

УДК 539.548

ЯЧЕЙКИ РЭЛЕЯ–БЕНАРА И ИЗГИБНЫЕ КОНТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 3d-МЕТАЛЛОВ

© 2004 г. Л. И. Квеглис, А. В. Кузовников, И. В. Тимофеев, И. В. Вершинин

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

Поступила в редакцию 29.11.2003 г.

В работе представлены трехмерные геометрические модели структуры нанокристаллических пленок Co–Pd, Fe–C, созданные на основе франк-касперовских тетрагонально-плотнупакованных структур и модульного дизайна. Проводится анализ двумерных фурье-спектров построенных моделей в сравнении с картинами электронной дифракции, полученными от дендритов после взрывной кристаллизации пленок Fe–C.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение неравновесных структур, формирующихся в нанокристаллических пленочных материалах, является частью тех проблем, которые возникают при разработке перспективных материалов с уникальными физическими свойствами. Пространственно-временные образования, возникающие в сильно неравновесных условиях, называются диссипативными структурами [1]. Основной характеристикой таких структур является немонотонная (через бифуркации) релаксация к равновесному состоянию. В настоящей работе показано, что в исследуемых пленках реализуются диссипативные структуры. На различных пленочных материалах: Co–Du, Co–Pd, Co–C, Co–Sm, Fe–C, Fe–Tb наблюдалось явление взрывной кристаллизации (ВК), проходящей со скоростью до 1 см/с [2–4].

Наличие изгибных контуров с радиусами кривизны порядка микрона на электронно-микроскопических изображениях (рис. 1а, слева), а также ротационных эффектов (рис. 1б, слева) свидетельствует о больших внутренних напряжениях в пленках [5]. Механизм формирования структуры,

в которой обнаруживаются сложные изгибные контуры и ротационные эффекты на электронно-микроскопических изображениях пленок после ВК, непонятен. Задачей данной работы было на основе анализа структурных моделей сделать шаг к пониманию этой проблемы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретически явление ВК описано в работе [6], где было показано, что скорость движения кристаллического фронта при ВК неоднозначно зависит от температуры фронта. Характер этой зависимости может быть отнесен к обратной (или субкритической) бифуркации [1].

Есть основания полагать, что в процессе получения нанокристаллических пленочных материалов могут возникнуть условия для формирования структуры квазикристаллического типа. Моделирование квазикристаллических структур на основе косвенных экспериментальных данных, полученных разными методами, проводится достаточно широко. Делается попытка связать локальную

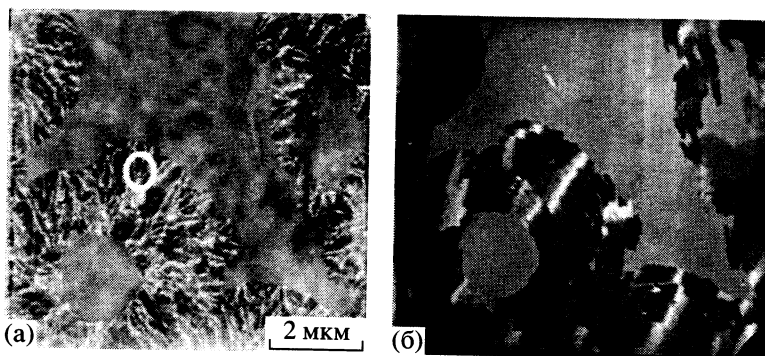


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения участка пленки Co–Pd: а – светлопольное, б – темнопольное [4].

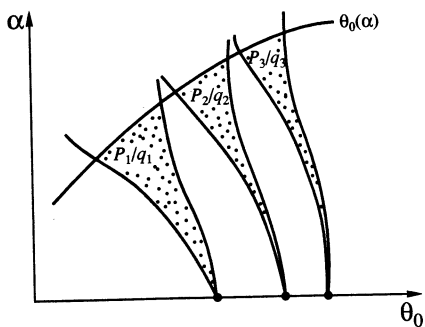


Рис. 2. Полосы синхронизации с рациональным числом вращений с периодами P_1 , P_2 и P_3 для отображения Q с двумя параметрами Q_0 и α . Внутри каждой полосы число вращений постоянно и рационально [1].

ры называют это явление каскадом субгармонических бифуркаций или субгармоническим каскадом, каждый этап которого сопровождается уменьшением частоты вдвое, т.е. удвоением периода. Субгармонический каскад приводит к хаосу. Однако, наряду с субгармоническим каскадом, существует другой каскад с близкой структурой, но ведущий систему в противоположном направлении. Обычно первый каскад принято называть прямым, а второй – обратным. В хаотическом режиме встречаются такие узкие диапазоны значений параметров, в которых траектории в параметрическом пространстве строго периодические. Такие области называются окнами периодичности.

На рис. 2 показана последовательность периодических аттракторов (окон периодичности), разделенных субгармоническими бифуркациями, каждая из которых приводит к удвоению периода [1].

Субгармоническая неустойчивость наблюдалась в пленках Fe–C в процессе ВК. Она возможна благодаря конвекционным потокам, в которых формируются конвективные ячейки Рэлея–Бенара, если теплопроводность жидкости не обеспечивает прохождения теплового потока, создаваемого градиентом температуры. ВК проходит в твердом нанокристаллическом материале с образованием кристаллической фазы. В результате интенсивного выделения скрытой теплоты перехода на границе раздела фаз происходит значительный саморазогрев фронта кристаллизации и образуется жидкая зона [10, 11], позволяющая пленке вести себя как жидкость.

На рис. 3 приводится модель Лоренца для стационарного состояния конвекционных ячеек Рэлея–Бенара и пример ВК нанокристаллической пленки железо–углерод, наблюдаемой в просвечивающем электронном микроскопе. Анализ зависимости параметров мезоструктуры, формирующейся в процессе ВК, от скорости кристаллизации проводится в работах [10, 11].

атомно-упорядоченную неравновесную структуру с глобальной [7]. Другой подход изложен в работе [8], где для описания структуры квазикристаллов предложена идея “кристаллического модуля”, заполняющего трехмерное пространство. Еще один подход к анализу симметрии квазикристаллического типа основан на реальной динамической модели, порождающей такую симметрию. Генератором симметрии является отображение с подкручиванием при выполнении резонансных условий [9].

Как продолжение этих идей в книге Берже с соавторами [1] обсуждается механизм, посредством которого возбуждение, даже если амплитуда его мала, приводит к срыву устойчивости движения осциллятора при условии, что внешняя сила воздействует на него в моменты времени, разделенные целым числом полупериодов. Авторы назвали такую неустойчивость субгармонической и рассматривают ее для общего периодического решения безотносительно к параметрическому осциллятору. Решение с частотой $f/2$ (или периодом $2P$) может в свою очередь претерпевать субгармоническую неустойчивость, что приводит к половинной частоте $f/4$ (периоду $4P$) и т.д. Авто-

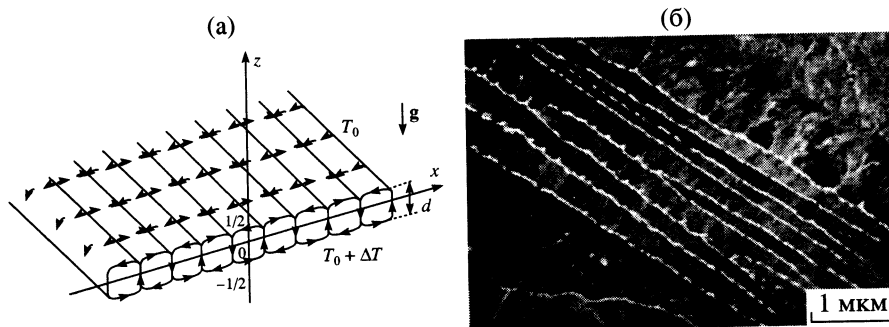


Рис. 3. Схематическое изображение конвекционных ячеек Рэлея–Бенара в модели Лоренца [1] (а). Микрофотография пленки Fe–C после взрывной кристаллизации. На границах конвекционных ячеек видны вторичные неустойчивости (пульсации) [10] (б).

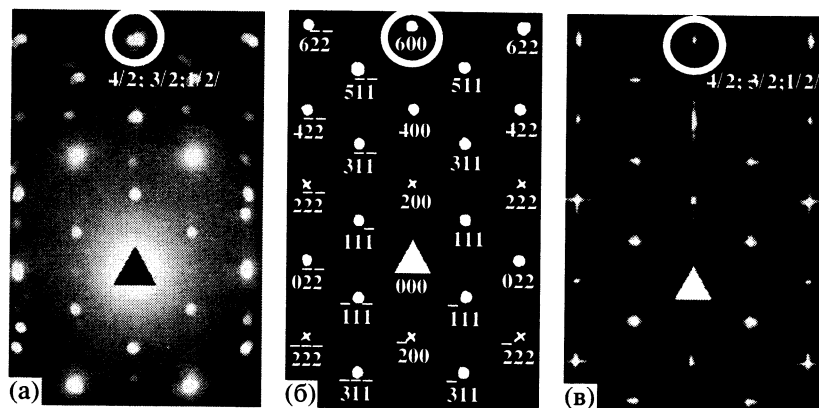


Рис. 4. Электронограмма пленки Fe–C, полученная после взрывной кристаллизации под электронным лучом (а); схема ее расшифровки (б); двумерный фурье-спектр проекции модульной сборки, показанной на рис. 5а (в).

Явление субгармонического каскада можно проиллюстрировать с помощью анализа картин электронной дифракции на пленках Fe–C.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки получены методом ионно-плазменно-го распыления в вакууме 10^{-3} Па. Микроструктуру и фазовый состав пленок исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200.

Напомним, что картина электронной дифракции является фурье-образом микроструктуры исследуемого объекта. На картинах электронной дифракции (рис. 4а и 5а, 5б) отмечены рефлексы, запрещенные правилами погасания, а также имеющие дробные миллеровские индексы. Индексация проведена для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Наличие таких рефлексов на дифракционной картине свидетельствует о двукратном удвоении периода вдоль векторов $[620]$ и $[862]$ (отражения 620 и 862 разрешены правилами погасания в структуре с ГЦК-решеткой). После двукратного удвоения периода вдоль вектора $[862]$ наблюдается его трехкратное (рис. 4а), пятикратное (рис. 5а) и семикратное (рис. 5б) умножение.

Приведенные электронограммы содержат наборы точечных рефлексов, которые не соответствуют ни одной из известных структур сплавов Fe–C. На электронограмме (рис. 4а) отчетливо видна структура, которая может быть отнесена к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Расшифровка такой электронограммы с осью зоны $[110]$ приведена на рис. 4б. На электронограмме рис. 5б (микрофотография соответствующей пленки приведена на рис. 3б) на больших углах рассеяния вместо одного рефлекса содержатся наборы точек. Такая картина свидетельствует о том, что в данном случае пленка состоит из разориентированных микрокристаллитов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Расчет электронограм, полученных от закристаллизованных участков пленок, потребовал нетрадиционного подхода. Для объяснения формирования структуры и расшифровки электронограммы мы использовали понятие “кристаллический модуль” [8], а также идеи о структурообразовании, изложенные в книге Пирсона [12] и Берже [1]. В данной работе мы проводили построение геометрических моделей кристаллов, сформированных в процессе ВК. Моделирование проводили с использованием экспериментальных данных, полученных ранее [2–4, 10, 11] на основе принципов модульного дизайна и изложенных в работах [8, 12].

На основании результатов расшифровки электронограммы рис. 4а, приведенных на рис. 4б, мы предположили, что структура представляет собой плотноупакованные сборки тетраэдров, подобные тем, которые приведены в работах [8, 12]. В качестве структурной ячейки или модуля мы взяли двоянный по общей грани тетраэдр. На рис. 4в и 5в, г представлены рассчитанные двумерные фурье-спектры, полученные от плоских проекций трехмерных тетраэдрических сборок. Трехмерные тетраэдрические сборки были построены нами с помощью компьютерных программ. На рис. 6а показана проекция структуры с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, ориентированной осью $[110]$ вдоль нормали к плоскости чертежа. Такая структура известна как кубическая фаза Лавеса [12] типа $MgCu_2$ и считается кристаллическим аппроксимантом квазикристалла [7]. Эта структура представлена в [12] как тетраэдрически плотноупакованная. Сравнивая электронограмму рис. 4а и двумерный фурье-спектр тетраэдрически плотноупакованной структуры, построенной нами, (рис. 4в), видим, что они практически совпадают. В работе Берже рассмотрен пример, когда синхронизация частот приводит к циклу с периодом, равным трем. По-видимому, такому случаю

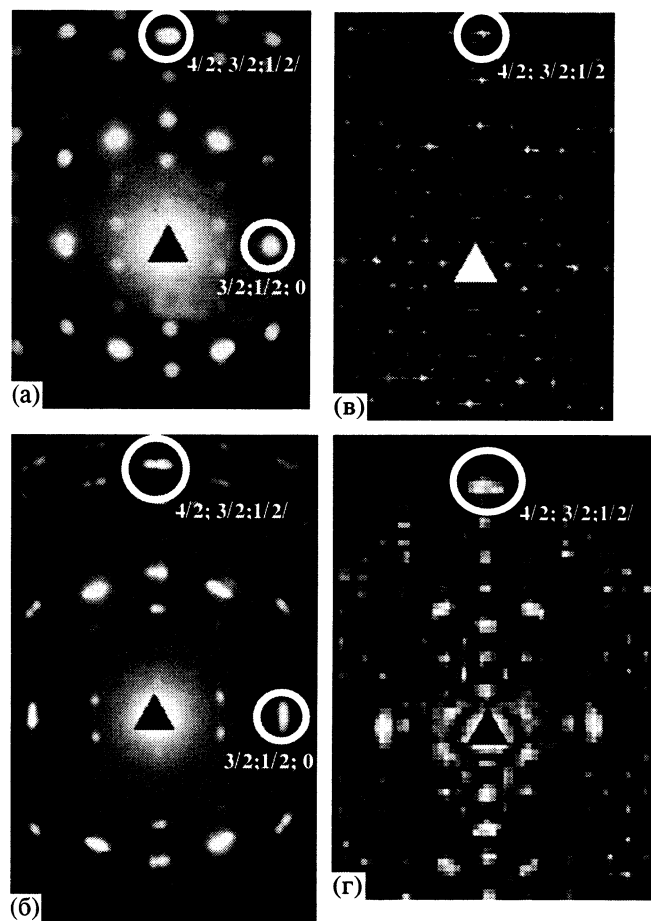


Рис. 5. Электронограммы пленок Fe–C, полученные после взрывной кристаллизации при отжиге при 300°C: а – на стеклянной подложке; б – на подложке MgO; в – соответствующие электронограммам фурье-спектры проекции модульной сборки: для рис. 5а; г – для рис. 5б.

соответствует формированию пространственно-временной структуры в виде тетраэдрически-плотноупакованной фазы Лавеса типа $MgCu_2$ [12]. Периодичность с периодом, равным трем, была отмечена в кубической фазе Лавеса ранее в работе [13].

На рис. 6б, в приведены проекции еще двух типов тетраэдрическихборок, ориентированных так же, как и на рис. 6а. Двумерные фурье-спектры (рис. 5в, г) этихборок близки к геометрии точечных рефлексов, показанных на соответствующих электронограммах рис. 5а, б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основное отличие модульной сборки от монокристалла заключается в приблизительном равенстве углов между векторами соответствующих атомных плоскостей. Несоответствие углов может составлять несколько градусов. Как след-

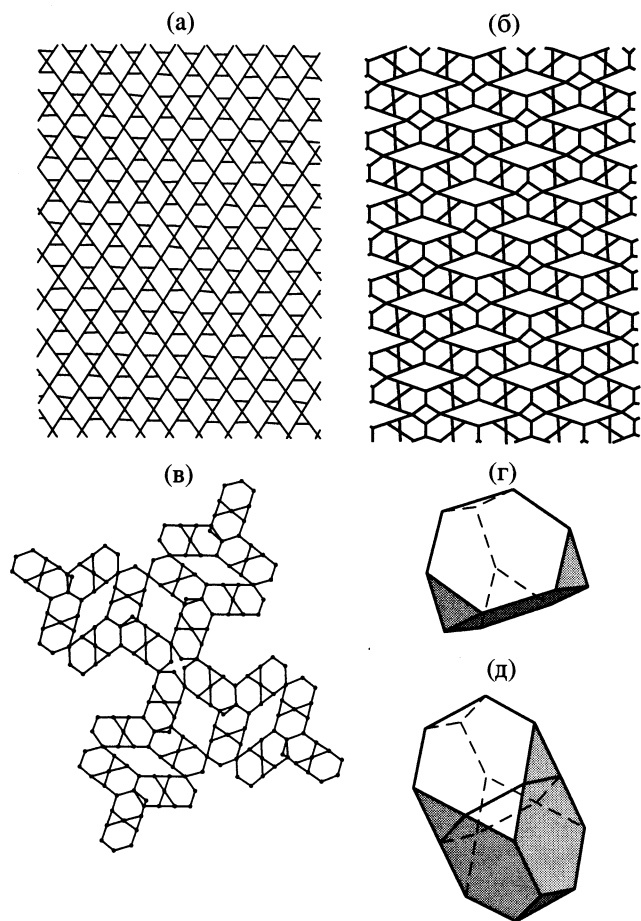


Рис. 6. Модульные сборки в проекции на плоскость [110]: а – структуры типа $MgCu_2$, фурье-спектр представлен на рис. 4б; б – та же структура, многократно-сдвоенникованная, фурье-спектр представлен на рис. 4в; в – та же структура, многократно-сдвоенникованная, со сдвигом и поворотом, фурье-спектр представлен на рис. 4г; г – усеченный тетраэдр; д – сдвоенный усеченный тетраэдр – кристаллический модуль структуры $MgCu_2$.

ствие этого, в материале создаются большие упругие напряжения. Эти напряжения частично снимаются сдвигами атомных комплексов, разрывами и трещинами. В исследованных пленках наличие внутренних напряжений подтверждается наблюдением изгибных контуров на электронно-микроскопических изображениях. Дифракционная картина, полученная от пленки, представленной на рис. 4а, практически совпадает с рис. 4б [10]. Заполнение трехмерного пространства модульными сборками происходит подстройкой усеченных тетраэдров грань к грани, как это показано на рис. 6 г, д. Получаются многократно-двойникованные франк-каперовские структуры, из которых лишь одна (рис. 4а) совпадает с кубической фазой Лавеса [12]. В каждом отдельном случае формируется определенная фрактальная (дендритная) структура, т.е., на основе одного и того же кристаллического мо-

дуля получаются структуры с различным средним порядком. На электронограммах в области малых углов рефлексы очень острые, в области больших углов – размытые. Это свидетельствует о более совершенной структуре на уровне среднего порядка (~1 нм). Такое совершенство иллюстрирует явление “затягивания” частоты в квазипериодических структурах (рис. 2). На рис. 2 показаны три этапа “затягивания” частоты. Первый соответствует утроению периода [1], когда $P = 3$. На основании экспериментов по дифракции электронов (рис. 4а, 5а, б) можно предположить возможное “затягивание” частоты на втором этапе с периодом $P = 5$ и на третьем этапе с $P = 7$.

Полученные двумерные фурье-спектры безусловно требуют доработки, поскольку содержат много дополнительных точек, которых нет на дифракционной картине. Корректнее было бы рассчитать трехмерные фурье-спектры и сравнивать их с картинами электронной дифракции, но такую задачу предстоит решать. Тем не менее, полученные картины обнадеживают, поскольку появление всех “лишних” рефлексов и “неправильных” углов на картинах электронной дифракции можно объяснить с помощью предложенных моделей.

По-видимому, самоорганизация структурных модулей (усеченных тетраэдров, приведенных на рис. 6г, д), на наш взгляд, соответствует реальной картине структурообразования при больших скоростях взрывной кристаллизации в пленках Fe–C и Co–Pd.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами показано, что примером диссипативных структур в пленочных нанокристаллических материалах на микроуровне могут быть тетраэдрически плотноупакованные франк-касперовские структуры. Причина появления сложных изгибных контуров и ротационных эффектов на электронно-микроскопических изображениях ста-

новится понятной, если считать, что в пленочном материале, благодаря жидкой зоне и градиентам температуры, из плотноупакованных тетраэдрических сборок формируются ячейки Рэлея–Бенара. Оси этих конвективных ячеек расположены как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ей. В результате пленочное магнитное вещество приобретает уникальную структуру, которая, в свою очередь, формирует новые магнитные свойства.

Работа поддержана INTAS (грант № 00-100) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 03-02-1605а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистическом подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
2. Квеглис-Вершинина Л.И., Петров В.А., Попова Т.Г. // ФММ. 1984. Т. 58. Вып. 5. С. 985.
3. Квеглис Л.И., Жарков С.М., Бондаренко Г.В. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1070.
4. Жарков С.М., Жигалов В.С., Квеглис Л.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. № 12. С. 872.
5. Kolosov V.Yu., Tholen A.R. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1829.
6. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 311.
7. An Pang Tsai // Springer Series in Solid State Sciences. 126. Physical Properties of Quasicrystals / Ed. Stadnic Z.M. 1999. P. 6.
8. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 1. С. 1.
9. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. // УФН. 1988. Т. 156. С. 193.
10. Жарков С.М., Квеглис Л.И. // ДАН. 2002. Т. 383. № 5. С. 617.
11. Квеглис Л.И., Басько А.Л. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 1997. Т. 2. С. 32.
12. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 1. 424 с., Т. 2. 472 с.
13. Физическое металловедение / Под ред. Кана Р. М.: Мир, 1967. Вып. 1. 333 с.

Rayleigh–Benard Cells and Bend Contours Formed under Explosive Crystallization of Nanocrystalline Films on Basis of 3d-Metals

L. I. Kveglis, A. V. Kusovnikov, I. V. Timofeev, I. V. Vershinin

Three-dimensional geometrical structural model of nanocrystalline Co–Pd and Fe–C films created on the basis of Frank–Kasper tetrahedrally close-packed structures and modular design is presented. The analysis of two-dimensional Fourier spectra of the constructed models is made in comparison with the patterns of the electron diffraction pictures obtained from dendrites after an explosive crystallization of Fe–C films.