

PACS numbers: 61.05.cp, 61.20.Ne, 61.25.Mv, 61.43.Dq, 61.46.Nk, 68.37.Ef, 81.07.Bc

Особенности атомного строения металлических материалов в жидком и аморфном состояниях

А. Г. Ильинский, В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, Ю. В. Лепеева

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами рентгеноструктурного анализа и высокоразрешающей сканирующей туннельной микроскопии однозначно установлено, что в жидких и аморфных материалах основной структурной составляющей являются кристаллики (кристаллические кластеры) малого размера ($\sim 20\text{--}40 \text{ \AA}$). В жидкостях в объемах между кластерами содержатся атомные скопления, которые не влияют на формирование дифракционной картины, а влияют только на уровень интенсивности рассеяния. Это возможно только в том случае, когда все расстояния между атомами равновероятны, что характерно только для газа. В аморфных лентах, сразу после их получения спиннингованием расплавов вторая структурная составляющая отсутствует. В результате этого между кластерами образуются пустоты достаточно большого объема, в которые впоследствии попадают атомы окружающей среды. Если этот процесс сделать управляемым, мы получим еще один способ влияния на структуру, а, следовательно, и на физико-механические свойства материалов в аморфном и нанокристаллическом состояниях.

Методами рентгеноструктурної аналізи та сканівної тунельної мікроскопії високої роздільної здатності визначено, що у рідких та аморфних матеріалах основною структурною складовою є кристаліки (кристалічні кластери) малого розміру ($\sim 20\text{--}40 \text{ \AA}$). У рідині в об'ємах між кластерами знаходяться атомні скупчення, які не впливають на формування дифракційної картини, а впливають лише на рівень інтенсивності розсіяння. Це можливо лише у випадку, коли всі віддалі між атомами рівномірні, що характерно лише для газу. В аморфних стрічках відразу після їх виготовлення методом спінінгування розтопів друга структурна складова відсутня. У результаті цього між кластерами утворюються порожнини достатньо великого об'єму, куди в подальшому потрапляють атоми навколишнього середовища. Якщо цей процес зробити керованим, ми одержуємо ще один спосіб впливу на структуру і, відповідно, на фізико-механічні властивості матеріалів в аморфному та нанокристалічному станах.

Using the methods of x-ray diffraction and high-resolution scanning tunneling microscopy, we revealed that the crystallites (crystal clusters) of the small size ($\sim 20\text{--}40 \text{ \AA}$) are main structural components in liquid and amorphous materials. The atomic agglomerations are located in volumes between clusters of liquid. They do not influence the formation of the diffraction pattern, but influence only the intensity of scattering. It is possible only in the case when all distances between atoms are equiprobable that is typical only for gas. In amorphous ribbons, immediately after their fabrication by the melt spinning, the second structural component is absent. As a result, sufficiently large cavities are formed between clusters, and atoms of environment get there subsequently. If we can make this process controllable, we will obtain one more way of influence on structure, hence, on physicochemical properties of materials in amorphous and nanocrystalline states.

Ключевые слова: аморфные ленты, нанокристаллы, температура кристаллизации.

(Получено 13 сентября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Физико-механические свойства металлов в жидком состоянии вблизи температуры плавления ближе по величине к свойствам кристаллических материалов, а вблизи температуры кипения — к свойствам газа. Исключением являются лишь кинетические свойства. Так, при плавлении металлов коэффициенты диффузии увеличиваются на 2–3 порядка, хотя свободный объем увеличивается всего на 2–6%, а в металлах с «рыхлой упаковкой» — даже уменьшается. Этот факт уже дает пищу для размышления по поводу структуры расплавов, учитывая, что коэффициенты диффузии существенно зависят от длины свободного пробега атомов.

При проведении дифракционного эксперимента (прямой метод изучения структуры) получают дифрактограммы или рентгенограммы (зависит от способа регистрации рассеянного рентгеновского излучения), которые, по сути, являются функциями интенсивности (в дальнейшем ФИ), физический смысл которых — зависимость интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от угла рассеяния. Рассчитывается [1] атомный фактор $f^2(s)$, в него вносятся поправки на аномальное рассеяние, а в ФИ поправки на поляризацию, поглощение, некогерентное рассеяние. Затем исправленные ФИ приводятся к электронным единицам, рассчитывается структурный фактор, который позволяет рассчитывать и различные функции радиального распределения атомов: полную $4\pi r^2 \rho(r)$, относительную $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ и разностную $H(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$, в которых и содержится информация о структуре исследуемого объекта. Информация ограниченная, поскольку по ним можно определить

только вероятность нахождения двух атомов на определенном расстоянии друг от друга.

Все перечисленные функции рассчитываются по уравнениям (1)–(4) [2]:

структурный фактор —

$$i(s)I_k^{3.e.}(s) / f^2(s); \quad (1)$$

полная функция радиального распределения атомов —

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \left(\sum_i c_i K_i \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin sr ds; \quad (2)$$

относительная функция радиального распределения атомов —

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0; \quad (3)$$

разностная функция радиального распределения атомов —

$$H(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]. \quad (4)$$

В этих уравнениях $I_k^{3.e.}(s)$ — исправленная ФИ, приведенная к электронным единицам; $f^2(s)$ — атомный фактор; $\rho(r)$ — функция атомной плотности, определяющая количество атомов в единице объема на расстоянии r от начала координат; ρ_0 — средняя атомная плотность; s — вектор дифракции, скалярная величина которого определяется равенством

$$s = 4\pi \sin(\vartheta) / \lambda. \quad (5)$$

Функции радиального распределения атомов и ФИ в случае жидких и аморфных объектов очень просты и представляют собой непрерывные размытые функции, на которых находится ограниченное число размытых максимумов, из которых наиболее четко выделен лишь один — первый. Это затрудняет их интерпретацию, изучение физической природы как жидкого, так и аморфного состояний, разработку адекватной теории, что породило большое количество различных моделей. И все же ситуация не совсем безнадежна, что мы и попытаемся показать в этой работе.

Мы описали первичную обработку данных дифракционного эксперимента очень кратко, поскольку она хорошо известна специалистам в области рентгеноструктурного анализа (теория Дебая разработана в начале прошлого столетия [2]). Сначала теория Дебая была разработана для жидких объектов, впоследствии оказалось, что она применима и в случае аморфных материалов.

В работе [3] мы предложили при анализе экспериментальных данных использовать еще одну функцию. Эта функция (обозначили ее $f(r)$), на наш взгляд, хорошо дополняет все, ранее используемые.

2. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ФУНКЦИИ $f(r)$ И ЕЕ ДОСТОИНСТВА

Согласно теории рассеяния рентгеновского излучения неупорядоченными материалами (жидкими и аморфными), площадь первого максимума полных функций радиального распределения атомов определяет количество атомов в первой координационной сфере, а положение первого максимума относительной функции распределения — наиболее вероятное межатомное расстояние, которое является и радиусом первой координационной сферы. Считается, что более-менее точно можно определить лишь одну координационную сферу, так как на полных функциях распределения (как уже отмечалось) наиболее четко выделен лишь один первый максимум. Однако даже в этом случае существует несколько способов его выделения [1]. Наиболее часто используются лишь два из них — симметричное выделение (рис. 1, а) и по минимуму (рис. 1, б). Считалось, что все остальные координационные сферы выделить невозможно, хотя такие попытки и предпринимались.

С помощью функции $f(r)$ нам удалось решить эту задачу, т.е. удалось, используя единый, физически обоснованный подход, выделить

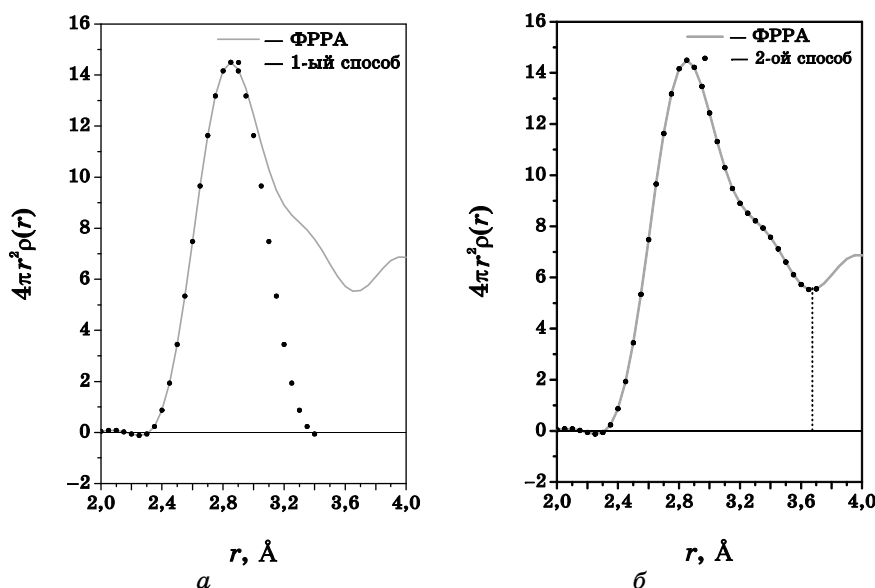


Рис. 1. Способы выделения первой координационной сферы: а — симметричный метод, б — по минимуму.

все координационные сферы и определить координационные числа и радиусы. Впервые метод выделения всех координационных сфер был опубликован в работе [3], но, поскольку этот метод пока еще не известен широкому кругу исследователей, для лучшего понимания, изложенного в этой статье материала, приведем основные его положения. Функция $f(r)$ вводится следующим образом. Количество атомов N_i в сфере радиуса r можно определить по уравнению:

$$N_i(r) = \int_0^r 4\pi R^2 \rho(R) dR. \quad (6)$$

Если нижний предел интегрирования равен 0, а верхний сделать переменным в определенном интервале расстояний, то получим новую функцию, которая описывает изменение количества атомов в сфере в зависимости от ее радиуса и осциллирует около другой аналогичного типа функции $N_0(r)$, определяемой уравнением:

$$N_0(r) = \int_0^r 4\pi R^2 \rho_0 dR. \quad (7)$$

Для расчета обеих функций необходима средняя атомная плотность исследуемого объекта. В большинстве случаев такие данные в литературе отсутствуют, но даже в тех случаях, когда средняя плотность атомов измерялась неоднократно, то по данным разных авторов наблюдается значительный разброс (до 6%). Учитывая, что при плавлении объем изменяется на 2–6% это большой разброс и исследователь стоит перед проблемой, каким данным отдать предпочтение.

В этой связи, функции $N_i(r)$ и $N_0(r)$ сами по себе никакого интереса не представляют. Интерес представляет разностная функция (ее обозначили $f(r)$), которая определяется вычитанием при всех значениях r функции $N_0(r)$ из $N_i(r)$ и определить ее можно, воспользовавшись уравнением (8) и, как следует из уравнения, средняя атомная плотность для этого не нужна:

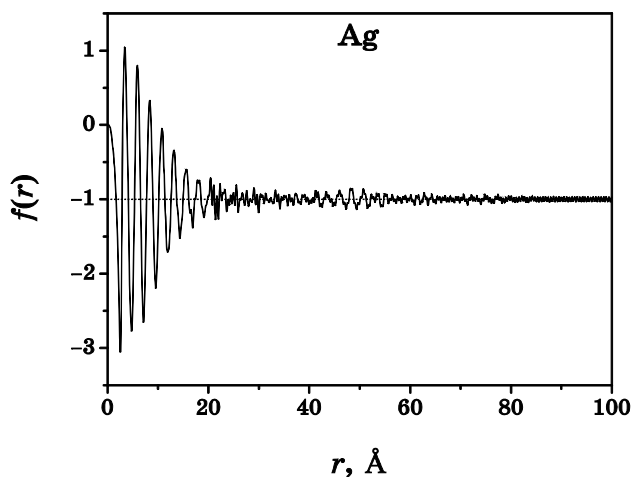
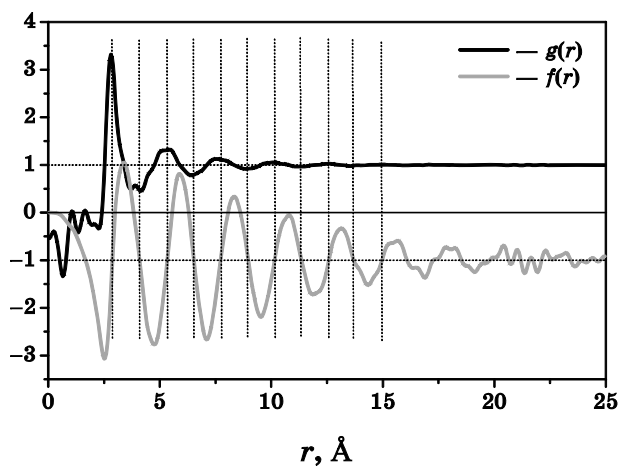
$$f(r) = \int_0^r 4\pi R^2 \left[\rho(R) - \left(\sum_i c_i K_i \right)^2 \rho_0 \right] dR = \int_0^r \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sR) ds dR. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно записать и в несколько ином виде:

$$f(r) = \int_0^r H(R) dR = \int_0^r \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sR) ds dR. \quad (9)$$

На рисунке 2 представлен график функции $f(r)$ жидкого серебра при температуре 1273 К.

Эта функция вместе с другими функциями позволила установить ряд интересных закономерностей.

Рис. 2. График функции $f(r)$ жидкого серебра.Рис. 3. Графики относительной функции радиального распределения атомов (черная линия) и функции $f(r)$ (серая линия) чистого серебра.

1. Она оказалась менее чувствительна к экспериментальным погрешностям. Это следует из рис. 3, на котором вместе с функцией $f(r)$ приведена и относительная функция атомного распределения — $g(r)$. На функции $g(r)$, как и на других функциях распределения, особенно в области малых расстояний (от нуля до $\sim 2,5$ Å) наблюдаются ложные осцилляции около нуля, принимая то положительные, то отрицательные значения (обусловленные эффектом обрыва, ошибками нормировки и др. погрешностями), которые при интегрировании практически полностью гасят друг друга.

2. Функция $f(r)$ осциллирует около минус единицы. Особенно хорошо это демонстрирует рис. 2. Этот, на первый взгляд, неожиданный результат следует из самого определения функции $\rho(r)$, которая описывает атомную плотность в объекте вокруг атома, расположенного в начале координат, т.е. начальный атом не входит в функцию $\rho(r)$. При расчете же средней атомной плотности ρ_0 учитываются все атомы, включая и начальные.

3. Функция $f(r)$ позволила разработать простой способ определения атомной плотности и, как уже упоминалось, метод выделения всех координационных сфер. Для последнего обозначим через R_i все значения r , при которых функция $f(r)$ становится равной «-1» (на рис. 3 они отмечены вертикальными пунктирными отрезками). Все R_i легко определяются по уравнению (которое следует из уравнения (9)):

$$\int_0^r \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sR) ds dR = -1. \quad (10)$$

Интеграл в правой части уравнения (9) можно записать в виде суммы интегралов, конечными пределами которых будут все R_i ; получим уравнение (11), из которого следует, что только первый интеграл правой части уравнения равен -1. Все остальные интегралы равны нулю.

$$\int_0^\infty H(R) dR = -1 = \int_0^{R_1} H(R) dR + \int_{R_1}^{R_2} H(R) dR + \dots + \int_{R_{i-1}}^{R_i} H(R) dR. \quad (11)$$

Все (кроме первого) значения r , при которых функция $f(r)$ становится равной минус единице, практически совпадают с положениями максимумов и минимумов функции $g(r)$ (см. рис. 3), а максимумы и минимумы — с точками пересечения $g(r)$ с минус единицей. Это позволило разработать метод определения средней атомной плотности неупорядоченных объектов [1] и способствовало появлению реального, физически обоснованного подхода выделения всех координационных сфер, определения координационных чисел и радиусов. Для этого рекомендуется выбрать все значения R_i , совпадающие с минимумами функции $g(r)$. Эти точки (все R_i с нечетным индексом) и будут являться границами всех координационных сфер. Значения R_i с четными индексами будут определять радиусы координационных сфер, а координационные числа можно получить либо посчитав интеграл по уравнению:

$$N_i = \int_{R_{i-2}}^{R_i} 4\pi R^2 \rho(R) dR \quad (12)$$

для каждой сферы, либо воспользовавшись уравнением:

$$N_i = 4\pi(R_i^3 - R_{i-2}^3)\rho_0 / 3. \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) можно получить из уравнения:

$$\int_{R_{i-1}}^{R_i} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr = 0. \quad (14)$$

В таблице приведены границы и радиусы координационных сфер (R_i), координационные числа первых пяти координационных сфер для чистых серебра и олова, а также сплава $\text{Ag}_{64}\text{Sn}_{36}$. Более жирным шрифтом выделены радиусы координационных сфер. Возможность определения всех координационных чисел и координационных радиусов представляет несомненный интерес при моделировании структуры неупорядоченных материалов. Кроме этого, полученный результат однозначно исключает возможность случайной плотной упаковки атомов и в жидких и в аморфных материалах. Из уравнения (14) следует, что радиусы R_i делят все пространство вокруг атома, расположенного в начале координат на сферические слои (толщиной 2–3 Å), в которых средняя плотность атомов одинакова и равна средней плотности атомов всего исследуемого объекта, иными словами средняя атомная плотность одинакова во всех координационных сферах.

3. НОВЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, УСТАНОВЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ $f(r)$

1. Уравнение (11) позволяет сформулировать еще один очень важный вывод. Действительно, если все интегралы в правой части уравнения (11), равные нулю, объединить в один интеграл, то он тоже будет равен нулю, то есть можно записать равенство:

$$\int_{R_1}^{R_i} H(r) dr = 0, \quad (15)$$

из которого следует равенство:

$$\int_{R_1}^{R_i} 4\pi r^2 \rho(r) dr = \int_{R_1}^{R_i} 4\pi r^2 \rho_0 dr. \quad (16)$$

Согласно этому уравнению, количество атомов, влияющее на формирование дифракционной картины, прямо пропорционально средней атомной плотности исследуемого объекта. Этот вывод представляется интересным, особенно, при исследовании структуры металлических материалов в жидком или аморфном состояниях, предварительно подвергнутых различным видам внешнего воздействия, приводящим к изменению их средней атомной плотности.

ТАБЛИЦА. Координационные числа и координационные радиусы трех объектов.

Объект	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$	$R_4, \text{Å}$	$R_5, \text{Å}$	$R_6, \text{Å}$	$R_7, \text{Å}$	$R_8, \text{Å}$	$R_9, \text{Å}$	$R_{10}, \text{Å}$	$R_{11}, \text{Å}$				
Ag	1,658	2,857	4,080	4,080	5,312	6,492	6,492	7,687	8,920	8,920	10,098	11,305	11,305	12,512	13,633
	$N_1 = 13,9$		$N_2 = 45,1$		$N_3 = 95,8$		$N_4 = 161,3$		$N_5 = 239,1$						
Sn	1,891	3,220	4,758	4,758	6,202	7,633	7,633	8,999	10369	10369	11,845	13,438	13,438	14,896	16,296
	$N_1 = 14,9$		$N_2 = 49,8$		$N_3 = 99,1$		$N_4 = 194,1$		$N_5 = 281,2$						
Ag ₆₄ Sn ₃₆	1,761	2,952	4,253	4,253	5,471	6,692	6,692	7,870	9,115	9,115	10,264	11,532	11,532	12,541	13,855
	$N_1 = 13,1$		$N_2 = 40,8$		$N_3 = 83,8$		$N_4 = 142,2$		$N_5 = 206,2$						

Примером может служить исследование структуры сплава $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$, выполненное нами при разных температурах [4]. На рисунке 4, *a* приведены дифрактограммы, снятые при разных температурах, а на рис. 4, *б* — температурная зависимость средней атомной плотности расплавов.

На рисунке 5 приведены полные (рис. 5, *a*) и относительные (рис. 5, *б*) функции радиального распределения атомов, рассчитанные по экспериментальным функциям интенсивности (дифрактограммам). Положения максимумов обеих функций при повышении температуры практически не меняются, а их высота при этом достаточно существенно понижается.

Складывается впечатление, что в расплавах при повышении

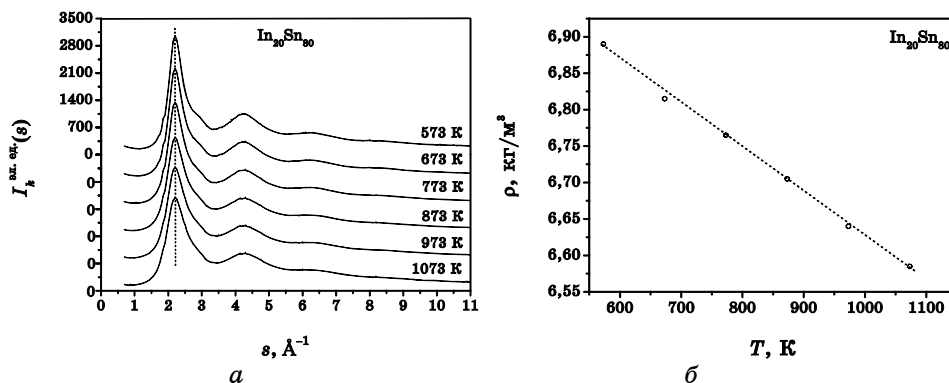


Рис. 4. Дифрактограммы (*a*) и температурная зависимость плотности от температуры расплава (*б*).

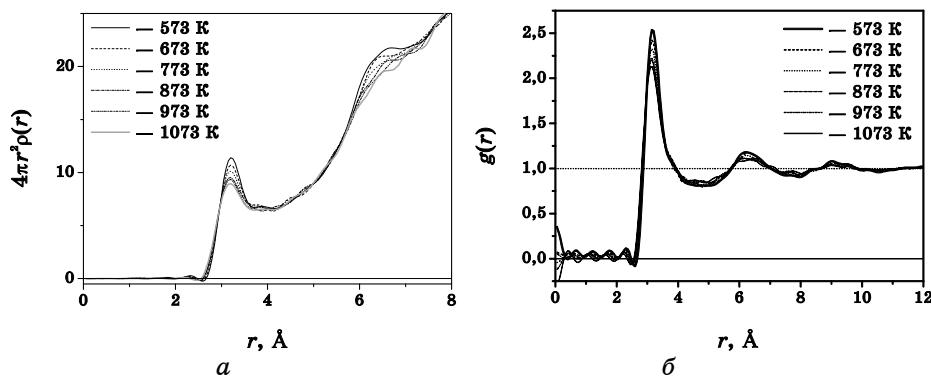


Рис. 5. Полные (*a*) и относительные (*б*) функции радиального распределения атомов сплава $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$.

температуры уменьшается количество атомов. Такой вывод будет более убедительным, если съемку дифрактограмм выполнять, используя геометрию, реализованную в камерах Дебая [5].

Образец цилиндрической формы, диаметром 1–1,5 мм располагается вдоль главной оси дифрактометра, а рентгеновский пучок «омывает» его со всех сторон при всех температурах.

Использование рентгеновского излучения с малой длиной волны (не более $0,709 \text{ \AA}$), позволит насквозь «просвечивать» некоторые объекты. Для справки отметим, что при изучении структуры природных углей Донбасса (угли аморфны) нам удалось свести к минимуму ошибки дифракционных кривых (см. рис. 6), используя именно эту геометрию съемки [6]. Поскольку основные компоненты углей — водород и углерод, излучение MoK_α с длиной волны $0,709 \text{ \AA}$ действительно насквозь «просвечивало» образцы даже толщиной до 10 мм, что не позволяло корректно ввести поправку на поглощение. Использование медного излучения было тоже нежелательно, так как значительно сокращался диапазон вектора дифракции, что также приводило к большим ошибкам.

Если провести, используя геометрию Дебая, съемку дифрактограмм при нескольких температурах в режиме нагрева образца, а затем повторить съемку дифрактограмм при тех же температурах, но в режиме охлаждения, складывается еще более интересная ситуация, поскольку ФИ и рассчитанные по ним функции распределения в большинстве случаев полностью восстанавливаются. Получается, что часть атомов в процессе нагрева исчезает неизвестно куда,

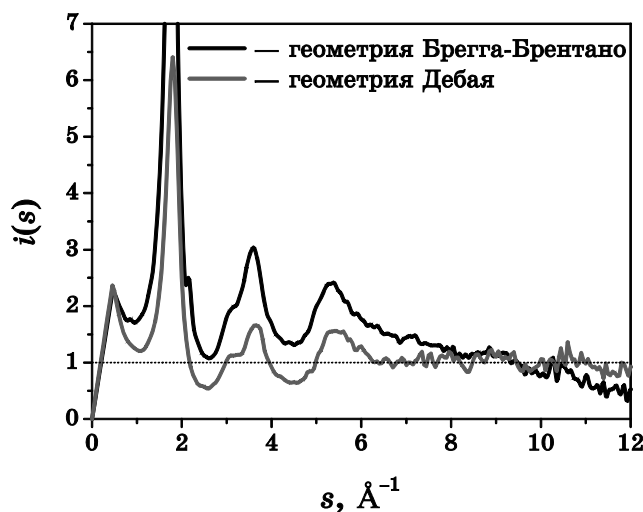


Рис. 6. Структурные факторы: плохой эксперимент (черная линия) и хороший (серая линия).

а в процессе охлаждения возвращается назад.

В случае жидкого состояния эта аномалия объясняется довольно просто. Еще в работе [3], обсуждая данные по измерению температурных зависимостей теплоемкости, измеренных для аморфных, кристаллических и жидких объектов, нами была высказана гипотеза, а затем получены и экспериментальные данные, доказывающие ее справедливость. Так в работе [3] было показано, что при плавлении кристаллических материалов кристаллическая фаза полностью не разрушается. При температуре плавления образуются кристаллики (кристаллические кластеры), размер которых 20–40 Å, а также некоторая (небольшая вблизи температуры ликвидус) объемная доля атомов, энергия которых значительно превышает энергию большинства атомов кластера («квазигаз»). Это не учитывалось при разработке теории рассеяния рентгеновского излучения неупорядоченными материалами. Совокупность свободных атомов не оказывает влияния на формирование дифракционной картины, а только несколько повышает интенсивность на всех углах рассеяния. Это возможно только в одном случае, когда все межатомные расстояния внутри объемов существования изолированных атомов равновероятны, что возможно только в газах. С увеличением температуры, объемная доля таких атомов увеличивается, а доля кристаллических кластеров уменьшается. По сути, с помощью функции $f(r)$ мы получили еще одно доказательство правильности таких взглядов на жидкое состояние.

Возникает вопрос, а что будет происходить при изменении температуры аморфных материалов в пределах температурного интервала существования только аморфной фазы, будет ли изменяться их плотность? Этот вопрос нас заинтересовал, поскольку то объяснение, которым мы воспользовались в случае расплавов не применимо к аморфным материалам из-за отсутствия в них «квазигазовой» составляющей, а иного объяснения мы пока не нашли. Поэтому остается только предположить, что атомная плотность в случае аморфных материалов не изменяется при их нагреве от комнатной температуры до температуры стеклования T_g , поскольку, как было показано в работе [3], «квазигаз» в заметном количестве начинает образовываться только при температурах выше T_g , а это означает, что функции радиального распределения атомов и интенсивности в этом интервале температур тоже не должны изменяться. Проверить эти предположения невозможно на отожженных образцах, необходимо съёмку дифрактограмм выполнять в процессе нагрева образцов (*in situ*). Проверка проводилась на основании экспериментальных данных, полученных авторами статьи, а также по результатам, полученным в других научных центрах.

Так, в качестве примера, на рис. 7, а, б приведены дифрактограммы аморфного образца CuZr_2 , снятые Шаповал Т. еще в 2003 г. во время ее стажировки в Лейбницком Институте твердого тела и мате-

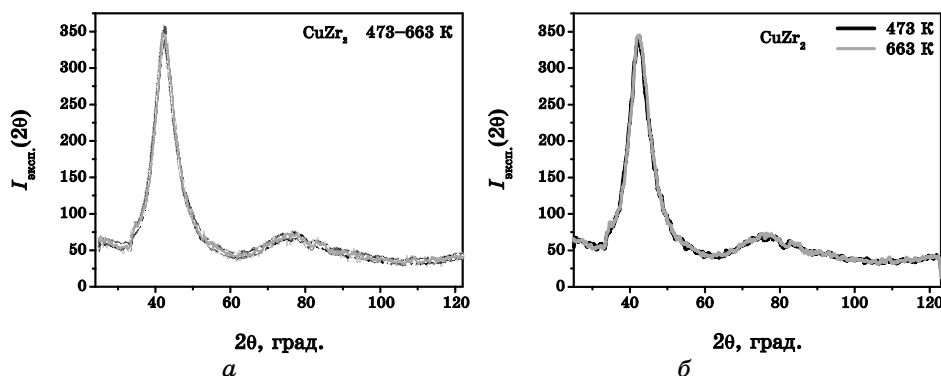


Рис. 7. Фрагменты ФИ, снятые в CoK_α -излучении: *a* — в интервале температур от 473 до 663 К с шагом 10 К, *б* — две дифрактограммы, снятые при температурах 473 и 663 К.

риаловедения (Leibnitz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, г. Дрезден, ФРГ) на высокотемпературном дифрактометре ХРД. На рисунке 7, *a* приведено 18 дифрактограмм, снятых при температурах от 473 до 663 К с шагом по температуре 10 К (нет дифрактограммы, снятой при температуре 623 К), а на рис. 7, *б* показаны всего лишь две дифрактограммы, снятые при температурах 473 и 663 К. Несмотря на то, что точки на дифрактограммах скачут (малая статистика, использование двухкоординатного детектора и многоканального анализатора импульсов) они все практически совпадают, т.е. можно утверждать, что действительно получены во всем указанном интервале температур одинаковые ФИ. Большая статистическая погрешность и короткая дифрактограмма (мягкое излучение), к сожалению, не позволяют рассчитать функции радиального распределения с приемлемой точностью. Но если ФИ одинаковы, то одинаковыми должны быть и функции атомного распределения.

Нас уже давно волнует вопрос, чем обусловлено столь большое уширение максимумов функций атомного распределения. Действительно, положение первого максимума функций атомного распределения жидких и аморфных материалов, если и не совпадает с радиусом первой координационной сферы кристаллического состояния, то отличается незначительно. Радиус же первой координационной сферы в кристалле одновременно является и кратчайшим расстоянием. Небольшое уширение максимума появляется лишь при повышении температуры. В случае жидких и аморфных объектов довольно большое количество атомов по непонятным причинам сильно сближаются друг с другом (см. рис. 8). Во-первых, это совершенно не согласуется со сжимаемостью особенно плотноупакованных объектов, поскольку хорошо известно, что это свойство материалов в кристаллическом, аморфном и жидком состояниях

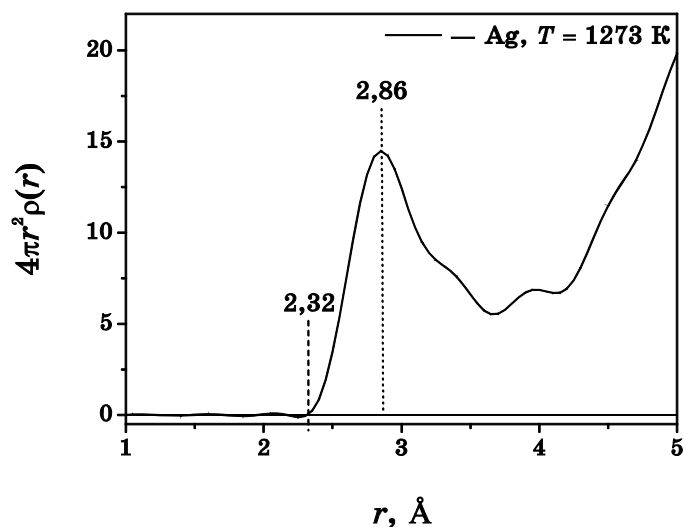


Рис. 8. Фрагмент полной функции радиального распределения атомов.

очень мало и, что наиболее характерно, во всех трех состояниях одного порядка [7]. Это означает, что даже для небольшого сближения атомов требуются большие усилия сжатия со всех сторон, чего нет ни в жидком, ни, тем более, в аморфном состоянии.

Во-вторых, если предположить что атомы действительно так сильно сближаются друг с другом, следовало бы ожидать, что атомная плотность слева от вершины максимума будет больше, чем справа — этого тоже нет. Используя функцию $f(r)$, а точнее уравнения (11)–(14) мы уже доказали, что максимумы и минимумы делят все пространство вокруг центрального атома на сферические слои с одинаковой средней атомной плотностью (см. рис. 3).

Проанализировав все возможные варианты, мы пришли к твердому убеждению, что атомы ни в жидких, ни тем более, в аморфных материалах не могут сблизиться друг с другом на такие короткие расстояния, а наблюдаемое «сближение» кажущееся и обусловлено какими-то иными факторами.

Частично это кажущееся сближение объясняется малыми размерами кристаллических кластеров. Так, в монографии Р. Джеймса «Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей» (опубликованной на русском языке в 1950 г.) впервые появился раздел с названием «Рассеяние рентгеновских лучей на кристаллах малого размера». В этом разделе теоретически доказывается, что диффузное рассеяние можно наблюдать и в случае кристаллических материалов при небольшом размере кристаллических зерен. К сожалению, эта теория не позволяет ответить на вопрос, какого порядка должны быть размеры кристалликов в этом случае.

Но этим, очевидно, не ограничивается наблюдаемый феномен. Действительно, всем хорошо известно, что в случае плавления объемных кристаллических материалов температура жидкой фазы не изменяется до полного завершения процесса. Это можно объяснить тем, что вблизи температуры плавления объемная доля «квазигазовой» составляющей мала, и температура расплава в этом случае в основном определяется суммарной энергией атомов кристаллических кластеров. По сути, такой же вывод можно сделать, сравнив удельные теплоты плавления и сублимации. Для большинства объектов первый параметр составляет все лишь 2–6% от второго.

Как следует из рис. 2 и 3, кристаллические кластеры в жидком и, тем более, в аморфном состояниях, хотя и не очень велики, их размеры все же намного больше диаметра атомов каждого компонента сплава. Поэтому в обоих состояниях прямолинейное движение кристаллических кластеров да еще с необходимой скоростью практически невозможно, затруднено и колебательное движение с приемлемой амплитудой, возможно только их вращение, а учитывая не очень большой радиус кластеров и малую массу атомов, вращаться они должны с очень большой скоростью. Поскольку время съемки дифрактограмм велико, а графики всех функций строятся в неподвижной системе координат, атомы каждой координационной сферы кристаллических кластеров как бы «размазываются» в определенных сферических слоях, расположенных вокруг начала координат. Это и создает эффект такого сильного сближения атомов.

Как бы не были убедительны наши аргументы, мы уверены, что многими исследователями, особенно сторонниками квазигазовых моделей они не будут восприняты. Чтобы их убедить, нужны более веские аргументы, а лучше найти способ визуализации самих кристаллических кластеров. В принципе, на первый взгляд, может показаться, что решить эту задачу можно легко с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, но это только на первый взгляд. Получить изображение кристаллических кластеров в расплавах в принципе невозможно, поскольку в них скорость вращения кластеров очень высокая, что приводит к сильному размытию границ.

Кроме того, как мы уже упоминали, в расплавах помимо кластеров существует еще одна структурная составляющая, которая не влияет на формирование дифракционной картины — «квазигаз». Между кластерами и «квазигазом» происходит постоянный обмен атомами, что еще больше размывает границы кластеров. Поэтому для визуализации кластеров больше подходят аморфные ленты.

Во-первых, скорость вращения кластеров в них при комнатной температуре гораздо меньше, во-вторых, размеры кластеров больше, в-третьих, в них отсутствует «квазигаз» и, наконец, имеется возможность уменьшения скорости вращения кластеров без увеличения их размеров.

Последнее можно осуществить, охлаждая ленты до отрицательных температур. Полностью они останутся при нуле по шкале Кельвина, но значительно уменьшится скорость их вращения и при более высокой температуре, порядка 90–100 К.

В связи с вышеизложенным нам требовался прибор, в котором была бы высоковакуумная камера, позволяющая выполнять исследования при повышенных температурах (до ~ 900 К) и низкотемпературная камера, позволяющая как можно ближе подойти к нулю по шкале Кельвина. Найти такой прибор оказалось непростой задачей, но, в конце концов, нам повезло. НАН Украины приобрел сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп JSPM-4610, и на базе Института металлофизики НАН Украины был создан центр коллективного пользования. Возможности этого прибора значительно превышали наши запросы и на нем мы смогли выполнить в полном объеме необходимые эксперименты. Нами планировалось получить снимки поверхности исходной (свежеполученной) аморфной ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ и отожженных при температурах 623, 673, 773, 823 и 873 К в течение 1 минуты, а также для начала и при температуре 83 К. Если при последней температуре границы кластеров будут оставаться такими же размытыми, то необходимо будет продолжить эксперименты и до более низких температур.

Отжиг при температуре 623 К был необходим для очистки поверхности лент от окислов, наличие которых сильно влияет на качество снимков. Учитывая, что в камерах создавался высокий вакуум ($\sim 10^{-7}$ Па) мы ожидали, что поверхность лент будет полностью очищена от окислов, а также были уверены, что атомная структура лент при таких параметрах отжига не изменится. Во-первых, температура 623 К намного ниже температуры начала кристаллизации при скорости нагрева 10 К/мин. (см. рис. 9), а во-вторых, нами предварительно методом рентгеноструктурного анализа была исследована структура отожженной ленты при такой же температуре, но в течение одного часа. Полная функция атомного распределения отожженной ленты полностью совпала с аналогичной функцией исходной ленты (см. рис. 10).

Кратко о методике исследования нанорельефа поверхности образцов. Такие исследования выполнялись методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на высоковакуумном сканирующем зондовом микроскопе JSPM 4610 (JEOL, Япония). В качестве сканирующего туннельного зонда использовалось вольфрамовое острие с радиусом порядка 5 нм, закрепленное в трехкоординатном пьезоприводе и располагающееся перпендикулярно исследуемой поверхности.

С помощью пьезопривода зонд подводился к поверхности образца до возникновения туннельного тока, который определяется величиной зазора между зондом и поверхностью, а также напряжением

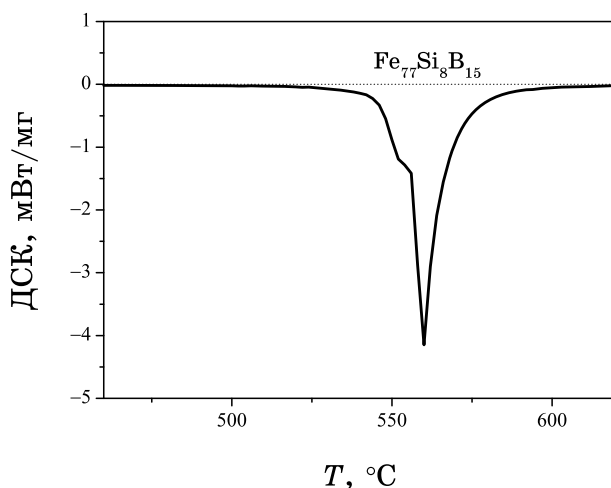


Рис. 9. Фрагмент калориметрической кривой сплава.

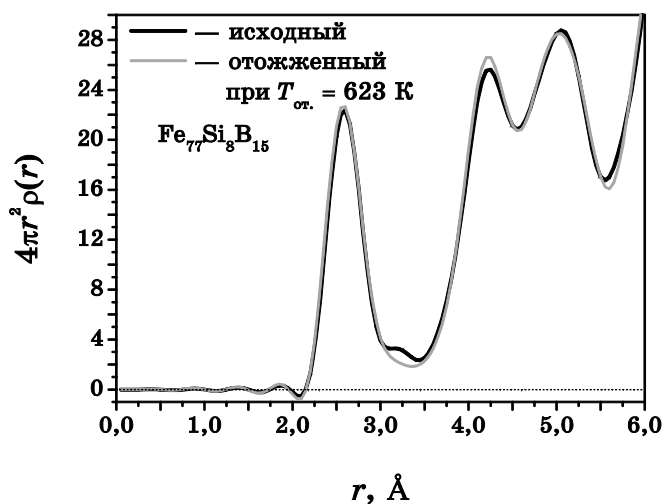


Рис. 10. Фрагмент полных функций распределения атомов исходной аморфной ленты (черная линия) и отожженной в течение одного часа при температуре 623 К (серая линия).

между электродами. Туннельный ток и напряжение поддерживались постоянными и при сканировании с помощью зонда получали непосредственную информацию о рельефе поверхности. Параметры сканирования: туннельный ток 0,2 нА, время экспозиции в точке 83,33 мкс, напряжение смещения в пределах 1 В, рабочий вакуум не хуже 10^{-7} Па.

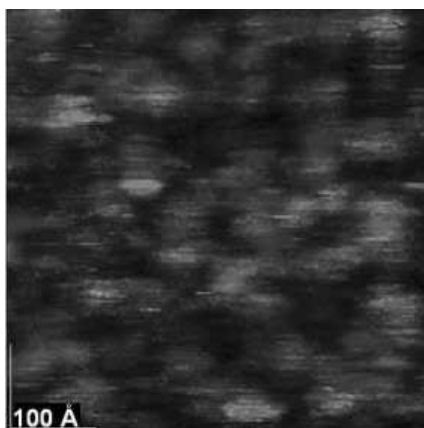


Рис. 11. Снимок поверхности аморфной ленты при комнатной температуре.

На рисунке 11 представлен снимок аморфной ленты при комнатной температуре, на рис. 12 — снимок при температуре 84 К. На рисунке 13 приведены снимки поверхности ленты, отожженной при температуре 873 К (полностью закристаллизованная лента). Как и ожидалось, на снимках поверхности аморфной ленты границы кластеров достаточно сильно размыты при температуре 623 К, а на той же ленте при температуре 84 К границы более четкие. Еще более контрастные границы на ленте, отожженной при температуре 873 К, но эти ленты уже полностью закристаллизованы и размер кристаллических зерен в них 200 Å и даже более. Иными словами мы получили полностью ожидаемые результаты.

Эти снимки не только однозначно доказывают кластерное строение аморфных лент, а и расплавов, они также доказывают и то, что кластеры даже в аморфных материалах вращаются с большой скоростью.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нам удалось получить данные однозначно свидетельствующие, что в металлических материалах как в жидком, так и в аморфном состояниях, основной структурной составляющей являются кристаллические кластеры. В жидкостях существует вторая структурная составляющая, которой нет в аморфных материалах — «квасигаз» (скопление атомов, в котором все межатомные расстояния равновероятны). Вблизи температуры ликвидус объемная доля этой структурной составляющей невелика, а с повышением температуры она увеличивается. Кристаллические кластеры в обоих состояниях вращаются с большой скоростью. Это приводит к тому, что кинетическая энергия атомов кластера не одинакова и изменяется от

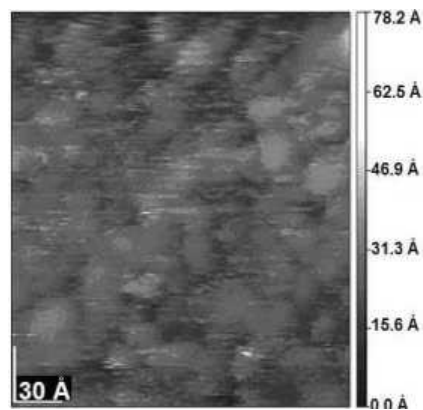


Рис. 12. Снимок поверхности аморфной ленты при температуре 84 К.

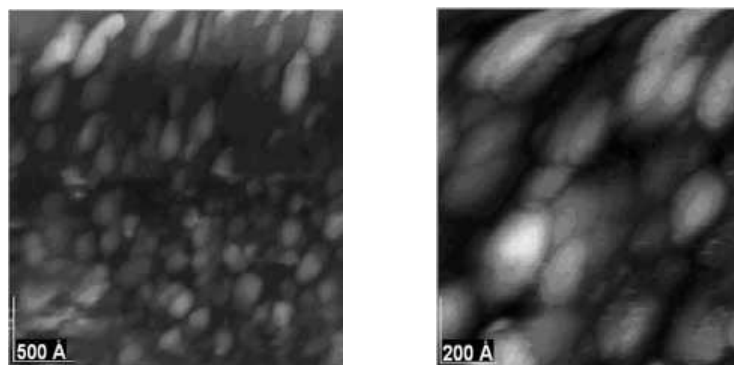


Рис. 13. Снимок поверхности ленты, отожженной при температуре 873 К.

нуля до энергии атомов пара.

Большая часть информации была получена благодаря использованию при интерпретации данных дифракционного эксперимента наряду с ранее используемыми функциями атомного распределения, новой, предложенной авторами.

Мы понимаем, что не все задачи решены и предстоит решить еще много задач разной сложности, но твердо уверены в том, что не далеко то время, когда конструкционные материалы с необходимым уровнем механических свойств будут получать непосредственно из жидкого состояния.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Физика простых жидкостей* (Ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук) (Москва: Мир: 1971).

2. В. И. Данилов, *Строение и кристаллизация жидкости* (Киев: Изд-во АН УССР: 1956).
3. А. П'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **347**: No. 1–3: 39 (2004).
4. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. P'inskii, and A. Shpak, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 1979 (2007).
5. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
6. А. Г. Ильинский, И. Г. Кабан, Ю. В. Лепеева, Г. С. Могильный, Е. В. Ульянова, А. П. Шпак, Г. М. Зелинская, *Физика и техника высоких давлений*, **18**, № 3: 35 (2008).
7. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин: Справочник* (Москва: Атомиздат: 1976).