

УДК 539.213:536.42

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ВНУТРЕННЕГО ИЗГИБА АТОМНОЙ РЕШЕТКИ ПРИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2007 г. Л. И. Квеглис, А. В. Кузовников

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

Поступила в редакцию 09.03.2007 г.

Экспериментально исследован рост изогнутых кристаллов в нанокристаллических пленках Co–C, Co–Pd. Оценки радиуса кривизны внутреннего изгиба кристаллической решетки показали, что наблюдаемые эффекты можно объяснить с точки зрения теории вязкой несжимаемой жидкости. Наблюдается многообразие морфологических форм изогнутых кристаллов, выросших в процессе взрывной кристаллизации. На электронно-микроскопических снимках проиллюстрирован переход от нанокристаллической к фрактальной структуре через трехмерный “монокристаллический” тор, что соответствует одному из возможных путей перехода к пространственно-временному хаосу.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] нами исследована структура неравновесных фаз, возникающих после взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках Fe–Tb, Fe–C, Co–C, Co–Pd и др. в результате воздействий электронного пучка, теплового нагрева, механического удара. После взрывной кристаллизации структура пленок всех перечисленных материалов идентифицирована как франк-касперовская, тетраэдрически плотноупакованная типа FK16 + FK12 (фаза Лавеса).

В [2, 3] показано, что процесс взрывной кристаллизации нанокристаллических пленок может удовлетворительно описываться теорией сдвиговой трансформационной зоны [5] в случае механического удара. В случае теплового воздействия для описания больше подходит теория кристаллизации из расплава [6]. Эта теория может рассматриваться как частный случай теории сдвиговой трансформационной зоны.

Процессы кристаллизации пленок из исходного рентгеноаморфного состояния были исследованы в [7] с помощью просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Значительный внутренний изгиб кристаллической решетки (~100 град/мкм) автор анализирует с точки зрения теории упругости. Однако в теории упругости допускается небольшой изгиб (при котором величина угла не превышает значения синуса или тангенса). В обзоре [8] предлагается пересмотреть подход с точки зрения теории упругости к структурообразованию в неравновесных пленках. Экспериментальные результаты работы [3] продемонстрировали возможность объяснения различных форм изогнутых кристаллов непротиворечивой и дополняющей друг друга совокупностью

теорий: теории сдвиговых трансформационных зон [5] и теории бифуркации атомной решетки [9].

Задача данной работы – показать, что внутренний изгиб кристаллической решетки при рекристаллизации нанокристаллических металлических пленок является результатом эффектов, подобных гидродинамическим, и может рассматриваться с точки зрения теории вязкой несжимаемой жидкости. Такой подход позволит снять ряд вопросов, возникающих при сопоставлении теории сдвиговых трансформационных зон и теории бифуркации атомной решетки.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована кристаллизация пленок Co–C и Co–Pd эквиатомного состава. Пленки кобальта с примесью углерода получены по технологии ионно-плазменного испарения [10] в нанокристаллическом состоянии. Особенностью используемого метода получения является высокая импульсная скорость конденсации (до 10 мкм/с) при длительности импульса 1 нс и скорости охлаждения конденсата до 10^8 К/с. Согласно данным оже-спектроскопии, содержание углерода в пленках достигало 20 ат. %. Пленки Co–Pd получены в нанокристаллическом состоянии обычным термическим напылением со скоростью ~150 Å/с.

Образцы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронов, включая метод изгибных экстинкционных контуров. Внутренний изгиб кристаллической решетки вычисляли по результатам измерений расстояний между изгибными контурами (соответствующими противоположным рефлексам) на микрофотографии. Угол закручивания Θ плоскости кристалла с межплоскостным

расстоянием d_{hkl} определяли по ширине соответствующих изгибных контуров W [7]:

$$\Theta = (360/\pi W) \arcsin(\lambda/2d). \quad (1)$$

Длина волны электронов λ в режиме просмотра составляла 0.037 Å, радиус кривизны r находили по формуле [11]:

$$r = \frac{Wd_{hkl}}{\lambda}. \quad (2)$$

Угол закручивания и радиус кривизны кристалла можно связать соотношением:

$$\Theta = \frac{360d_{hkl}}{\pi r \lambda} \arcsin \frac{\lambda}{2d}. \quad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ

Наблюдается большое разнообразие морфологии диссипативных структур, образованных в процессе взрывной кристаллизации. На рис. 1а показан кристалл тороидальной формы, выросший в нанокристаллической пленке Co–С. Видны изгибные контуры, свидетельствующие о большом внутреннем изгибе атомных плоскостей, достигающем десятков градусов. Обнаруженная на основании расшифровки дифракционных картин (рис. 1б) франк-касперовская структура (фаза Лавеса) на всех исследованных образцах с изгибными контурами допускает изменения объема элементарной ячейки до 30% [12]. На рис. 2 представлена эволюция структуры при дальнейшем развитии процесса взрывной кристаллизации. Здесь проиллюстрирован путь формирования хаоса в тонкой пленке Co–С. Мы можем видеть пространственно-временной сценарий формирования хаоса: трехмерный тор, фрактальная структура, разрушение пленочного материала.

Обнаруженная нами в работе [13] экспоненциальная зависимость кривизны кристаллической решетки изогнутых кристаллов Co-Pd от коэффициента теплопроводности кристаллов-подложек приведена ниже:

$$r = r_0 + A_1 \exp(\kappa \chi^{-0.01}) + A_2 \exp(\kappa \chi^{-6}), \quad (4)$$

где r – радиус кривизны внутреннего изгиба кристалла, выросшего в пленке Co–Pd; r_0 – не зависящая от подложки часть радиуса внутреннего изгиба пленочного кристалла; χ – коэффициент теплопроводности подложки; κ – коэффициент теплопроводности пленки, принятый равным единице; A_1 и A_2 – подгоночные коэффициенты. Значения величин: $r_0 = -34$ мкм; $\kappa = 1.0$ Вт/м · К; $A_1 = 13$ мкм; $A_2 = 0.63$ мкм. Значение κ взяли равным единице с той целью, чтобы сделать безразмерным показатель степени. Эта величина близка к реальной, так как толщина пленки равна ≈ 100 нм, что на два порядка меньше толщины подложки. Поскольку

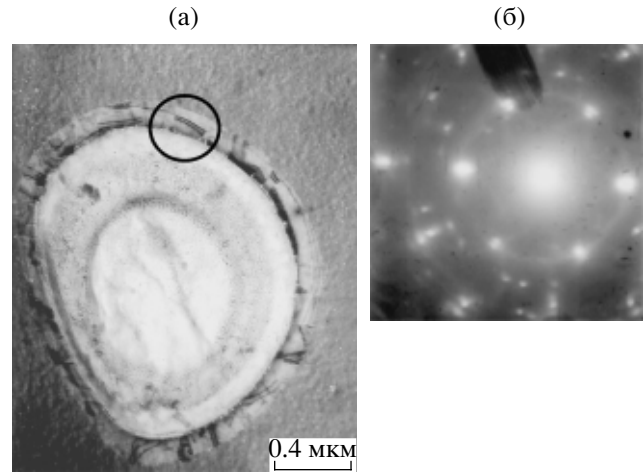


Рис. 1. Микрофотография “монокристалла” тороидальной формы, выросшего в аморфной пленке Co–С под воздействием электронного пучка без конденсорной диафрагмы. Изгибные экстинкционные контуры в виде параллельных полосок, расположенные по всему “монокристаллу”, соответствуют внутреннему изгибу от 70 до 100 град/мкм. (Снимок выполнен и любезно предоставлен С.М. Жарковым) (а); микродифракционная картина структуры Франка–Каспера ФК12 + ФК16 (получена с участка, выделенного окружностью) (б).

пленка всегда осаждается на подложку, проверить значение r_0 затруднительно. Принятое значение r_0 соответствует такому изгибу, который практически не создает заметного контраста на электронно-микроскопическом изображении, и его влияние можно не учитывать.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение уравнения теплопроводности

$$\rho T \left(\frac{\partial S}{\partial t} + v \nabla S \right) = \text{div}(\chi \nabla T) + \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right)^2 + \eta' (\text{div } v)^2 \quad (5)$$

обычно имеет вид двойной экспоненты [14].

Здесь δ_{ik} – единичный тензор напряжений для суспензий; ρ – плотность; S – энтропия; χ – теплопроводность; η и η' – первый и второй коэффициенты вязкости; v – скорость потока тепла.

Особенность нашей экспериментальной кривой заключается в том, что она тоже содержит две экспоненты. Это не противоречит уравнению теплопроводности (5), если учитывать два коэффициента вязкости.

В работе [15] предлагается рассматривать квазижидкое течение твердых материалов в мелкодисперсном состоянии на этапе быстрого динамического нагружения (при высоком давлении в установке Бриджмена) в рамках гидродинамиче-

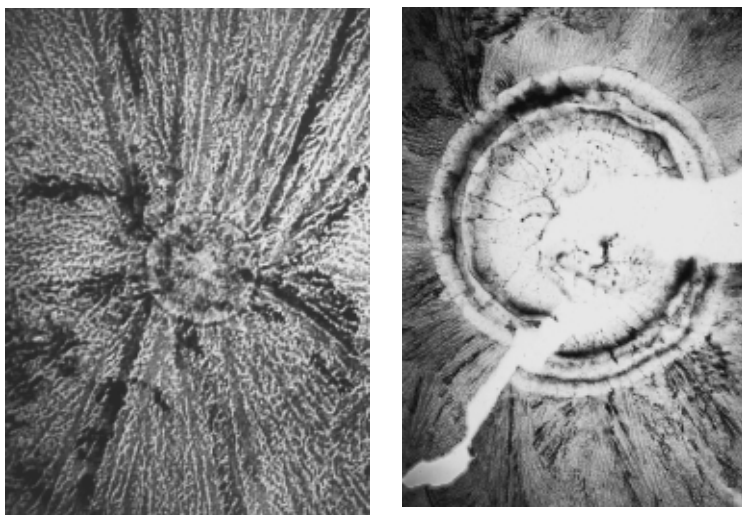


Рис. 2. Микрофотографии, полученные от пленки Co–C на последующих стадиях воздействия электронного пучка без конденсорной диафрагмы: а – стадия, следующая за начальной (показанной на рис. 1а), виден рост фракталов из торoidalного кристалла; б – конечная стадия, разрушение пленки под воздействием электронного пучка.

ского режима. В [16, 17] подробно описывается так называемый кумулятивный эффект. Суть его в том, что при давлении порядка десятков ГПа металлическое покрытие приобретает свойства несжимаемой жидкости при температуре в несколько раз меньшей температуры плавления. Авторами [16] рассматривается теория вихрей в идеальной жидкости. Для такой жидкости вводится понятие турбулентной вязкости $\eta(t)$, которая связана со скоростью $v(t)$ и радиусом вихря $R(t)$ выражением:

$$\eta(t) = \lambda v(t)R(t), \quad (6)$$

где коэффициент λ – постоянная, величина которой должна определяться сравнением результатов расчета с экспериментом; t – время. Согласно работе [18], в возбужденном состоянии в конденсированной среде снижаются температура и давление фазового перехода.

Известны соотношения для компонент тензора напряжений в жидкости [14]:

$$p_{ij} = -p + 2\eta \dot{e}_{ij} - \left(\frac{2}{3}\eta - \eta'\right)\tau, \quad (7)$$

где p – давление; η и η' – коэффициенты вязкости; e_{ij} – компонента тензора деформации; τ – скорость объемной деформации.

В работе [19] для пленок Fe–Tb толщиной $h = 100$ нм проведена оценка давления p и изменения температуры ΔT как основных термодинамических параметров с использованием уравнения теплопроводности без явного учета вязкости. Для случая $t = 30 \times 10^{-12}$ с, $\Delta U = 5 \times 10^{-12}$ Дж (ΔU – минимальная энергия, необходимая для осуществления упруго-магнитной записи, т.е. для локального

поворота вектора намагниченности) минимальное давление, необходимое для осуществления упруго-магнитной записи в пленке Fe–Tb, составляло 0.04 ГПа. Длительность лазерного импульса $t = 10^{-10}$ – 10^{-13} с. Авторы считают, что разогрев облучаемого объема может привести к изменению давления $p(\mathbf{r}, t)$, при этом плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$ существенно не меняется. Оценка параметров для разных процессов дает следующие значения: для изохорического процесса $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, $p = 0.06$ ГПа. В случае изобарического процесса $p = \text{const}$, $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Для случая изотермического процесса $T = T_0$, $p = 6$ ГПа. Авторами установлено, что энергетическая чувствительность среды для осуществления упруго-магнитной записи тем выше, чем короче импульс падающего на пленку излучения.

Сопоставим эти результаты с уравнением Лаврентьева для турбулентной вязкости (6), в которой скорость движения вихря примем равной $v(t) = h/t$, а λ приравняем к плотности материала, т.е. $\lambda \approx 10^4$ кг/м³. Если радиус внутреннего изгиба для кристаллической решетки r считать равным радиусу вихря R , то получится следующее выражение для r :

$$r = \frac{\eta}{\lambda \frac{h}{t}}. \quad (8)$$

В таблице представлены результаты оценки радиуса внутреннего изгиба кристаллической решетки r при изменении времени действия нагрузки. Величина динамической вязкости $\eta \approx 1$ Па · с, характерная для маловязких жидкостей, найдена в работе [15] для твердых материалов в условиях гидродинамического режима. Полученные значе-

Зависимость радиуса внутреннего изгиба кристаллической решетки r от скорости движения вихря $v(t)$

η , Па · с	$h \times 10^{-7}$, м	t , с	v , м/с	r , мкм
1	1	10^{-8}	10	10
1	1	10^{-9}	100	1
1	1	10^{-10}	1000	0.1

ния r качественно согласуются с нашими экспериментальными данными [13].

В монографии Шустера [20] показано, что формирование хаоса в металлических пленках реализуется через перемежаемость. В нашей работе мы демонстрируем другой путь: от трехмерного реального (нефазового) пространственного тора к фрактальной структуре и далее к полному разрушению этой структуры (рис. 1а, рис. 2а, б).

ВЫВОДЫ

Таким образом, эффекты внутреннего изгиба кристаллической решетки в кристаллах, полученных взрывной кристаллизацией, могут удовлетворительно описываться гидродинамической теорией для вязких несжимаемых жидкостей. В работе экспериментально проиллюстрирован пространственно-временной трехмерный тор в реальном пространстве, последовательно перестраивающийся во фрактальную структуру в процессе рекристаллизации нанокристаллической пленки Co–C с повышенным содержанием углерода.

Авторы благодарят сотрудников института физики Середкина В.А., Жигалова В.С., Жаркова С.М., Балаева А.Д. за неоценимую помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта INTAS – 00-100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квеглис Л.И., Жарков С.М., Понёл Е.П. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 6. С. 1070.
2. Жарков С.М., Квеглис Л.И. // Докл. АН. 2002. № 5. С. 617.
3. Квеглис Л.И., Середкин В.А., Кузовников А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. № 1. С. 23.
4. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Квеглис Л.И. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2074.
5. Langer J.S., Lemaître A. // Cond-mat. 2004. 0411038v1.
6. Темкин Д.Е. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. № 6. С. 1307.
7. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu. // Phys. Status Solidi A. 1982. V. 69. P. 85.
8. Harald Ibach // Surf. Sci. Rep. 29. 1997. P. 193.
9. Томпсон Д.М. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 289 с.
10. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Квеглис Л.И. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2074.
11. Kolosov V.Yu. // Proc. XII ICSEM. Seattle: San Francisco Press, 1990. V. 1. P. 574.
12. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 1. № 2. 472 с.
13. Квеглис Л.И., Кузовников А.В., Жигалов В.С., Колосов В.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 5. С. 60.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Гидродинамика. М.: Наука, 1986. С. 527.
15. Фатеев В.Г. // Журнал технической физики. 2005. Т. 75. № 2. С. 53.
16. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1973. 416 с.
17. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. М.: Физматлит, 2006. 304 с.
18. Сирота Н.Н. // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 1996. № 4. С. 82.
19. Берман Г.П., Фролов Г.И., Середкин В.А., Яковчук В.Ю. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 11. С. 1029.
20. Schuster H.G. Deterministic Chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984. 394 p.

Nature of Regular Internal Bending of Lattice Planes during Crystal Formation in Amorphous Films of Transition Metal Alloys

L. I. Kveglis, A. V. Kuzovnikov

The experimental investigations of bended crystals growing in amorphous Co–C, Co–Pd films are presented. Qualitative analysis of curvature radius of crystal lattice internal bend shows that observed effects can be explained on the base of viscous incompressible liquid theory. The crystallization of films proceeds in an explosive way, and different morphology of bent crystals is revealed. The way of transition from nanocrystalline structure to fractal one occurs through the three dimensional monocrystalline torus formation, which is presented on electron microscopy image. This result can be considered as corroboration of possible way for transition to spatio-temporal chaos.