

06

О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности

© В.М. Самсонов, Ю.В. Кузнецова, Е.В. Дьякова

Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия
e-mail: samsonoff@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 12 мая 2015 г.)

С использованием изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии, найдены и проанализированы фрактальные характеристики (кластерная фрактальная размерность и лакунарность) агрегатов нанокластеров Au и Ag на металлических пленках того же металла, полученных методом термовакуумного напыления на поверхности слюды. Значение фрактальной размерности, равное 1.6 и отвечающее типичным образцам с относительно равномерным распределением нанокластеров по поверхности пленки, согласуется со средним значением, рассчитанным нами по экспериментальным данным из работы А.В. Белко и др. (Поверхность, 2009. № 5. С. 11), в которой исследовалась фрактальная размерность нанокластеров Au на поверхность кварца, т.е. другого диэлектрического материала. Вместе с тем в отдельных случаях, когда компактный уединенный агрегат нанокластеров Au формируется на некотором активном центре или дефекте, фрактальная кластерная размерность уменьшается до 1.4. Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с имеющимися теоретическими моделями ассоциации нанокластеров в двумерных системах.

Введение

Термин „фрактал“ был предложен Б. Мандельбротом для объединения обширного класса объектов с дробной размерностью, которая называется фрактальной размерностью. Более точное математическое определение [1] гласит, что фрактальным множеством называется множество, у которого размерность Хаусдорфа–Бекиковича отличается от топологической размерности. Математический фрактал является идеально самоподобным объектом. Вместе с тем, как отмечает Б. Мандельброт [1], естественные (природные) фракталы ведут себя как самоподобные объекты только в некотором диапазоне изменения характерного линейного масштаба δ . В системах, представляющих интерес для физики и химии, в качестве минимального масштаба δ_{\min} часто рассматривается диаметр или радиус атома.

На наш взгляд, в большинстве случаев сообщения о нахождении фрактальной размерности тех или иных объектов сводятся лишь к констатации их фрактальной природы. Вместе с тем к настоящему времени имеется ряд интересных примеров применения концепции фрактала и фрактальной размерности в ряде областей науки, в том числе в физике [1–3]. К числу объектов, представляющих интерес с точки зрения фрактальной геометрии, относятся нанокластеры, в том числе металлические нанокластеры, точнее их агрегаты. Поскольку первоначально были исследованы экспериментально фрактальные свойства агрегатов твердых наночастиц в газовой фазе, то фрактальными кластерами (точнее, фрактальными агрегатами) назвали структуры, которые образуются при ассоциации твердых аэрозолей в газе [4]. Однако уже в 80-х гг. было установлено [2,5,6], что фрактальные агрегаты образуют также коллоидные

частицы, в том числе частицы Au в водных растворах, а характерное для них значение фрактальной размерности $D \approx 1.7$ хорошо коррелирует со значениями, предсказанными для диффузионных аэрозольных кластеров.

Согласно [7,8], фрактальная структура характерна и для нанокластеров золота, полученных вакуумным напылением на диэлектрических подложках. Интерес к таким двумерным системам обуславливается, в частности, наличием корреляции между фрактальной размерностью агрегатов нанокластеров золота на твердых поверхностях и их оптическими свойствами. Прежде всего имеется в виду эффект комбинационного рассеяния света, открытый в 1928 г., а также применение метода спектроскопии комбинационного рассеяния для изучения структуры поверхности. В 1977 г. с помощью этого метода было открыто явление гигантского комбинационного рассеяния [9]: при адсорбции молекул на шероховатой металлической поверхности поперечное сечение комбинационного рассеяния аномально усиливается до 10^{10} раз. Эффект усиления достигается благодаря возникновению на шероховатой металлической поверхности поверхностных плазмонов под действием возбуждающей электромагнитной волны, а также вследствие „эффекта светящегося острия“. Помимо гигантского комбинационного рассеяния известен и ряд других эффектов, индуцируемых шероховатой структурой поверхности металлов. В качестве примеров можно отметить усиление люминесценции, генерации второй гармоники падающей световой волны, усиление фотохимических процессов для молекул адсорбата.

Среди шероховатых металлических поверхностей можно выделить двумерные фрактальные системы. Согласно [10–12], сильно флуктуирующие поля в самоподобных фрактальных агрегатах, включая фрактальные

агрегаты нанокластеров благородных металлов, могут существенно превышать внешнее возбуждающее поле. В связи с этим разработка методов корректного нахождения фрактальной размерности нанокластеров на твердых поверхностях, исследования их фрактальной структуры и управления указанной структурой представляют особый интерес.

К настоящему же времени методика нахождения фрактальной размерности нанокластеров в двумерных системах в полной мере не разработана, а имеющиеся результаты [7,8] противоречивы. Действительно, в работе [7] применительно к нанокластерам Au на поверхности кварца был сделан вывод, что среднее значение их фрактальной размерности приблизительно равно 1.7, причем самоподобие обнаруживалось только в пределах отдельного кластера (агрегата), тогда как поверхность в целом не является фрактальной. Указанное значение удовлетворительно согласуется с имеющимися данными по фрактальной размерности аэрозольных и коллоидных агрегатов в двумерных системах [2,4–6]. Вместе с тем в нашей работе [8] для пленок золота на поверхности слюды было сделано заключение, что вся исследуемая поверхность характеризуется фрактальной структурой, а наиболее вероятное значение фрактальной размерности заключено в пределах от 2.25 до 2.50. Однако в работе [8] кластерная размерность [2] не вполне обосновано отождествлялась с фрактальной размерностью поверхности.

В настоящей работе рассматриваются как теоретические аспекты нахождения кластерной размерности агрегатов наночастиц, так и наши экспериментальные результаты, связанные с нахождением фрактальной размерности нанокластеров Au и Ag на поверхности слюды, исследованных с использованием метода атомно-силовой микроскопии.

О некоторых методологических проблемах нахождения фрактальной размерности нанокластеров

Согласно [2], фрактальная размерность кластера D , точнее кластерного агрегата, определяется из соотношения

$$N = \rho^* (R/R_0)^D, \quad (1)$$

где R — радиус кластера, R_0 — радиус атомов, молекул или иных структурных единиц (мономеров), из которых состоит кластер, N — число мономеров, входящих в состав кластера; ρ^* — безразмерный параметр, который можно интерпретировать как приведенную плотность фрактального объекта (в [6] для параметра ρ^* используются также термины „префактор“, „структурный фактор“ и „лакунарность“).

В [2] отмечается, что кластерная размерность должна определяться асимптотически при $N \rightarrow \infty$, поскольку при R порядка R_0 становится затруднительным корректное определение радиуса кластера R . Однако если кластер является фрактальным объектом, то в некотором

диапазоне значений его радиуса $R > R_0$ величина D уже не будет зависеть от размера кластера. Иными словами, зависимость $\log N$ от $\log(R/R_0)$ будет линейной. В этом случае показатель степени D в соотношении (1) можно назвать фрактальной размерностью кластера. Отметим, что выбор основания логарифма в рассматриваемых нами формулах не принципиален.

В работе [7] для нахождения фрактальной размерности кластеров золота на поверхности кварца использовалось соотношение

$$N = (R/R_0)^D, \quad (2)$$

в котором коэффициент пропорциональности ρ^* между N и $(R/R_0)^D$ положен равным единице. Как будет показано ниже, более корректной является формула (1), хотя значение величины ρ^* несущественно для нахождения фрактальной размерности D .

Следуя [2], прежде чем анализировать обоснование соотношения (1), рассмотрим одномерную нефрактальную цепочку длиной $L = 2R$. Для нее

$$N = \rho_1 L = 2\rho_1 R = \rho_1^* (R/R_0)^1, \quad (3)$$

где ρ_1 — линейная плотность, измеряемая числом мономеров в расчете на единицу длины, $\rho_1^* = 2\rho_1 R_0 = \rho_1 a$ — приведенная плотность ($a = 2R_0$ — диаметр мономера). Для двумерного кластера

$$N = \rho_2 \pi R^2 = \rho_2^* (R/R_0)^2, \quad (4)$$

где ρ_2 — поверхностная плотность, измеряемая числом мономеров в расчете на единицу площади, $\rho_2^* = \rho_2 \pi R_0^2$ — приведенная поверхностная плотность. Например, для двумерной ГПУ решетки $\rho_2^* = \pi/2\sqrt{3} = 0.906 \approx 1$. Наконец, в трехмерном случае

$$N = \rho_3 \frac{4}{3} \pi R^3 = \rho_3^* (R/R_0)^3, \quad (5)$$

где ρ_3 — плотность, измеряемая числом мономеров в расчете на единицу объема, $\rho_3^* = \rho_3 (4/3)\pi R_0^3$ — соответствующая безразмерная плотность. Все приведенные плотности, фигурирующие в соотношениях (3)–(5), близки к единице, но все же в точности не равны единице. Таким образом, формула (1) является естественным обобщением соотношений (3)–(5) на случай фрактального агрегата, и, с этой точки зрения, соотношение (2) можно рассматривать как некое грубое приближение формулы (1), отвечающее допущению, что $\rho^* = 1$.

Для фрактальных агрегатов, характеризующихся фрактальной, т.е. дробной размерностью D , не совпадающей с топологической размерностью D_T , понятия линейной ρ_1 , поверхностной ρ_2 и объемной ρ_3 плотности теряют смысл. Действительно, если, например, допустить, что фрактальному агрегату ($D \neq D_T$) нанокластеров с топологической размерностью $D_T = 2$ можно приписать некоторую поверхностную плотность ρ_2 , то число входящих в него мономеров можно будет

находить по формуле (4), что противоречит формуле (1) и исходному допущению о фрактальной структуре рассматриваемого объекта.

Формула (2) может быть также обоснована, исходя из определения меры множества M_D по Хаусдорфу–Безиковичу [1,3]:

$$M_D = \Sigma \gamma \delta^D = \delta N(\delta) \delta^D = \begin{cases} 0, & D > D_f, \\ \infty, & D < D_f, \end{cases} \quad (6)$$

где масштаб δ отвечает размеру элементов, которыми „покрывается“ множество, например длине отрезка, стороне квадрата или ребру куба, диаметру круга или сферы; $N(\delta)$ — число элементов, необходимых для покрытия множества; D_f — фрактальная размерность, γ — форм-фактор ($\gamma = 1$ для отрезков, квадратов и кубов, $\gamma = \pi/4$ для кругов и $\gamma = \pi/6$ для сфер).

Как правило, при $D = D_f$ мера множества M_D будет конечной величиной. В частности, в предельном случае нефрактального трехмерного нанокластера ($D = D_T = D_f = 3$) $M_D = \pi N(\delta) a^3/6$. В общем случае, если рассматриваемое фрактальное множество характеризуется линейным размером d , то при $D = D_f$ его меру M_D можно представить следующим образом:

$$M_D = \gamma d^D = \gamma N(\delta) \delta^D. \quad (7)$$

Полагая, что линейный размер d интерпретируется как диаметр агрегата нанокластеров, δ — как диаметр атома или мономера a , $N(\delta)$ — как число атомов или иных мономеров, содержащихся в нанокластере, получим формулу (2). На первый взгляд такой вывод формулы (2), который предполагает отождествление кластерной размерности с фрактальной размерностью множества, представляется безупречным. На самом же деле определение меры множества и фрактальной размерности по Хаусдорфу–Безиковичу предполагает, что множество покрывается некоторыми элементарными геометрическими фигурами произвольного размера, вплоть до $\delta \rightarrow 0$. Иными словами, такое определение более адекватно фрактальной размерности линии или поверхности, но не агрегата нанокластеров, состоящего из конкретных мономеров с характерным линейным размером a . Вместе с тем для достаточно плотноупакованных фрактальных агрегатов соотношение (2) также должно быть в некотором приближении справедливо, и из представленного выше вывода данного соотношения следует, что безразмерный параметр ρ^* для таких структур должен быть близок к единице. Тем не менее более общее определение кластерной размерности отвечает формуле (1).

Размерность D , определяемую из соотношения (1), называют также массовой фрактальной размерностью [6]. В [2,4] отмечается еще один альтернативный подход к нахождению фрактальной размерности агрегата кластеров. Этот подход связан с введением в рассмотрение

корреляционной функции

$$C(r) = \frac{1}{N} \Sigma_i \tilde{\rho}(\mathbf{r}_i) \tilde{\rho}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}) = \frac{\langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle}{\langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}') \rangle}, \quad (8)$$

где N — число участков математического фрактала, например кривой Коха [1,2] или число мономеров в кластере; $\tilde{\rho}$ — безразмерная плотность, которая не совпадает с приведенной плотностью ρ^* . Действительно, плотность $\tilde{\rho}$ равна единице в занятой точке и нулю в незанятой. Соответственно среднее значение этой плотности не может превышать единицу, тогда как для плотноупакованных структур ρ^* может быть больше единицы.

Если радиус-векторы \mathbf{r} усреднены по углам, то $C(r)$ будет соответствовать средней плотности на расстоянии r от выбранной занятой точки, например от центра дендримера. При этом, как показано в [2],

$$C(r) = \frac{\text{const}}{r^\alpha}, \quad (9)$$

где $\alpha = D_T - D$. Для фрактального кластера как геометрической системы в координатном пространстве корреляционную функцию $C(r)$ можно отождествить с локальной плотностью

$$\tilde{\rho}(r) = \frac{\text{const}}{r^\alpha}, \quad (10)$$

на расстоянии r от центра кластера. Используя это соотношение, можно найти α и соответственно фрактальную размерность D . Из (10) следует также пропорциональность между числом частиц N в кластере и R^D , что можно рассматривать как еще одно обоснование формул (1) и (2). Вместе с тем практическое использование соотношения (10) для нахождения фрактальной размерности возможно только для кластеров, содержащих большое число мономеров (от нескольких сотен до нескольких тысяч), поскольку только в этом случае можно определить достаточно точно их локализацию, характеризующуюся радиусами-векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . С этой точки зрения, определение (1) представляется более универсальным.

Однако соотношение (10), отвечающее второму определению кластерной размерности, демонстрирует еще один, более серьезный недостаток: согласно (10), предельный случай, когда $\alpha = 0$ и $D = D_T$, отвечает только однородной системе, т.е. системе с постоянной плотностью $\tilde{\rho} = \text{const}$, не зависящей от пространственных координат. Следовательно, формула (10) предписывает фрактальную структуру всем неоднородным по плотности системам, что физически неадекватно. Соответственно в настоящей работе для нахождения фрактальных характеристик агрегатов нанокластеров было использовано первое определение кластерной размерности, отвечающее формуле (1).

Экспериментальное исследование фрактальной размерности нанокластеров золота и серебра на поверхности слюды

Для экспериментального исследования фрактальной структуры металлических нанокластеров на твердых поверхностях в качестве диэлектрической подложки была выбрана слюда. Для обоснования такого выбора можно отметить, что слюда достаточно легко разделяется на отдельные слои, и ее ювенильная поверхность на отдельных участках в достаточно хорошем приближении является молекулярно гладкой. Кроме того, нанокластеры Au на поверхности слюды изучались нами ранее в работе [8].

Напыление металлических слоев золота и серебра производилось с помощью установки ВУП-2 при давлении воздуха в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Образец в виде слоя слюды с характерным размером 2 см помещался на расстоянии 7 см от вольфрамовой спирали из 9 витков, внутри которой помещалась золотая или серебряная проволока диаметром 0.25 mm и длиной 7 mm. Предварительный постепенный нагрев спирали и образца осуществлялся в течение 4–6 s, а процесс испарения — в течение 3 s для золота и 2 s для серебра. Максимальная сила тока, протекающего по спирали, на основном этапе испарения напыляемых металлов составляла 22 А.

На рис. 1 представлено типичное изображение пленки Au с кластерной структурой, полученное на установке сканирующего зондового микроскопа СЗМ SOLVER P47 в контактном режиме и отвечающее участку поверхности размером $3 \times 3 \mu\text{m}$. Видно, что на поверхности пленки золота формируются нанокла-

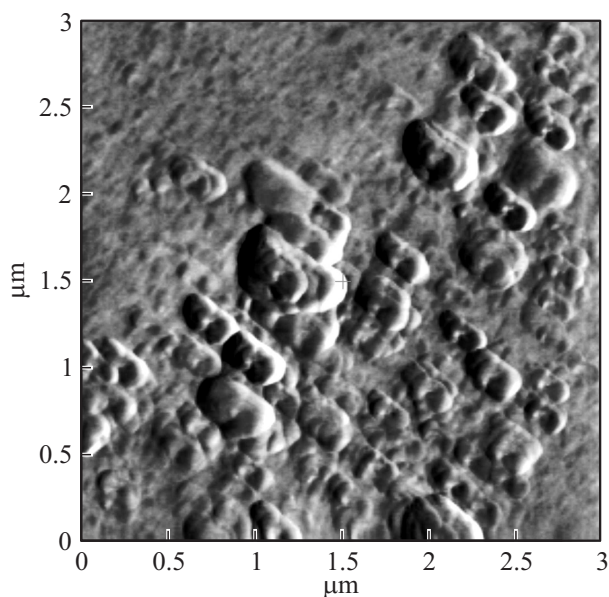


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки Au на слюде (образец 1).

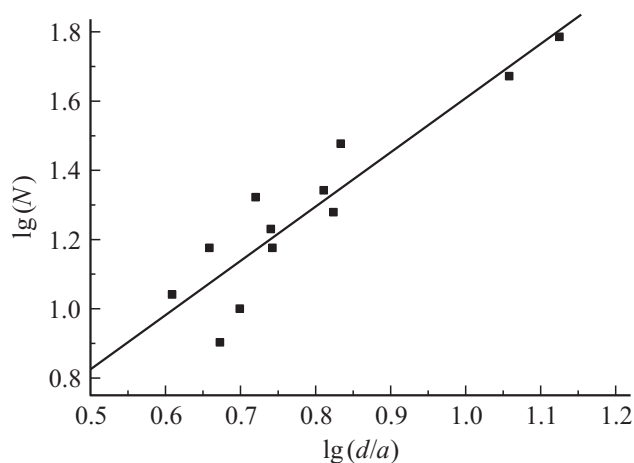


Рис. 2. Зависимость $\lg N$ от $\lg(d/a)$ для образца 1.

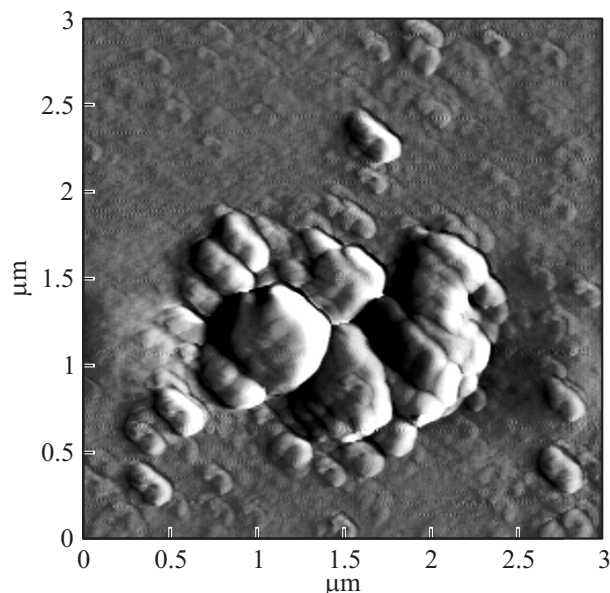


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки Au на слюде (образец 2).

стеры золота, образующие агрегаты. Ориентация нанокластеров вдоль некоторого направления объясняется, очевидно, локальной анизотропией поверхности слюды. Примечательно также, что отдельные мономеры также состоят из кластеров, что свидетельствует о самоподобной фрактальной структуре рассматриваемой поверхности. На рис. 2 представлена зависимость $\lg N$ от $\lg(d/a)$, отвечающая образцу 1. В качестве диаметра d рассматривается средний размер агрегата. Данному изображению отвечают значения параметров a и d , отвечающие интервалам от 0.08 до $0.2 \mu\text{m}$ и от 0.42 до $1.1 \mu\text{m}$ соответственно. Как видно из рисунка, все экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью $\lg N$ от $\lg(d/a)$. Найденные по данной зависимости значения параметров ρ^* и D представлены в табл. 1.

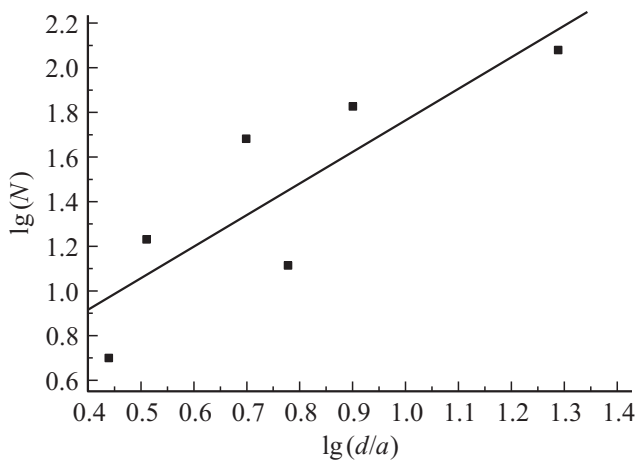


Рис. 4. Зависимость $\lg N$ от $\lg(d/a)$ для образца 2.

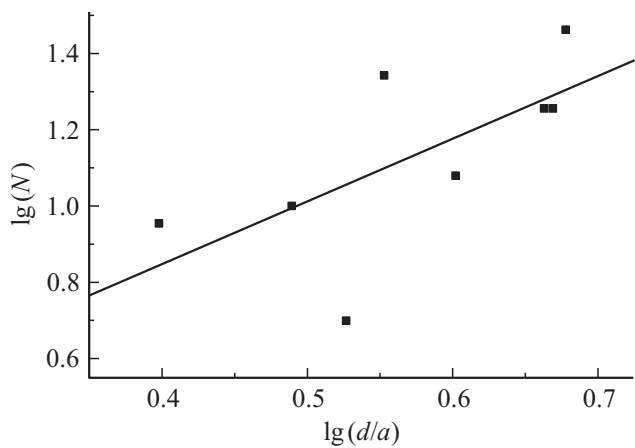


Рис. 5. Зависимость $\lg N$ от $\lg(d/a)$ для пленки Ag на поверхности слюды.

На рис. 3 показано АСМ-изображение, отвечающее образцу другого типа: более компактному уединенному агрегату, также состоящему из отдельных мономеров, которые в свою очередь также имеют кластерную структуру. Очевидно, такие уединенные агрегаты большого размера образуются на некоторых дефектах или активных центрах поверхности слюды, конкретизация которых затруднительна. Соответствующий данно-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных результатов настоящей работы и результатов работы [7]

| Металл пленки | Номер образца | ρ^* | D | \bar{D} | D [7] | |
|---------------|---------------|----------|------|-----------|------------------|-------------------|
| | | | | | среднее значение | интервал значений |
| Au | 1 | 1.1 | 1.57 | 1.6 | 1.6 | 1.1–1.9 |
| | 2 | 2.2 | 1.41 | 1.4 | – | – |
| Ag | – | 1.5 | 1.64 | 1.6 | – | – |

му изображению график зависимости $\lg N$ от $\lg(d/a)$ приведен на рис. 4. Шесть экспериментальных точек также хорошо описываются линейной зависимостью. Как видно из табл. 1, образцам такого типа соответствует меньшее значение фрактальной размерности D и большее значение лакуарности ρ^* . На рис. 5 представлена зависимость $\lg N$ от $\lg(d/a)$ для нанокластеров серебра. Для данной системы значение параметра D близко к значению фрактальной размерности, отвечающему образцам нанокластеров Au первого типа.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены как значения параметров ρ^* и D , найденные для конкретных образцов, поверхность которых показана на рис. 1 и 3, так и соответствующие средние значения кластерной размерности, отвечающее образцам данного типа. Как видно из таблицы, найденные нами значения кластерной размерности согласуются как с результатами работы [7], так и экспериментальными данными для фрактальных двумерных агрегатов другой природы [3–6].

В работе [7] для нахождения кластерной массовой размерности D использовался наиболее распространенный, но весьма косвенный метод, отвечающий покрытию поверхности двумерной решеткой с последующим присвоением каждой ячейке одного из двух состояний: „занято“ (верхний уровень) или „пусто“ (нижний уровень). Нами же для повышения достоверности результатов непосредственно подсчитывалось число мономеров данного уровня, входящих в состав исследуемого составного кластера (агрегата). Именно неформальным характером подхода, предусматривающим не только формально-математический, но и визуальный контроль наличия самоподобия, и объясняется сравнительно небольшое число экспериментальных точек на рис. 2, 4 и 5. Однако, несмотря на различие методик определения кластерной фрактальной размерности, найденное нами значение $\bar{D} = 1.6$, отвечающее образцам Au первого типа, идеально согласуется со значением, соответствующим результатам работы [7]. Отметим только, что значение 1.6 было найдено нами самими по представленной в [7] гистограмме для вероятностей p_i отдельных значений кластерной размерности D_i , принадлежащих интервалу от 1.1 до 1.9. Иными словами, среднее значение $\bar{D} = 1.6$ рассчитывалось по формуле $\bar{D} = \sum D_i p_i$. Отметим также существенное отличие наших результатов от результатов работы [7]: в указанной работе был сделан вывод о том, что фрактальным является только отдельный кластер, а их система не является фрактальной. Что же касается наших результатов, представленных на рис. 2, 4 и 5, то показанные на них линейные участки отвечают всем пригодным для обработки АСМ-изображениям агрегатов различного уровня.

Согласие наших результатов для нанокластеров золота на поверхности слюды с результатами работы [7], где

Таблица 2. Теоретически значения кластерной размерности, отвечающие различным моделям ассоциации частиц в двумерном пространстве

| Название модели ассоциации | Вероятность прилипания | D |
|---|------------------------|------------------------------|
| 1. Линейная траектория частица (мономер) — кластер (агрегат) [4] (баллистическая агрегация частица–кластер [6]) | 1 | 1.95–2.00 [4] 2.0 [6] |
| 2. Броуновское движение частица–кластер [4] (диффузионно контролируемая агрегация [6] ограниченная диффузией агрегация [2]) | 1 | 1.66–1.71 [4] 1.71 [2,12] |
| | 0.25 | 1.73 [4] |
| 3. Линейная траектория кластер–кластер [4] (баллистическая агрегация) кластер–кластер [6]) | 1 | 1.50–1.56 [4] 1.55 [6] |
| 4. Броуновское движение кластер–кластер [4] (диффузионно контролируемая агрегация [6]) | 1 | 1.37–1.56 [4] 1.45 [6] |
| 5. Кинетически контролируемая агрегация частица–кластер [6] | Не конкретизирована | 2.0 [6] |
| 6. Кинетически контролируемая агрегация кластер–кластер [6] | Не конкретизирована | 1.61 [6] |

использовались кварцевые подложки, свидетельствует о том, что материал диэлектрической подложки не влияет на величину кластерной размерности D . Однако это вовсе не означает, что выбор подложки и ее состояние не существенны для формирования на ней фрактальных металлических структур. В процессе проведения наших исследований выяснилось, что в ряде случаев при напылении формируются гладкие металлические пленки без признаков кластерной структуры, причем агрегаты образуются не непосредственно на поверхности слюды, а на металлической пленке толщиной порядка 30 nm. Было также установлено, что лучшие результаты (с точки зрения выраженности кластерной самоподобной структуры) формируются на ювенильных поверхностях слюды, полученных расщеплением достаточно старых образцов, т.е. образцов, хранящихся более 10 лет. Причины этого феномена остаются не ясными. Возможна роль некоторых активных центров, дефектов или нанорельефа, которые в принципе можно формировать искусственно.

Сопоставим далее полученные нами результаты с существующими моделями ассоциации частиц (мономеров и кластерных агрегатов) в двумерном пространстве. Сводка этих моделей представлена в табл. 2. В левой колонке табл. 2 указаны все употребимые синонимы названий моделей ассоциации. Ассоциация частица–кластер (модель Виттена–Сандера) связана с механизмом, при котором агрегат собирается добавлением к нему отдельных мономеров. Альтернативный случай — агрегация кластер–кластер — отвечает ситуации, когда первоначально образуется большое число малых кластеров-агрегатов, которые затем объединяются. Такие кластерные агрегаты должны быть более рыхлыми.

Случай линейной траектории (баллистическая модель агрегации) отвечает ситуации, когда длина свободного

пробега мономера или агрегата велика по сравнению с размером области прилипания. Противоположный случай соответствует броуновскому движению, т.е. диффузионно контролируемой агрегации (ДКА). Наконец, кинетически контролируемая агрегация соответствует случаю, когда мономер (частица) или составной кластер испытывает множественные соударения прежде, чем присоединиться к другому кластеру.

В литературе наиболее детально рассмотрена модель 2 (ДКА). Так, согласно [2], элементарное теоретическое рассмотрение приводит для этой модели к значению $D = 1.71$. Такое же значение дают представленные в [2] результаты численного моделирования. Для дендрита Zn экспериментальное значение $D \approx 1.63$ [2], а для двумерных агрегатов нанокластеров Au в водной среде $D = 1.75$ [5].

Хотя полученное нами для образца 1 значение $D = 1.57$ несколько меньше нижней границы интервала 1.66–1.71 [4], мы полагаем, что данному образцу отвечает модель агрегации ДКА, поскольку, как видно, из рис. 1, нанокластеры расположены достаточно плотно, что исключает возможность реализации линейных траекторий или множественных столкновений до прилипания. Агрегат, показанный на рис. 3, сформировался, очевидно, на некотором дефекте или активном центре из кластерных агрегатов меньшего размера. Необходимо также учесть, что в рассматриваемой системе баллистическая агрегация вряд ли возможна. Следовательно, образцу 2 должна соответствовать модель ассоциации 4, т.е. ДКА кластер–кластер. Сделанный вывод согласуется как со значениями D , представленными в табл. 2, так и с тем, что приведенная плотность (лакуарность) $\rho^* = 2.2$ для образца 2 в два раза превышает значение $\rho^* = 1.1$, отвечающее образцу 1. Аналогичным образом можно

сделать заключение, что кластерным пленкам Ag также отвечает модель ассоциации ДКА.

Заключение

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают и обобщают сделанный ранее [7] вывод о том, что металлические нанокластеры на диэлектрических подложках могут иметь самоподобную фрактальную структуру. Найденные нами значения фрактальной размерности D и лакуарности ρ^* представляются вполне адекватными, причем значение $\bar{D} = 1.6$, полученное для образцов нанокластеров Au первого типа на поверхности слюды, идеально согласуется со значением, рассчитанным нами по экспериментальным данным работы [7], относящимся к нанокластерам Au на поверхности кварца. Вместе с тем наши результаты демонстрируют наличие самоподобия для всей системы агрегатов металлических нанокластеров на диэлектрической подложке, а не только для отдельного кластера, как это утверждается в работе [7]. На наш взгляд, представляет интерес и попытка интерпретации полученных нами экспериментальных результатов с точки зрения существующих моделей ассоциации частиц (мономеров) и кластеров (агрегатов), хотя такая интерпретация в ряде случаев представляется затруднительной. Вместе с тем не вызывает сомнений, что механизм ассоциации может существенно зависеть от состояния диэлектрической подложки: ее рельефа, наличия дефектов и активных центров. Возможно, путем искусственного создания деталей рельефа или активных центров можно будет обеспечить контролируемое и воспроизводимое формирование агрегатов металлических нанокластеров на твердых поверхностях.

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

Авторы также выражают признательность И.И. Сорокиной за подготовку образцов методом термовакuumного напыления.

Список литературы

- [1] *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
- [2] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
- [3] Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 9.
- [4] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1986. Т. 143. Вып. 2. С. 177–219.
- [5] *Weitz D.A., Oliveria M.* // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52. N 16. P. 1433–1436.
- [6] *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. Вып. 10. С. 931–959.
- [7] *Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 5. С. 11–15.
- [8] *Зыков Т.Ю., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М.* и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 309–313.
- [9] Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М.: Мир, 1984. 408 с.
- [10] *Шалаев В.М., Штокман М.И.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 2. С. 509–522.
- [11] *Markel V.A., Myratov L.S., Stockman M.I., George T.F.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 10. P. 8183–8195.
- [12] *Shalaev V.M.* // Phys. Rep. 1996. Vol. 272. P. 61–137.