

Способы исследования атомно-неупорядоченных (аморфных) твердых тел

Комогорцев С.В.
2014

Физика твердого тела на фундаменте физики кристаллов



Связь физических
свойств с
термодинамическим
и потенциалами

Связь физических
свойств с атомной
структурой кристалла

Термодинамика

**Принцип минимума
термодинамического
потенциала**

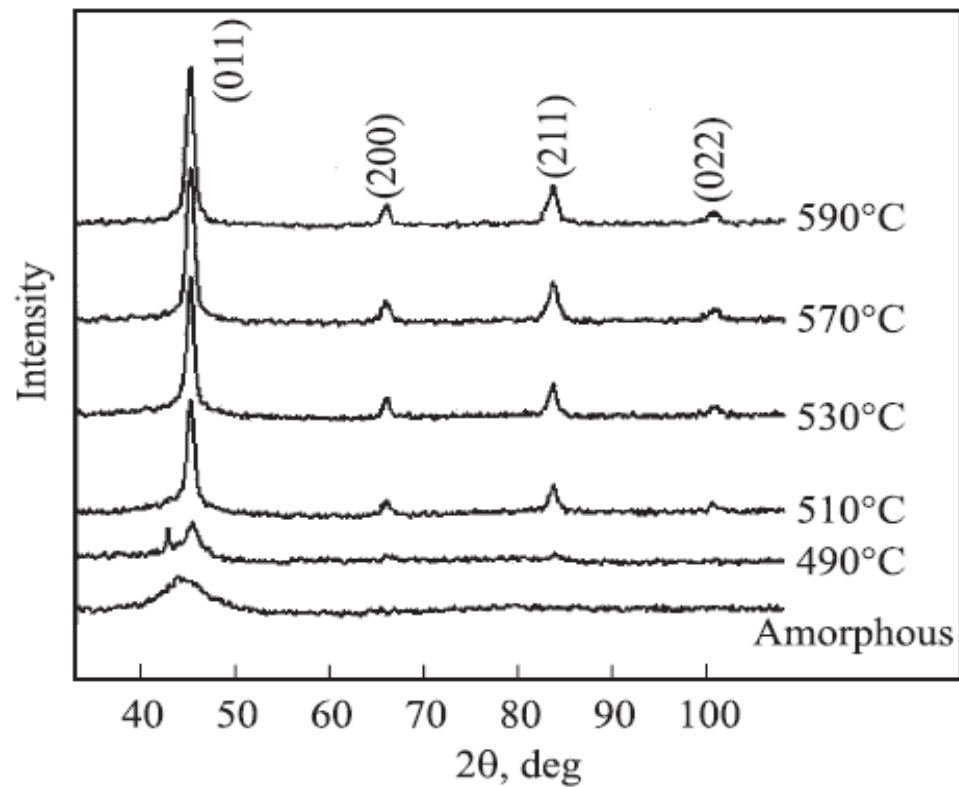
ДТА

Кристаллография

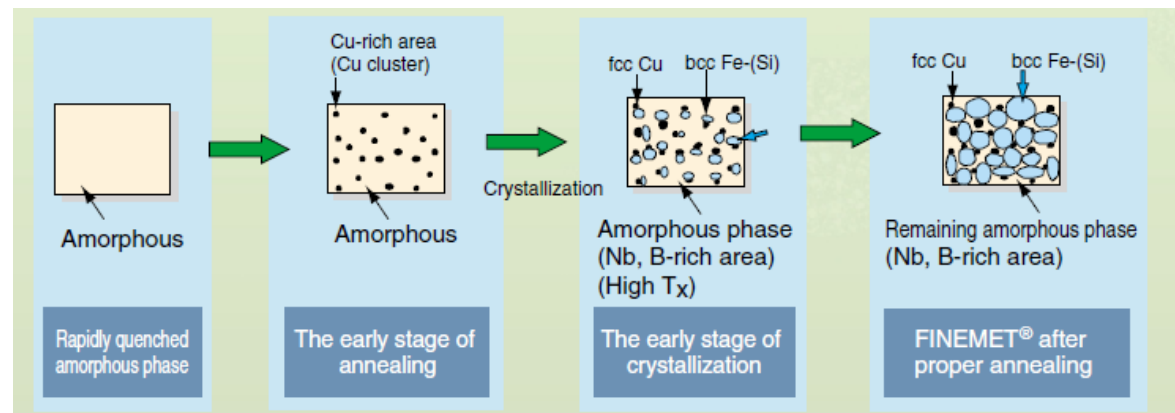
Дальний порядок

Дифракционные методы
исследования

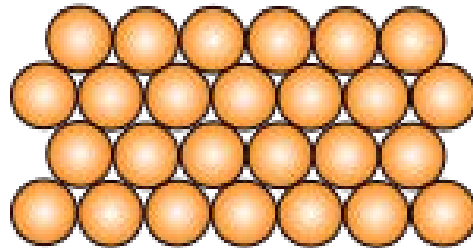
Рис. 1. Рентгенограммы сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, отожженного в течение 1 h при различных температурах.



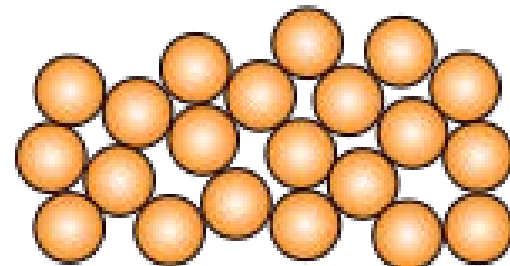
С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, П.А. Кузнецов, А.И. Беляева, Г.Н. Бондаренко, Л.А. Чеканова // Физика Твердого Тела **52**, 2143 (2010).



Кристалл



Аморфное тело



Минимум
термодинамического
потенциала

+

-

Дальний порядок

+

-

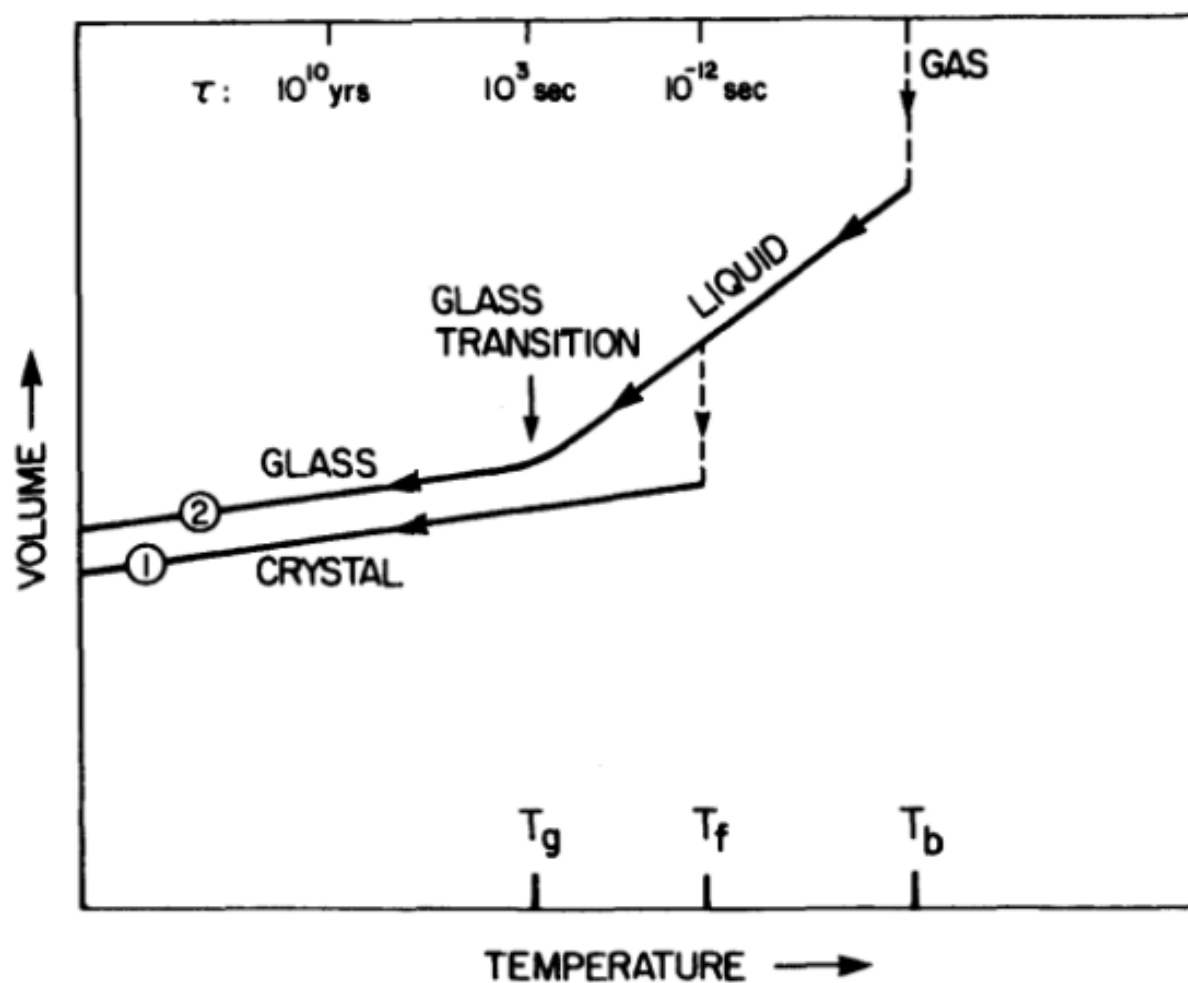


Figure 1.1 The two general cooling paths by which an assembly of atoms can condense into the solid state. Route ① is the path to the crystalline state; route ② is the rapid-quench path to the amorphous solid state.

Способы получения металлических стёкол

Осаждение газообразного металла

Вакуумное напыление

Распыление

Химические реакции в газовой фазе

Затвердевание жидкого металла

Закалка из жидкого состояния

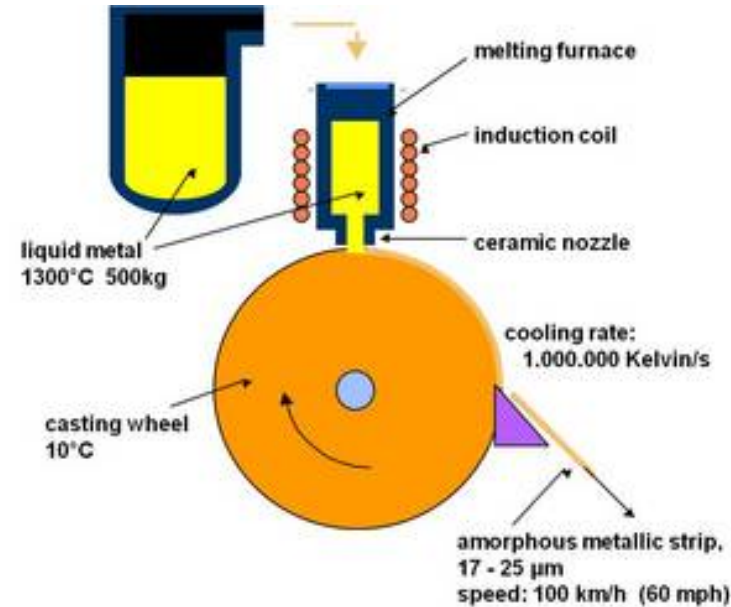
Нарушение кристаллической структуры твёрдого металла

Облучение частицами

Воздействие ударной волной

Ионная имплантация

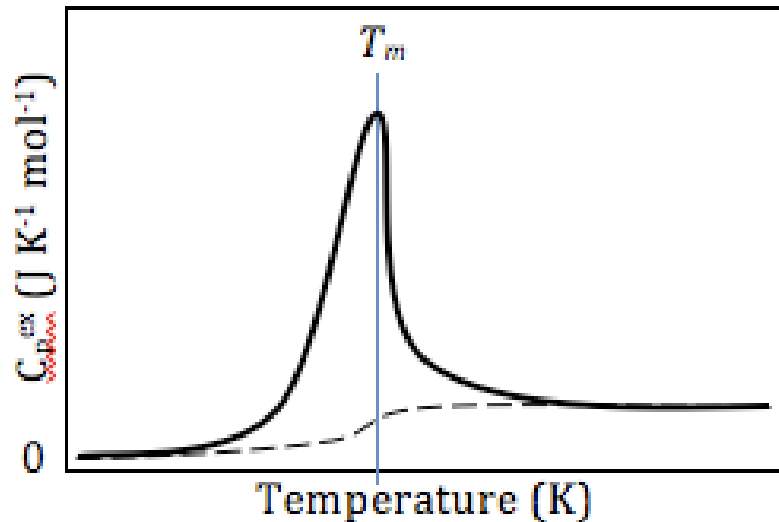
Электролитическое осаждение из растворов



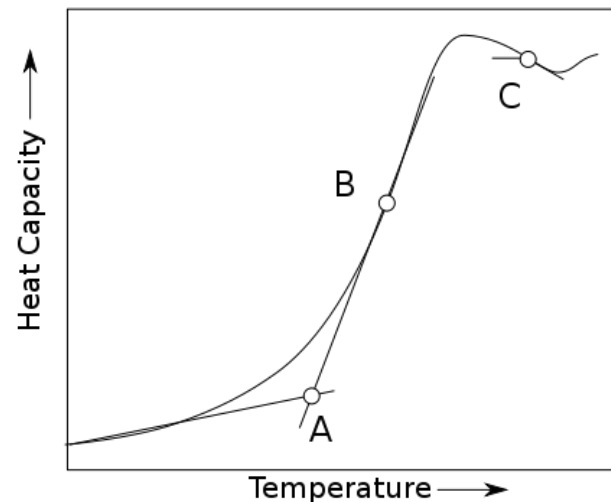
Термодинамика

Дифференциальный термический анализ (ДТА)

кристаллизация



витрификация



Thus, the liquid-glass transition is not a transition between states of [thermodynamic equilibrium](#). It is widely believed that the true equilibrium state is always crystalline. Glass is believed to exist in a kinetically locked state, and its entropy, density, and so on, depend on the thermal history. Therefore, the glass transition is primarily a dynamic phenomenon. Time and temperature are interchangeable quantities (to some extent) when dealing with glasses, a fact often expressed in the [time-temperature superposition](#) principle. On cooling a liquid, *internal degrees of freedom successively fall out of equilibrium*. However, there is a longstanding debate whether there is an underlying second-order phase transition in the hypothetical limit of infinitely long relaxation times.

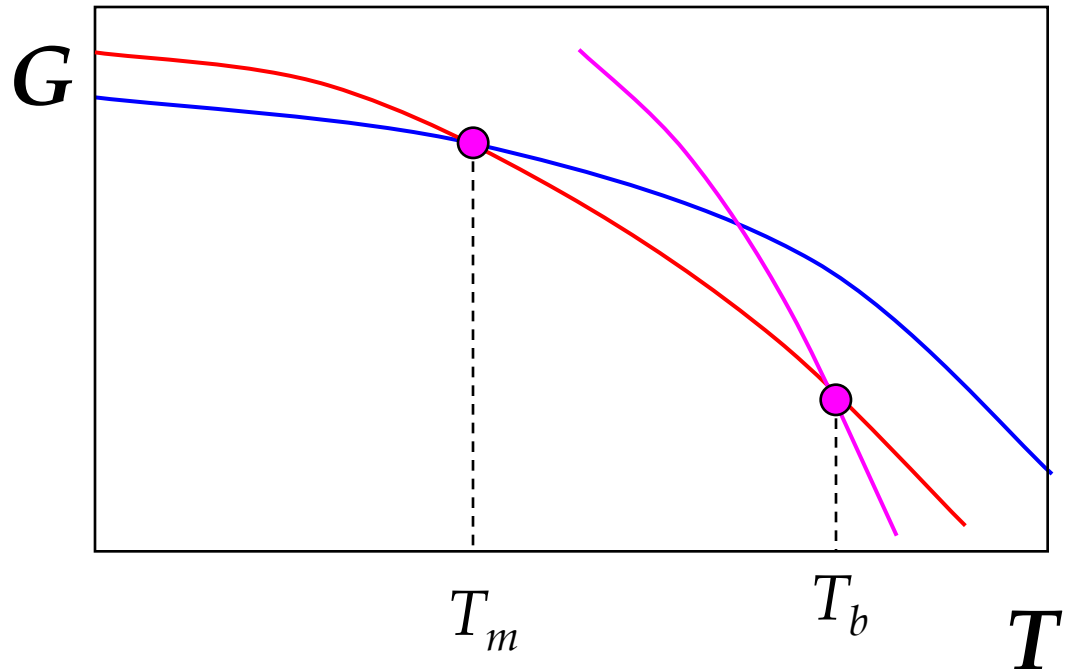
Свободная энергия и фазовые диаграммы материалов

$$G_S = H_S - S_S T$$

$$G_L = H_L - S_L T$$

$$G_G = H_G - S_G T$$

$$S_S < S_L < S_G$$

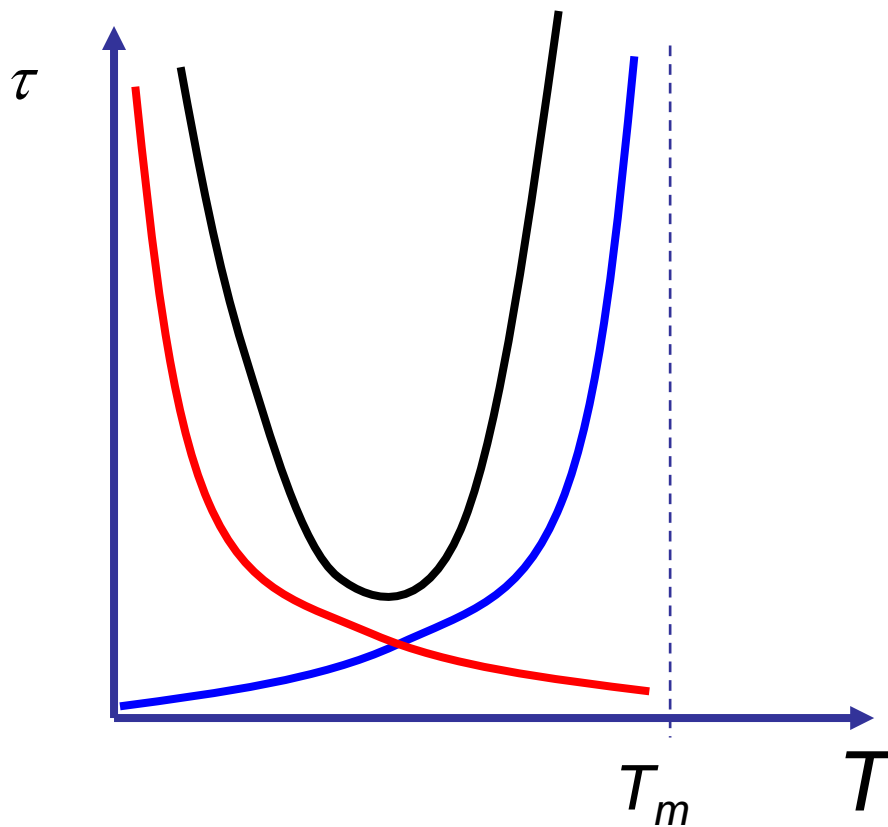


— Solid
— Liquid
— Gas

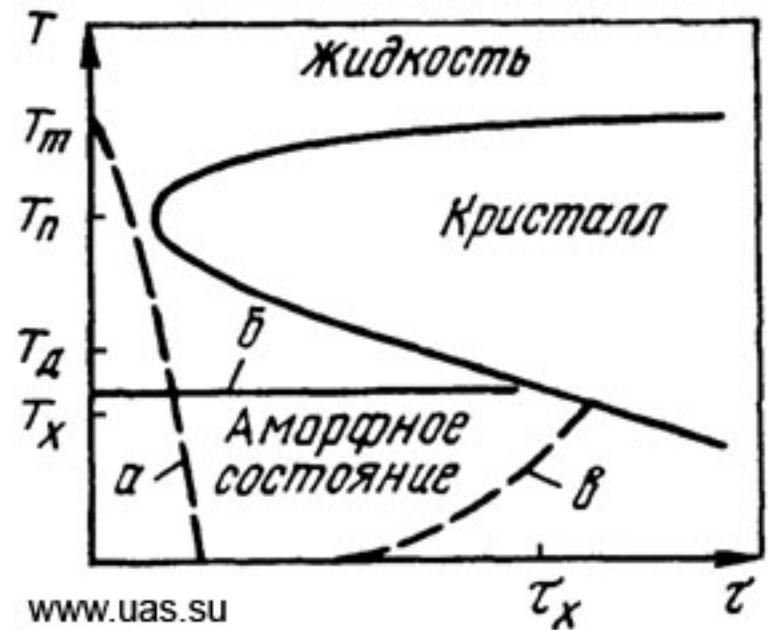
Характерные времена и температуры перехода из жидкости в твердую фазу

Time for the nuclear growth

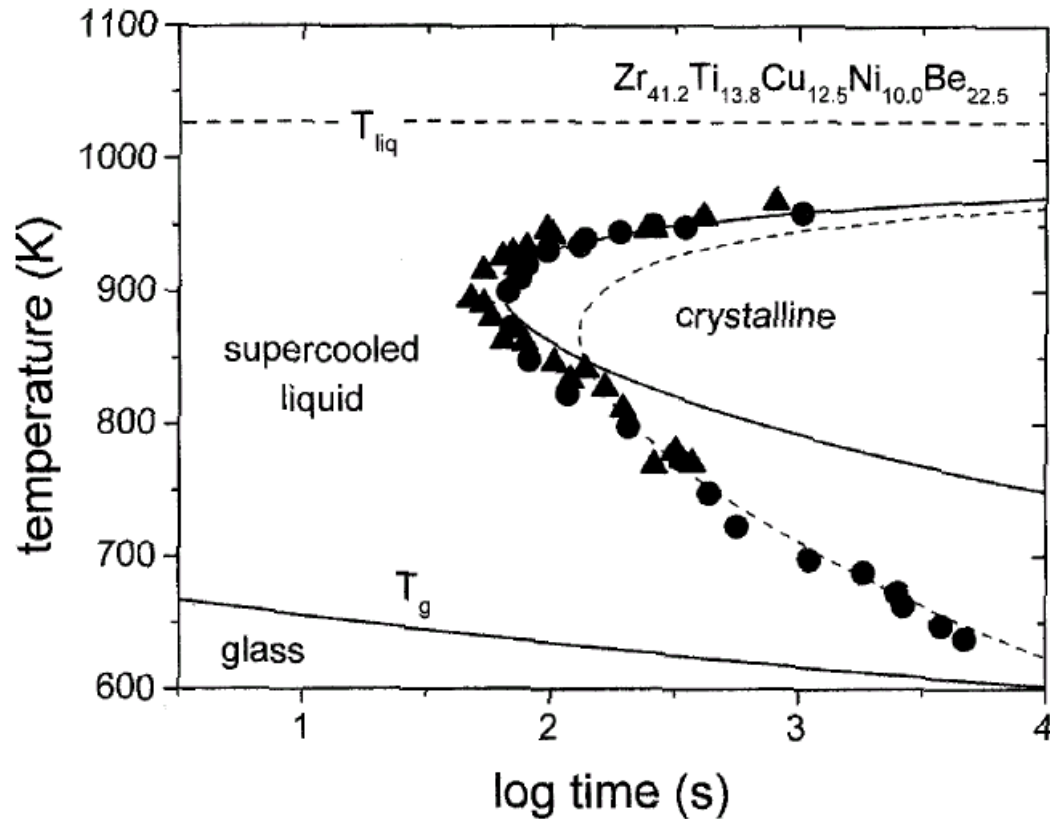
Nucleation time



TTT-diagram



Thermophysical Properties of Bulk Metallic Glass-Forming Liquids



A time-temperature-transformation diagram for the primary crystallization of V1. Data obtained by electrostatic levitation (s)[10](#) and processing in high-purity carbon crucibles (l)[11](#) are included. Calculated times for a crystalline volume fraction of $x = 10^{-4}$, using $\text{Deff} \propto h^{-1}$ (solid line) and $\text{Deff} \propto \exp(Q_{\text{eff}}/kT)$ (dashed line).

Neutron diffraction analysis on FINEMET alloys

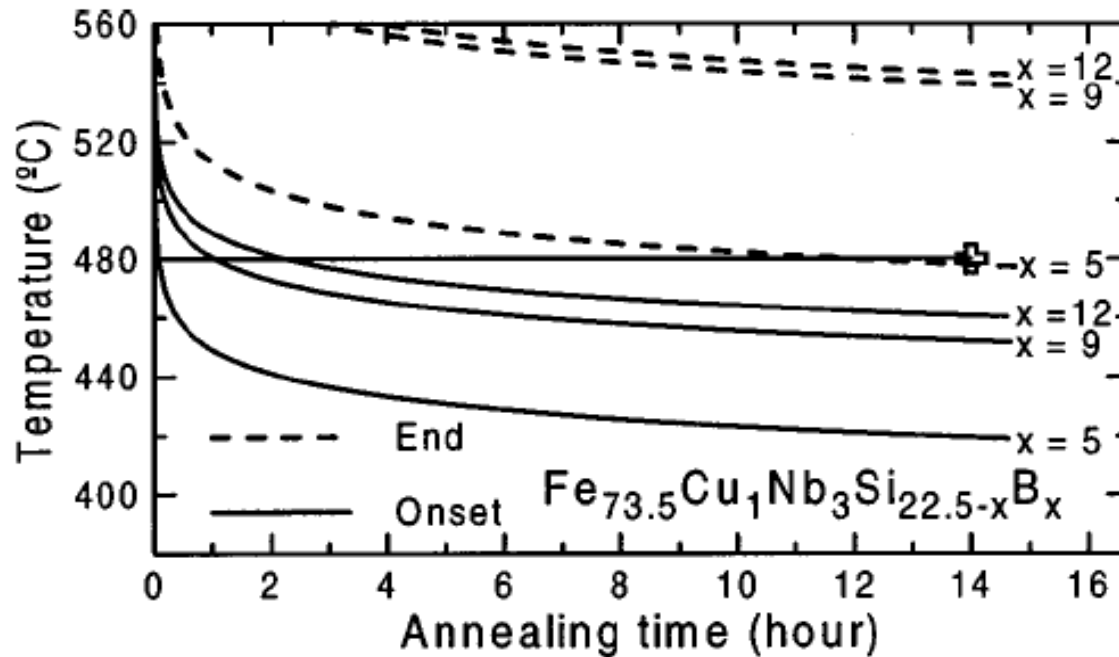


FIG. 5. TTT diagram of crystallization process of three amorphous alloys.

J. Zhu, N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-Mora, and W.S. Howells,
J. Appl. Phys. **84**, 6565 (1998).



GeSbTe

$T_m \approx 500^\circ\text{C}$

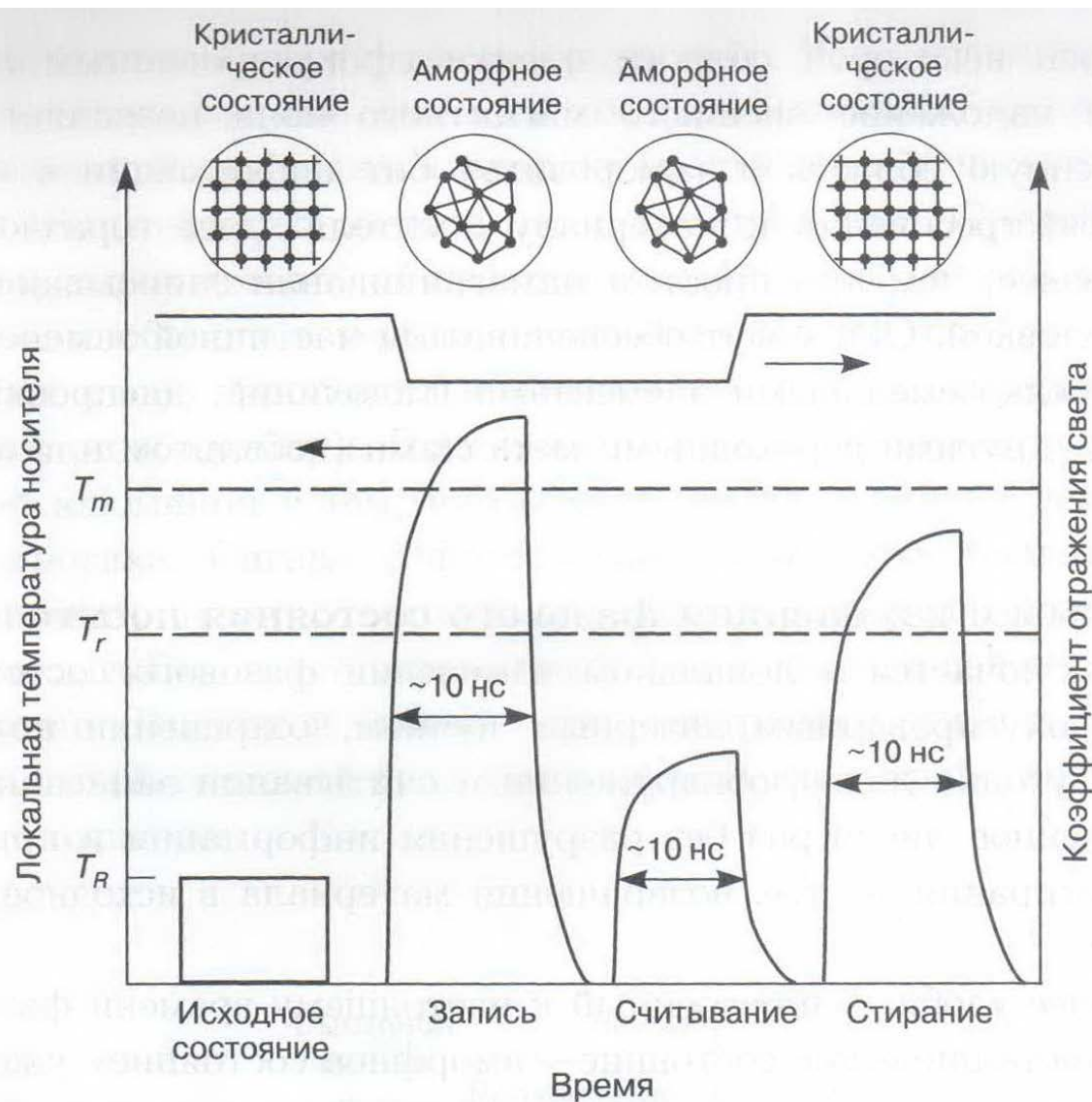


Рис. 5.20. Принципиальная схема записи, считывания и стирания информации в среде, испытывающей фазовый переход: T_m , T_r и T_R — температура плавления, рекристаллизации и окружающей среды соответственно

Амплитуда рассеянной волны рентгеновского излучения

↓

Структурный фактор базиса

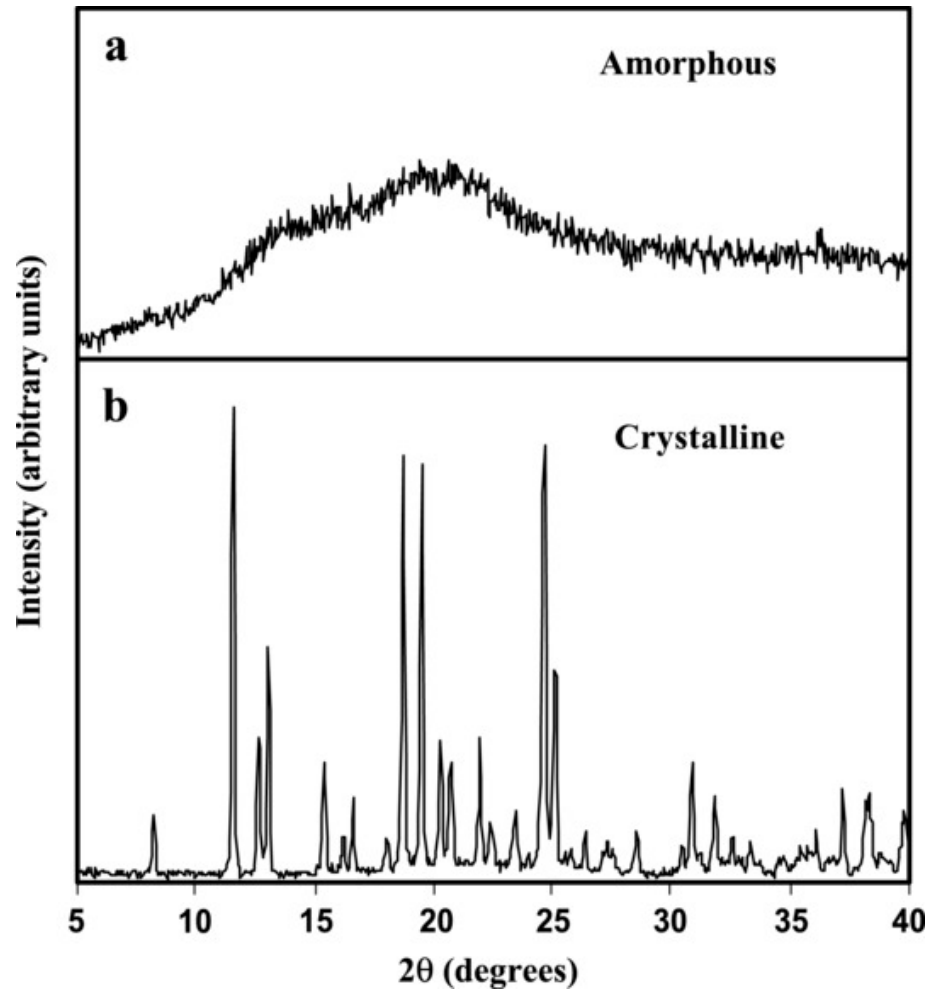
$$A(hkl) \sim S(q) = 1 + n \int_0^{\infty} g(R) \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 dR.$$



↑

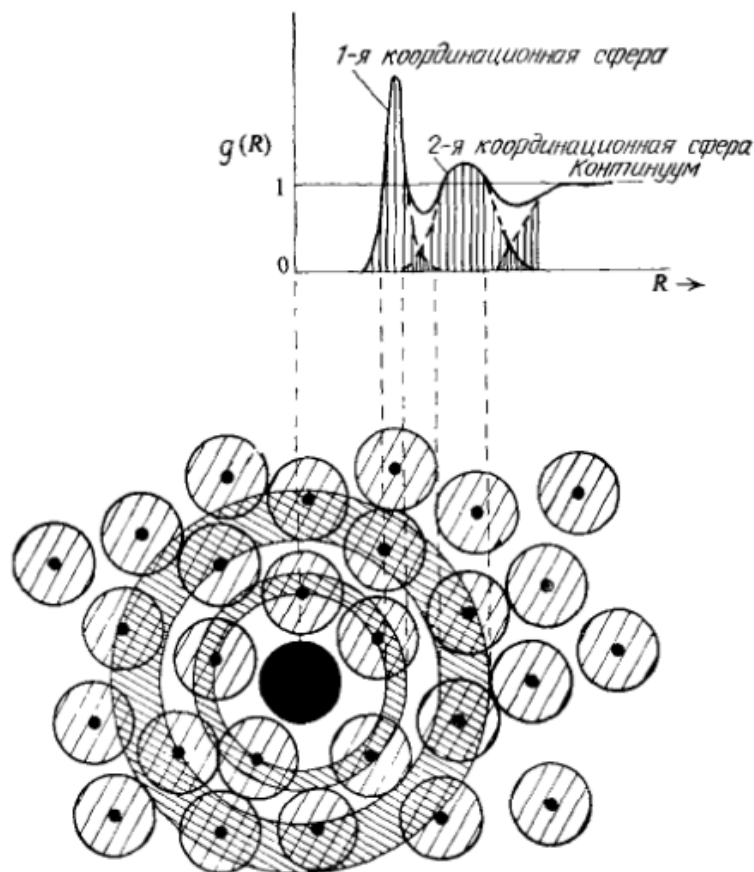
Функция радиального распределения

Атомный порядок в стеклах (сахароза)



Атомный порядок в стеклах

Ближний порядок	есть
Средний порядок	?
Дальний порядок	нет



2.27. Характерные «черты» радиальной функции распределения.

Атомный порядок в стеклах

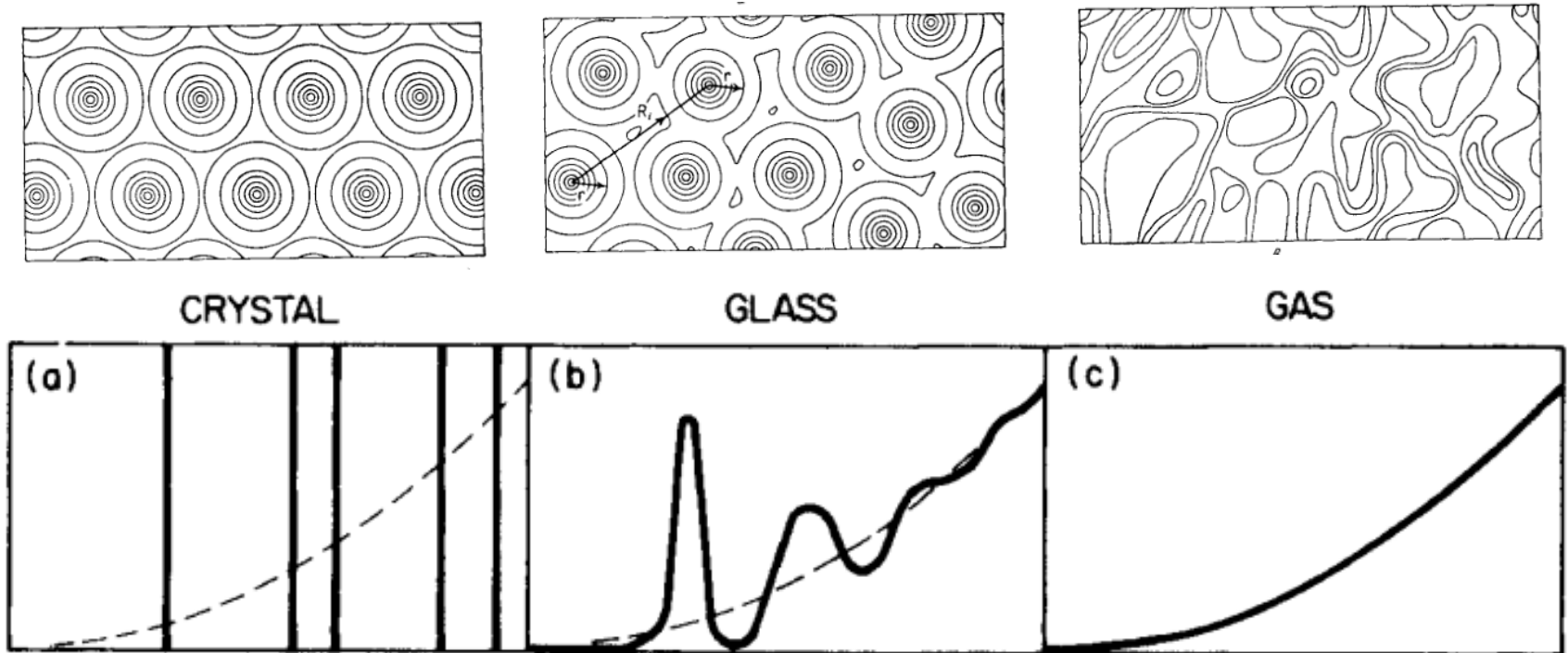
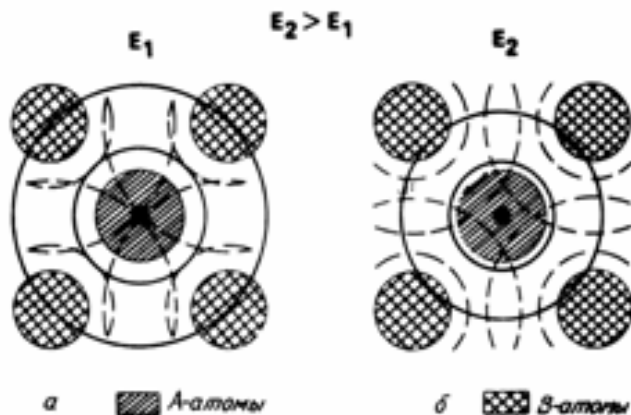


Figure 2.3 Schematic sketches of the radial distribution functions for (a) a crystalline solid, (b) an amorphous solid, and (c) a gas. These distributions schematically correspond to the atomic arrangements sketched in Fig. 1.6.

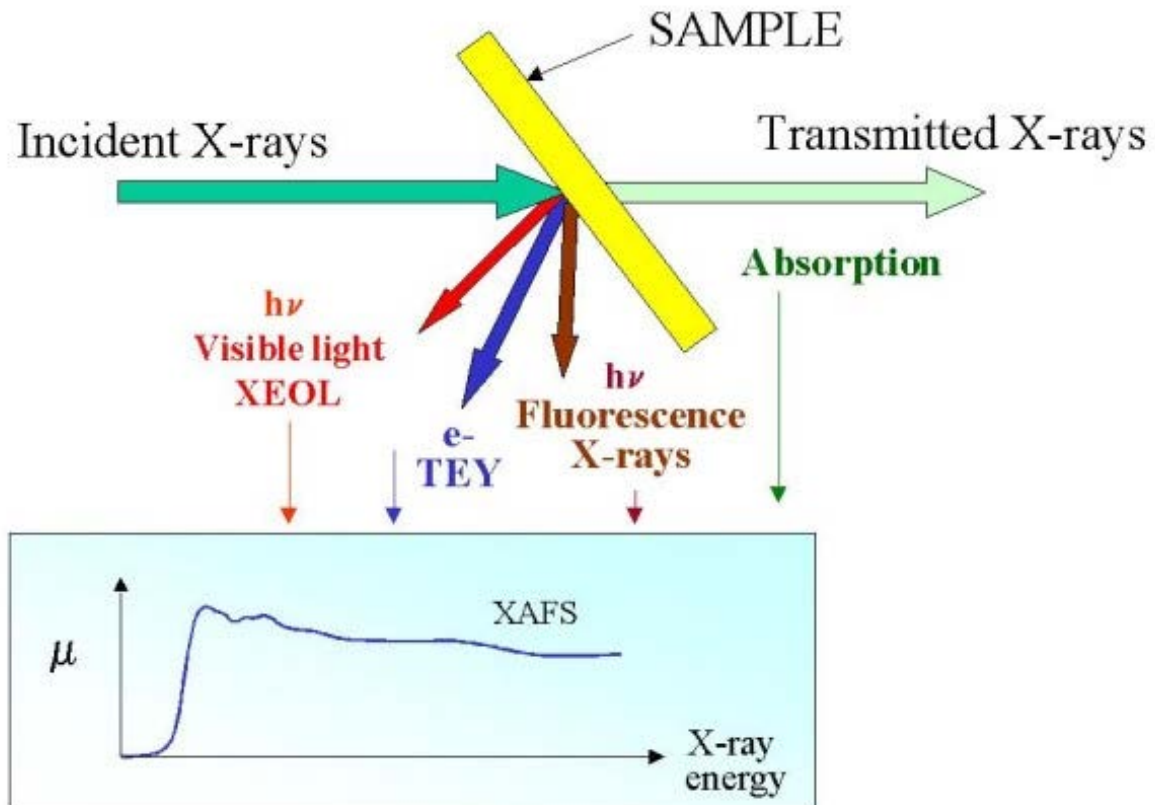
Анализ тонкой структуры рентгеновского поглощения

Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

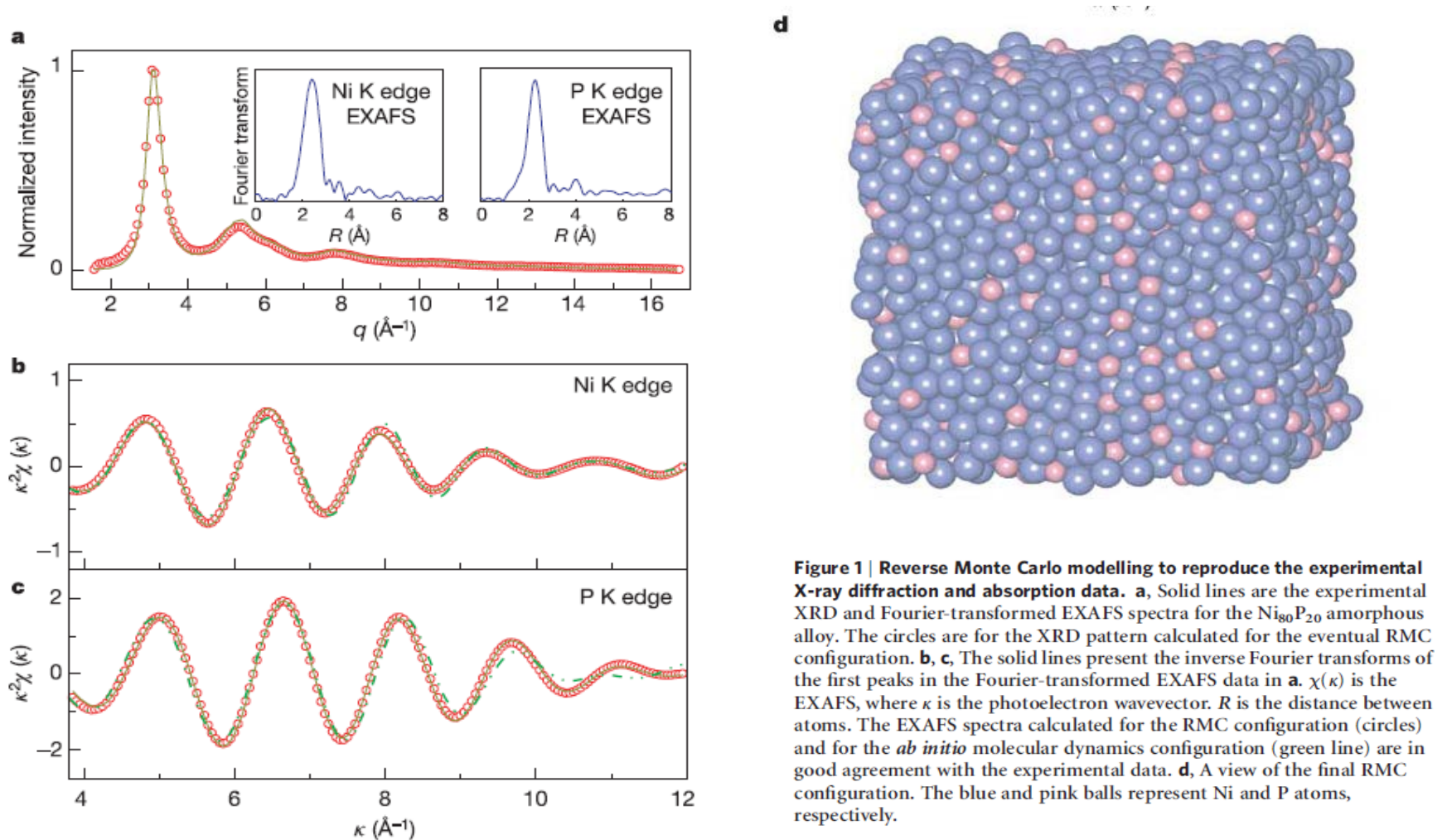


XAFS measurements

Principle scheme



Атомный порядок в стеклах



H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, and E. Ma, Nature **439**, 419 (2006)

Атомный порядок в стеклах

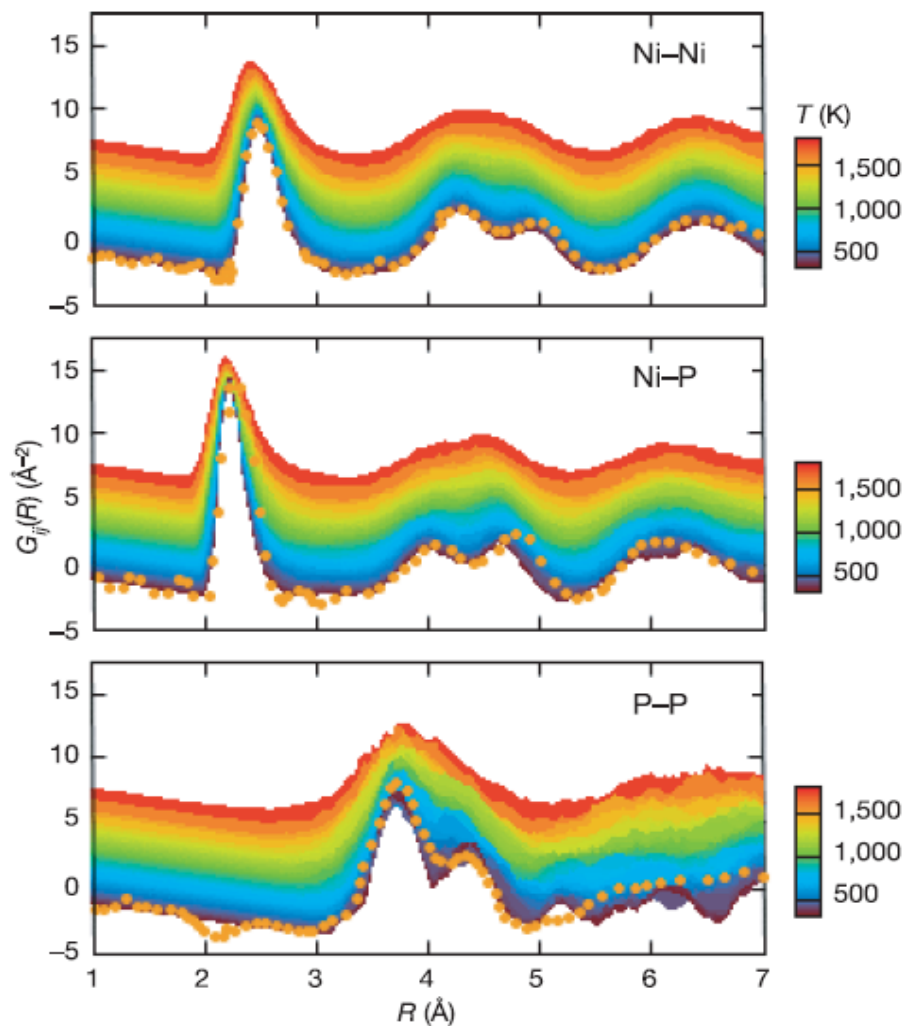


Figure 2 | The evolution of partial RRDFs of the $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ liquid observed in *ab initio* molecular dynamics simulations. The partial RRDFs, $G_{ij}(R)$, change as a function of temperature during the cooling and glass formation of the $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ liquid. $G_{ij}(R) = 4\pi R[\rho_{ij}(R)/c_j - \rho_0]$, where $\rho_{ij}(R)$ is the atomic density of the j atom at distance R from an i atom, and ρ_0 is the mean atomic density. The experimental data for this glass are also shown for comparison (orange circles, redrawn from ref. 13).

Атомный порядок в стеклах

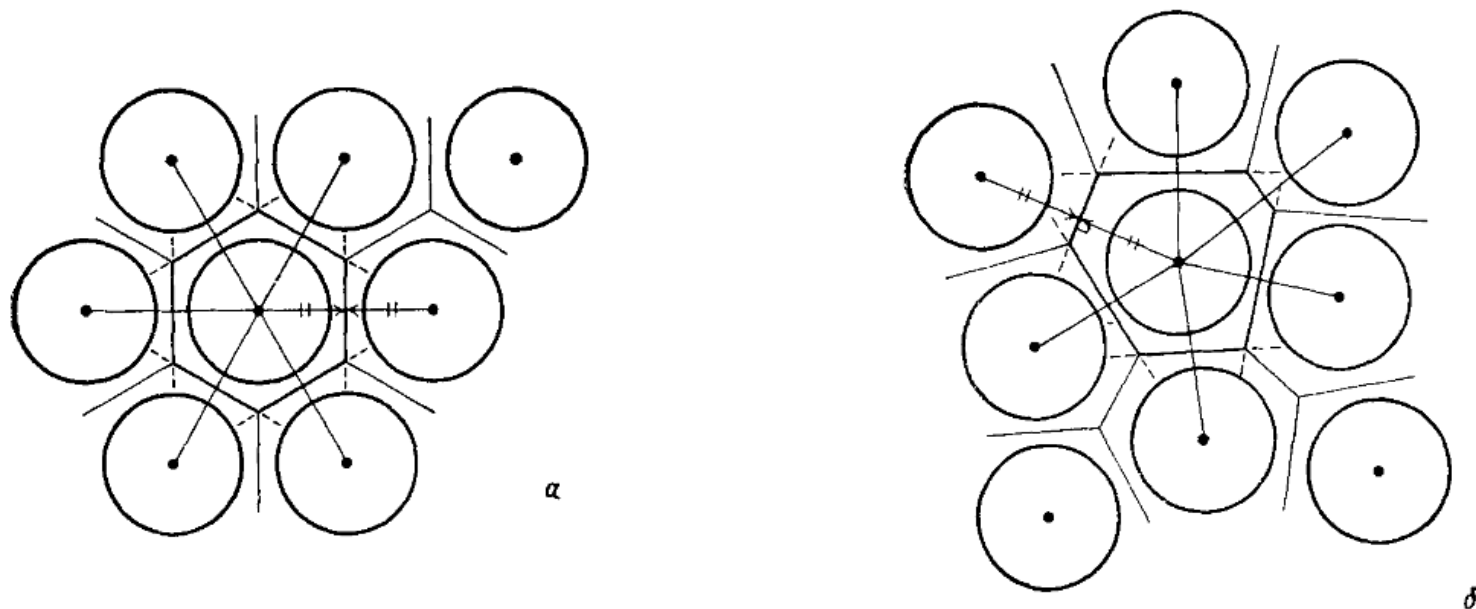


Рис. 1.1. а — ячейка Вигнера — Зейтца для идеальной решетки; б — полиэдр Вороного для неупорядоченной системы.

Атомный порядок в стеклах

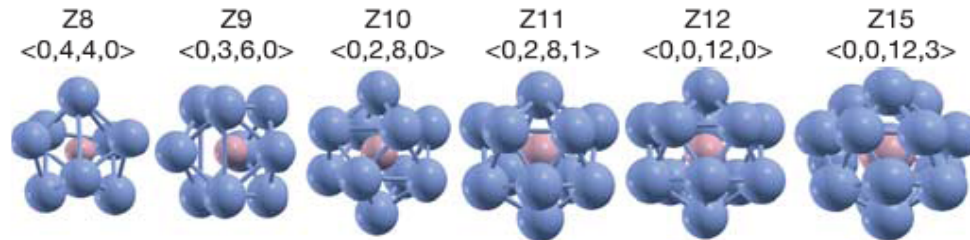
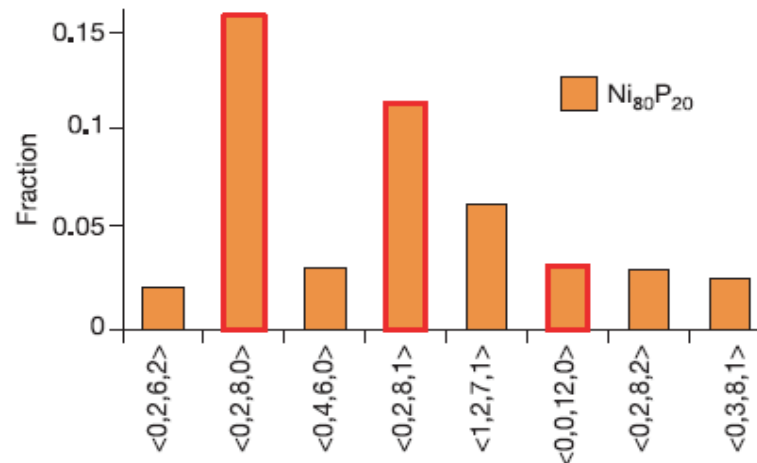


Figure 3 | CN distribution of the solute atoms in several representative MGs, obtained from *ab initio* calculations. The average CN changes with the effective atomic size ratio, and for each glass the majority of the solute atoms (>75% of total) have two dominant CNs. Also shown are the Kasper polyhedra corresponding to the different CNs. The Kasper polyhedra are the dominant coordination polyhedra in the relaxed MGs.



Luo, W. *et al.* Icosahedral Short-Range Order in Amorphous Alloys.
Phys. Rev. Lett. **92**, 145502 (2004).

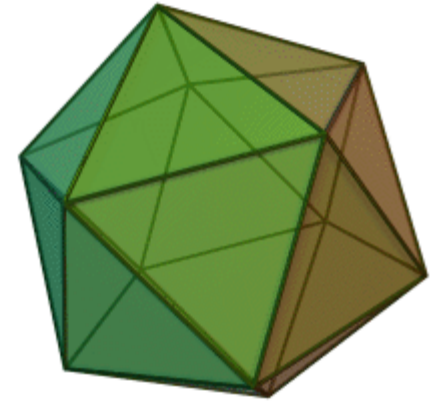
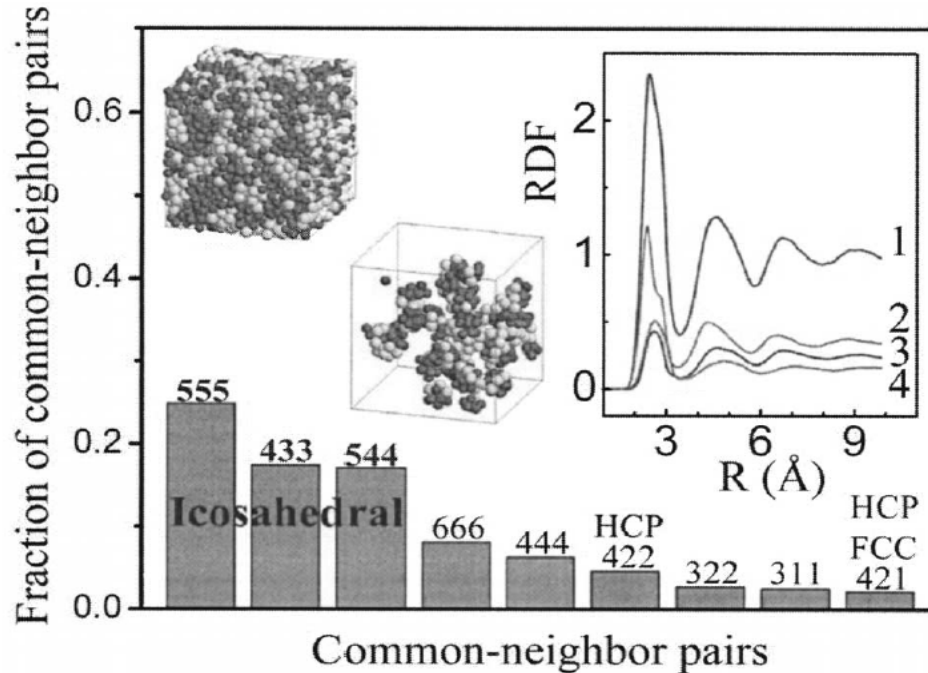


FIG. 3. Normalized common-neighbor pairs of the $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ amorphous alloy. The insets show the 3D RMC configuration, and its total (line 1) and partial RDFs (lines 2 to 4 for Ni-Ni, Ni-Ag or Ag-Ni, and Ag-Ag, respectively, weighted by their contributions to the total RDF), as well as the 48 *perfect* icosahedra (the center atom forms twelve 555 pairs with the neighbors), involving 13% of the atoms. The dark spheres are Ni atoms.

Mössbauer spectroscopy

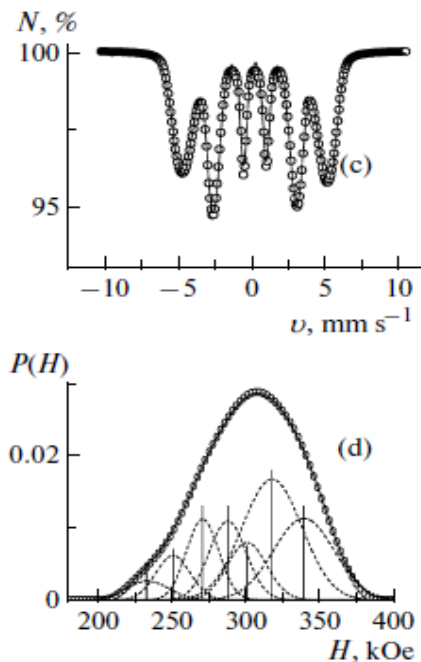


Fig. 2. (a, c) Experimental (open circles) and simulated (solid line) Mössbauer spectra of the amorphous (a) Fe–25B and (c) Fe–13B alloys at 87 K and (b, d) the corresponding reconstructed HFF distributions $P(H)$. The dashed lines are the Gaussian components of the reconstructed spectrum.

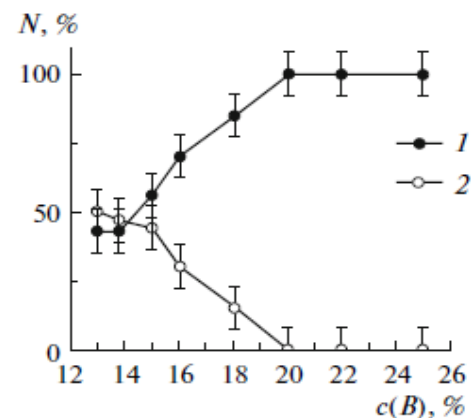
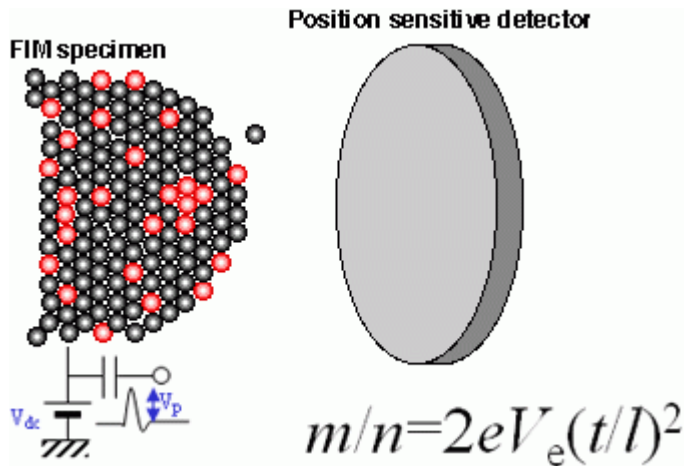


Fig. 3. Concentration dependence of the relative number of microregions with the short-range orders of the metastable Fe_3B phase type (sum of the numbers of microregions with short-range orders of the metastable r - and o - Fe_3B phase types) and the crystalline α -Fe phase type (sum of the numbers of microregions with short-range orders of the α -Fe and α -Fe(B) phase types).

V. S. Pokatilov and T. G. Dmitrieva //

Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2009, Vol. 73, No. 8, pp. 1097–1100.

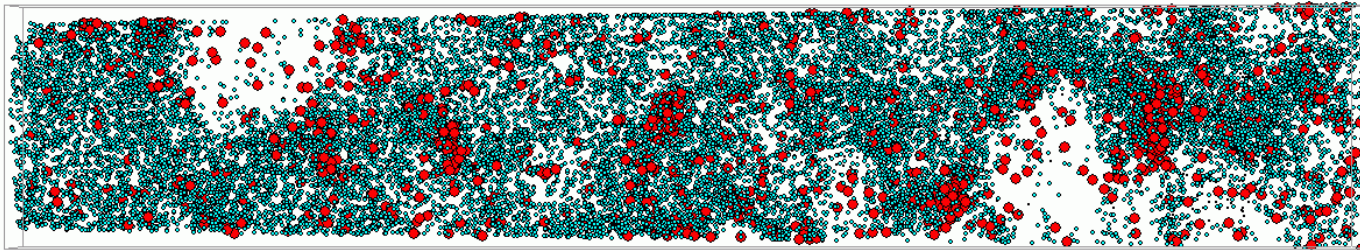
FIM and Three Dimensional Atom Probe (3DAP)



<http://www.nims.go.jp/apfim/3DAP.html>



Atom probe tomography of Nd and Cu atoms in a amorphous Nd-Be-B-Cu alloy. The green and red spheres correspond to Nd and Cu atoms, respectively.



Свойства металлических стекол

Свойство = $f(\text{состав, структура})$

Иерархия структурных уровней материалов

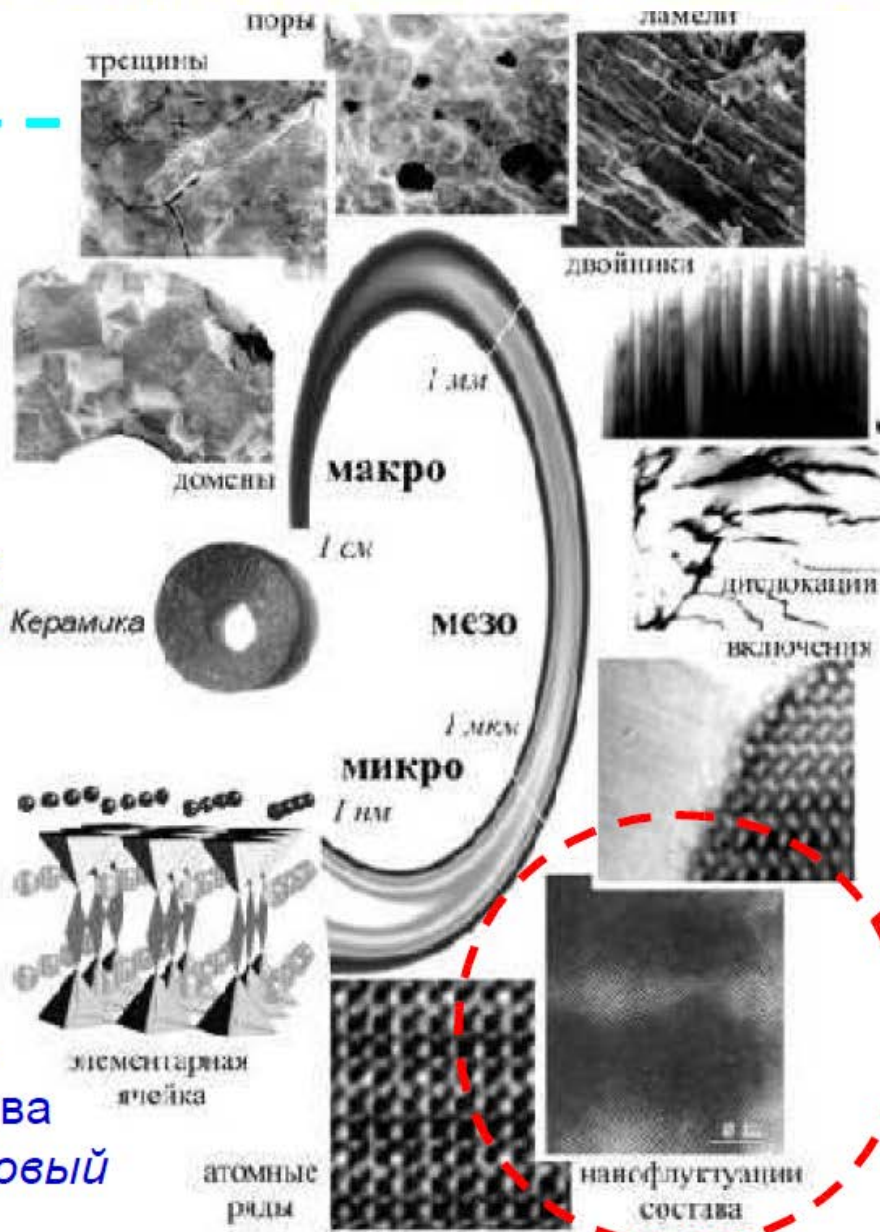
Механические
свойства



Сверхпроводящее
изделие



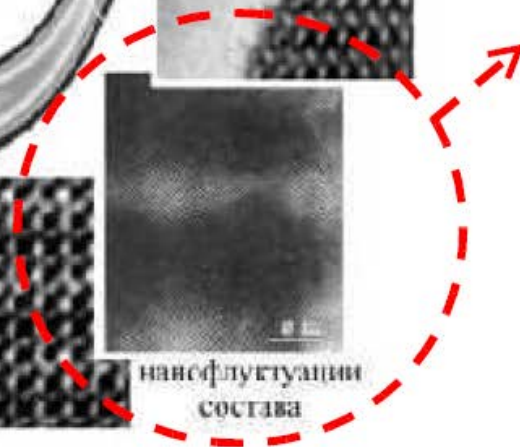
Фундаментальные
физические свойства
(химический и фазовый
состав) T_c



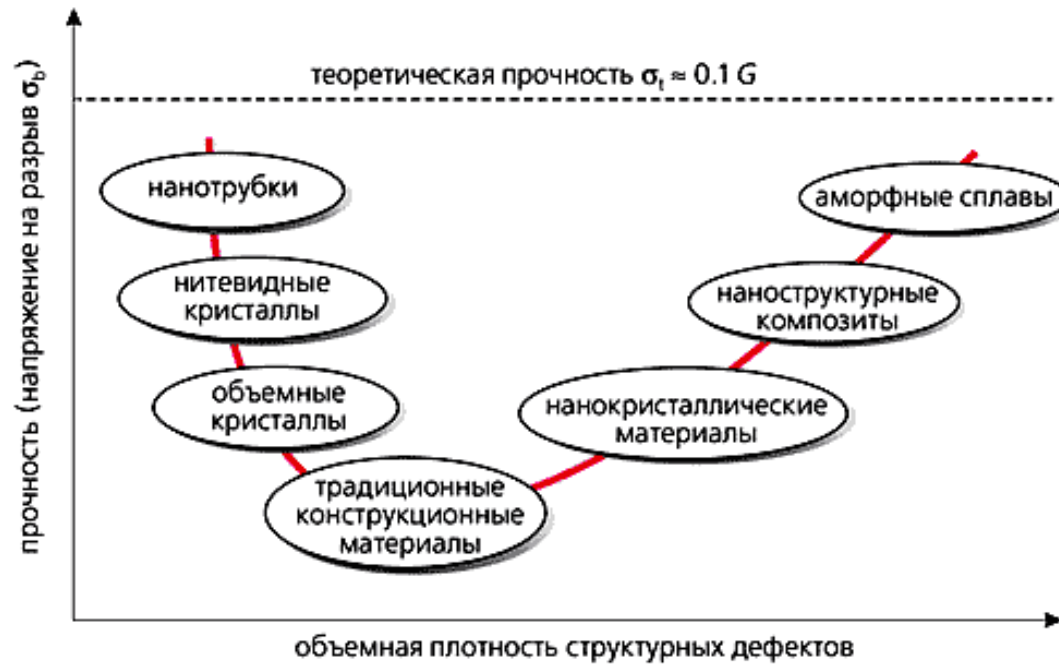
Величина
критического
тока J_c



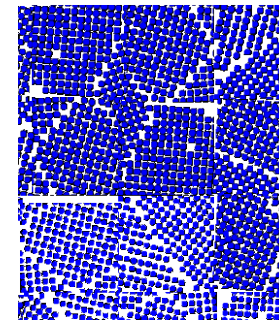
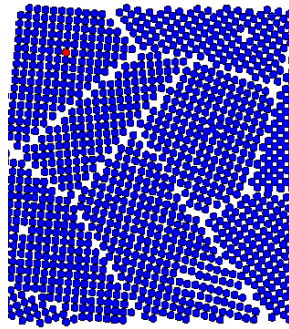
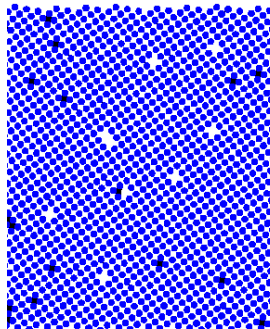
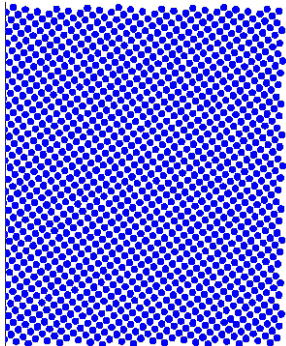
Наноуровень
структуры
определяет
интенсивность
магнитной
левитации –
важнейшего
функционального
свойства



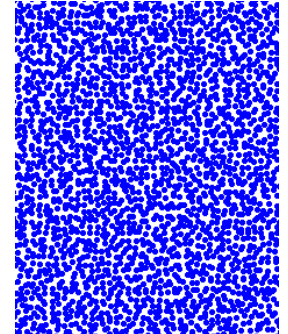
Механические свойства



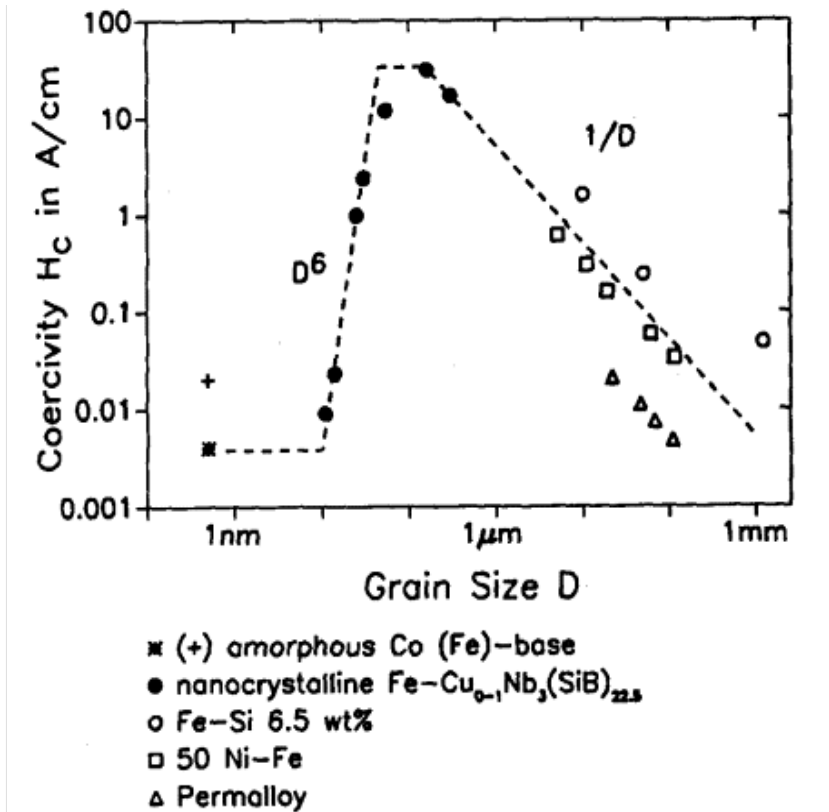
Идеальный кристалл



Идеальное аморфное тело

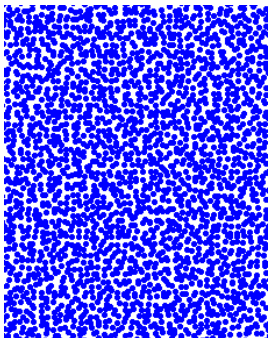


Магнитные свойства

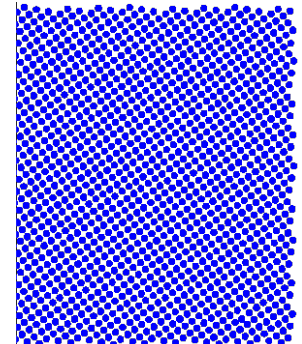
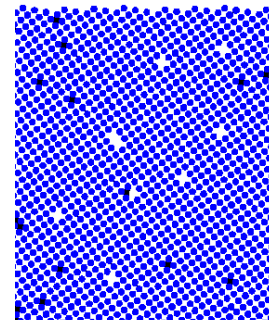
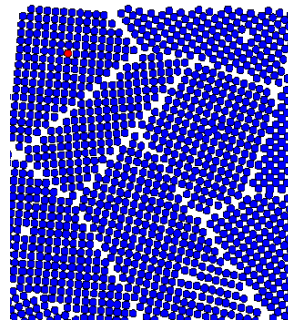
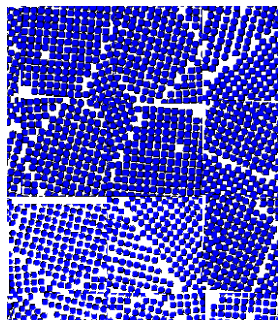


G. Herzer. IEEE Trans. On Magn. **26**, №5, 1397 (1990).

Идеальное
аморфное тело



Идеальный
кристалл



Коррозионные свойства

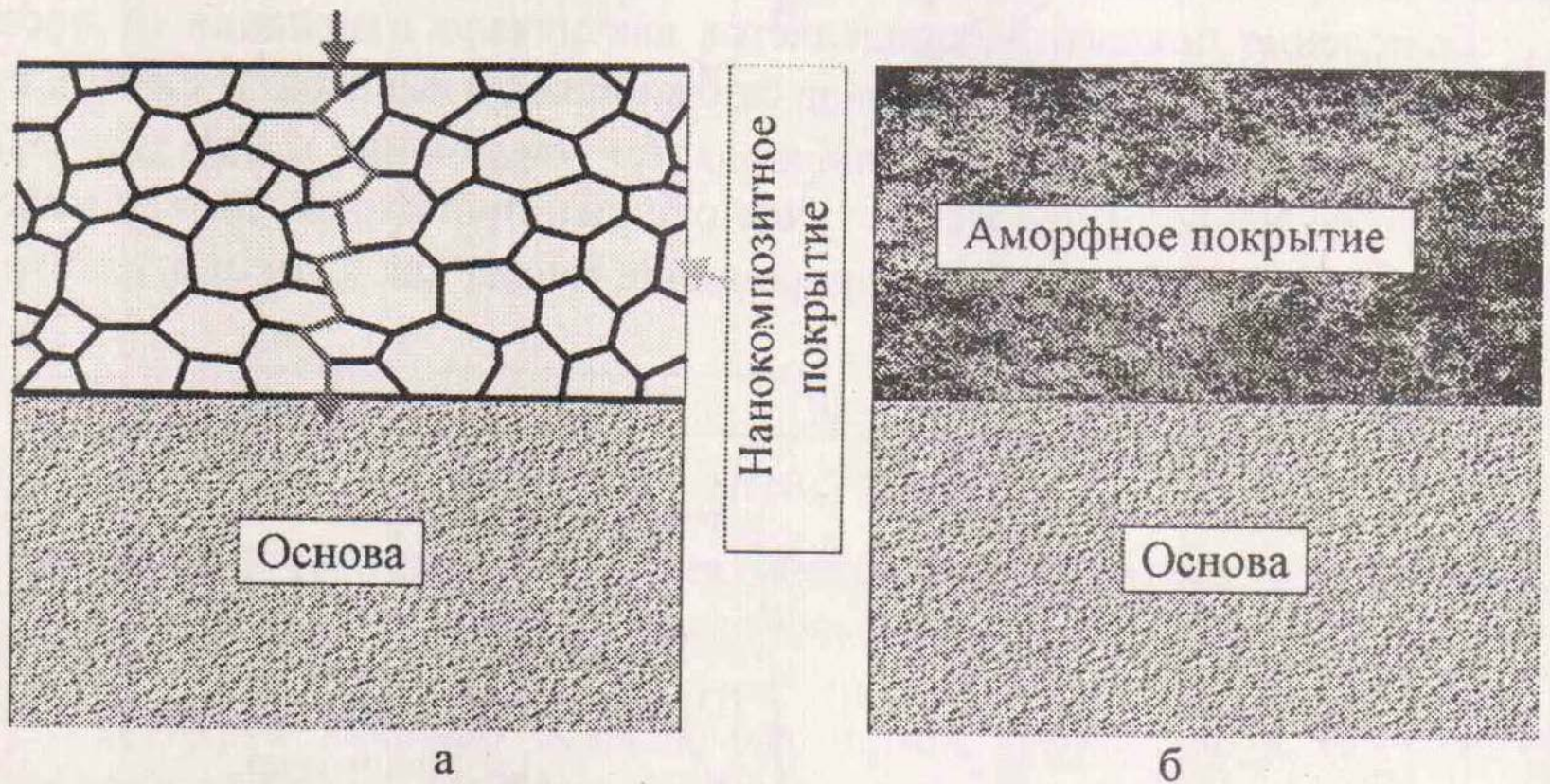
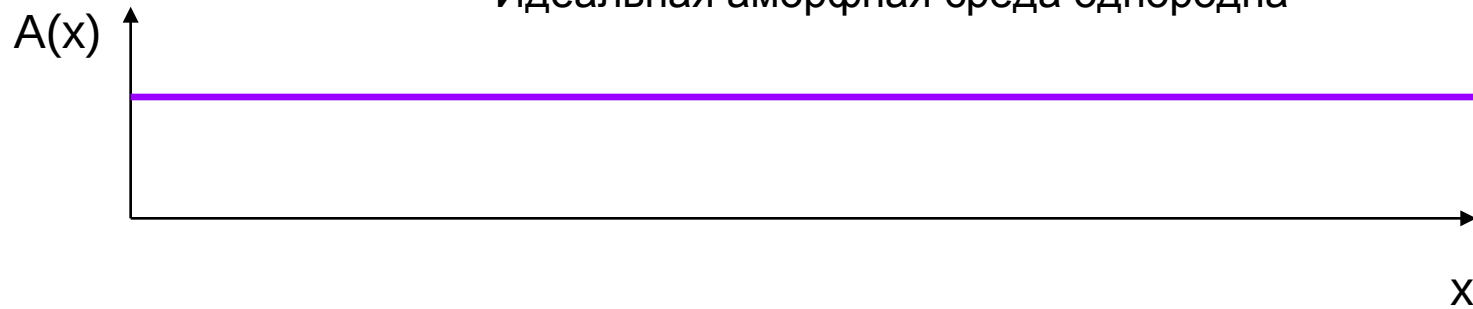


Рис. 8.15. Схематическое изображение контакта подложки через твердую нанокомпозитную пленку с внешней атмосферой:
а – пленка, б – аморфная пленка [32]

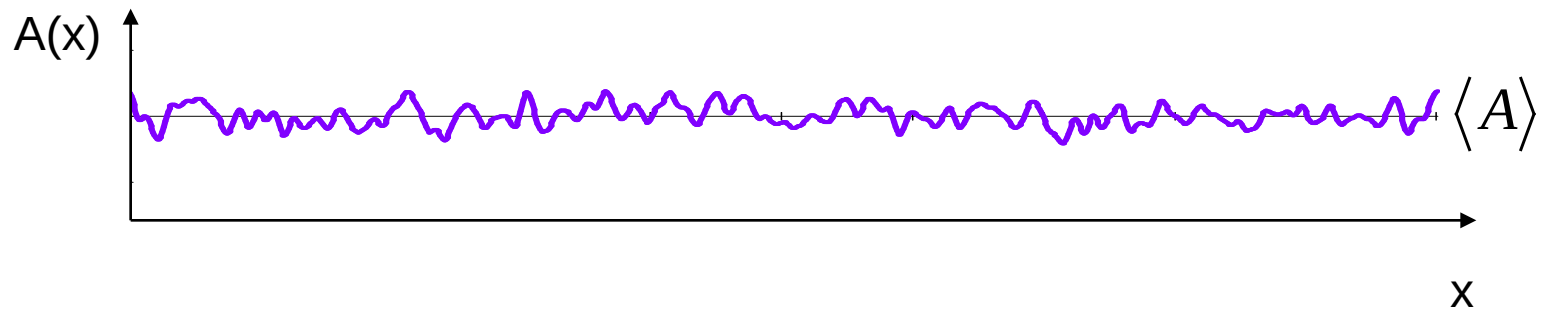
Модель структурного дефекта в аморфной среде

$$F = A(\nabla \vec{m}_i)^2 - K(\vec{m}_i \vec{n}_i)^2 - \vec{H} \vec{M}_i + \frac{H_m^2}{2\pi}$$

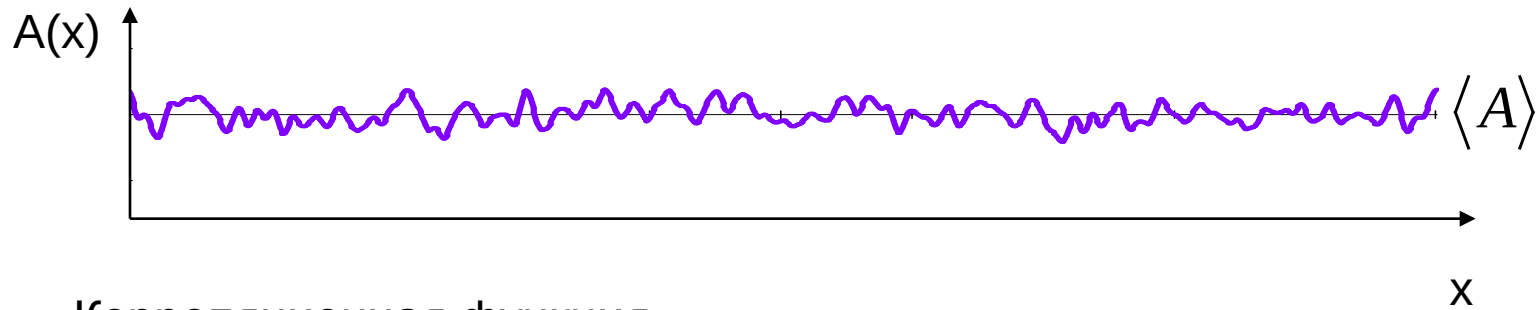
Идеальная аморфная среда однородна



Реальная среда неоднородна

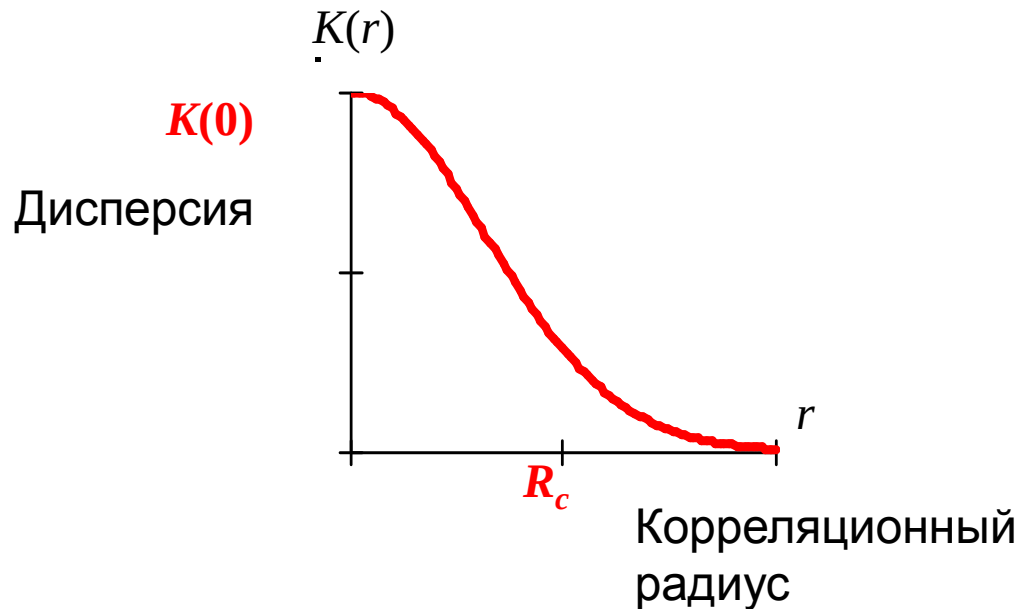


Модель структурного дефекта в аморфной среде

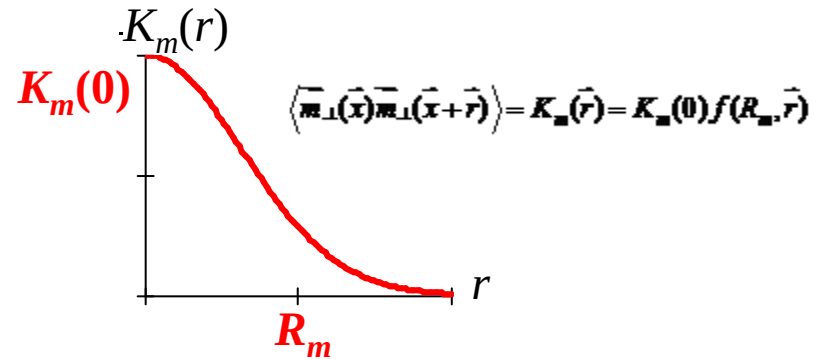
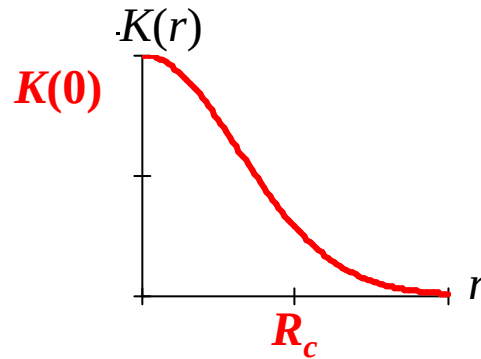
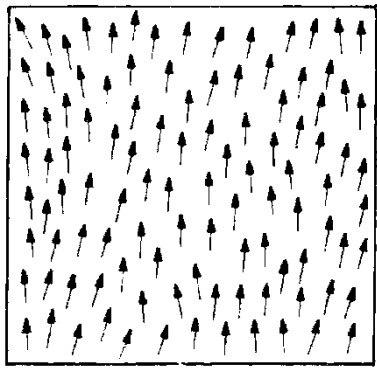


Корреляционная функция

$$K(r) = \left\langle \left(A(x) - \langle A \rangle \right) \cdot \left(A(x+r) - \langle A \rangle \right) \right\rangle$$



Magnetic microstructure and Law of approach of the magnetization to saturation



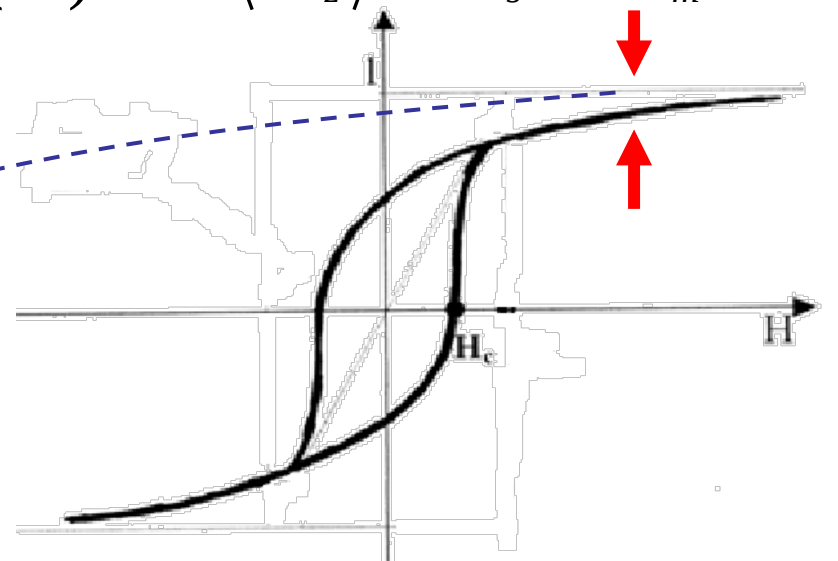
$$K_m(0) = d_m(H) \longrightarrow \langle M_z \rangle \approx M_s (1 - d_m(H))$$

Experiment:

$$d_m(H) = \Delta M / M_s$$

$$R_c \rightarrow K$$

$$R_m \rightarrow \langle K \rangle_m$$

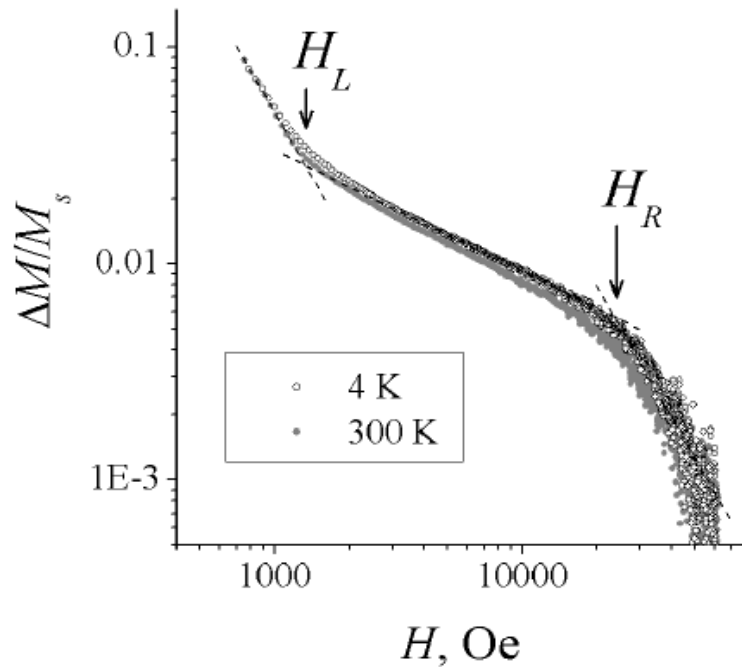


V. A. Ignatchenko and R. S. Iskhakov Sov. Phys. JETP **45**, 526 (1977)

V. A. Ignatchenko, R. S. Iskhakov, and G. V. Popov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **82**, 1518–1531 (1982).

E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, R.A. Serota, Phys. Rev. B **33** 251 (1986)

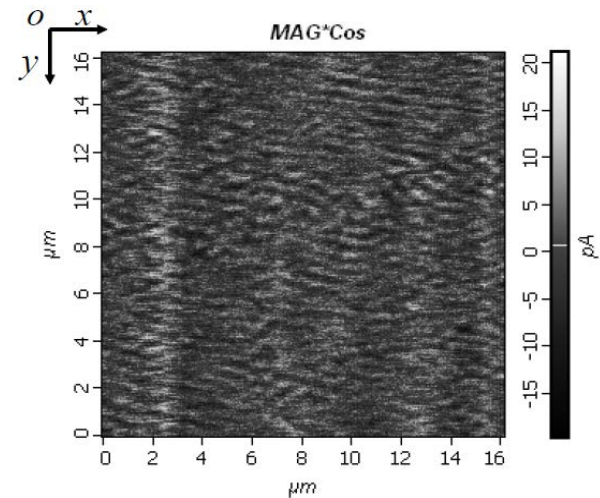
Magnetic correlation length from MFM and AMS



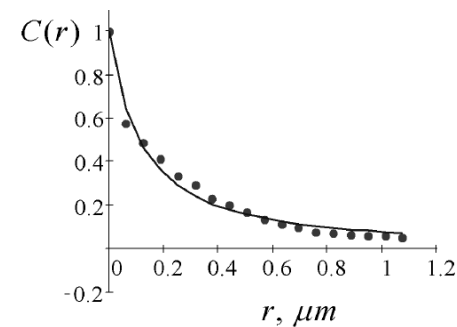
$R_L = (120 \pm 9) \text{ nm}$	MFM
$R_L = (130 \pm 40) \text{ nm}$	AMS

Komogortsev, S. V. *et al. Solid State Phenomena* **190**, 486–489 (2012).

MFM image of Fe78Zr10N12 film



MFM image contrast correlations along ox axis. Solid line is fitting by $C(r)=\exp(-r/R_L)$



Теорема Хинчина — Колмогорова

Теорема Хинчина — Колмогорова (также известная как **Теорема Винера — Хинчина** и иногда как **Теорема Винера — Хинчина — Эйнштейна**) утверждает, что **спектральной плотностью** мощности **стационарного в широком смысле** случайного процесса является **преобразование Фурье** соответствующей **автокорреляционной функции**.^{[1][2][3]}

Непрерывный случай:

$$S_{xx}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} r_{xx}(\tau) e^{-j2\pi f\tau} d\tau,$$

где

$$r_{xx}(\tau) = E[x(t)x^*(t - \tau)],$$

есть автокорреляционная функция, определённая через **математическое ожидание**, и где $S_{xx}(f)$ — **спектральная плотность** мощности функции $x(t)$. Отметим, что автокорреляционная функция определена через математическое ожидание от произведения и что преобразования Фурье от $x(t)$ не существует в общем случае, так как стационарные случайные функции не интегрируемы в квадратичном.

Звёздочка означает комплексное сопряжение, оно может быть опущено, если случайный процесс вещественный.

[1] Dennis Ward Ricker [Echo Signal Processing](#). — Springer, 2003. — [ISBN 140207395X](#)

[2] Leon W. Couch II [Digital and Analog Communications Systems](#). — 6 ed. — Prentice Hall, New Jersey, 2001. — P. 406–409.

[3] Krzysztof Iniewski [Wireless Technologies: Circuits, Systems, and Devices](#). — CRC Press, 2007. — [ISBN 0849379962](#)

SANS

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \frac{\mathbf{M}_p(\mathbf{x})\mathbf{M}_p(\mathbf{x} + \mathbf{r})}{M_s^2} dV \quad \mathbf{M}_p(\mathbf{x}) = \mathbf{M}(\mathbf{x}) - \langle \mathbf{M} \rangle$$

$$C(r) = \frac{a}{12\pi^2 b_{\text{mag}}^2 \rho_a^2 r} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d\Sigma_{\text{mag}}}{d\Omega} \sin(qr) q dq$$



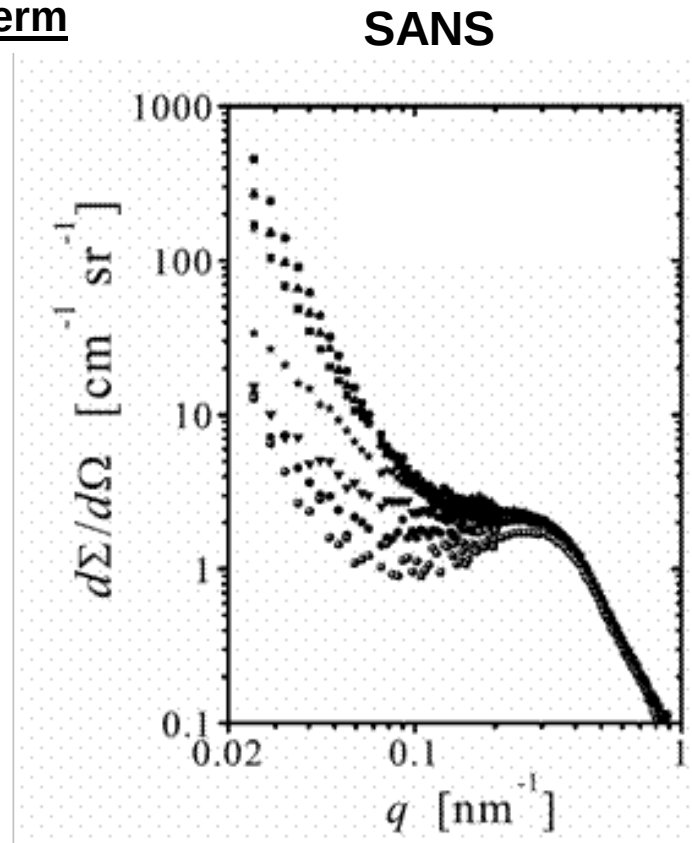
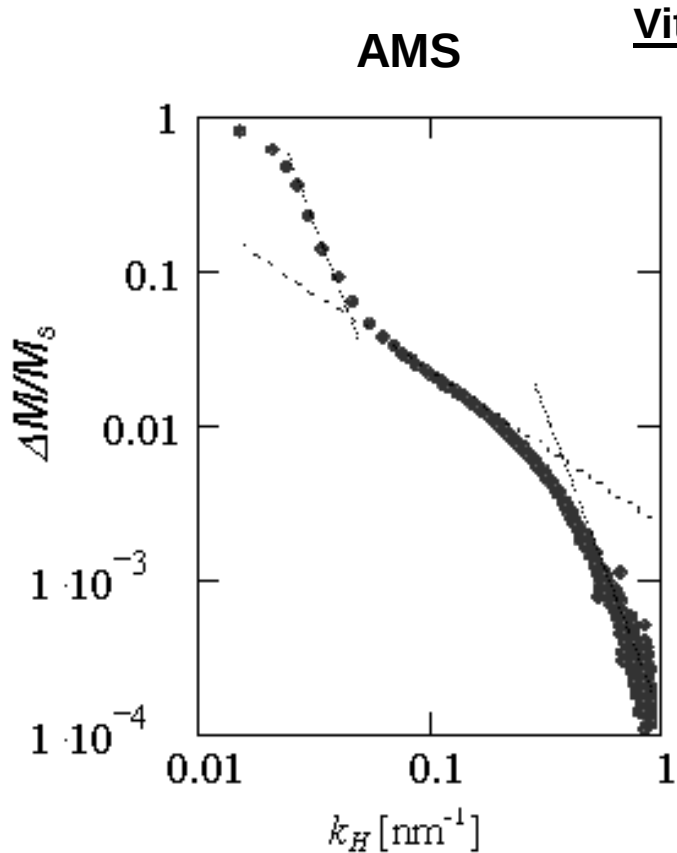
$q = |\vec{q}|$ – вектор рассеяния;

измеряемая

характеристика

$$C(r) = C(0) \exp(-r/l_C)$$

Magnetic correlation length from SANS and AMS



$$k_H = \sqrt{\frac{MH}{2A}} \rightarrow \frac{\Delta M}{M_s} \sim k_H^{-4} \Rightarrow \frac{\Delta M}{M_s} \sim H^{-2}$$

A. Michels, R. N. Viswanath and J. Weissmuller
 Europhys. Lett., 64 (1), pp. 43–49 (2003)

Спасибо!

