

# Проявление в рамановском спектре фрактальной геометрии трещины в стекле

© А.Е. Чмель, А.Д. Семенов\*, А.Н. Смирнов\*, В.С. Шашкин\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",  
193171 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1998 г.)

Методом рамановской спектроскопии изучена фрактальная структура на поверхности трещин различного масштаба в стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Исследовалась поверхность откола и трещиноватый слой, образующийся после шлифовки–полировки и механического диспергирования. Найденные параметры фрактальной структуры отражают свойства материала и характер трещин: фрактальная размерность имеет большее значение в более компактном веществе, а геометрический размер фрактальных единиц (т.е. размер в реальном пространстве) коррелирует с размером трещин.

Исследование механического поведения твердых тел на различных масштабных уровнях позволяет через установление соответствующих корреляций связать течение процессов на всех стадиях разрушения — от образования элементарных дефектов до прохождения магистральных трещин. Традиционный подход к этой проблеме состоит в нахождении отклика механических параметров на структурные изменения. На этом пути получены некоторые результаты при изучении стеклообразных материалов, показывающие, как особенности строения каркаса стекла (концентрация разрывов, размер корреляционной сферы, распределение валентных углов и т.д.) находят отражение и в его прочностных свойствах [1], и в механических характеристиках, таких как модуль Юнга и твердость [2–4].

Появление теории фракталов дало принципиально новый инструмент для решения проблемы соотношения явлений различных структурных уровней. В силу инвариантности фрактальных ячеек относительно размера в реальном пространстве появляется возможность распространять результаты, относящиеся к данному масштабному уровню, на события, протекающие в совершенно иной пространственной шкале. Таким образом, задача о соответствии микро- и макроскопический явлений при разрушении может получить новое освещение, если будет показано, что самоподобное развитие процесса имеет место во всей доступной области измерений. Настоящая работа представляет определенный шаг в этом направлении.

Толчком для ее проведения послужили данные, приведенные в [5], где на основании микроскопических измерений — по анализу соотношения между площадью и периметром "островков" микронного масштаба, появляющихся на поверхности разрушения, — был сделан вывод о фрактальной геометрии поверхности растущей трещины в стеклокерамике. Ввиду упомянутой масштабной инвариантности, авторами высказывалось предположение, что хрупкое разрушение стеклообразных материалов является фрактальным процессом и на более глубоких структурных уровнях. В настоящем сообще-

нии фрактальная структура на сколе стекла впервые наблюдалась с помощью измерения частотной зависимости рамановского рассеяния света в области отсутствия структурных полос (до  $240 \text{ cm}^{-1}$ ), т.е. фактически на атомном уровне, поскольку тензор КР в этом случае определяется колебательными смещениями фрактонів.

## 1. Методика

Основы теории комбинационного рассеяния света на фрактальной структуре были изложены в работе [6], где по аналогии с фононами было введено понятие фрактонів как колебательных возбуждений на фрактальных единицах и определены соответствующая функция плотности состояний,  $g(\omega)$ , и волновая функция,  $\varphi(r)$ ,

$$\varphi(r) \propto \exp(-ar^{d_\varphi}), \quad (1)$$

где  $d_\varphi$  — так называемый параметр суперлокализации [7], который характеризует затухание с расстоянием ( $r$ ) и связан с параметрами фрактальной структуры [8]

$$d_\varphi = (2 - \tilde{d}) \cdot D / \tilde{d}, \quad (2)$$

где  $\tilde{d}$  и  $D$  соответственно фрактонная и фрактальная размерности. Различие в физической сути этих параметров заключается в том, что  $D$  характеризует геометрию структуры, а  $\tilde{d}$  — геометрию колебаний.

Выражение для частотной зависимости интенсивности рассеяния света на фрактальных колебательных модах (с поправкой на заселенность уровней) имеет вид [9,10]

$$I(\omega)\omega / [n(\omega) + 1] \propto \omega^\nu, \quad (3)$$

где (в предположении некогерентности колебаний во фрактальном объеме)

$$\nu = (\tilde{d}/D)(2d_\varphi + D) - 1, \quad (4)$$

а  $n(\omega) = 1/[\exp(h\omega - kT) - 1]$  — Бозе-фактор. С учетом (2) выражение (3) существенно упрощается

$$\nu = 3 - \tilde{d} \quad (5)$$

и оказывается, что интенсивность рассеянного света на частоте  $\omega$  зависит лишь от фрактонной размерности  $\tilde{d}$

$$I(\omega) \cdot \omega / [n(\omega) + 1] \propto \omega^{3-\tilde{d}}. \quad (6)$$

Поэтому в приведенных (двойных логарифмических) координатах  $\lg\{I(\omega)\omega/[n(\omega) + 1]\}$  от  $\lg(\omega)$  частотная зависимость для света, рассеянного на фрактонах, представляет собой прямую линию. Такой характер спектра явно отличается от спектра "обычного" (нефрактального) аморфного материала, в котором в низкочастотной области ( $20\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ ) обязательно присутствует так называемый "бозонный пик", обусловленный функцией корреляции неупорядоченной структуры и фононной функцией плотности состояний.

## 2. Эксперимент

Измерения проведены на образцах стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , полученных по гель-технологии [11]. Выбранный материал обладает свойством вновь образовывать монолитные детали при вакуумно-компрессионном спекании фрагментов раскола первичного образца. Объектом исследования была именно внутренняя граница спекания, в области которой, как предполагалось, сохраняется структурный след предшествующего разрушения. Спекание проводилось под давлением 7 МПа и при температуре  $1150^\circ\text{C}$  по точно совмещенным поверхностям трещины между парой деталей, полученных в результате раскалывания заготовки по предварительно сделанному надпилу. Незначительная величина давления и тот факт, что спекание проводилось ниже температуры стеклования ( $T_g = 1160^\circ\text{C}$ ), позволяло надеяться, что в зоне спекания сохранится "память" о модификации материала, вызванной прохождением трещины.

Также были приготовлены образцы, спеченные по отполированным плоскостям двух фрагментов. Во всех полученных монолитных блоках внутренняя граница соединения зрительно не наблюдалась.

Спектры возбуждались линией 488 nm  $\text{Ar}^+$ -лазера и измерялись на двойном монохроматоре, снабженным системой цифровой обработки данных. Спектры записывались на схеме  $90^\circ$  при прохождении возбуждающего луча через объем образца или вдоль внутренней поверхности спекания. Диаметр светового пучка, сфокусированного в исследуемую зону, составлял около  $100\ \mu\text{m}$ . Протяженность области взаимодействия света с образцом (вдоль пучка) ограничивалась диафрагмой на длине 1 mm.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны низкочастотные спектры объема и зоны спекания фрагментов раскола заготовки. В спектре объема проявляется бозонный пик, харак-

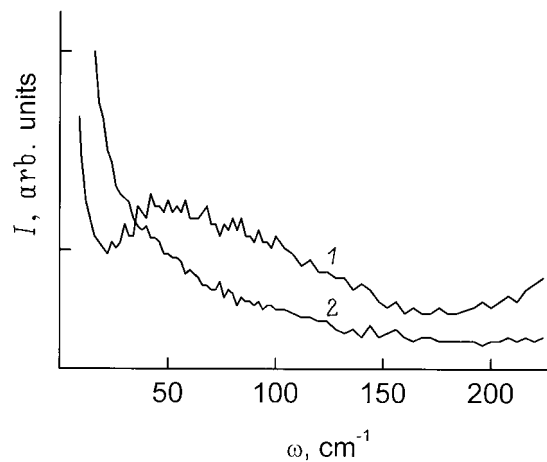


Рис. 1. Низкочастотные рамановские спектры объема (1) и зоны спекания фрагментов раскола заготовки (2).

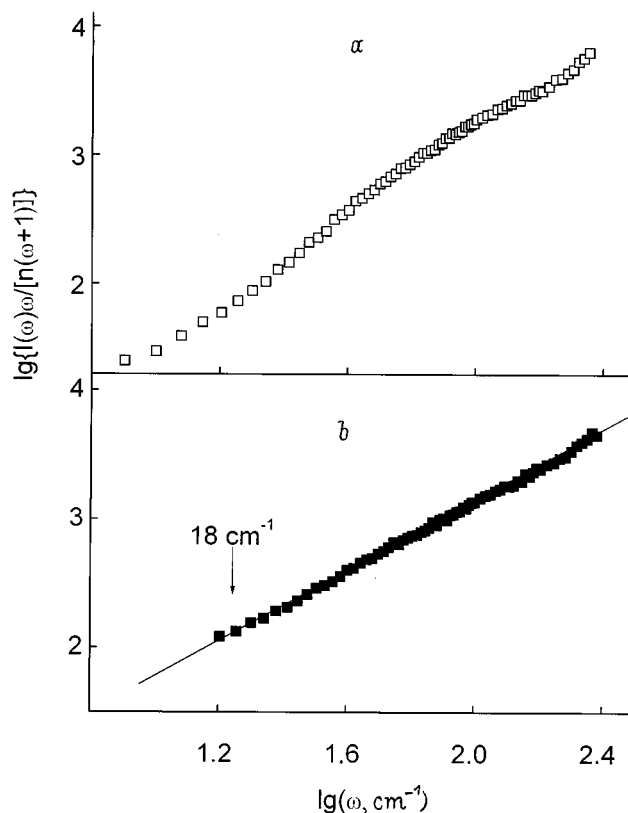


Рис. 2. Спектры, представленные на рис. 1, в приведенных координатах (a) — спектр 1; (b) — спектр 2. Здесь и на рис. 4, b, и 6, b стрелка указывает частоту  $\omega_{out-off}$ .

терный для аморфных материалов с неупорядоченной структурой. При рассеянии из зоны спекания какие-либо полосы в изученном частотном диапазоне отсутствуют. В логарифмических координатах бозонный пик также виден в спектре объема (рис. 2, a), а спектр "залеченной" трещины выше некоторой предельной частоты  $\omega_{out-off} = 18\text{ cm}^{-1}$  трансформируется в прямую линию,

характерную для фрактальной структуры (рис. 2, *b*). В случае рассеяния на фоновых колебательных модах следовало ожидать для наклона прямого отрезка  $\nu = 4$  [8]. На опыте же наклон прямой составил  $1.36 \pm 0.02$ , что, согласно соотношению (5), дает для фрактонной размерности значение  $\bar{d} = 1.64 \pm 0.02$ .

Обратимся к работе [12], где с помощью низкочастотной рамановской спектроскопии наблюдалась фрактальная структура в объеме аэрогеля — материала, построенного из коагулированных первичных частиц радиусом  $\approx 2$  нм, в котором сохраняется "память" об исходном гетерогенном строении. Величина  $\bar{d}$  в [12] оказалась равной  $1.50 \pm 0.05$ , причем отрезок прямой зависимости интенсивности рассеяния располагался в области частот от  $\omega_{out-off} = 27 \text{ cm}^{-1}$  и выше. После размельчения образцов в порошок фрактонная размерность увеличилась до 1.67, а  $\omega_{out-off}$  — до  $47 \text{ cm}^{-1}$ . Авторы [12] назвали структуру, наблюдавшуюся на порошке, "фрактальной пылью", поскольку полагали, что она унаследована от фракталов монолитного аэрогеля, но искажена вследствие пространственных ограничений на зерне порошка.

При сравнении наших результатов с данными [12] обращает на себя внимание совпадение величины параметра  $\bar{d}$  порошка с его значением, полученным для зоны откола ( $1.67 \pm 0.05$  и  $1.64 \pm 0.02$  соответственно), что указывает на близость фрактальной геометрии в том и другом случае. Однако в нашем случае фрактальная структура не могла иметь "реликтового" характера, поскольку в объеме образца таковая отсутствует (рис. 2, *a*). Поэтому можно предположить, что фрактальная геометрия частиц порошка, описанная в [12], также не связана с "памятью" об исходной структуре и обязана происхождению субмикротрещинам, возникающим при механическом размельчении стеклообразного  $\text{SiO}_2$ . При этом почти трехкратное различие величин предельных частот ( $47$  и  $18 \text{ cm}^{-1}$ ) отражает существенное различие пространственных условий распространения микротрещин при размоле порошка и росте магистральной трещины. В грубом приближении частота самой длинноволновой колебательной моды в ограниченной области зависит от скорости звука  $V$  и размера области  $L$ , как  $\omega_{out-off} = 2\pi V/L$ . Полагая для аморфного  $\text{SiO}_2$   $V = 4 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  и с учетом перехода от волновых чисел к циклической частоте, при  $\omega_{out-off}$ , равной  $47 \text{ cm}^{-1}$  или  $18 \text{ cm}^{-1}$ , получаем для  $L$  соответственно  $27$  или  $74 \text{ \AA}$ . Эти величины дают верхние пределы для геометрического размера фрактальных единиц, который ограничен размером сохранившихся после спекания участков трещин.

Чтобы проверить, действительно ли различие в  $\omega_{out-off}$  (и, следовательно, в максимальном размере фракталов) определяется типом трещин, мы записали рамановский спектр, возбужденный из зоны спекания двух полированных плоскостей расколотого монолита. Трещиноватый слой, возникающий при полировке, также включает множество поверхностей микрорасколов, мас-

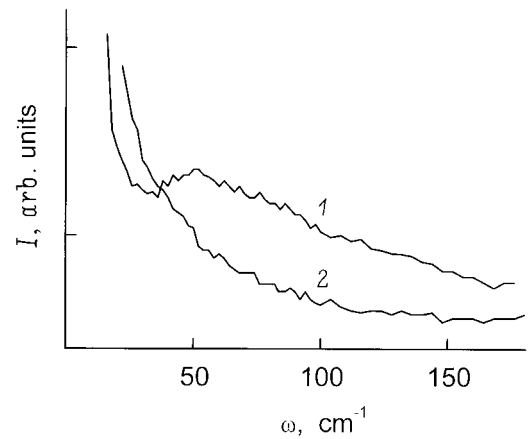


Рис. 3. Низкочастотные рамановские спектры объема (1) и зоны спекания полированных поверхностей (2).

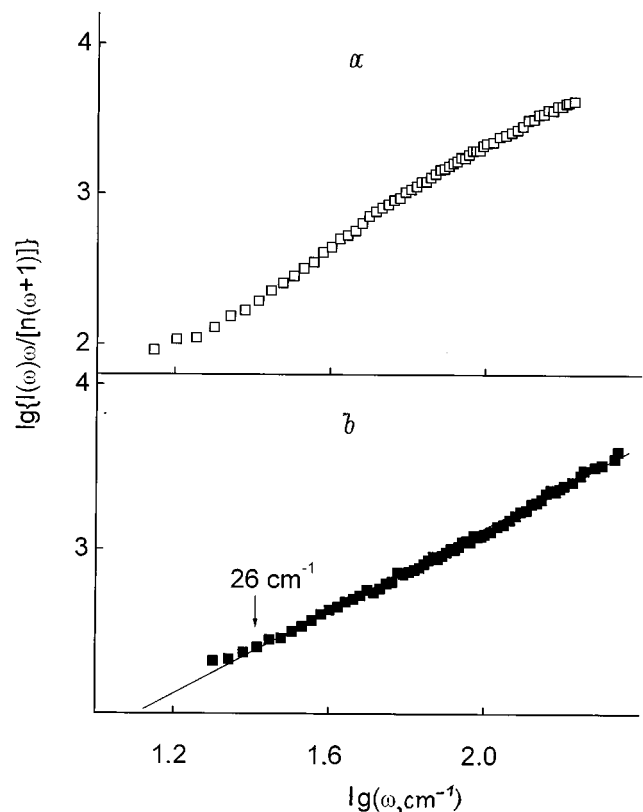


Рис. 4. Спектры, представленные на рис. 3, в приведенных координатах (а) — спектр 1; (б) — спектр 2.

штаб который (1–2 микрона) можно считать как бы промежуточным между фрактальными "островками" [5] на макроскопическом отколе и субмикронными трещинами на зерне порошка.

Спектр слоя спекания полированных пластин показан в линейных и приведенных координатах на рис. 3 и 4 соответственно. Прямой участок частотной зависимости имеет наклон  $1.31 \pm 0.02$ , что, согласно (5), дает  $\bar{d} = 1.69 \pm 0.02$ . Таким образом, для фрактонной раз-

мерности вновь было получено значение, специфичное для  $\text{SiO}_2$  гелевого происхождения.<sup>1</sup>

Однако частота  $\omega_{out-off}$ , равная  $26 \text{ cm}^{-1}$ , для полированной поверхности оказалась промежуточной между ее значениями для поверхности откола ( $18 \text{ cm}^{-1}$ , рис. 2) и порошка ( $47 \text{ cm}^{-1}$ , [12]). Этот факт согласуется с предположением, что пространственные ограничения (размер трещин в порошке/полированном слое/отколе) влияют на распределение размеров фрактальных единиц.

Чтобы убедиться в зависимости фрактальной геометрии от специфики строения материала, мы применили данную технологию спекания к обычному плавленому кварцу. Образцы кварцевого стекла марки КУ размалывались в воде до зерен  $\approx 2 \mu\text{m}$ , водная взвесь порошка подвергалась электрофоретическому осаждению в плотное вещество, которое затем спекалось при температуре  $1150^\circ\text{C}$ . Давление при спекании в этом случае было повышено до  $180 \text{ MPa}$ , поскольку взаимодействие даже высокогидратированных частиц плавленого кварца гораздо ниже, чем зерен гель-кремнезема, обладающих высокой молекулярной подвижностью.

Результат можно видеть на рис. 5 и 6. В спеченном материале действительно проявился характерный для фрактальной структуры участок прямой (в приведенных координатах, рис. 6, *b*), но он оказался более коротким (здесь  $\omega_{out-off} = 50 \text{ cm}^{-1}$ ) и имеющим существенно меньший наклон, чем в спектрах интерфейсов спекания (рис. 2, *b* и 3, *b*). Вычисленная с помощью (5) фрактальная размерность составила  $2.34 \pm 0.04$ .

Следует отметить некоторую некорректность последнего результата. При подстановке  $\bar{d} = 2.34$  в (2) для  $d_\varphi$  получаем отрицательное число, что здесь не имеет физического смысла. Несогласованность параметров вызвана тем обстоятельством, что соотношение (2) выведено для рассеяния Ми на фрактальных глобулах, а мы имеем дело с фракталами на шероховатой поверхности частиц.

Тем не менее увеличение  $\bar{d}$  при переходе от гель-кремнезема к плавленому кварцу качественно согласуется с известной корреляцией между фрактальной структурой и свойствами вещества. В [13,14] отмечалось, что при увеличении плотности аэрогелей их фракталы становятся более компактными, и это находит отражение в увеличении параметра  $\bar{d}$ . Подобным образом, перейдя к материалу с более высокой структурной связностью (плавленому  $\text{SiO}_2$ ), мы наблюдали увеличение фрактальной размерности.

В то же время начало участка прямой зависимости ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ) в этом случае почти совпадает с величиной  $\omega_{out-off}$ , приведенной для порошка в [12] ( $47 \text{ cm}^{-1}$ ). Это указывает на определяющую роль протяженности трещин для размера фрактальных единиц в реальном пространстве и отсутствие заметной зависимости от специфики строения аморфного материала.

<sup>1</sup> Попутно отметим, что совпадение фрактальной размерности для одиночной макроскопической трещины и хаотически ориентированных микротрещин указывает на скалярный характер длины локализации фракталов и тем самым оправдывает предположение о некогерентном рассеянии во фрактальном объеме, сделанное при использовании (4).

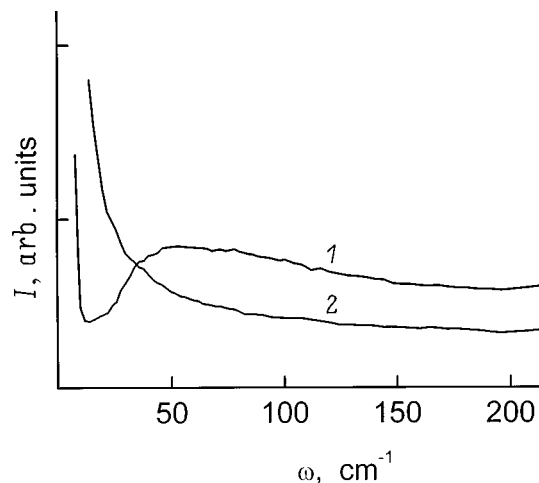


Рис. 5. Спектры аморфного кварца: (1) — исходный образец; (2) — образец, спеченный из порошка при  $1150^\circ\text{C}$  и под давлением  $180 \text{ MPa}$ .

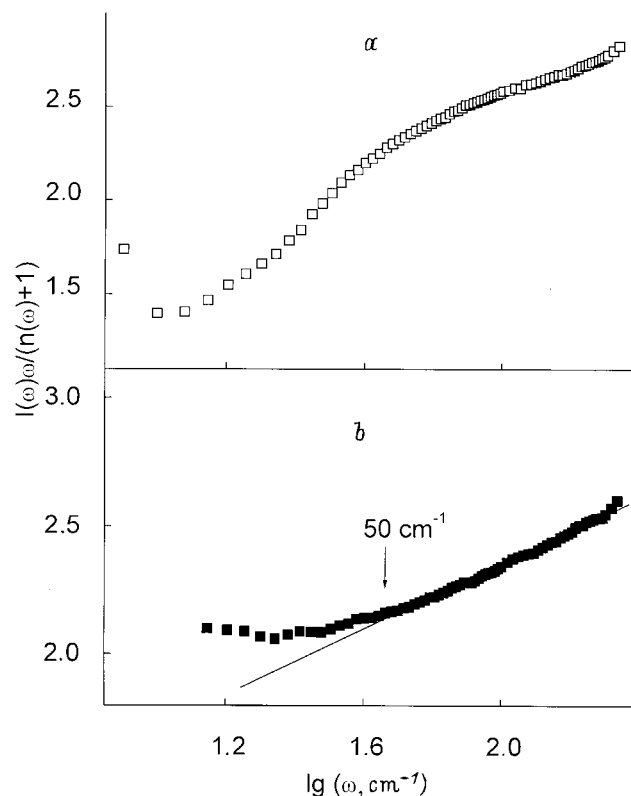


Рис. 6. Спектры, представленные на рис. 5, в приведенных координатах (а) — спектр 1; (б) — спектр 2.

Таким образом, низкочастотный рамановский спектр несет обширную информацию о фрактальном строении областей разрушения в стекле. Наименьшая частота рассеяния на фрактонных колебаниях ( $\omega_{out-off}$ ) определяется максимальным (евклидовым) размером самоподобного образования и не зависит от деталей "надмолекулярного" строения данного вещества. Величина

фрактонной размерности отражает компактность структуры аморфного материала и не зависит от масштаба самоподобного образования. На это указывает одинаковое значение фрактонной размерности, найденное для различных видов хрупких трещин в образцах идентичного происхождения.

Представленные результаты позволяют утверждать, что фрактальная геометрия поверхности хрупкого разрушения, известная до сих пор по данным макро- и микроскопических наблюдений, проявляет себя уже на размерах порядка величины корреляционной сферы аморфного материала, т.е. на наноструктурном уровне.

## Список литературы

- [1] A. Chmel, V.V. Baptizmanski, A.A. Kharshak. *J. Phys. III France* **2**, 12, 2387 (1992).
- [2] A. Chmel, E. Mazurina, V. Shashkin. *Solid State Commun.* **78**, 3, 177 (1991).
- [3] A. Chmel, A. Krivda, E. Mazurina, V. Shashkin, V. Zhizhenkov. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 6, 1563 (1993).
- [4] A. Chmel, T. Pesina, V.S. Shashkin. *J. Non-Cryst. Sol.* **210**, 2, 254 (1997).
- [5] J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feinberg-Ringel. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1, 60 (1989).
- [6] S. Alexander, R. Orbach. *J. Phys. Lett.* **43**, L625 (1982).
- [7] S. Alexander, C. Laermans, R. Orbach, H.M. Rosenberg. *Phys. Rev.* **B28**, 4615 (1983).
- [8] A. Aharony, S. Alexander, O. Entin-Wohlman, R. Orbach. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 132 (1987).
- [9] A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval, J. Dumas, J.F. Quinson, J. Serughetti. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2391 (1986).
- [10] A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval, J.L. Rousset. *Phil. Mag.* **59B**, 1, 125 (1989).
- [11] О.А. Иванова, Г.Т. Петровский, А.Д. Семенов, А.И. Смирнов, В.Е. Тер-Нерсесянц, В.С. Шашкин, А.Е. Чмель. *Стекло и керамика* **4**, 3 (1998).
- [12] H. Abu Hassan, S.R.P. Smith, J.H. Page. *Solid State Commun.* **68**, 8, 733 (1988).
- [13] R. Vacher, E. Courtens, G. Coddens, J. Pelous, T. Woigner. *Phys. Rev.* **B39**, 10, 7384 (1980).
- [14] E. Stoll, E. Courtens. *Z. Phys. B, Condens. Matter.* **81**, 1, 1 (1990).