Письма в ЖЭТФ, том 82, вып. 1, с. 23 – 26 © 2005 г. 10 июля

Масштабная инвариантность структуры при взрывной кристаллизации аморфных пленок

Л. И. Квеглис, В. А. Середкин, А. В. Кузовников

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 23 мая 2005 г.

Представлены экспериментальные результаты, полученные на рентгеноаморфных пленках Fe_2Tb и CoPd с магнитной анизотропией, перпендикулярной плоскости пленки, в процессе их взрывной кристаллизации. Величина внутреннего изгиба полученных “монокристаллов” достигает 100 град/мкм. Делается попытка объяснить механизм и кинетику взрывной кристаллизации в пленках Fe_2Tb и CoPd с помощью теории сдвиговой трансформационной зоны.

PACS: 75.50.Kj

Вопрос о микроструктуре аморфных и нанокристаллических материалов, полученных в неравновесных условиях, – один из самых крупных неразрешенных вопросов физики твердого тела. Поэтому экспериментальные исследования структурообразования таких материалов имеют определяющее значение для выявления и понимания общих закономерностей, которым подчиняются аморфные и нанокристаллические вещества, выяснения их природы и новых возможностей использования в технике. Исследуются нанокристаллические пленки Fe-Tb, Co-Pd, полученные в неравновесных условиях. В этих пленках наблюдается взрывная кристаллизация (ВК), инициируемая небольшим тепловым воздействием (0,1-0,2) $kT_{\text{пл}}$ или механическим ударом.

Работа посвящена выяснению механизма ВК в аморфных пленках сплавов на основе переходных металлов. В пленочных структурах не всегда вырастает правильная кристаллическая решетка: длина и расположение короткодействующих межатомных связей не всегда совпадают с длиной и расположением связей в правильной структуре. В таком случае локальная правильность комбинируется с адаптивностью, необходимой для роста. Это наблюдают в двойниковых структурах и квазикристаллах [1], получаемых в условиях сверхбыстрого охлаждения. Если пленки магнитоупорядочены, то их намагниченность насыщения при взрывной кристаллизации, как правило, уменьшается [2, 3].

Одной из задач данной работы является анализ физической природы ВК и связанных с ней особенностей структурообразования (ротационных сдвигов, внутренних изгибов атомной решетки, достигающих 100 град/мкм и выше) с точки зрения сравнительно недавно появившейся и развивающейся теории сдвиговой трансформационной зоны (СТЗ) [4 – 6]. Теория СТЗ основана на идее, что макроскопическая деформация в аморфных материалах является результатом локальных перестановок за счет кооперативного движения молекул в мезоскопических областях [4]. Пластическое течение создается рождением и уничтожением трансформационной зоны, скорость которой линейно зависит от нагрузки. Динамическая модель супер-аррениусовской релаксации в стеклах развита в недавней работе [5] и основана на жидкоподобной модели, хорошо известной в нашей стране и за рубежом [6]. Авторы [5] предлагают гипотетический механизм, который можно представить как кинетическую флуктуацию, допускаемую молекулами, испытывающими маленькие перераспределения вдоль силовой цепочки – струны. Пусть струна имеет длину в N единиц некоторой характеристической молекулярной длины ℓ и возникает область радиуса R вокруг струны СТЗ. Выражение для полной свободной энергии системы содержит несколько слагаемых:

$$\Delta G(N,R) = \Delta G_\infty + Ne_0 - TS(N,R) + E_{\text{int}}(N,R), \quad (1)$$

где первое слагаемое есть энергия активации для высоких температур, которая необходима для образования вакансии или свободного промежутка. Это аррениусовская энергия активации. Остальные слагаемые описывают струну как флуктуацию в твердофазном стекле: $T_0 \equiv e_0/\nu k_B$, где e_0 – энергия, затрачиваемая на один шаг вдоль струны, $\nu = \ln q$, где q – число маршрутов, возможных для каждого перехода. Число таких переходов

$$W(N,R) \approx \text{const} \times q^N \exp\left(-\frac{R^2}{2N\lambda^2}\right). \quad (2)$$

Энтропия, которую получают, сосчитав количество свободных переходов, состоящих из N шагов в радиусе R, запишется так:

$$S(N, R) \approx \nu k_B N - k_B \frac{R^2}{2N\lambda^2}. \tag{3}$$

Энергия отталкивания

$$E_{\text{int}}(N, R) \approx k_B T_{\text{int}} \frac{N^2 \lambda^d}{R^d}, \tag{4}$$

$k_B T_{\text{int}}$ – безразмерная энергия отталкивания, d – размерность пространства, в котором существует струна.

В аморфном твердом теле происходит необратимый переход между его внутренними состояниями. Адам и Гиббс разделили свободную энергию активации вязкого течения на две составляющие – энергию переключения межатомной связи и энергию, необходимую для переориентации большой группы атомов [7]. Авторы [5] постулируют, что при достаточно низких температурах система туго зажата и локализованные молекулярные переориентации могут быть включены энтропийно в виде струны беспорядка, проходящей насквозь через материал.

Пленки Fe_2Tb и CoPd получены методом осаждения в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ Па на подложки из стекла при комнатной температуре. Скорость осаждения 10 нм/с. Толщина исследуемых пленок ~ 50 нм. Пленки отделяли от подложек путем травления в 10%-ном растворе плавиковой кислоты с последующим промыванием в дистиллированной воде. В просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200 исследовали микроструктуру и фазовый состав пленок.

Исходные пленки Fe_2Tb и CoPd рентгеноаморфны, о чем свидетельствуют диффузные картины дифракции. Кристаллизация проходит со скоростью порядка 1 см/с с образованием дендритов под воздействием электронного луча. Наше внимание привлек тот факт, что за короткое время (~ 0.1 мс) из рентгеноаморфной структуры под воздействием электронного луча или механической нагрузки возникают области, имеющие структуру, подобную монокристаллической. Микроэлектронограммы (рис.1a), полученные от таких областей, напоминают дифракционную картину от монокристалла. Точечные рефлексы на электронограммах сильно размыты, при этом кольцевые рефлексы не наблюдаются. На микрофотографиях "монокристаллов" (рис.1b) видны изгибные контуры в виде темных полос, свидетельствующие о сильном внутреннем изгибе "атомных плоскостей", достигающем 100 град/мкм [9].

Место для тонового рисунка

Рис.1. (a) Картина электронной микродифракции, полученная от участка пленки, закристаллизовавшегося под воздействием электронного луча при ускоряющем напряжении 100 кВ. (b) Микрофотография рентгеноаморфной пленки Fe_2Tb с перпендикулярной магнитной анизотропией, темные размытые точки соответствуют полюсам, из которых расходятся изгибные экстинкционные контуры, свидетельствующие о сильном внутреннем изгибе "атомных плоскостей монокристалла"

Используя тот факт, что точечные рефлексы на электронограммах сильно размыты, то есть межатомные расстояния изменяются в пределах до 8%, мы считаем, что к таким пленкам может быть применима модель возбужденных атомов, на которой основана теория СТЗ. Возбужденными [10] называют атомы, способные сместиться на критическое расстояние, соответствующее максимальному значению силы межатомного притяжения.

Сопоставляя данные, полученные с помощью рентгеновской и электронной дифракций, можно заключить, что в пленках Fe_2Tb, CoPd вырастают "монокристаллы" со структурой, в которых отсутствует дальний порядок. Нанокристаллиты с осью зоны типа [110] ориентированы относительно друг друга как блоки мозаики и создают имитацию монокристалла. Исследование атомной структуры неравновесных фаз, возникающих после взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках CoPd, Fe_2Tb, показали, что структура пленок перечисленных составов идентифицирована как франк-касперовская тетраэдрически плотно упакованная (кубическая фаза Лавеса). Такая структура [11] характерна для равновесного состояния пленок Fe_2Tb, но оказалась неожиданной для пленок CoPd. Важной особенностью такой структуры является возможность сжатия-растяжения ее элементарного объема на 30% [12].

Кристаллизация может начинаться и в процессе резкого давления на край образца в пленках Fe_2Tb. На рис.2a представлена оптическая фотография рентгеноаморфной пленки Fe_2Tb, помещенной между скрещенными поляроидами. Темная область соответствует исходному рентгеноаморфному состоянию с намагниченностью, перпендикулярной плоскости пленки. Пестрые каплеобразные участки образовались после кристаллизации, инициированной давлением стеклореза на край образца. Магнитная анизотропия в пленках Fe_2Tb переориентируется при воздействии на них давлением [13]. Мы попытались поставить в соответствие процессам структурной самоорганизации, наблюдаемым в пленках Fe_2Tb, изменения в их магнитной структуре. Спонтанная деформация, возникающая в неравновесных материалах, может приводить к перераспределению намагниченности в локальных областях [14]. На рис.2a показано перераспределение намагниченности в закристаллизовавшихся каплеобразных областях.

Место для тонового рисунка

Рис.2. (a) Оптическая фотография рентгеноаморфной пленки Fe_2Tb, помещенной между скрещенными поляроидами, темная область соответствует намагниченности перпендикулярной плоскости пленки. (b) Фотография сферической капли нематика, сделанная в поляризованном свете при скрещенных поляроидах для радиальной конфигурации директора [14]. (c) Картина распределения силового поля для 4938 частиц, полученная методом молекулярной динамики [8]

Проведенная в [15] классификация топологически устойчивых дефектов в каплях нематических жидких кристаллов показала радиальное упорядочение директора с точечным дефектом (ежом) в центре капли. Это соответствовало аналогичным экспериментальным наблюдениям двойного лучепреломления в скрещенных поляризаторах с осью симметрии четвертого порядка, показанных на рис.2b.

В процессах кристаллизации под нагрузкой пленки Fe_2Tb на подложке эффективная двуосность возникает при нагружении типа сжатие-растяжение. В этом случае повторение однотипных структурных единиц подчиняется такому же набору правил, что и в жидком кристалле. Исходное состояние пленки представляет собой нанокристаллиты с осью симметрии второго порядка (ориентация 110 кубической фазы Лавеса, что следует из расшифровки микроэлектронограмм). Дальнодействующие силы, присутствующие в тонких пленках [16], обеспечивают параллельность друг другу темных и светлых секторов на изображении в разных участках пленки.

Подобная картина распределения полей напряжения получена моделированием методом молекулярной динамики поведения частиц в стекле под воздействием напряжения сдвига при исследовании пластической деформации атомнонеупорядоченных сред [8] и представлена на рис.2c. Моделирование проводилось на основе теории СТЗ и демонстрирует распределение поля напряжений в плоскости рисунка. Из сравнения экспериментальных результатов с теоретическими (см. рис.2) можно заключить, что распределения полей напряжений на микроскопическом и мезоскопическом уровнях масштабно инвариантны.

В случае взрывной кристаллизации с сильным изгибом кристаллической решетки либо пластической деформацией с ротационными эффектами модель супер-аррениусовской релаксации согласуется с моделью бифуркации атомной решетки, предложенной в теории катастроф [17]. Симметрия "монокристалла" с осью шестого порядка возникает при нагружении типа сжатие-растяжение в процессе его роста в случае, когда пленка отделена от подложки и находится под воздействием электронного луча (см. рис.1a). В этом случае исходное состояние пленки представляет собой те же нанокристаллиты с осью симметрии второго порядка (ориентация 110 кубической фазы Лавеса, что следует из расшифровки электронограммы). Направление взрывной кристаллизации определяется градиентом температуры, то есть от центра к периферии окружности. Ориентирующее действие напряжений со стороны подложки в этом случае отсутствует. Но возникают условия для появления оси симметрии третьего порядка, по аналогии с появлением такой симметрии в геометрии деформации вязкой жидкости. На рис.3а [18] проиллюстрированы линии тока вязкой жидкости в центральной зоне шестивалковой мельницы, погруженной в эту жидкость. Авторы предполагают возможность использования подобной модели для изучения межмолекулярных взаимодействий. На наш взгляд, теория СТЗ открывает такую возможность для описания неравновесных процессов в неупорядоченном твердом теле, содержащем значительное количество возбужденных атомов.

Место для тонового рисунка

Рис.3. (a) Микрофотография, полученная от пленки: Co-Pd после воздействия электронным лучом на исходную рентгеноаморфную пленку. (b) Дифракция электронов от образца Co-Pd. (c) Иллюстрация линий тока вязкой жидкости для течения в центральной зоне шестивалковой мельницы [18]

Благодаря подвижности структурных элементов (нанокристаллитов с осью симметрии второго порядка) осуществляется их адаптивность. В результате эффективно порождается симметрия с осью шестого порядка, наблюдаемая в эксперименте (см. рис.1, 3). Такая структура способна к самовоспроизведению и является одним из примеров диссипативной структуры, релаксирующей к равновесному состоянию.

На наш взгляд, с достаточным основанием можно заключить, что особенности процессов взрывной кристаллизации в металлических пленках с неравновесной структурой могут быть описаны в рамках современной теории сдвиговой трансформационной зоны, основанной на модели возбужденных атомов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 00-02-17358 и INTAS # 00-100.

1. Н. А. Бульёнков, Д. Л. Тытик, Известия АН (сер. хим.) № 1, 1 (2001).
2. В. С. Жигалов, Г. И. Фролов, Л. И. Квеглис, ФТТ **40**, 2074 (1998).
3. Kazuaki Fukamichi, *Magnetic Properties of Quasicrystals*, Springer series in Solid State Sciences, 126, Physical Properties of Quasicrystals, Ed. Z. M. Stadnic, 1999, p. 295.
4. M. L. Falk and J. S. Langer, Phys. Rev. E **57**, 7192 (1998).
5. J. S. Langer and A. Lemaitre, arXiv:cond-mat/0411038v11998 (2004).
6. H. Z. Cummins, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, A **95** (1999).
7. G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
8. C. Maloney and A. Lemaitre, Phys. Rev. Lett. **93**, 195501 (2004).
9. V. Yu. Kolosov and A. R. Tholen, Acta Materialia **48**, 1829 (2000).
10. Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Ш. Б. Цыдыпов, Б. Д. Сандитов, Физ. и хим. стекла **21**, 5 (2003).
11. Л. И. Квеглис, С. М. Жарков, Е. П. Попёл, ФТТ **44**, 1070 (2002).
12. У. Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*, М.: Мир, т. 1, т. 2, 1977. (W. B. Pearson, *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley-Interscience, A division of John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1972).
13. Л. И. Квеглис, С. М. Жарков, Тезисы докладов международной конференции, г.Красноярск, 1995, стр. 172.
14. E. V. Gomonaj and V. M. Loctev, J. Physics: Cond. Matter. **14**, 3959 (2002).
15. А. В. Шабанов, В. В. Пресняков, В. Я. Зырянов и др., Письма в ЖЭТФ **67**, 696 (1998).
16. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер, *Поверхностные силы*, М.: Наука, 1987.
17. Д. М. Томпсон, *Неустойчивости и катастрофы в науке и технике*, М.: Мир, 1985.
18. Т. Постон, И. Стюарт, *Теория катастроф и ее приложения*, М.: Мир, 1980.