

02

Фрактальная размерность границ кластеров в пористых поликристаллических ВТСП-материалах

© А.А. Быков, К.Ю. Терентьев, Д.М. Гохфельд, М.И. Петров

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: molisili@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2012 г.)

В окончательной редакции 26 марта 2012 г.)

Показано, что фрактальная размерность границ кластеров пор и гранул в поликристаллических материалах определяется плотностью образца и размерами кристаллитов. Зависимость фрактальной размерности от плотности имеет максимум. Показано, что максимальный диамагнитный отклик может быть получен в пористом высокотемпературном сверхпроводнике с пористостью 50–60% и малыми размерами кристаллитов.

1. Введение

Наличие различных дефектов (трещин, пор, вакансий, каверн) влияет на транспортные характеристики поликристаллических материалов. Исследованию такого влияния в рамках перколяционной модели [1–5] в пористых структурах и композитных материалах было посвящено много работ [6–11]. В перколяционной модели утверждается, что на транспортные свойства материала помимо физической плотности влияют форма и размер частиц [12]. В работах [6–11] проводились серии экспериментов с целью построения зависимостей транспортных параметров от плотности, которую достаточно легко можно контролировать. Также известны работы, в которых с помощью компьютерного моделирования исследовались структуры как со случайным гауссовым, так и с фрактальным распределением частиц материала по размерам [13]. Получив удовлетворительную корреляцию с экспериментами, авторы [13] показали, что компьютерное моделирование может послужить эффективным инструментом в предсказании транспортных свойств различных материалов. Во всех упомянутых выше работах проводился анализ модельных изотропных материалов с частицами простой конфигурации (шар, куб), а размер частиц был фиксированным.

Особенности строения многих неупорядоченных природных структур вынуждают использовать для их описания фрактальную геометрию [14]. Эта геометрия была создана Мандельбротом для описания сложных природных объектов, и характерной их чертой является топологическая размерность, отличающаяся от евклидовой тем, что она может быть дробным числом. В случае двумерных систем справедливо соотношение между площадью и периметром $S \propto P^D$ [14]. Фрактальная размерность D является численным параметром, характеризующим степень изломанности границ.

В работах Кузьмина [15,16] описывался пиннинг на фрактальных границах кластеров нормальной фазы в двумерных сверхпроводящих пленках. В поликристаллических сверхпроводниках осуществляется как перколяция тока по сверхпроводящим кластерам, так и пер-

коляция абрикосовских вихрей по кластерам несверхпроводящей фазы (нормальные включения, поры и т.д.). В реальных образцах может формироваться пространственно запутанное расположение нормальных и сверхпроводящих кластеров. Однако протекание по таким хаотическим системам удовлетворительно описывается в простой двумерной модели протекания по параллельным цепочкам [17]. Таким образом, модель Кузьмина применима и к объемным образцам. Транспортные свойства ВТСП с пористой структурой успешно описывались в рамках модели пиннинга на кластерах нормальной фазы с фрактальными границами [18]. Было обнаружено, что вольт-амперные характеристики рассматриваемых материалов зависят от фрактальной размерности проекций межкристаллитных границ.

Значения транспортных параметров сверхпроводника зависят от внутренней структуры реального образца и для вспененного состояния во многом отличаются от таковых для плотноспрессованных ВТСП [19]. Очевидно, что эффективное поперечное сечение для образца с пористой структурой будет меньше площади сечения плотного образца, а длина траектории протекания электрического тока, наоборот, станет больше, так как траектория не является прямой в евклидовом пространстве [17].

В настоящей работе смоделирована зависимость фрактальной размерности от структуры пористых материалов с варьируемыми плотностью и средним размером плоских кристаллитов прямоугольной формы (что качественно соответствует реальным микрокристаллам). Это дает возможность изучать влияние внутренних геометрических параметров на транспортные свойства пористых поликристаллов.

2. Анализ размерности границ пористого ВТСП

На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок пористого образца ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{Bi}2223$) с частицами пластинчатой формы и плотностью 22%.

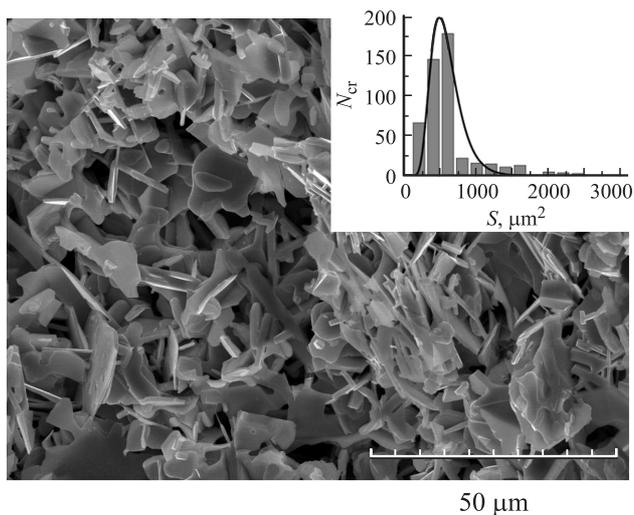


Рис. 1. Микрофотография структуры пористого ВТСП Bi2223 с плотностью 22% от теоретической. На вставке показано распределение кристаллитов пористого ВТСП Bi2223 по площадям.

Из этого рисунка видно, что структура пористого ВТСП представляет собой набор хаотически ориентированных микрокристаллов, контактирующих между собой. Толщина всех микрокристаллов составляет примерно $2\ \mu\text{m}$, а их протяженность может колебаться в довольно широких пределах. Межкристаллитные границы идентифицировались как зоны повышенного контраста при варьировании контрастности микрофотографии (рис. 1). Выбиралась контрастность, при которой суммарная площадь отображаемых после применения пороговой фильтрации кристаллитов была максимальной. Это в свою очередь позволило идентифицировать сами микрокристаллы и определить функцию их распределения по размерам.

На вставке к рис. 1 представлено распределение кристаллитов пористого ВТСП по площадям. Распределение кристаллитов по размерам описывается логнормальным законом (сплошная кривая на вставке), средний размер кристаллитов равен $25\ \mu\text{m}$. По микрофотографиям была определена фрактальная размерность проекций межкристаллитных границ с помощью известного соотношения между площадью и периметром фигуры с изломанным контуром $S \propto P^D$. Микрофотографии покрывались сеткой квадратов, при этом считалось количество квадратов, имеющих границы внутри. Фрактальная размерность равна тангенсу угла наклона зависимости числа пересечений от размера квадратов в двойных логарифмических координатах [14]. В результате для размерности проекций межкристаллитных границ получено значение $D = 1.67$.

3. Описание модели

Процесс моделирования состоит в случайном размещении в двумерном дискретном конечном простран-

стве квадратов, имитирующих кристаллиты вещества с заданными размерами. Размещение осуществлялось равномерным белым шумом (рис. 2) в предположении изотропности плотности по сечению материала, что отражает отсутствие градиента концентрации материала в реальном образце.

Полученный рисунок представляет собой прямоугольное поле размером 1000×1000 точек, заполняющееся по мере увеличения плотности квадратами заданных размеров, имитирующими кристаллиты. Фрактальная размерность границ в полученной структуре анализировалась методом покрытия квадратами различного масштаба, описанным в разделе 2. Поскольку граница между

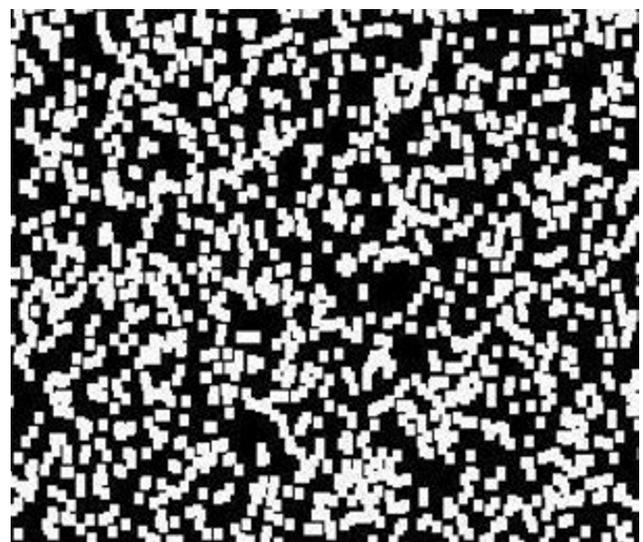


Рис. 2. Пример смоделированной структуры, имитирующей поперечное сечение поликристалла с плотностью заполнения, отвечающей физической плотности 22%.

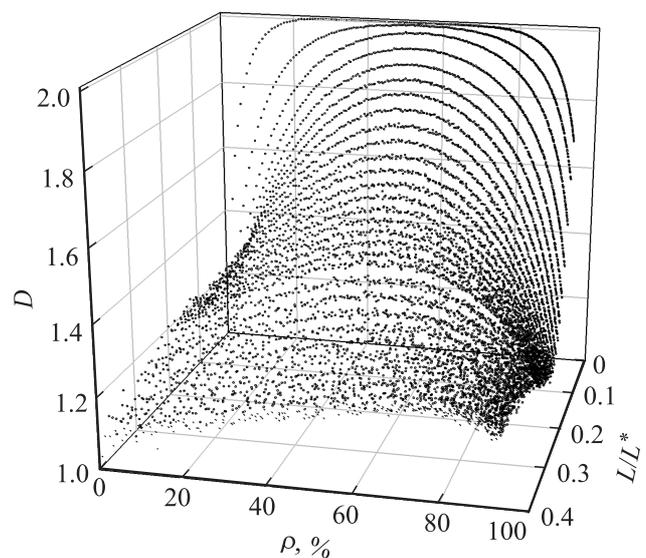


Рис. 3. Модельная зависимость фрактальной размерности D от плотности ρ и среднего размера кристаллитов L .

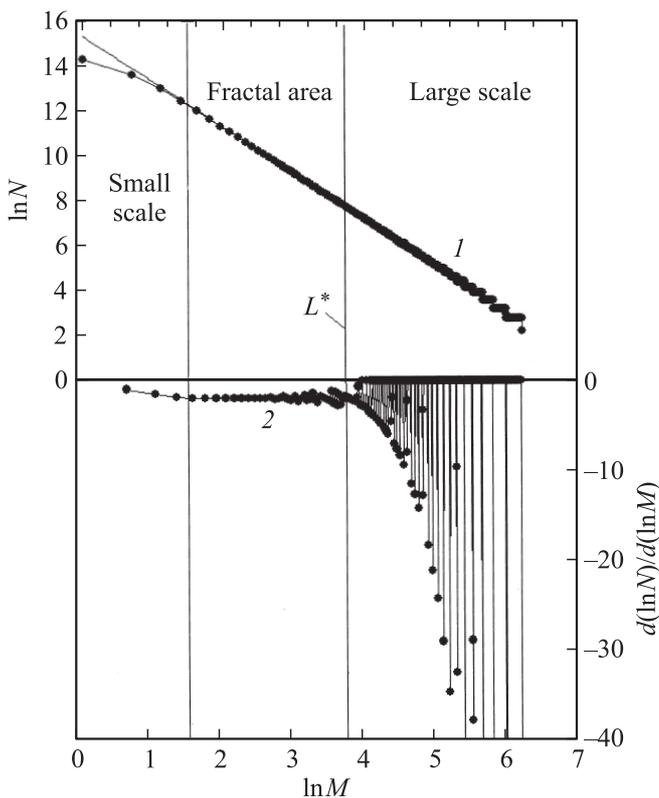


Рис. 4. Зависимость количества пересечений проекций границ и квадратов в двойных логарифмических координатах (1) и ее производная $d(\ln N)/d(\ln M)$, позволяющая определить область, в которой реализуется самоподобие (2). Область самоподобия заключена между областями крупных масштабов (large scale) и малых масштабов (small scale), в которых наблюдается отклонение от линейности зависимости $\ln N$ от $\ln M$.

отдельными некопланарными двумерными кристаллитами одномерна ($D = 1$), фрактальная размерность всей границы будет увеличиваться по мере увеличения беспорядка, в предельном случае достигая значения $D = 2$.

Варьируя плотность и размер кристаллитов, мы рассчитали фрактальную размерность границ смоделированной пористой структуры дискретного пространства массива (рис. 2). Относительный размер квадратов связывался с реальными размерами кристаллитов через масштаб SEM-микрофотографий реальной структуры образца. Полученные зависимости представлены в виде диаграммы $D(\rho, L/L^*)$ на рис. 3. Фрактальная размерность $D = 1$ при ρ , равном 0 или 100%. Значения плотности ρ , близкие к нулю, абстрактны в физическом смысле и представлены для полноты картины.

Обращает на себя внимание экстремальное поведение зависимости фрактальной размерности от плотности практически при любом значении относительных размеров кристаллитов. В работе [20] было экспериментально показано, что в широком диапазоне значений пористости керамики зависимость фрактальной размерности также имеет максимум, что подтверждает предложенную модель.

На этом рисунке размер нормирован на L^* — эффективный масштаб микроструктуры, при котором начинают сказываться эффекты фрактальности. Это отражает тот факт, что все естественные пористые структуры обладают свойством самоподобия в ограниченном диапазоне масштабов наблюдения в отличие от математического фрактала. При $L \geq L^*$ размерность границ D не зависит от параметров и равна единице. На рис. 4 представлены результаты определения размерности кластеров по микрофотографии (рис. 1), с помощью метода, описанного в разделе 2. Рис. 4 позволяет определить область масштабов наблюдения, в которой присутствует закон самоподобия структуры, и понять физический смысл параметра L^* .

При малом размере ячейки сетки кристаллиты велики относительно размера квадратов, и большую часть изображения занимает поверхность самих кристаллитов. Изломы проекций границ не фиксируются. С другой стороны, при масштабе наблюдения больше значения L^* размер ячейки сетки значительно превышает размеры кристаллитов, границы размываются и появляется избыточный шум на зависимости $d(\ln N)/d(\ln M)$ от $\ln(M)$, определяющей границу фрактальной области.

4. Обсуждение результатов

На основе предложенной модели было проведено моделирование структуры поликристалла с параметрами, аналогичными реальному пористому ВТСП, рассмотренному в разделе 2. Значениям плотности 22% и среднего размера кристаллитов $25 \mu\text{m}$ соответствует фрактальная размерность границ $D = 1.65$, что близко к значению, полученному из анализа микрофотографий пористого ВТСП. Возможные расхождения могут возникнуть из-за отсутствия учета вклада изменения фактического размера моделируемых гранул во время размещения при „спекании“ мелких частиц в крупные конгломераты при увеличении плотности образца.

Размерность межкристаллитных границ влияет на транспортные свойства сверхпроводящего материала с фрактальными границами нормальных кластеров. В теории Кузьмина вольт-амперные характеристики сверхпроводящих пленок определяются значениями сопротивления потоку R_f , критического тока I_c и фрактальной размерности D [3].

На рис. 5 представлена полная диаграмма, рассчитанная по модели Кузьмина, показывающая влияние фрактальной размерности на транспортные свойства ВТСП.

Из рис. 5 видно, что с увеличением фрактальной размерности падение напряжения с ростом транспортного тока уменьшается, т.е. чем сильнее развита межкристаллитная граница, тем сильнее пиннинг и выше токонесящая способность материала, что совпадает с утверждениями теории [16]. Таким образом, задавая пористость материалов и средний размер кристаллитов, можно получать значение фрактальной размерности

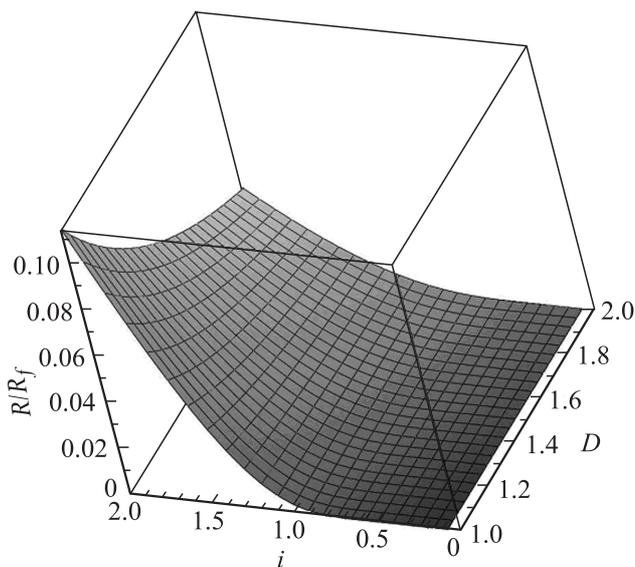


Рис. 5. Диаграмма $D(R/R_f, i)$. R_f — сопротивление течению потока [15,16], R — сопротивление, $i = I/I_c$ — транспортный ток, нормированный на значение критического тока, D — фрактальная размерность.

межкристаллитной границы, которая оказывает непосредственное влияние на транспортные свойства сверхпроводника. Исходя из диаграммы (рис. 3) в диапазоне плотностей 20–80% при минимальном размере кристаллитов наблюдается максимальное значение фрактальной размерности. Диапазон плотностей с высокими значениями фрактальной размерности ($D > 1.8$) резко сужается до 50–60% с увеличением размеров кристаллитов.

5. Заключение

Фрактальная размерность границ кластеров, определяющая развитость межгранульных границ, зависит от физической плотности и размеров гранул в поликристаллических материалах. Зависимость фрактальной размерности от физической плотности материала имеет максимум при любых значениях среднего размера кристаллитов. Для достижения максимального критического тока пористого ВТСП необходимо, чтобы его пористость лежала в пределах 50–60%, а размеры кристаллитов были минимальными.

Авторы благодарны С.В. Комогорцеву за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 3, 401 (1975).
- [2] G. Deutsher, R. Zallen, J. Adler. Percolation structures and processes. Adam Hilger, Bristol (1983). 504 p.
- [3] A. Bunde, S. Havlin. Fractals and disordered systems. Springer-Verlag, Berlin (1991). 350 p.
- [4] D. Stauffer, A. Aharony. Introduction in percolation theory. 2nd ed, Taylor & Francis, London (1992). 179 p.
- [5] B.D. Hughes. Random environments and random walks. Oxford University Press, London (1993). 274 p.
- [6] H. Ottavi, J.P. Clerk, G. Giraud, J. Roussenoq, E. Guyon, C.D. Mitescu. J. Phys. C **11**, 1311 (1978).
- [7] J.P. Troadec, D. Bideau, E. Guyon. J. Phys. C **14**, 4807 (1981).
- [8] A. Malliaris, D.T. Turner. J. Appl. Phys. **42**, 614 (1971).
- [9] J.P. Fitzpatrick, R.B. Malt, F. Spaepen. Phys. Lett. A **47**, 207 (1974).
- [10] M.A. Ioannidis, M.J. Kwiecien, I. Chatzic. Transport Porous Media **29**, 61 (1997).
- [11] Э. Гийон, К.Д. Митеску, Ж.-П. Юлен, С. Ру. УФН **161**, 10, 121 (1991).
- [12] M. Sahimi. Applications of percolation theory. Taylor & Francis, University of southern California (1993). P. 23.
- [13] R. Lemaitre, P.M. Adler. Transport Porous Media **5**, 325. (1990).
- [14] B.B. Mandelbrot. The fractal geometry of nature. Freeman, San Francisco (1982). 460 p.
- [15] Ю.И. Кузьмин. Письма в ЖТФ **28**, 13, 74 (2002).
- [16] Ю.И. Кузьмин. Письма в ЖТФ **29**, 10, 36 (2003).
- [17] D.M. Gokhfeld, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, S.I. Popkov, M.I. Petrov. Physica C **467**, 80 (2007).
- [18] Д.А. Балаев, И.Л. Белозерова, Д.М. Гохфельд, Л.В. Кашкина, Ю.И. Кузьмин, К.Р. Мигель, М.И. Петров, С.И. Попков, К.А. Шайхутдинов. ФТТ **48**, 2, 193 (2006).
- [19] М.И. Петров, Т.Н. Тетюева, Л.И. Квеглис, А.А. Ефремов, Г.М. Зеер, К.А. Шайхутдинов, Д.А. Балаев, С.И. Попков, С.Г. Овчинников. Письма в ЖТФ **29**, 23, 40 (2003).
- [20] С.Н. Кульков, Ян Томаш, С.П. Буякова. Письма в ЖТФ **32**, 2, 51 (2006).