mechanism and joint structure of ZnO tetrapods. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, v. 41(10), p. 102005. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/102005>

17. Hongsith N., Chairuang Sri T., Phaechamud T., Choopun S. Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures. *Solid State Communications*, 2009, v. 149(29/30), pp. 1184–1187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.029>

18. Fomenko A. T. *Naglyadnaya geometriya i topologiya: Matematicheskie obrazy v real'nom mire* [Visual geometry and topology: Mathematical images in the real world]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta Publ., 1998, 416 p. (in Russ.)

19. Harari F. *Teoriya grafov* [Graph theory]. Moscow, URSS Publ., 2003, 300 p. (in Russ.)

20. Jaffe J. E., Hess A. C. Hartree–Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 1993, v. 48(11), p. 7903. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>

21. Borisovich Yu. G., Izrailevich Ya. A., Bliznyakov N. M., Fomenko T. N. *Vvedenie v topologiyu* [Introduction to topology]. Moscow, Lenand Publ., 2015, 416 p. (in Russ.)

22. Zaslavskiy G., Sagdeev R. *Vvedenie v nelineynuyu fiziku. Ot mayatnika do turbulentsnosti i khaosa* [Introduction to nonlinear physics. From pendulum to turbulence and chaos]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 368 p. (in Russ.)

23. Norton D. E. The fundamental theorem of dynamical systems. *Comment. Math. Univ. Carolin.*, 1995, v. 36(3), pp. 585–597.

24. Collet P., Eckmann J.-P. *Iterated maps on the interval as dynamical systems*. Boston: Birkhäuser Boston, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-8176-4927-2>

25. Barnsley M., Vince A. Developments in fractal geometry. *Bulletin of Mathematical Sciences*, 2013, v. 3(2), pp. 299–348. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13373-013-0041-3>

26. Barnsley M., Vince A. The chaos game on a general iterated function system. *Ergodic theory and dynamical systems*, 2011, v. 31(4), pp. 1073–1079.

27. Avilov S. V., Zhukalin D. A., Bitutskaya L. A., Domashevskaya E. P. “3-D modelling of fractal nano-clusters using the iterated affine transformations systems method”. *Recent Advances in Mathematics, Statistics and Economics, (Pure Mathematics – Applied Mathematics (PM-AM '14))*, v. 1, March 15–17, 2014, Venice, Italy, 2014, pp. 128–130.

28. Zhang, Q., Liu S.-J., Yu S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.*, 2009, v. 19(2), pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1039/B807760F>

29. Bitutskaya L. A., Golovinsky P. A., Zhukalin D. A., Alexeeva E. V., Avilov S. A., Lukin A. N. Fractal coagulation of polydisperse hydrated mineral systems doped by CNTs. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2013, v. 15(1), pp. 59–64. (in Russ.)

30. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A. Improving the prediction of environmental fate of engineered nanomaterials by fractal modelling. *Environment International*, 2017, v. 99, pp. 78–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.027>

Авилов Святослав Владимирович – аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3929-1293>.

Битюцкая Лариса Александровна – к. х. н, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lab55fm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0767-2614>.

Sviatoslav V. Avilov – postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3929-1293>.

Larisa A. Bityutskaya – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lab55fm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0767-2614>.

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Evelina P. Domashevskaya – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; email: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.