

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из проблем физического материаловедения является создание и разработка новых материалов, обладающих комплексом уникальных физических свойств, необходимых для длительной работы в экстремальных условиях. В настоящее время наука достигла такого уровня, что во многих случаях материаловеды могут создавать как конструкционные, так и функциональные материалы с наперед заданными свойствами. При этом разрабатываемая технология их создания сводится не только к выбору химического состава, а в первую очередь к формированию определенной морфологии компонентов и их структуры на различных уровнях.

В последние годы особое место среди новых материалов занимают многокомпонентные гетерогенные системы, находящиеся в аморфном, нано-, микрокристаллическом состояниях. Несмотря на успехи по практическому применению таких материалов, физическая природа многих происходящих в них явлений еще не установлена и требует теоретического обоснования. В частности, изучение нелинейных явлений в многокомпонентных гетерогенных системах в зависимости от пространственного расположения атомов способствует развитию общей теории конденсированного состояния.

Для успешного решения такой сложной задачи большое значение имеет знание особенностей пространственного расположения атомов в аморфных, нано-, микрокристаллических твердых телах и многокомпонентных гетерогенных системах. Поэтому первая часть книги посвящена рассмотрению структуры аморфных твердых тел и композитов с аморфной структурой. В этой же части, написанной д. ф.-м. н. Ю. Е. Калининым и д. ф.-м. н. А. В. Ситниковым, представлены основные методы получения твердых тел с неупорядоченной структурой и многокомпонентных гетерогенных систем.

Вторая часть (авторы Ю. Е. Калинин и А. В. Ситников) посвящена рассмотрению основных механизмов электронного транспорта в гетерогенных системах металл—диэлектрик. В ней также представлены температурные и концентрационные зависимости электрического сопротивления.

В третьей части (авторы д. ф.-м. н. О. В. Стогней и А. В. Ситников) рассмотрены основные механизмы формирования магнитной анизотропии в нанокompозитах ферромагнетик–диэлектрик, процессы намагничивания и высокочастотные магнитные свойства таких гетерогенных систем.

Четвертая часть (авторы О. В. Стогней и А. В. Ситников) посвящена магнитотранспортным явлениям в различных наногранулированных композитах ферромагнетик–диэлектрик.

В пятой части (авторы Ю. Е. Калинин и А. В. Ситников) проведен анализ электрических и магнитных свойств в новых гетерогенных наноструктурах $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si}:\text{H}]_{30}$.

В шестой части (автор д. ф.-м. н. С. А. Гриднев) рассмотрены магнитоэлектрические явления в сложных гетерогенных системах ферромагнетик–пьезоэлектрик.

Общее научное редактирование рукописи выполнено С. А. Гридневым.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ СИСТЕМ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ

Физические свойства твердотельных конденсированных сред определяются пространственным распределением атомов. Большинство твердых тел имеют кристаллическую структуру с размером кристаллитов микроскопического диапазона. При уменьшении размеров кристаллитов до нанометрового диапазона или формировании аморфной структуры физические свойства твердых тел существенно изменяются вследствие проявления квантовых эффектов. Еще большие изменения физических свойств проявляются в гетерогенных системах, у которых размеры включений составляющих фаз равны нескольким нанометрам.

С учетом вышесказанного рассмотрение пространственного расположения атомов в гетерогенных системах начинается со структуры аморфных твердых тел, а также специальных методов их получения. Завершается данная часть рассмотрением морфологии наногранулированных композитов металл—диэлектрик.

1.1. Структура аморфных твердых тел

Основными прямыми экспериментальными методами исследования структуры аморфных твердых тел являются дифракция рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, а также получивший в последние годы широкое распространение метод EXAFS — протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей. Если при рассеянии электронов требуются аморфные металлы и сплавы с толщиной пленки менее 100 нм, то эксперименты по рассеянию нейтронов, напротив, необходимо проводить на образцах большой толщины, чтобы можно было получать доступные для измерений значения интенсивности рассеяния. Для всех указанных методов атомные факторы рассеяния различны, поскольку рассеяние определяется распределением плотности электронов, электрического потенциала или атомных ядер соответственно для дифракции электронов, рентгеновских лучей и нейтронов. В случае рассеяния нейтронов доля неупругого рассеяния может быть особенно большой.

Важными методами изучения структуры аморфных твердых тел являются также электронно-микроскопический анализ и методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Исследование

аморфных металлических сплавов (АМС) с помощью эффекта Мессбауэра и ядерного магнитного резонанса позволяют делать заключение о ближнем порядке расположения атомов в изучаемых образцах. При анализе структуры аморфных твердых тел широко используются и другие (косвенные) методы исследования. Например, о структурном состоянии, и в особенности о возникающих в структуре изменениях, можно судить по магнитным, упругим, неупругим, электрическим и другим структурно-чувствительным свойствам изучаемых аморфных твердых тел.

Попытки теоретического описания структуры аморфных твердых тел связаны со значительными трудностями. Если структуру неупорядоченных систем, находящихся в термодинамическом равновесии (например, газа или жидкости), можно описывать, используя функции распределения в одно-, двух-, или многочастичном приближениях, то для теоретического описания структуры неравновесных систем возникают некоторые трудности. В настоящее время о пространственном расположении атомов в аморфных твердых телах судят на основании некоторых структурных моделей, основанных на разумных физических представлениях, либо по данным анализа особенностей расположения атомов в реальных АМС, определенных методом интегрального фурье-преобразования измеренной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (или нейтронов).

1.1.1. Способы описания аморфной структуры

Для описания структуры аморфных твердых тел используется функция радиального распределения (ФРП) и другие связанные с ней функции [1.1,1.2]. Функция радиального распределения является важнейшей характеристикой и для системы, состоящей из атомов одного сорта, определяется как

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (1.1)$$

где r — расстояние от фиксированного атома; $\rho(r)$ — функция атомного распределения или парная функция атомного распределения, определяемая как

$$\rho(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{l \neq m}^N \delta[r - (r_l - r_m)], \quad (1.2)$$

которая имеет следующий физический смысл: если систему координат совместить с центром одной из частиц (m фиксировано), то произведение $\rho(r) dV$ представляет собой среднее число частиц в элементе объема dV , который характеризуется радиусом-вектором r . Здесь $\delta(r)$ — дельта-функция Дирака, N — число атомов, а через r_l и r_m обозначены координаты центров тяжести атомов.

Функция $W(r)$ представляет собой число атомов в сферической ячейке радиусом r и толщиной слоя, равного единице. Эта функция равна нулю для величин r , меньших диаметра сферы атома, а с увеличением расстояния r корреляция между частицами постепенно затухает, и при $r \rightarrow \infty$ функция $\rho(r)$ стремится к среднему значению $\rho_0 = N/V$, где N — число частиц, V — объем. Функция радиального распределения характеризуется большим первым пиком, соответствующим первым ближайшим соседям, и постепенно расширяющимися пиками меньшей интенсивности, которые соответствуют вторым, третьим и т. д. соседним частицам вокруг выбранного атома.

Часто вместо функции $W(r)$ используются приведенная функция радиального распределения

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (1.3)$$

и парная функция радиального распределения

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0. \quad (1.4)$$

Функция радиального распределения и приведенная ФРП связаны простым соотношением

$$W(r) = rG(r) + 4\pi r^2 \rho_0. \quad (1.5)$$

При описании аморфных твердых тел, состоящих из атомов n различных элементов, полная ФРП определяется как

$$W(r) = 4\pi r^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij} \rho_{ij}(r), \quad (1.6)$$

в которую парциальные функции атомного распределения $\rho_{ij}(r)$ входят с определенными весовыми множителями w_{ij} . Парциальные функции атомного распределения $\rho_{ij}(r)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) представляют собой среднюю плотность частиц j -го сорта в элементе объема dV с координатой r , если в точке с координатой $r = 0$ находится частица i -го сорта.

В результате экспериментального исследования рассеяния рентгеновских лучей, электронов или нейтронов можно находить не сами функции распределения, а только их фурье-образ. Например, интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей группой атомов одного сорта, определяемая экспериментально, выражается формулой

$$I_N(K) = N |f(K)|^2 \int_0^V q_N(r) \exp(-iKr) dV, \quad (1.7)$$

где N — число атомов; $q_N(\mathbf{r})$ — структурный фактор, описывающий интерференцию волн, рассеянных атомами вещества в сторону приемника

излучения; $f(K)$ — атомный фактор, т. е. величина, определяющая рассеяние рентгеновских лучей изолированным атомом; $K = k - k'$, а k и k' — волновые векторы для падающего и отраженного лучей соответственно. Абсолютная величина K определяется длиной волны λ используемого рентгеновского излучения и углом рассеяния Θ (угол 2Θ представляет собой угол между падающим и отраженным лучами, т. е. между векторами k и k'):

$$K = 4\pi \sin(\Theta/\lambda). \quad (1.8)$$

Экспериментаторы очень часто вместо интенсивности рассеяния используют интерференционную функцию, называемую структурным фактором:

$$J(K) = \frac{I_N(K)}{N |f(K)|^2}. \quad (1.9)$$

С помощью фурье-преобразования выражений (1.7) и (1.9) можно найти приведенную функцию радиального распределения:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_o] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [J(K) - 1] \sin(Kr) K dK. \quad (1.10)$$

Выражение, стоящее под интегралом,

$$K [J(K) - 1] = F(K), \quad (1.11)$$

называют приведенной интерференционной функцией.

Для аморфных многокомпонентных систем экспериментально измеренная интенсивность когерентного рассеяния может быть записана следующим образом:

$$I_N(K) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i f_i(K) f_j^*(K) \frac{4\pi}{K} \int_0^{\infty} [q_{ij}(r) - \rho_{0,j}] \sin(Kr) r dr, \quad (1.12)$$

а полная интерференционная функция

$$J(K) = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij}(K) \frac{4\pi}{K} \int_0^{\infty} \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{C_j} - \rho_o \right] \sin(Kr) r dr, \quad (1.13)$$

где $\rho_{o,j} = (N_j/N) \rho_o$; ρ_{ij} — парциальные функции атомного распределения; $f^*(K)$ — функция, комплексно сопряженная с функцией $f(K)$; $w_{ij}(K)$ — весовые множители, определяемые соотношением

$$w_{ij}(K) = C_i C_j f_i(K) f_j^*(K) / |f(K)|. \quad (1.14)$$

В последнем выражении C_i и C_j — коэффициенты, равные концентрациям отдельных компонентов; $\langle f(K) \rangle$ — усредненный по структуре атомный

фактор. Отдельные слагаемые в выражении (1.13) без весовых множителей называют парциальными интерференционными функциями.

Как и в случае однокомпонентных систем, можно также ввести полную приведенную функцию радиального распределения

$$G(r) = 4\pi r \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij} \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{C_j} - \rho_o \right] \quad (1.15)$$

или

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [J(K) - 1] \sin(Kr) K dK. \quad (1.16)$$

Так как интенсивность рассеяния $I(K)$ экспериментально может быть измерена только до максимальных значений $K_{\max} \approx 100 - 200 \text{ нм}^{-1}$ (при больших значениях K величина $I(K)$ очень мала), то при вычислении ФРП возникают дополнительные трудности. Для частичного их преодоления используют приближенную формулу [1.1]

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{k_{\max}} [J(K) - 1] \exp(bK^2) \sin(Kr) K dK. \quad (1.17)$$

Типичные значения $b = (0,05 - 0,2) \text{ нм}$. Для исключения интенсивности рассеяния под малыми углами, связанного с дефектами структуры, в соотношении (1.17) вводится нижний предел интегрирования, соответствующий минимальным значениям $K_{\min} \approx 10 - 20 \text{ нм}^{-1}$.

Все введенные выше функции используются для изучения структуры аморфных твердых тел. Каждая функция имеет свои достоинства и недостатки. Важнейшими, однако, являются интерференционная функция $J(K)$, функции $W(r)$ и $G(r)$, а также парная функция распределения $g(r)$. Из экспериментальных функций можно определить параметры ближнего порядка. Например, по площади под первым пиком ФРП однокомпонентной аморфной системы можно определить среднее координационное число, т. е. число ближайших соседей

$$Z = \int_0^{r_{\min}} \rho(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1.18)$$

а по положению первого максимума — среднее межатомное расстояние данной структуры. Здесь r_{\min} — координата первого минимума ФРП.

Для многокомпонентной системы расчет параметров ближнего порядка осложняется, поскольку для их описания используется сумма парциальных функций атомного распределения $\rho_{ij}(r)$ с их весовыми множителями $w_{ij}(K)$, показывающими относительный вклад отдельных

компонентов в полную интерференционную функцию или полную приведенную ФРР.

В случае бинарных аморфных сплавов при помощи трех независимых исследований интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (на различных длинах волн) можно определить все три парциальные интерференционные функции парного распределения $J_{11}(K)$, $J_{12}(K)$, $J_{22}(K)$ [1.2] и другие введенные выше функции. Если путем таких экспериментов удастся, например, определить парциальные функции атомного распределения $\rho_{ij}(r)$, то становится возможным оценить парциальное координационное число Z_{ij} , которое представляет собой число ближайших атомов j -го типа вокруг атома i -го типа, т. е.

$$Z_{ij} = \int_0^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr, \quad (1.19)$$

где r_{\min} — координата первого минимума для каждой из функций в $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$.

Поскольку функция атомного распределения $\rho_{ij}(r)$, представляющая собой число атомов (i -го и j -го типов) на единицу объема на расстоянии r от атома, определяется как

$$\rho_i(r) = \sum_j \rho_{ij}(r), \quad (1.20)$$

число ближайших соседних атомов около атома i -го типа равно

$$Z_i = \sum_j Z_{ij}. \quad (1.21)$$

Среднее координационное число для сплава можно также определить по формуле (1.18), где $\rho(r)$ представляет собой полную функцию атомного распределения.

1.1.2. Экспериментальные результаты исследования некоторых аморфных структур

Однокомпонентные аморфные твердые тела. Чистые металлы с аморфной структурой, как правило, получают методом вакуумного осаждения на охлаждаемые подложки, а экспериментальные ФРР вычисляют из данных по рассеянию электронов на тонких пленках. Интерференционные функции $J(K)$ многих металлов (Ni, Fe, Co, Mn, Au и др.) имеют интенсивный первый пик и второй пик с плечом в области высоких значений K [1.2]. ФРР и приведенная ФРР характеризуются расщеплением второго пика на два (один из которых сильный, а другой слабый) с отношением расстояний к первому пику, приблизительно одинаковым для большинства исследованных металлов $r_2/r_1 \approx 1,67$ и $r_2'/r_1 \approx 1,93$.

Первое отношение ($r_2/r_1 \approx 1,67$) является близким к среднему значению отношения расстояний между вершинами двух тетраэдров с общими ребрами в плоскости, в то время как второе отношение $r_2'/r_1 \approx 1,93$ приближается к расстоянию $2d$ для трех коллинеарных сфер, где d — диаметр сферы. Следует отметить, что для всех исследованных металлов отсутствует расстояние $\sqrt{2}d$, характеризующее октаэдрические пустоты плотноупакованных гранцентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) решеток.

Для примера на рис. 1.1 приведены интерференционные функции для аморфных металлов железа и никеля, определенные методом рассеяния электронов, а на рис. 1.2 — рассчитанные парные функции радиального распределения $g(r)$ [1.1]. Анализ представленных данных показывает, что расстояние между ближайшими соседями неодинаково (уширение первого пика). Для рассматриваемых аморфных металлов первый пик наблюдается примерно при $r_1 = 0,25$ нм и его ширина составляет около 0,05 нм (т. е. до 20%), что характерно для многих чистых металлов. Для аморфных полупроводников (Si, Ge, As, Se), наоборот, характерно весьма малое уширение первого максимума ФРР, т. е. малый разброс расстояний между ближайшими соседями [1.3]. Сравнительно большая величина Δr_1 для металлов и некоторых полупроводников (например, С, Sb) может быть связана с наложением пиков ФРР, соответствующих несколько различающимся межатомным расстояниям. Так, в аморфном

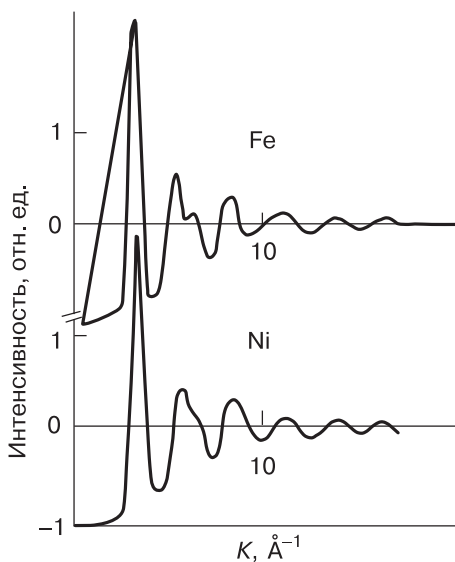


Рис. 1.1. Интерференционные функции для аморфных железа и никеля, определенные методом рассеяния электронов

[. . .]