

01;05;12

О явлениях самоорганизации в электрофизике макросистем

© В.А. Соцков

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия
e-mail: sozkov_va@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 12 марта 2008 г.)

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований явлений самоорганизации в композитах: диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник. На основе теории перколяции с использованием концепции фрактала предложены качественная физическая модель критических явлений и параметры порядка.

PACS: 71.55.Jv

Введение

Сложные системы встречаются повсюду и служат предметом изучения практически всех областей науки от физики до экономики и социологии [1]. Синергетика — это наука, которая позволяет объединить исследования процессов в столь разнородных направлениях и найти в них похожие черты и процессы. Явлениям самоорганизации, или синергетики, посвящено значительное количество работ [1], однако экспериментальные работы в области физики материаловедения не столь многочисленны [2]. Исследование даже двухкомпонентных систем показывает, насколько сложные явления можно в них наблюдать [3].

Система называется самоорганизующейся, если она без специфического воздействия извне, т.е. спонтанно, обретает какую-то пространственную, временную или функциональную структуру [1,2]. В результате самоорганизации система приобретает новые коллективные свойства, которыми изначально не обладали ее элементы. Эти свойства проявляются в виде корреляций, т.е. создаются и поддерживаются воспроизводимые взаимоотношения между удаленными частями системы.

В процессе самоорганизации участвует большое число параметров, изменение которых полностью учесть невозможно. Переход порядок–беспорядок в ряде случаев [4] рассматривается как фазовый переход или критическое явление. Подобный формализованный подход позволяет упростить ситуацию и ввести новую фундаментальную переменную — параметр порядка. Параметр порядка — многокомпонентная переменная, содержащая одновременно информацию в наиболее важных характеристиках системы. Исследование и выбор параметров порядка в экспериментальных работах представляет большой интерес как для теоретической, так и для технической физики.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование процессов самоорганизации в реальных макросистемах диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник и обоснование выбора параметров порядка. При этом критерием возникновения процессов самоорганизации является обретение новых свойств,

которые не были присущи ни одному из используемых компонентов без специфических внешних воздействий и химического взаимодействия между ними.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались следующие композиты: диэлектрик–проводник (парафин–графит), диэлектрик–полупроводник (парафин–CuO, парафин–Fe₂O₃). Методика изготовления образцов заключалась в перемешивании компонентов в расплаве парафина. Полученный расплав разливался в формы, стенками которых служили обкладки конденсатора. Все приведенные в работе концентрации наполнителей — объемные. Основания для выбора компонентов, гранулометрические данные, геометрия образцов, детальная методика изготовления образцов и измерения электрофизических параметров достаточно подробно описаны в [3].

Поскольку парафин — насыщенный углеводород, а температура образца в процессе изготовления не превышала 55°C, то в первом приближении можно предположить, что в исследуемой системе не возникает промежуточных соединений. Установлено, что в случае низших парафинов окисление протекает с большими затруднениями [5]. Окисление высших парафинов проводят при температуре порядка 150°C в присутствии катализаторов (например, соединений марганца). Углерод, CuO и Fe₂O₃ при рассматриваемых в настоящей работе условиях химически пассивны [5].

Исследование поверхности образцов на оптическом микроскопе показало наличие однородных включений наполнителей в парафине. Методом рентгенофазного анализа промежуточных соединений в рассматриваемых композитах не обнаружено.

На основании вышеизложенного считалось, что рассматриваемые системы — макроскопически неоднородные. Фактически образец представлял конденсатор, внутри которого находился застывший расплав парафина с определенной концентрацией наполнителя. Нагревание образцов и остывание осуществлялось в термостате со средней скоростью $1.7 \cdot 10^{-3}$ deg/s при одновременном определении электрофизических параметров.

Измерения электрофизических параметров производились по стандартным методикам. Фотографии пленок композиций парафин–графит выполнялись на микроскопе Latimed при различных увеличениях (50, 100, 200 крат) на просвет и на отражение. Изображение считывалось цифровой камерой (WEB), записывалось на компьютере и распечатывалось на лазерном принтере с необходимым для опыта разрешением.

Результаты и их обсуждение

Основные результаты работы представлены на рис. 1–4.

На рис. 1 изображена зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от концентрации графита при $T = 313$ К

$$\alpha_{RTC} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

от концентрации углерода в композите парафин–графит в области $T = 313$ К [6]. При объемной концентрации углерода $x = 10.8\%$ получены аномально большие значения α_{RTC} (до 2.6 K^{-1}), которые никак не могут быть

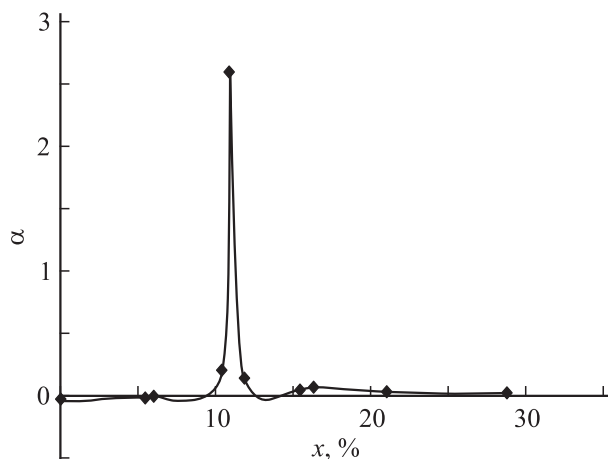


Рис. 1. Зависимость ТКС композита парафин–графит от концентрации графита при $T = 313$ К [6].

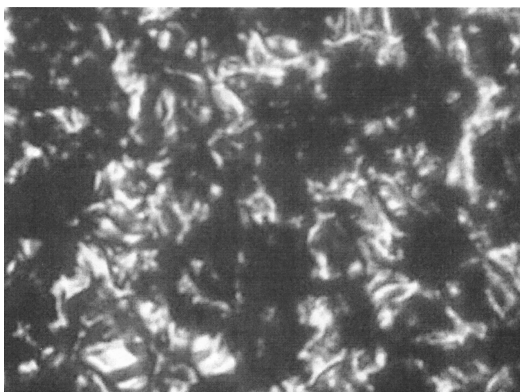


Рис. 2. Оптическая фотография тонкой пленки композита парафин–графит с концентрацией графита $x = 10.8\%$ на просвет при увеличении $\times 50$.

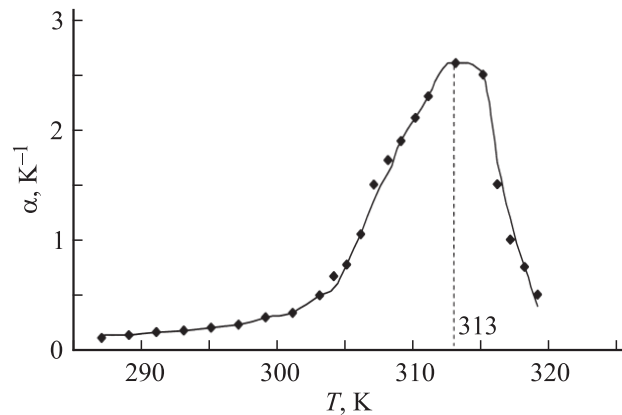


Рис. 3. Зависимость ТКС композита парафин–графит от температуры при концентрации графита $x = 10.8\%$.

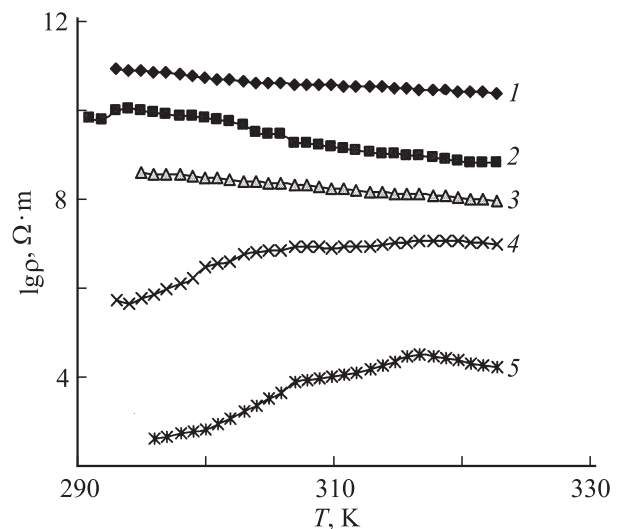


Рис. 4. Зависимость логарифма объемного удельного сопротивления полупроводников от температуры для: 1 — парафиновой матрицы; 2, 3 — Fe_2O_3 для объемных концентраций соответственно 1.87 и 40.8%; 4, 5 — CuO для объемных концентраций 33, 56% [10].

объяснены коэффициентами линейного расширения графита ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и парафина ($130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [7]. Как известно, при рассмотрении динамики образования проводящих фрактальных цепей рассматриваются два вида контактов: „синие“ (контакты с малым сопротивлением между разными фракталами) и „красные“ (контакты с большим сопротивлением между различными фракталами) [8].

Можно предположить, что в окрестностях точки $x = 10.8\%$ образуется структура, в которой при изменении температуры скорость образования красных контактов максимальна, а скорость образования синих контактов минимальна во всей области изменения концентрации углерода в композите. На рис. 2 приведена фотография пленки композита парафин–графит с концентрацией графита $x = 10.8\%$. На рис. 2 можно различить

более плотные образования, „клубки“—„фрактальные образования“, которые имеют выступы — „отростки“. Контакт в просветах между отдельными фрактальными образованиями осуществляется с помощью „отростков“. Конечно, достоверно обнаружить такие контакты на двумерной оптической фотографии весьма сложно, но можно видеть, что концы различных фрактальных образований — клубков — находятся на довольно малых расстояниях. При различных коэффициентов температурного расширения графита и парафина (около 20 раз) вполне возможно перемещение концов и их замыкание или замыкание. В области других значений концентраций углерода в композите таких структур не образуется. Важным фактором является и критичность зависимости $\alpha = f(T)$ в отношении области температур. На рис. 3 изображена зависимость $\alpha_{RTC} = f(T)$ для $x = 10.8\%$. При температуре в $T = 313$ К наблюдается максимум ТКС. С физической точки зрения это можно объяснить изменением механических свойств матрицы, которые и обеспечивают выше рассмотренные явления. Только при сочетании двух факторов концентрации и температуры достигается описанный эффект. В аналогичных системах — бинарных сплавах — управляющим параметром является концентрация одного из компонентов [4]. В рассматриваемой ситуации концентрация наполнителя и температура по характеру влияния на ТКС взаимно независимы. Вследствие этого можно предположить, что управляющими параметрами являются концентрация углерода в композите и температура образца при замерах ТКС.

На рис. 4 отобразена зависимость $\lg \rho = f(T)$ для систем диэлектрик—полупроводник (парафин— Fe_2O_3 , парафин— CuO). Следует отметить, что сама парафиновая матрица имеет отрицательный ТКС (рис. 4 кривая 1) [9,10]. При возрастании концентрации Fe_2O_3 общее сопротивление композита парафин— Fe_2O_3 монотонно уменьшается (рис. 4, кривые 2, 3) [10]. Для композита парафин— CuO , приблизительно до концентрации 9% CuO в композите, ТКС композита, как и у парафина, отрицателен, однако выше этой концентрации знак ТКС может измениться, т.е. функция $\lg \rho = f(T)$ немонотонна (рис. 4, кривые 4 и 5). Наиболее характерный пример — это кривая 5 (рис. 4) для CuO . В интервалах температур 296–300 К $\alpha = 0.1217$, 301–307 К — $\alpha = 0.3334$, 308–317 К — $\alpha = 0.1478$, 318–323 К — $\alpha = -0.1125$.

Как видно из приведенных данных, ТКС при определенных концентрациях не только изменяет свою величину при изменении температуры, но и меняет свой знак. Объяснить полученные явления можно, используя тот же механизм, который был рассмотрен ранее.

Можно предположить какое-то специфическое строение проводящих (фрактальных) цепей, которое было создано еще в расплаве. Свойство этого строения проявляется лишь при температурах меньших температуры плавления из-за различных величин температурного коэффициента расширения парафина и наполнителя [9].

Можно предположить, что в композите парафин— Fe_2O_3 образуются широко разветвленные „мохнатые“ структуры, в которых еще в расплаве образуется мало „синих“ концов и много „красных“ [6]. При нагревании происходит процесс преобразования „красных“ концов в „синие“. Результатом такого процесса и является уменьшение сопротивления.

Можно также предположить, что в композите парафин— Fe_2O_3 определяющую роль в проводимости играет матрица—парафин. Однако для разнородных веществ и различных диапазонов температур соотношение скоростей на замыкание и размыкание может быть различным. В композите парафин— CuO образуются „гладкие“ структуры, где ответвления цепей от основного проводящего канала малы, и нагревание парафина приводит к обратному результату — разрыву части проводящих цепей. Вероятность преобразований „красный“—„синий“ мала. При этом ТКС различен, но имеет положительную величину. Для участка температур 318–323 К — $\alpha = -0.1125$ (рис. 4, кривая 5) и процесс обратный, т.е. скорость замыкания контактов больше скорости размыкания и начинается процесс образования разветвленных структур. Вероятность преобразований „красный“—„синий“ велика.

Конечно, интересен вопрос, какие свойства того или иного материала могут приводить к подобным результатам при фрактальном построении цепей. Можно предположить, что могут быть весьма разнородные причины: силы межмолекулярного взаимодействия и т.д. [9,10].

Процессы, происходящие в композите парафин— CuO при увеличении концентрации наполнителя, можно рассматривать как процессы самоорганизации, проявляющиеся в необычном поведении электрофизических параметров. Безусловно, управляющим параметром в зависимости $\lg \rho = f(T)$ по отношению к ТКС является концентрация CuO в композите.

Как могут быть объяснены полученные результаты? Нелинейная неравновесная термодинамика принципиально не отвергает возможности самоорганизации как уменьшения энтропии открытой нелинейной [11,12] системы. Если общее изменение энтропии, связанное с ее притоком или оттоком, равно $d_e S$, то общее изменение энтропии dS открытой системы равно

$$dS = d_i S + d_e S, \quad (1)$$

где $d_i S$ — энтропия, производимая внутри системы. Для изолированных систем $d_e S = 0$. Имеется ввиду общепринятая классификация термодинамических систем на изолированные, закрытые и открытые [11]. А именно: открытые системы обмениваются и энергией и массой с внешней средой. Получаемые в экспериментах электрофизические параметры в образцах являются как бы слепами (фотографиями) состояния системы при различных концентрациях наполнителя. Вопрос заключается в том, можно ли рассматривать полученные результаты в контексте открытых систем? Рассматриваемая система обменивается энергией с внешней средой

при изготовлении и даже при замерах электрофизических параметров образцов. Поэтому единственный образец в процессе изготовления и замеров — это закрытая система, но от образца к образцу производится обмен массой с внешней средой, т.е. изменяется концентрация наполнителя в образцах. Поэтому в динамике образования внутренних структур рассматриваемые композиты с переменной концентрацией, с точки зрения автора, можно рассматривать как открытые системы.

Возвращаясь к формуле (1), можно сказать, что величина $d_i S$ всегда положительна в соответствии со вторым началом термодинамики. Знак $d_e S$ может быть положительным или отрицательным в зависимости от конкретных условий. Приток энтропии в систему может быть больше или меньше ее оттока. Изменение энтропии открытой системы в целом может быть положительным, отрицательным или равняться нулю. Интересующие нас ситуации возникают в случаях, когда $d_e S < 0$ и $|d_e S| > d_i S$ [12]. Это убывание энтропии открытой системы вследствие того, что отток энтропии превышает ее производство внутри системы.

К сожалению, теория неравновесных неустойчивостей не достигла пока уровня развития теории равновесных фазовых переходов. Системы, в которых развиваются эти неустойчивости, столь сложны, что трудно предложить единый теоретический подход для их описания. Наиболее актуальным вопросом для технической физики является вопрос физической реализации явления самоорганизации, т.е. способ построения структур, которые реализуют это явление самоорганизации.

Заключение

Безусловно, явления самоорганизации являются одними из самых интереснейших явлений в естественных науках, так как могут проявляться на различных уровнях: макроскопическом или микроскопическом, имея одинаковые или подобные закономерности эволюции. В работе рассмотрены результаты экспериментальных исследований автора для электрофизических параметров в композитах: диэлектрик—проводник, диэлектрик—полупроводник. Обнаружены явления самоорганизации.

Единственный доступный критерий для обнаружения этого явления — это обретение новых свойств, которые никак нельзя объяснить исходя из свойств отдельных компонентов. На основании теории перколяции с привлечением концепции фрактала предложены конкретные качественные модели реализации этих явлений. Показано, что управляющим параметром в рассмотренных случаях является концентрация наполнителя и в некоторых случаях дополнительно — температура.

Список литературы

- [1] *Хакен Г.* Информация и самоорганизация. М.: КомКнига, 2005. 248 с.
- [2] *Природа невоспроизводимости структуры и свойств материалов для микро- и наноэлектроники / Н.В. Бодягин, С.В. Вихров, Т.Г. Ларина, С.М. Мурсалов, В.Н. Тимофеев.* Рязань: Рязанская гос. радиотехническая академия, 2004. 64 с.
- [3] *Соцков В.А., Борисов В.А. // ЖТФ.* 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 101–108.
- [4] *Карери Дж.* Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. 232 с.
- [5] *Петров А.М., Бальян Х.В., Троценко А.Т.* Органическая химия. М.: Высш. шк., 1963. С. 63.
- [6] *Соцков В.А., Карпенко С.В. // ЖТФ.* 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 107–109.
- [7] *Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина.* М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
- [8] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [9] *Соцков В.А. // ФТП.* 2005. Т. 39. Вып. 21. С. 269–275.
- [10] *Соцков В.А. // Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 91. Вып. 23. С. 24–28.
- [11] *Бахарева И.Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1976. С. 141.
- [12] *Волькенштейн М.В.* Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. С. 192.