

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ФРАКТАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

УДК 669.287

*И. В. Золотухин[✉], Ю. Е. Калинин[✉], В. И. Логинова**

 Member of International Editorial Board

Воронежский государственный технический университет
Московский проспект, 14, Воронеж, Россия, 394026
Тел.: +7(0732) 46-66-47; факс: +7(0732) 46-32-77; e-mail: kalinin@ns1.vstu.ac.ru

*Воронежская государственная технологическая академия
проспект Революции, 11, Воронеж, Россия, 394000
Тел.: +7(0732) 55-15-49; факс: +7(0732)53-26-30; e-mail: viva@vmail.ru

Solid-state fractal structures have been studied with the aim to develop information media of ultra-high capacity and materials having the property of absorbing electromagnetic radiation in wavelengths range and values of thermoelectromotive force on their basis. Data regarding to the methods of production of fractal structures from gaseous, liquid and solid phase are presented. Methods for measuring fractal dimension and also mechanical and physical properties due to fractal structure have been considered. A proposal on application of fractal structures to store molecular hydrogen, production of new types of microlasers, intelligent technologies and structures on implementation of dissipative processes in the open system have been discussed.

Введение

Теоретическое обоснование концепции твердотельной фрактальной среды впервые предложено в 1993 г. [1], хотя до этого времени было получено значительное количество твердотельных структур, имеющих фрактальную структуру (аэрогели, пленки металлов, полученные в неравновесных условиях, пористые структуры полупроводников и диэлектриков и т. д.). Анализ фрактальных твердотельных структур сводился к сравнению характерных свойств геометрических детерминированных фрактальных структур (масштабной инвариантности, подобия, структурной иерархии и т. д.) со структурными образованиями в твердых телах. Твердые тела считались фрактальными (что совершенно справедливо), если по ряду признаков структура геометрических фракталов была в какой-то степени подобна структуре твердого тела.

В последние годы XX и в начале XXI столетия возрос интерес к твердотельным средам с фрактальной структурой [2], хотя основная определяемая характеристика — фрактальная размерность — никак не связывалась с их физическими и химическими свойствами. Чем вызван

такой интерес? Прежде всего тем, что фрактальные твердотельные среды, сформированные в условиях диссипации энергии в открытых системах и являющиеся самоорганизованными структурами, приобретают целый ряд необычных свойств, которые невозможно получить при традиционных способах формирования структурного состояния вещества. Движущей силой самоорганизации в диссипативных системах является стремление вещества в открытых системах к снижению энтропии [3]. Во многих работах показано, что диссипативные твердотельные структуры, самоорганизующиеся в открытых системах, являются фрактальными. Характерные признаки фрактальных структур — самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность.

В настоящее время нет сомнений в том, что твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося кардинальными изменениями многих физических свойств. Фрактальные твердотельные системы образуются из атомов или молекул, а также наноразмерных (2–8 нм) частиц или кластеров. Сами по себе

Статья поступила в редакцию 03.10.2005. The article has entered in publishing office 03.10.2005.

такие частицы являются объектами пристального внимания со стороны исследователей, поскольку при переходе в наноразмерное состояние у них изменяется плотность электронных состояний, поверхностная энергия, повышается кинетическая энергия носителей заряда, возникают фиксированные зарядовые состояния (квантовые точки) [4]. В результате перехода ферромагнетиков в наноструктурное состояние происходит значительное изменение магнитных свойств, обусловленных магнитным обменным расщеплением. Вследствие увеличения поверхностной энергии уменьшается расстояние между атомами и атомный объем, что приводит к усилению кулоновского и обменного взаимодействия [5]. Сформированные из таких частиц или кластеров фрактальные микро- или макроскопические структуры весьма интересны как для изучения фундаментальных свойств, так и для использования в новых технологиях при создании информационных сред.

Анализ показал, что сверхбольшая информационная емкость твердотельной среды может быть обеспечена в том случае, когда структура среды является фрактальной [6]. Фрактальность среды снимает электронное и магнитное вырождение, так как каждый элемент фрактальной структуры имеет свои собственные электронные и магнитные характеристики, несмотря на то, что эти элементы связаны между собой. Фрактальная структура, сформированная из проводящих и непроводящих магнитных кластеров, увеличивает возможность создания более емкой информационной среды по сравнению с ныне существующими искусственно созданными средами. Экспериментально показано, что фрактальная структура, сформированная из наночастиц металлов [7] и полупроводников (карбид кремния) [8], способна поглощать электромагнитное излучение в световом диапазоне длин волн. Считается, что использование фрактальных сред позволит решить проблему полного поглощения веществом электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн.

Имеются данные о том, что фрактальные структуры, образованные из наночастиц углерода, усиливают автоэлектронную эмиссию [9]. Экспериментально показано, что термоэдс фрактальной структуры углерода, полученной при распылении графита в электронной плазме, увеличивается почти на порядок по сравнению с графитом [10].

Во многих случаях фрактальная структура твердого тела обеспечивает более высокие удельные прочностные характеристики, низкую теплопроводность и звукопроницаемость, что продемонстрировано на примере фрактальных аэрогелей SiO_2 [11].

Изложенное свидетельствует о необходимости проведения фундаментальных исследований по более детальному изучению механизмов формирования твердотельных фрактальных структур.

Фрактальная структура твердых тел формируется при определенных физико-химических условиях, которые до конца не поняты и почти не изучены. Поэтому получение веществ, имеющих фрактальную структуру, часто является нетривиальной экспериментальной задачей, хотя уже накоплено достаточно большое количество фактов, позволяющих уверенно ее решить. Проанализируем имеющиеся экспериментальные работы.

Фрактальность твердотельной среды

Геометрическое и математическое понятие фрактальности изложено в работах [12, 13] и др., однако четкого определения даже детерминированных геометрических фрактальных структур до сих пор не существует. Каковы признаки, указывающие на фрактальность структуры твердого тела? Что является кирпичиком для построения фрактальной структуры вещества? Какие диагностические методы можно использовать, чтобы определить фрактальность структуры? На эти и другие вопросы нет четкого ответа.

Анализ исследований, проведенных в начале 90-х годов прошлого века, показывает, что фрактальная структура может быть получена из атомов или молекул вещества, образующих частицы или кластеры с кристаллической или аморфной структурой и содержащие 10^2 – 10^5 атомов. Частицы или кластеры вещества формируют объемные образования с характерными признаками фрактальности: структурной иерархией, масштабной инвариантностью, пористостью, низкими значениями удельной плотности и высокими значениями удельной внутренней поверхности. Приведенные качественные характеристики твердотельных фрактальных структур наиболее отчетливо проявляются на примере углеродного депозита, полученного распылением графита в плазме электрической дуги при больших плотностях тока (1000 – 1200 А/см²) [14, 15]. Изучение начальных стадий формирования углеродных депозитов показало, что их структура состоит из шароподобных углеродных кластеров размером 6 – 8 нм, которые образуют сплошные капсулы длиной до 5 – 10 диаметров. Одна часть шароподобных кластеров имеет структуру аморфного углерода, а другая — многослойные сферические или имеющие форму многогранника образования, сходные по структуре с фуллеренами. Сплошные капсулы вероятнее всего являются короткими многослойными нанотрубками с закрытыми концами. Шароподобные кластеры и сплошные капсулы служат основными материалами для образования агрегатов размером $0,3$ – $0,6$ мкм, которые, в свою очередь, являются основой для формирования «облакоподобных» образований размером 4 – 8 мкм, из которых формируется структура, напоминающая «кочан цветной капусты» (рис. 1) [16]. Аналогичную структуру поверхности имеют пылевые частицы, полученные в гелиевой плазме с графитовыми электродами

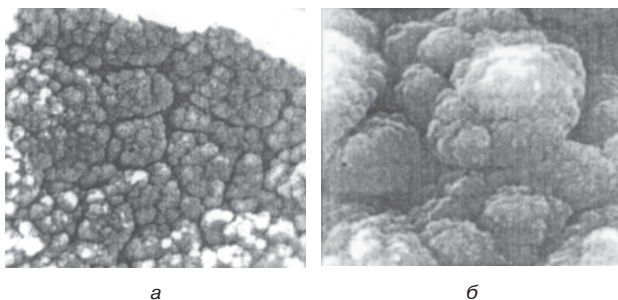


Рис. 1. Структура поверхности углеродного депозита: а — $\times 580$; б — $\times 5300$.

при высокочастотном разряде 15 МГц и давлении 1 Торр [17].

Качественно процесс формирования фрактальной структуры углеродного депозита можно представить следующим образом. При распылении графита атомы углерода в электронной плазме приобретают заряд, обеспечивающий формирование кластеров, размеры которых ограничены кулоновской блокадой. Из кластеров углерода формируются фрактальные агрегаты малого размера и округлой формы, которые затем слипаются по механизму образования пылевых частиц [17] в самоорганизованной открытой системе с большим темпом диссипации энергии.

Анализ структуры углеродного депозита показывает, что:

- 1) структура формируется в результате самоорганизованного процесса;
- 2) структура самоподобна (округлые образования при различных масштабах);
- 3) структура иерархична, т.е. крупные фрактальные образования построены по тому же закону, что и мелкие.

Плотность углеродных депозитов составляет 59–61 % плотности поликристаллического графита, а их микротвердость превышает микротвердость графита на 1–2 порядка. Высокие значения пористости и твердости показывают, что структура углеродного депозита представляет собой довольно жесткий каркас со значительным объемом пористости. Удельная внутренняя поверхность $S = 3/\rho_d r_0$, где $\rho_d = 1,32 \text{ г/см}^3$ — плотность депозита, а $r_0 = 3...4 \text{ нм}$ — средний радиус кластеров углерода, достигает значений $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Фрактальная размерность углеродного депозита $D = 2,89 \pm 0,02$. Таким образом, структура углеродного депозита, полученного в плазме электрического разряда, является типичной фрактальной структурой.

Фрактальные твердотельные структуры часто получают осаждением вещества на подложку при небольших давлениях (10^{-2} – 10^{-1} Торр) буферного газа (гелий, аргон) в условиях градиента концентрации вещества или температуры. В этих условиях структура вещества формируется либо в процессе релаксации системы из неравновесного состояния, либо вообще в неравновесных условиях. В начальный период из ато-

мов вещества (Fe, Zn, Co и др.) формируются частицы со средним размером 3–4 нм, а затем при последующем охлаждении из них образуются фрактальные агрегаты. Подробно рассмотрено в [18].

Масса M и плотность ρ фрактальной структуры выражается в виде соотношений

$$M = m_0 (R/a_0)^D, \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0 (R/a_0)^{D-d}, \quad (2)$$

где m_0 — масса частиц; R — размер фрактального агрегата; a_0 — размер частиц; D — фрактальная размерность фрактального агрегата; ρ_0 — плотность частиц; d — евклидова размерность пространства, в котором располагается фрактальный агрегат. Таким образом, масса и плотность таких фрактальных образований зависят от их размера R .

Для выяснения механизмов образования фрактальных структур из реальных веществ используются компьютерно-математические модели. Одной из таких моделей является модель диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) [19]. В последнее время появились работы, в которых механизмы образования реальных фрактальных структур увязываются с физическими условиями и характеристиками материала. В работе [20] предложена модель, связывающая три основных процесса при формировании плоскостных твердотельных фрактальных структур: осаждение на подложку материала, диффузию по подложке и процесс ДОА (рис. 2).

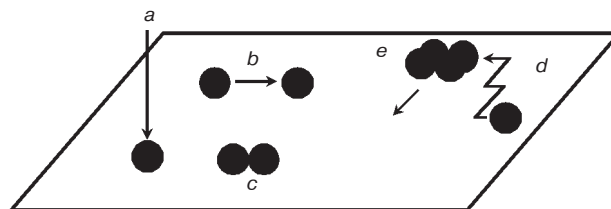


Рис. 2. Схема модельных представлений: а — осаждение; b и d — диффузия частиц; c — агрегация; e — диффузия островка; б — формирование нового островка

В основе модели лежит представление о нормализованном потоке Φ , который определен как число атомов или молекул, осаждаемых на единичную площадку за время τ , затраченное атомом или молекулой при прохождении диффузионным путем (один скачок) этой же единичной площадки. Компьютерная реализация модели показала, что изменение потока Φ оказывает сильное влияние на величину системы Z , где формируются фрактальные агрегаты. Моделирование на основе физических представлений позволяет построить фазовую диаграмму, которая характеризует морфологию фрактальных структур, регулируемую параметрами Z и Φ (рис. 3). На

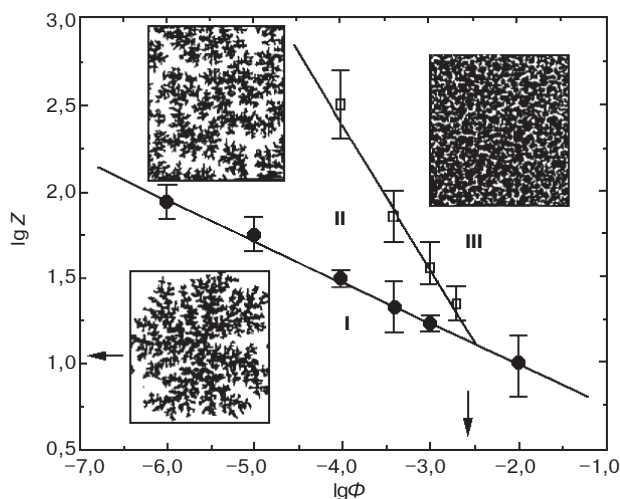


Рис. 3. Фазовая диаграмма для моделей роста фрактальных агрегатов. Представлена зависимость нормализованного потока для масштабов Z_1 (черные кружки) и Z_2 (светлые квадраты). Линии, разделяющие области I–III, получены путем объединения данных для Z_1 (наклон $\psi = 0,24 \pm 0,02$) и Z_2 (наклон $\psi = 0,9 \pm 0,2$). Стрелки показывают критические значения Φ и Z . В углах — типичные морфологии структуры для каждой области

фазовой диаграмме потоков атомов или молекул (см. рис. 3) показаны размеры областей и величины нормализованного потока, где формируется один большой фрактальный кластер. В областях I, II образуется мультифрактальная структура, а в области III — перколяционная система.

Предложенная модель связывает осаждение, диффузию частиц и кластеров, а также агломерацию, позволяющую получить фрактальную структуру при использовании обычного процесса осаждения атомов или низкоэнергетического пучка кластеров вещества. Реализация модельных представлений осуществлена нами для получения твердотельных фрактальных структур при конденсации вещества из паровой [14–15] и жидкой фаз [21–23].

Получение фрактальных структур из пересыщенных растворов

Подавляющее число веществ растворяется в жидких средах (воде, кислотах, органических растворителях, жидких металлах и т. д.) Как правило, растворимость растет с повышением температуры и, таким образом, реализуется возможность пересыщения при охлаждении. С экспериментальной точки зрения более привлекательны процессы, когда формирование фрактальных агрегатов осуществляется в жидкой фазе [21, 22]. Наиболее простые способы получения фрактальных структур вещества в водных растворах. В качестве примера рассмотрим образование фрактальной структуры диэлектрика K_2HPO_4 [21]. Поликристаллический порошок растворяется в дистиллированной воде до насыщения при 100 °С. Насыщенный раствор помещается в плоскую кассету размером $15 \times 15 \text{ мм}^2$ толщиной 100 мкм.

Фрактальные агрегаты (ФА) K_2HPO_4 формируются в процессе охлаждения от 373 К до комнатной температуры. Фрактальные агрегаты размером от 1 до 10 мм, образованные из кристалликов K_2HPO_4 размером 1 мкм, обладают тетрагональной симметрией и составляют 95 % всего объема. Другая фаза K_2HPO_4 , тоже кристаллическая с моноклинной структурой, состоит из кристалликов размером порядка 0,1 мкм и составляет 5 % объема. Размер кристалликов уменьшается при более резком охлаждении кассеты. В этом случае ФА формируются при диффузионном перемещении кристалликов в жидкости. Таким образом, из растворимых в воде веществ могут быть получены разнообразные фрактальные структуры.

Другой пример — получение ФА фуллерита [23]. Как известно, фуллерены практически не растворяются в полярных растворителях (вода, спирт, ацетон), однако фуллерит растворяется в органических растворителях [24], одним из которых является толуол. С целью генерации фрактальных агрегатов фуллерита [23] насыщенный твердый раствор смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} (85:15) в толуоле (растворимость 2,8 мг/см³ и 1,4 мг/см³, соответственно) нагревается до 100 °С, затем в него вводится полированная пластина кремния толщиной 0,3 мм с высотой неровностей поверхности, не превышающей 10 нм. Образование фрактальных структур фуллерита осуществляется в процессе охлаждения раствора фуллеренов в толуоле до комнатной температуры в течение $(3...5) \cdot 10^3$ с. На рис. 4, а показана поверхностная структура ФА фуллерита размером около 25 мкм.

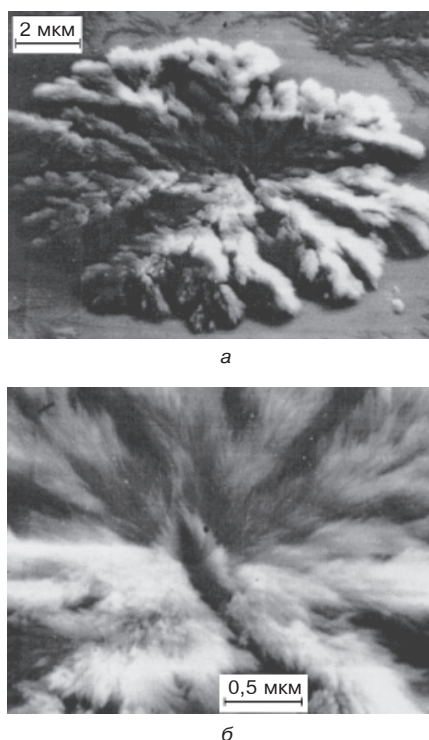


Рис. 4. Структура поверхности фрактальных агрегатов фуллерита C_{60}

Фрактальные агрегаты фуллерита являются объемными структурами, поверхность которых напоминает мех шерстяного изделия (рис. 4, б).

Более детальное изучение структуры ФА показало, что на начальных стадиях происходит кристаллизация молекул C_{60} в виде твердой фазы фуллерита. В толуоле наблюдается броуновское движение кристалликов фуллерита размером от 30 до 120 нм, и при их случайных столкновениях друг с другом формируется фрактальная структура по механизму ДООА. Таким образом, образуется жесткий каркас с пора́ми размером от 30 до 100 нм. Данный пример является хорошей демонстрацией того, что получение ФА возможно даже из такого экзотического вещества, как фуллерит.

Во многих случаях ФА формируются при осуществлении твердотельных реакций, например, в процессе распада пересыщенных твердых растворов. Хорошо известно, что для упрочнения сплавов типа $Al_{96}Cu_4$ [25] используется процесс старения, при котором формируются так называемые зоны Гинье – Престона — скопления атомов меди в виде плоских дисков (толщиной в два атомных слоя) с неровными краями, создающие напряжения в алюминиевой матрице и препятствующие движению дислокаций.

Показано [26], что при распаде пересыщенных твердых растворов лития в германии происходит агломерация атомов лития в виде сетки кластеров, имеющих фрактальную структуру. Из кинетических кривых распада путем численного решения дифференциального уравнения, соответствующего модели роста преципитатов или кластеров на центрах зарождения с концентрацией $N_{\text{ц}}$, была определена фрактальная размерность фрактальных скоплений ($D = 2,4$). Среднее число атомов во фрактальном кластере $9 \cdot 10^5$:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -K_D N_{\text{ц}}^{(D-1)/D} (N(t) - N_p) \times \times \{T(0) + mN_{\text{ц}} - N(t)\}^{1/D}, \quad (3)$$

где $N(t)$ — концентрация атомов лития в растворе; $K_D = 4\pi d_{\text{диф}} b$ ($d_{\text{диф}}$ — коэффициент диффузии атомов лития, b — расстояние между атомами в скоплении); D — размерность скопления (для сферических скоплений $D = 3$, для дискообразных $D = 2$); N_p — равновесная концентрация атомов лития; m — число атомов в центре зарождения.

Таким образом, агломерация атомов лития в виде сетки кластеров, имеющих фрактальную структуру выделений, обеспечивает, как и в случае дуралюмина, более высокие прочностные свойства материалов на основе пересыщенных твердых растворов.

Методы определения фрактальной размерности твердотельных структур

Важнейшей характеристикой фрактальных структур является фрактальная размерность.

Простейшим методом определения фрактальной размерности двумерных плоских образований является метод сеток. Плоское изображение ФА разбивается на квадратные ячейки (пиксели) в диапазоне экспериментальных размеров фрактального агрегата. Площадь S и периметр L определяется числом пикселей, которые покрывают S и пересекают L . Размер одного пикселя (ячейки сетки) определяется разрешающей способностью прибора, в котором анализируется поверхность структура объекта.

В общем случае соотношение между S и L двумерного объекта представляется в виде

$$S = \mu(D) L^D, \quad (4)$$

где D — размерность объекта; $\mu(D)$ — величина, не зависящая от L .

Построение зависимости $\lg S$ от $\lg L$ при использовании не менее десяти сеток пикселей позволяет получать значения фрактальной размерности плоских фрактальных объектов. Когда объект исследования имеет гладкую внешнюю границу, $D = 2$ и $S \approx L^2$. Нецелое значение D ($1 < D < 2$) является свидетельством плоской фрактальной структуры.

Более сложен случай, когда анализируется самоаффинная поверхность, которая, например, характерна для поверхности, получаемой в результате разлома большинства материалов [27]. Нерегулярности в плоскости поверхности перекрываются значительно меньшими по размеру нерегулярностями в области, перпендикулярной поверхности. Поверхность разлома представляется как самоаффинная поверхность. Сечение поверхности разлома вертикальной плоскостью приводит к получению профиля, который является самоаффинным, тогда как контуры неровностей являются самоподобными (неровности в виде островков при сечении горизонтальной плоскостью). В этом случае $D > 2$ является локальной размерностью поверхности. Таким образом, имеется три типа размерности, связанной с самоаффинной поверхностью: размерность поверхности $D_{\text{пов}}$, которая является локальной самоаффинной поверхностью, размерность профиля $D_{\text{пр}}$, которая также является локальной и самоаффинной, контурная размерность $D_{\text{к}}$, которая является самоподобной размерностью. Согласно [27] эти фрактальные размерности связаны между собой соотношением:

$$D_{\text{пр}} = D_{\text{к}} = D_{\text{пов}} - 1. \quad (5)$$

Методика определения фрактальной размерности основана на уравнении Ричардсона:

$$L(l) = L_0 l^{4-D}, \quad (6)$$

где $L(l)$ — длина фрактальной кривой, зависящая от масштаба меры l ; L_0 — константа. В этом случае $1 < D < 2$ и уравнение Ричардсона можно применить для определения фрактальной размерности поверхности в виде:

$$S(l) = S_0 l^{2-D}. \quad (7)$$

В этом случае $2 < D < 3$.

Анализ кривой осуществляется при использовании отношения площадь/периметр:

$$S(l) \propto [L_0(l)]^{2/D_s}, \quad (8)$$

где $S(l)$ и $L_0(l)$ — площадь и периметр островка, измеряемого в масштабе l . Выражение (8) основано на том, что самоподобные контуры, окружающие конечные площади, являются подобными по форме.

Одной из особенностей фрактальных твердых тел является пористость. Большинство изучаемых пористых твердых тел описывается как фрактально шероховатая поверхность. Площадь S масштабируется длиной r , выбранной для измерения S . Такой выбор приводит к масштабным отношениям для рассеяния интенсивности в зависимости от величины рассеивающего вектора, позволяющий получить фрактальную размерность пористой поверхности. Однако более глубокие исследования процессов рассеяния показали, что некоторые пористые твердые тела могут быть фрактальными по распределению массы, т. е. распределение массы изменяется с пробной (первоначальной) длиной l в соответствии с масштабным отношением.

Следуя [28], рассмотрим закономерности малоуглового рассеяния, связанные с рассеянием при взаимодействии излучения с фрактальными по массе пористыми твердыми телами.

Для пористой фрактальной поверхности значение S подчиняется следующему масштабному соотношению:

$$S = N_0 l^{2-D_{\text{пов}}}, \quad (9)$$

где N_0 — число пробных независимых измерений поверхности выбранной мерой.

Это приводит к ослаблению интенсивности $J(q)$ малоуглового рентгеновского и нейтронного излучений в соответствии с выражением:

$$J(q) \propto N_0 q^{-\alpha}, \quad (10)$$

где q — значение вектора рассеяния; $\alpha = 6 - D$.

Обычно $2 \leq D_{\text{пов}} \leq 3$, так что $3 < \alpha \leq 4$, хотя предполагается, что значение $D_{\text{пов}}$ может быть и меньше 2 для некоторых реактивных каталитических поверхностей и тогда $\alpha > 4$. Отсюда следует, что для пористых фрактальных поверхностей может быть $\alpha > 3$.

В некоторых случаях ослабление интенсивности в результате рассеяния излучения от поверхности фрактальной среды хотя и следует уравнению (10), но при этом $\alpha < 3$, и данный факт не может быть объяснен фрактальными моделями поверхности. Это можно интерпретировать как рассеяние от массовых фракталов, где масса M (или плотность ρ) измеряется как пробная длина согласно уравнению:

$$M = A^* r^{D_m} \text{ или } \rho = B^* r^{3-D_m}, \quad (11)$$

где A^* и B^* — пробная длина независимых измерений распределения массы и плотности соот-

ветственно; D_m — массовая фрактальная размерность, определенная в пределах $0 \leq D_{\text{пов}} \leq 3$.

Объемная $D_{\text{об}}$ и поверхностная $D_{\text{пов}}$ фрактальные размерности могут быть определены по результатам малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). В работе [29] методом МУРН определялась фрактальная размерность углеродных волокон. На рис. 5 приведена типичная зависимость интенсивности МУРН от волнового вектора $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$. На кривой имеется два участка с линейной зависимостью: $q = (0,006-0,02)\lambda^{-1}$ и $q = (0,4-1,0)\lambda^{-1}$. На этих участках $I \sim q^{-n}$ (1).

При малых значениях q показатель степени $n = 2,7 \pm 0,1$, а при больших — $n = 3,2 \pm 0,1$. Для области рассеяния $q = (0,006-0,02)\lambda^{-1}$ $n \approx D_0$, а для области $q = (0,4-1,0)\lambda^{-1}$ $n = 6 - D_{\text{пов}}$. Таким образом, для углеродного волокна, которое исследовали авторы [29], $D \approx D_{\text{пов}} \approx 2,7$.

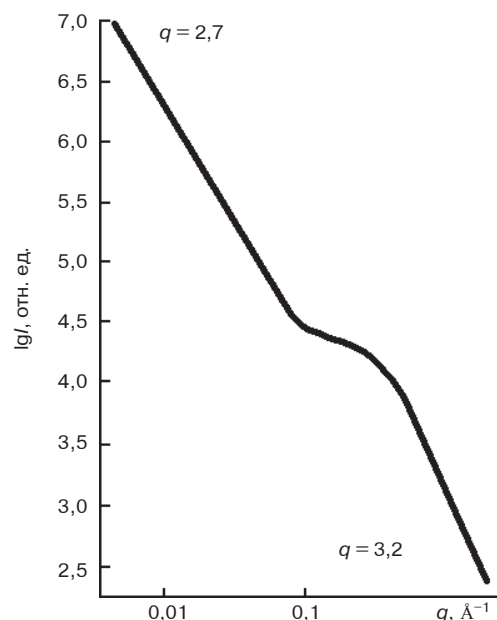


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности рассеянных нейтронов для углеродных волокон, имеющих фрактальную структуру

Данные, полученные из определения фрактальной размерности, позволяют определить число частиц $N(R)$, имеющих радиус r_0 в сфере фрактального агрегата радиусом R . С этой целью используется соотношение:

$$N(R) = \left(\frac{R}{r_0} \right)^D, \quad (12)$$

где $2 < D < 3$.

Выражение (12) используется для определения средней массовой плотности вещества $\rho(R)$ и площади поверхности частиц $S(R)$ в сфере радиуса R :

$$\rho(R) = \rho_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{3-D}, \quad (13)$$

$$S(R) = \rho_0^2 \left(\frac{R}{r_0} \right)^D, \quad (14)$$

где ρ_0 — плотность исходного вещества; r_0 — средний радиус частиц исходного вещества.

Таким образом, зная ρ_0 и r_0 исходных веществ, можно определить плотность фрактального агрегата.

В последнее время фрактальную размерность стали использовать для анализа морфологической структуры при эпитаксиальном росте тонких пленок [30]. Анализу подвергаются плоскостные островковые структуры, получаемые с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Изображение объекта оцифровывается и последовательно покрывается решетками с различным размером квадратной ячейки со стороной l . Если часть объекта пересекается клеткой решетки, то считается, что клетка занята объектом картины изображения. Нанося число занятых изображением клеток $N(l)$ в зависимости от l , получаем силовой закон в виде:

$$N(l) \propto l^{-D_{\text{кл}}}, \quad (15)$$

где $D_{\text{кл}}$ — клеточная фрактальная размерность. Если обозначить площадь изображения S , тогда общее число клеток решетки размером l , покрывающих изображение $N^* = S / l^2$. Таким образом, зависимость вероятности $P(l)$ быть занятой изображаемым агрегатом от размера решетки l , выражается как:

$$P(l) = N(l) / N^* \propto l^{2-D_{\text{кл}}}. \quad (16)$$

При малых размерах решетки вероятность $P(l)$ следует силовому закону в виде $P(l) \propto l^{0.5 \pm 0.05}$, переходящему в пределах экспериментальной неопределенности экспоненты в масштабное отношение $P(l) \propto l^{2-D}$. При больших размерах сетки $P(l) \rightarrow 1$.

В [32] было показано, что в результате отжига эпитаксиальной пленки CoSi_2 при температуре выше 600°C наблюдается процесс агломерации, приводящий к двумерным островковым образованиям с фрактальной размерностью $D_{\text{кл}} = 1,66$, показывающей, что плоские островковые пленки CoSi_2 образовались в результате действия механизма диффузионно-ограниченной агрегации. Таким образом, фрактальная размерность изучаемого объекта является основой для познания механизма формирования островковых эпитаксиальных структур.

Механические свойства фрактальных структур

В последние 15 лет теоретические и экспериментальные исследования материалов с фрактальной или мультифрактальной микроструктурой становятся привлекательными в механике и физике твердого тела. Фрактами являются

твердые аэрогели, дендриты, пористые среды, упругие перколяционные кластеры, полимеры и аморфные сплавы.

Аэрогели, коллоидные агрегаты, полимеры, некоторые типы композитных материалов, пористые среды и др. имеют мультифрактальную структуру в некоторой области специальных масштабов $R_0 < R < R_{\text{сп}}$, где R_0 — минимальный размер частиц, кластеров, пор (микроскопический предел) компонентов, образующих фрактальную структуру, $R_{\text{сп}}$ — корреляционная длина самоподобия — размер фракталов, похожих друг на друга. Прочность, упругость и неупругость фрактальных структур являются весьма интересными как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, поскольку определяют дебаевскую температуру теплопроводности, прохождения упругих волн и их затухание.

Природные (естественные) фракталы обладают лишь статистическим самоподобием в ограниченном интервале пространственных масштабов $R_0 < R < R_1$, в пределах которого зависимость плотности от линейного размера подчиняется закону [33]:

$$\rho = \rho_0 (R / R_0)^{-\alpha}, \quad (17)$$

где $\alpha = (D - D_i) > 0$; D_i — фрактальная размерность самоподобной структуры.

Феноменологическое рассмотрение упругих свойств мультифрактальной структуры изложено в [34] в предположении, что приложение внешней силы F к упругому изотропному мультифрактальному объекту приводит к деформации, осуществляемой, главным образом, на длине масштаба за пределами определенной характеристической длины, зависящей от F . Таким образом, присутствие внешних напряжений приводит к возникновению необычной характеристической масштабной длины L_F , физически обозначающей размер молекулярных клубков в полимерах, характерный размер ячеек, среднее расстояние между включениями в композитных материалах и может служить характеристикой радиуса корреляции в случайной сетке или аэрогеле.

Отношение, приводящее к изменению массовой плотности ρ упруго деформированных мультифракталов подобно отношению, которое приводит к изменению массы в результате геометрических изменений размерности мультифрактальной структуры. Поэтому изменения упругих свойств, вызванные мультифрактальной структурой, связаны только с размерностью последней. Модуль упругости E , объемный модуль B и коэффициент Пуассона ν_f в этом случае выражаются в виде [34]:

$$E = \frac{GD}{d-1},$$

$$B = \frac{E}{d(d-D)},$$

$$v_f = \frac{D}{d-1} - 1, \quad (18)$$

где G — модуль сдвига; D — фрактальная размерность; d — размерность пространства.

В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные для проверки правильности приведенных выражений для мультифрактальных структур. Однако установлено, что аэрогель SiO_2 имеет монофрактальную структуру с фрактальной размерностью $D = 2,3 \pm 0,1$ [36] и коэффициентом Пуассона $\nu_f = 0,15 \pm 0,05$, рассчитанным по [34]. Это значение довольно близко к экспериментальным данным, приведенным в [11] для аэрогелей SiO_2 .

В течение длительного времени ведутся поиски оптимального состава наполнителей, которые приводили бы к получению необходимых прочностных свойств в системе «каучук — наполнитель», где классическим наполнителем является углеродосодержащая сажа. Уменьшая размер сажевых частиц и совершенствуя технологию их введения в каучук, производители добились достаточно высоких механических свойств гетерогенных систем. Однако задача повышения механических свойств и износостойкости резин остается актуальной. В частности, до сих пор не выяснен вопрос о структуре сеток, формирующих в каучуке из частиц наполнителя.

Упрочняющее влияние наполнителей, образующих сетчатую структуру в объеме каучука, продемонстрировано на рис. 6 [35], где приведены кривые зависимости $G(\varepsilon)$. Кривая 2 относится к образцу, с неактивным наполнителем (графитовая сажа) и не образующим сетки, поскольку силы взаимодействия между частицами

наполнителя незначительны. Наполнение активной сажей, способной сформировать сеточную структуру в каучуке, приводит к резкому упрочняющему эффекту (кривая 3), что связывается с упрочняющим действием сетки.

Для объяснения механизмов формирования сетки из активного наполнителя используется обобщенная концепция ДООА, согласно которой частицы активной среды движутся по случайным диффузионным путям, однако в этом случае образующие фрактальные структуры более компактны. Такой механизм образования фрактальных агрегатов является кластер-кластерной агрегацией (ККА). Процесс формирования по механизму ККА представляется в следующем виде. На начальном этапе смешивания из-за флуктуационных колебаний диспергированная частица может выйти из положения равновесия. Длина флуктуации имеет значение порядка длины цепи полимера, т. е. среднего расстояния d_0 параметра цепи, которая для каучуков составляет от 4 до 7 нм. Агрегация происходит по следующей схеме: при контакте двух соседних колеблющихся частиц (при достаточно сильном взаимодействии между ними) происходит их необратимое слияние, поскольку энергия адгезии больше, чем тепловая энергия частицы. Кластер из двух частиц снова флуктуирует в области масштабов d и может захватить соседнюю частицу или кластер. Процесс заканчивается, когда все частицы становятся агрегированными на расстояниях меньших чем d_0 .

На рис. 7 представлен результат кинетического агрегирования из сферических частиц наполнителей в каучуках при двух концентрациях наполнителей.

На рис. 7, а среднее расстояние между частицами $d > d_0$. В этом случае нет полностью заполненного перколяционного кластера, образующего сетку во всем объеме среды. Ситуация меняется при увеличении концентрации наполнителя выше гелевой точки. В этом случае $d < d_0$, что ведет к образованию фрактальной сетки, сформированной из наполнителя в виде конфи-

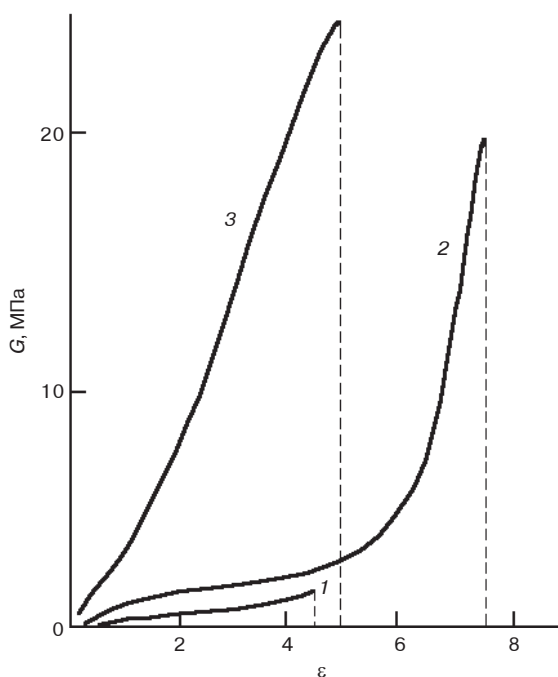


Рис. 6. Зависимость $G(\varepsilon)$ для обычной резины (1), резины, наполненной неактивной сажей (2) и активной сажей (3)

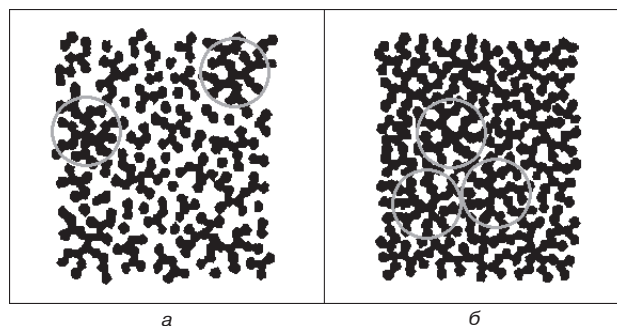


Рис. 7. Схема кластерных конфигураций наполнителя в каучуке, полученных по модели кинетической агрегации: а — при концентрации наполнителя ниже точки формирования геля; б — выше точки формирования геля

гурации плотно упакованных ККА-агрегатов (рис. 7, б).

Для определения упругих модулей фрактальных сеточных наполнителей достаточно рассчитать модуль элементарной фрактальной ячейки, так как вся сетка состоит из подобных ячеек. Такая возможность следует из определения упругих модулей как отношения упруго накопленной энергии в объеме к единице деформации однородной сетки в масштабе ξ . Модуль сдвига G кинетически агрегированной сетки из наполнителя с $N_{\text{пов}}(\xi)$ частиц во фрактальном агрегате размером ξ равен:

$$G \approx E \left(\frac{a}{\xi} \right) N_{\text{пов}} \xi^{-1}, \quad (19)$$

где E — упругий модуль частиц наполнителя; a — размер частицы.

Дальнейшее развитие модели упругой сетки фрактальных агрегатов в термодинамическом приближении сделано в [36] для коллоидных агрегатов.

Значительное число мягких вязкоупругих веществ типа коровьего масла, твердых жиров, пальмового масла является продуктом агрегации молекул и частиц, образующих большие кластеры, из которых формируется фрактальная трехмерная сетка. Макроскопические свойства упомянутых веществ, такие как твердость, прозрачность и структурная стабильность непосредственно определяются основой этой сетки. На рис. 8 схематически представлена микроструктура фрактальных агрегатов, формирующих коллоидную сетку.

В предположении, что изменение внутренней энергии сетки ΔU при деформировании равно общей энергии взаимодействия между фрактальными клубками, получено выражение для модуля Юнга сетки в виде:

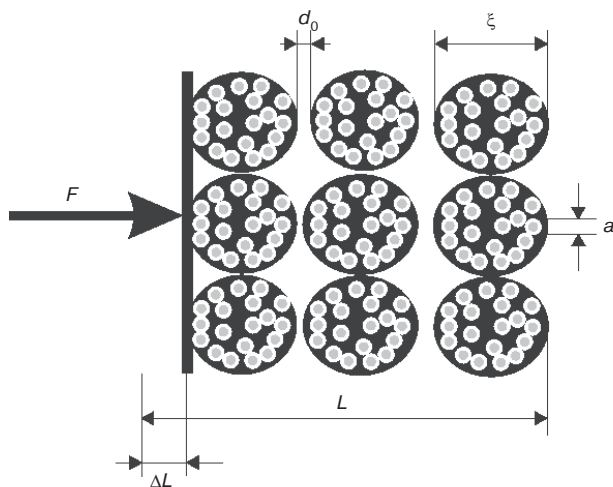


Рис. 8. Сетка фрактальных агрегатов. Частицы размером a образуют фрактальные агрегаты размером ξ , из которых формируется фрактальная сетка размером L . При действии силы F размер сетки изменяется на ΔL , а расстояние d_0 при отсутствии силы между фрактальными агрегатами уменьшается

$$E = \frac{2\Delta U}{V\delta^2}, \quad (20)$$

где V — объем системы; $\delta = \Delta L/L$ (L — размер сетки; ΔL — изменение размера сетки в результате деформации) (рис. 8).

Объем системы V может быть выражен как функция объема занимаемая частицами Φ и общего объема, в котором расположены частицы:

$$V = \frac{V_{\text{ч}} N_{\text{ч}} N_{\text{к}}}{\Phi}, \quad (21)$$

где $V_{\text{ч}}$ — объем отдельной индивидуальной частицы; $N_{\text{ч}}$ — число частиц в клубке; $N_{\text{к}}$ — общее число клубков в системе. Число частиц в клубке:

$$N_{\text{ч}} \approx \left(\frac{\xi}{a} \right)^D, \quad (22)$$

где ξ — диаметр клубка; a — диаметр частицы, из которых сформирован клубок; D — фрактальная размерность фрактального клубка.

Объем, занятый частицами внутри клубка Φ_{ξ} , следовательно, представляется в виде:

$$\Phi_{\xi} \sim \frac{N_{\text{п}} V_{\text{п}}}{N_{\text{к}} V_{\text{к}}} \sim \left(\frac{\xi}{a} \right)^{D-d}, \quad (23)$$

где $N_{\text{п}}$ — число возможных мест пустого пространства внутри хлопьевидного клубка ($N_{\text{пов}} \sim (\xi/a)^d$); $V_{\text{п}}$ — объем элементарного пустого пространства; d — евклидова размерность.

Предположим, что объем частицы равен элементарному объему пустого пространства, т. е. $V_{\text{ч}} = V_{\text{п}}$. Таким образом, диаметр хлопьевидных клубков зависит от объемной фракции частиц в виде:

$$\xi = a \Phi_{\xi}^{1/(D-d)}. \quad (24)$$

Хлопьевидные клубки упакованы в регулярные образования в евклидовом пространстве и сам по себе хлопьевидный уровень структуры может считаться аморфной структурой вещества. Внутри хлопьевидных клубков частицы упакованы не в евклидову, а фрактальную форму.

Таким образом, макроскопическая деформация сетки может быть выражена при деформации клубков как $\Delta L = n(d - d_0)$, где d_0 — равновесное состояние между клубками, d — расстояние между клубками при приложенном напряжении, n — число клубков в направлении приложенного напряжения.

Таким образом, считая вышеприведенные представления допустимыми для сферических частиц, упакованных по фрактальным законам внутри хлопьевидных клубков, можно выразить модуль Юнга сетки следующим образом:

$$E \approx \frac{12}{\pi a^3 N_{\text{к}}} \frac{\Delta U_0}{d^2} \Phi^{(d-D)}, \quad (25)$$

где ΔU_0 — сила связи между хлопьевидными клубками, которая может быть определена как Ван-дер-Ваальсова или какая-либо другая сила связи.

Таким образом, упругий модуль веществ, структура которых представлена в виде фрактальных клубков, может быть рассчитан с учетом фрактальной размерности и свободного объема.

Физические свойства фрактальных структур

В подавляющем числе случаев фрактальные структуры являются чрезвычайно пористыми и в этой связи обладают рядом интересных свойств. В 2002 г. показана возможность создания фракталов, состоящих из пор (фракталы пустоты) [37]. Для создания фрактальных пустот использовали косточки плодов оливы, которые карбонизировались в N_2 при $850^\circ C$ с образованием древесного угля, окисляемого нагревом в парах H_2O при $750^\circ C$, что приводило к потере массы углерода от 1 до 74 %. Процесс окисления приводил к образованию фрактальной сетки каналов с фрактальной размерностью $D = 2,8...3,0$. Диаметр каналов изменялся от 1,5–2 до 300–340 нм, что обеспечивало объемную пористость от 0,3 до 0,6. Сформированная фрактальная сетка пустот является интересной по нескольким направлениям:

1) Отличается ли механизм формирования продольных наноканалов от механизма формирования продольной осевой пустоты углеродной нанотрубки?

2) Какова структура внутренних стенок наноканалов — гексагональная сетка графита: как у нанотрубок углерода или отлична от нее?

3) Какова абсорбционная способность таких поверхностей в сравнении с нанотрубной?

В настоящее время процесс получения углеродных нанотрубок низкопроизводителен. Формирование фрактальных пор и каналов основано на контролируемом окислении и, по-видимому, приемлемо для массового производства нанопористых материалов. Вполне возможно, что механически стабильные нанопроточные фрактальные пористые структуры более удобны для хранения газов и, в первую очередь газообразного водорода, чем углеродные нанотрубки в компактируемом виде.

Весьма интересны предложения по созданию границы раздела, имеющей фрактальную структуру. Теоретически показано [38], что такая граница раздела может являться широкополосным для больших частот источником электромагнитного излучения, имеющего фрактальную природу. Этот вывод требует экспериментальной проверки на конкретных фрактальных системах.

Нуждаются в экспериментальном подтверждении расчеты [39], показывающие, что фрактальность границ кластеров нормальной фазы усиливает пиннинг и тем самым замедляет процесс деградации сверхпроводящего состояния.

Имеются предложения [40] создать новый тип микролазеров, работающих в широком диапазоне частот на основе фрактальных кластеров, состоящих из частиц, слабо поглощающих электромагнитное излучение. Открываются неплохие перспективы для создания микросенсоров, способных детектировать молекулы полярных газов. Эти и другие аспекты физики фрактальных кластеров и их практическое использование — новое направление развития в создании интеллектуальных технологий и структур.

Список литературы

1. Олемской А. И., Флат А. Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // УФН. 1993. Т. 163, № 12. С. 1–50.
2. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогов А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994.
3. Кадомцев Б. Б. Динамика и информация // УФН. 1994. Т. 164, № 5. С. 449–530.
4. Likharev K. K. Single-Electron Devices and their Application // Proc. of the IEEE. 1999. Vol. 87, No. 4. P. 606–632.
5. Nanostructure Science and Technology. A Worldwide Study/Ed. by R. W. Siegel, E. Hu, M. C. Roco. WTEC. Layola College in Maryland. 1999. No. 9. P. 1–130.
6. Бальмаков М. Д. Информационная емкость конденсированных сред // УФН. 1999. Т. 169, № 11. С. 1273–1280.
7. Смирнов Б. М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров // УФН. 1997. Т. 167, № 11. С. 1273–1280.
8. Золотухин И. В., Голев И. М., Попов А. А. Поглощение света твердотельными фрактальными структурами карбида кремния // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 23. С. 91–94.
9. Исаева О. Б., Елисеев М. В., Рожнев А. Г., Рыскин Н. М. Моделирование автоэлектронной эмиссии с фрактальной поверхности // Изв. вузов. Сер.: «ПНД». 1999. Т. 7, № 5. С. 33–42.
10. Золотухин И. В., Голев И. М., Попов А. А., Иевлев В. П. Термоэлектрические свойства нанотрубных и фрактальных углеродных депозитов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 16. С. 32–36.
11. Смирнов Б. М. Аэрогели // УФН. 1987. Т. 152, вып. 1. С. 133–157.
12. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
13. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
14. Золотухин И. В., Соколов Ю. В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 13. С. 71–74.
15. Золотухин И. В., Соколов Ю. В., Иевлев В. П. Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального углеродного депо-

зита // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 3. С. 584–586.

16. Соколов Ю. В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 1998.

17. Цытович В. Н. Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака // УФН. 1997. Т. 167, № 1. С. 57–90.

18. Михайлов Е. Ф., Власенко С. С. Образование фрактальных структур в газовой фазе // УФН. 1995. Т. 165, № 3. С. 263–283.

19. Witten T. A., Sander L. M. Diffusion Limited Aggregation: A Kinetic Critical Phenomenon // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47, No. 19. P. 1400–1403.

20. Jensen P., Baralasi A.-L., Larralde H. Deposition, diffusion and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, No. 20. P. 15316–15323.

21. Золотухин И. В., Спицина С. В., Янченко Л. И., Коротков Л. Н. Получение, структура и диэлектрические свойства фрактальных агрегатов KH_2PO_4 // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, № 11. С. 2055–2061.

22. Zolotukhin I. V., Spitsina S. V. Kinetics of formation of KH_2PO_4 fractal structures // Ferroelectrics. 2002. Vol. 265. P. 139–144.

23. Золотухин И. В., Янченко Л. И., Белоногов Е. К. Фрактальная структура фуллерита // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 65, вып. 9. С. 684–685.

24. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах // УФН. 1998. Т. 168, № 11. С. 1195–1220.

25. Лившиц Б. Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990.

26. Булярский С. В., Светухин В. В., Агафонова О. В. и др. Рост фрактальных кластеров лития в германии // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып. 8. С. 897–899.

27. Talibuddin S., Runt J. P. Reliability test of popular fractals techniques applied to small two-dimensional self-affine data sets // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76, No. 79. P. 5070–5077.

28. Mc. Mahon P., Snook J. Small angle scattering porous mass fractals solids // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105, No. 6. P. 2223–2227.

29. Богданов С. Г., Валиев Э. З., Пирогов А. Н. Фрактальная структура углеродных волокон // Письма в ЖТЭФ. 1992. Т. 56, вып. 5. С. 254–256.

30. Sze S. J., Lee T. Y. Fractal structure of porous solids characterized of adsorption // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, No. 14. P. 8709–8713.

31. Huang S. J., Yu Y. C., Lee T. Y., Lu T. S. Correlations and characterization of porous solids by fractal dimension and porosity // Physical A. 1999. Vol. 274. P. 419–432.

32. Palasantzas G., De Hosson J. Th. M. Fractality aspects during agglomeration of solid-phase epitaxy Co-silicide thin films // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. Vol. 18, No. 5. P. 2472–2476.

33. Баланкин А. С. Фрактальная динамика деформируемого твердого тела // Металлы. 1992. № 2. С. 41–51.

34. Balankin A. S. Elastic behavior of materials with multifractal structures // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, No. 9. P. 5438–5443.

35. Klüppel M. Struktur und Eigenschaften Fraktaler Füllstoffnetzwerke in Elastomeren // Kautschuk Gummi Kunst. 1997. Vol. 50, No. 4. P. 282–291.

36. Marangoni A. G. Elasticity of high-volume-fraction fractal aggregates networks: A thermodynamic approach // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, No. 21. P. 13951–13955.

37. Pfeifer P., Ehrburger-Dolle F., Rieker T. P. et al. Nearly space-filling fractal networks of carbon nanopores // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 8, No. 11. P. 115502-1–115502-4.

38. Болотов В. Н. Переходное фрактальное излучение // Электромагнитные явления. 1998. Т. 1, № 1. С. 74–77.

39. Кузьмин Ю. И. Гигантская дисперсия критических токов в сверхпроводнике с фрактальными кластерами нормальной фазы // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 13. С. 74–82.

40. Максименко В. В., Галямов Б. Ш., Мальцев П. П. Фрактальные кластеры и микросистемная техника. Диэлектрическая проницаемость фрактального кластера // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 25–30.