

Л. И. Квеглис
В. Б. Кашкин

ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Монография

Политехнический институт
Институт инженерной физики и радиоэлектроники



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л. И. Квеглис, В. Б. Кашкин

**ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ
В ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНКАХ**

Монография

Ответственный редактор доктор физико-математических наук
академик В. Ф. Шабанов

Красноярск
СФУ
2011

УДК 539.216.2
ББК 22.314
К32

Рецензенты:

Р. Г. Хлебопрос, д-р физ.-мат. наук, проф., директор Международного центра исследований экспериментальных состояний при Красноярском научном центре СО РАН;

А. Г. Багмут, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой «Теоретическая и экспериментальная физика» Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» (Украина)

Квеглис, Л. И.

К32

Диссипативные структуры в тонких нанокристаллических пленках : монография / Л. И. Квеглис, В. Б. Кашкин ; отв. ред. В. Ф. Шабанов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011. – 204 с.

ISBN 978-5-7638-2101-7

Обобщен опыт исследований физических эффектов в диссипативных структурах методами обработки изображений, в том числе с применением преобразования Фурье. Исследованы диссипативные структуры в аморфных и нанокристаллических пленках. Рассмотрено моделирование процессов взрывной кристаллизации и формирующихся атомных структур.

Предназначена для специалистов в области материаловедения и физики конденсированного состояния. Может быть полезна аспирантам и студентам, интересующимся электронной микроскопией.

**УДК 539.216.2
ББК 22.314**

ISBN 978-5-7638-2101-7

© Сибирский федеральный университет, 2011

ВВЕДЕНИЕ

К диссипативным структурам относятся пространственные, временные или пространственно-временные структуры, которые могут возникать вдали от равновесия в нелинейной области, если параметры системы превышают критические значения. Диссипативные структуры могут перейти из одного стационарного состояния в другое в результате неустойчивости предыдущего неупорядоченного состояния при критическом значении некоторого параметра, отвечающего точке бифуркации. В точке бифуркации невозможно предсказать, в каком направлении будет развиваться система: станет ли состояние хаотическим или система перейдет на новый, более высокий уровень упорядоченности. Эффективным математическим аппаратом, позволяющим исследовать диссипативные системы, является аппарат преобразования Фурье.

В настоящей монографии представлены результаты исследования диссипативных структур, формирующихся в металлических пленочных материалах. Цель исследования – установить причины и механизм формирования структурно-упорядоченного состояния из структурно-неупорядоченного за короткий промежуток времени при небольшом энергетическом воздействии, составляющем менее десятой доли от теплоты плавления.

В металлических пленочных материалах, полученных в неравновесных условиях, может быть реализовано большое разнообразие диссипативных структур. Структурный анализ проводился на пленках Co–Pd, Co–Dy, Pr–Ni, Co–C, Fe–C, Fe–Tb и др. Исследуемый процесс инициируется слабым пучком электронов, нагревом или механическим ударом. Взрывная кристаллизация может протекать с появлением жидкой зоны на фронте кристаллизации. Обнаружено, что в результате в пленках на фронте кристаллизации формируются структуры с различной морфологией, характерной для кристаллизации из расплава: реализуются структуры, подобные вязким пальцам – ячейкам Хеле – Шау и конвективным ячейкам Рэлея – Бенара.

На основе визуального наблюдения в электронном микроскопе роста фракталов и сравнения их с компьютерными моделями (модифицированные модели агрегации, ограниченной диффузией, – модели DLA) нами предложен механизм процессов автоволнового окисления и взрывной кристаллизации. В отличие от модели DLA [1, 2], особенностью этих процессов является ротация атомных комплексов размером 20–30 Å в межграничной межзеренной мезофазе.

Широко распространенные дифракционные методы исследования атомной структуры аморфных сплавов не позволяют получать трехмерную пространственную картину расположения атомов. Это вызывает необходимость построения и анализа компьютерных моделей атомной структуры

аморфных материалов, дающих возможность определения координат всех атомов. Нами созданы трехмерные геометрические модели нетривиальных атомных структур, сформировавшихся после взрывной кристаллизации в пленках Fe–Tb, Fe–C. С помощью быстрого Фурье-преобразования результаты моделирования сравниваются с экспериментальными двумерными Фурье-образами – электронограммами. Посредством анализа двумерных Фурье-образов и картин электронной дифракции показано, что в пленках Fe–C, Co–Pd по аналогии с пленками Fe–Tb реализуются тетраэдрически плотноупакованные структуры Франка – Каспера [3–5]. Такие структуры могут быть периодическими аппроксимантами квазикристаллических фаз. Для пленок Fe–C такие структуры являются аттракторами, попадающими в окна периодичности. В результате пленочное магнитное вещество приобретает уникальную структуру, которая, в свою очередь, формирует уникальные магнитные свойства пленочного материала.

Исследования в области структурообразования в атомно-неупорядоченных (стеклообразных) металлических системах широко представлены в литературе [8]. В геометрической модели Бернала для идеальной жидкости предполагается, что атомы, рассматриваемые как твердые шары, занимают вершины пустых полиэдров (симплексов), ребра которых образованы связями между соседними атомами. Длины ребер могут изменяться примерно на 15 %. При этом свободный объем между шарами занимает 25–30 %. Концепция свободного объема является одним из основных подходов, описывающих молекулярно-кинетические процессы в жидкостях и стеклах. Эта концепция не является однозначной. Так, авторы [10] считают, что флуктуационный свободный объем, который рассчитывается по данным о кинетических свойствах вблизи температуры стеклования, составляет всего лишь 2–3 % от общего объема системы. В работе [11], с целью устранить противоречия трактовки понятия «свободный объем», предлагается модель возбужденных атомов, согласно которой энергия активации, равная работе смещения атомов на критическое расстояние, составляет величину близкую к теплоте плавления для неметаллических полимеров.

Эксперименты, проведенные на металлических стеклах, показали, что энергия активации перехода в кристаллическое состояние может составлять величину на порядок большую. Например, в [12, 13] энергия активации межзеренной ползучести наноструктурного никеля составляет 115 кДж/моль. Согласно же релаксационной теории стеклования [14, 15] энергия, заключенная в возбужденном состоянии вещества, может максимально превышать теплоту стеклования примерно в 32 раза.

В монографии разрешено создавшееся противоречие. На основании данных о структуре ближнего и среднего порядков, а также наблюдений *in situ* процессов кристаллизации сделан вывод о существовании возбужденных атомов в объеме (близком к берналовскому) 25–30 % от общего объе-

ма вещества. *Эти возбужденные атомы представляют собой неравновесное состояние вещества.* И. Пригожин [16] называет такое состояние «мезофазой».

В монографии показано, что модели возбужденных атомов и понятие «мезофаза» могут объяснить наблюдаемые в эксперименте ротационные эффекты, а также ряд явлений в пленочных материалах, включая структурную самоорганизацию. В пленках, обладающих большой магнитострикцией, одноосная магнитная анизотропия имеет магнитострикционную природу и может менять величину и знак вследствие градиентов внутренних напряжений, создаваемых диссипативными структурами.

Все вышеперечисленные результаты исследований важны для понимания структуры и физических свойств структурно-неупорядоченных материалов.

Преобразование Фурье (ПФ) является мощным средством анализа и трансформации двумерных изображений. Эта процедура эффективна при фильтрации изображений с целью подавления шума, при генерализации, выделении контуров и др. и позволяет создавать компьютерные модели электронно-микроскопических снимков и с их помощью идентифицировать реальные электронно-микроскопические изображения. По Фурье-образу можно оценивать некоторые параметры объектов на изображениях. Однако многомерные преобразования Фурье требуют значительных вычислительных ресурсов. К настоящему времени разработан ряд быстрых алгоритмов вычисления ПФ. При реализации, например, двумерного ПФ с помощью этих алгоритмов производится вначале вычисление одномерного ПФ по строкам, а затем по столбцам (или наоборот, вначале по столбцам).

В монографии предложен алгоритм двумерного ПФ на основе кубатурных формул, позволивших свести двумерное ПФ к одномерному. Полученный одномерный массив обрабатывается каким-либо алгоритмом быстрого преобразования Фурье. Такой прием увеличивает скорость вычислений в 3–6 раз. Еще более эффективно сведение трех- и более мерного ПФ к одномерному.

Также в монографии рассмотрены проблемы моделирования случайных полей. Такие модели являются моделями многих изображений, получаемых с помощью оптического и электронного микроскопа. Изучены свойства импульсных случайных полей с ближним порядком. Приведены модели некоторых диссипативных структур и их Фурье-образы.

Главы 1, 2, 4, 5 написаны Л. И. Квеглис, глава 3 – В. Б. Кашкиным. Параграфы 3.4 и 3.8.4 написаны при участии О. И. Киселёва.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Возможность появления диссипативных структур в аморфных и нанокристаллических пленках	6
1.1. Некоторые сведения о проблемах самоорганизации	6
1.1.1. Введение	6
1.1.2. Синергетика	7
1.1.3. S-теорема Климонтовича	8
1.1.4. Производство энтропии	12
1.1.5. Принцип максимальности производства энтропии ..	13
1.1.6. Устойчивость	14
1.2. Аморфное и нанокристаллическое состояния, структура и свойства аморфных и нанокристаллических материалов	15
1.2.1. Введение	15
1.2.2. Структуры Франка – Каспера	20
1.2.3. Плавление и квазиплавление нанокристаллических частиц и пленок	22
1.2.4. Проблемы феноменологии очень вязких жидкостей	22
1.2.5. Элементы теории сдвиговой трансформационной зоны	29
1.2.6. Проблема Саффмана – Тейлора	33
1.2.7. Модели агрегации, ограниченной диффузией	35
1.2.8. Взрывная кристаллизация	37
Глава 2. Методы получения и исследования пленочных материалов	43
2.1. Методы получения пленочных материалов	43
2.2. Исследование структуры пленок	45
2.2.1. Магнитный контраст	46
2.2.2. Особенности электронно-дифрактометрического измерения интенсивности в электронограммах	46
2.2.3. Метод просвечивающей электронной микроскопии	49
2.2.4. Моделирование структуры аморфных и нанокристаллических пленок	53
2.2.5. Элементы теории Рюэля – Такенса – Ньюхауса	53
2.2.6. Субгармоническая неустойчивость и окна периодичности	54
2.2.7. Оценка величины внутренних напряжений	55
Глава 3. Двумерное преобразование Фурье и обработка изображений	57
3.1. Свойства преобразования Фурье	57
3.2. Контраст при дефокусировке в электронном микроскопе	61

3.3. Дискретное преобразование Фурье	65
3.4. Новый алгоритм ускорения двумерного дискретного преобразования Фурье	69
3.5. Двумерное изображение: статистический подход	75
3.6. Модели случайных полей	80
3.7. Некоторые свойства спектра мощности импульсного однородного изотропного случайного поля	88
3.8. Обработка изображений	102
3.8.1. Изменение яркости и контраста	102
3.8.2. Линейная фильтрация в частотной плоскости	106
3.8.3. Локальная фильтрация	112
3.8.4. Глобальная фильтрация изображений с использованием сингулярного спектрального анализа	122
Глава 4. Исследования структуры и структурных превращений в аморфных и нанокристаллических пленках	129
4.1. Ближний порядок в нанокристаллических пленках сплавов переходных металлов	129
4.2. Структуры Франка – Каспера в пленках Fe ₂ Tb и Co–Pd	133
4.3. Модульный дизайн трехмерных кластеров	142
4.4. Атомное упорядочение в пленках сплава Co–Pd	144
4.5. Эксперименты по взрывной кристаллизации	149
4.5.1. Пленки Fe–C	149
4.5.2. Пленки Co–C	152
Глава 5. Моделирование процессов взрывной кристаллизации и формирующихся атомных структур	156
5.1. Двумерные структуры	156
5.2. Моделирование трехмерной квазикристаллической структуры	157
5.3. Моделирование процессов автоволнового окисления и взрывной кристаллизации нанокристаллических пленок Fe–C	164
5.3.1. Модификация модели DLA	164
5.3.2. Расчет энергии, запасенной в пленке, с помощью модели активных столкновений Стромберга	167
5.4. Различные формы изогнутых кристаллов	169
5.5. Применение полученных результатов к проблемам высокой ударной вязкости стали Гадфильда	172
Заключение	182
Список литературы	185