

## Кинетика процессов термической релаксации сеточных мезодефектов Co–Ni–P-аморфных пленок в модели случайных потоков

© В.В. Юдин, С.А. Щеголева, Т.А. Писаренко

Институт физики и информационных технологий Дальневосточного государственного университета,  
690600 Владивосток, Россия

E-mail: yudin@ifit.phys.dvgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 6 марта 2001 г.)

Исследованы процессы структурной релаксации сеточных систем мезодефектов аморфных Co–Ni–P-пленок при низкотемпературном изотермическом отжиге ( $T = 175^\circ$ ). Привлечена математическая модель представления сеточных структур в форме случайных потоков пересечений границ сеток. В терминах первых двух эмпирических моментов установлена двухстадийность процесса отжига, которая отражается и на корреляционном радиусе. Обнаружено, что статистика потоков принадлежит вейбулловскому классу. В идентифицированной статистике Вейбулла на 98% уровне доверия выделяются две масштабные компоненты. Коротковолновая (КВ) компонента характеризуется экстремальной формой поведения  $\alpha$ -размерности, тогда как аналогичная зависимость длинноволновой (ДВ) компоненты сеточной иерархии слабо линейна и не превосходит единицы. Энтропия спектра нулей корреляционных функций потоков пересечений границ сетки при временах отжига  $\sim 1$  h для КВ-компоненты указывает на существенную упорядоченность сеточной мезоструктуры. Различные пространственные масштабы сеточной иерархии мезодефектов аморфного состояния эволюционируют по разным каналам, что может обеспечить высокую структурную устойчивость при соответствующих воздействиях.

В 80-е годы получила распространение сеточная концепция аморфного состояния [1–13]. При таком подходе аморфные планарные среды, в частности металлические стекла типа переходный металл–металлоид (ПМ–МД), резкоземельный металл–переходный металл (РЗМ–ПМ), предстают как структурно-сплошные иерархические системы, состоящие из мезодефектов сеточного типа. В общем топология подобных мезоструктур может трактоваться как флуктуационные поля плотности материала. Электронно-микроскопические изображения сеточных систем мезодефектов путем стандартных процедур клиппирования переводились в sign-представление, что позволило получить картины именно границ сеток. Топология подобных сеточных структур может быть весьма разнообразной. Некоторые из них [10–12] имеют хорошо выраженную ячеистую морфологию. Другие [7,9,10] и, в частности, исследуемые в настоящей работе аморфные пленки (АП) Co–Ni–P обладают весьма сложной древесно-фрагментарной топологией. К последним мезоструктурам затруднительно применить стандартные статистические методики представления в терминах функции распределения по размерам ячеек. В связи с этим обстоятельством и была привлечена более общая методика представления и обработка таких сеточных структур с "рваной" топологией, в основе которой лежит модель случайных потоков пересечений границ сеток (ППГС) линией сканирования [11,12,14]. Модель случайных потоков [14–16] позволит рассмотреть различные кинетические аспекты аморфного состояния [10,12], например, при сравнительно мягких термических воздействиях при достаточно больших временах выдержки. Основная проблема, которая нас интересует, состоит в поиске

механизмов, обеспечивающих устойчивость аморфного состояния в процессах структурной релаксации. Нами неоднократно было замечено [10,16], что металлические стекла типа ПМ–МД, РЗМ–ПМ, а также ультрадисперсные пленки обладают повышенной устойчивостью при консервативном старении, если сеточная иерархия мезодефектов наделена достаточным потенциалом упорядоченности. В определенной мере наблюдалась некоторая "затянутасть" (замедленность) распада аморфного состояния. Последняя особенность должна найти отражение в соответствующем классе функций распределения ППГС. Поэтому одна из первых задач данной работы состоит в идентификации статистики расстояний между парой соседних пересечений границ сеток. Мы надеемся, что процессы термической структурной релаксации АП избирательно проявятся на различных пространственных масштабах сеточной иерархии [1–13]. Процессы термической структурной релаксации рассматриваются нами при сохранении аморфного упорядочения на атомном уровне [13], что обычно выражается в типичной галодифракции. Тогда объяснение эффекта замедления распада аморфного состояния можно искать только в совокупном взаимодействии мезоскопической иерархии подсеток [10,16]. В процессах структурной релаксации снимается ряд возмущающих факторов, обычно присутствующих при неравновесных условиях получения металлических стекол. Такое отрелаксированное аморфное состояние следует отнести к идеальному аморфному состоянию. Предлагаемый нами подход в релаксационной кинетике аморфного состояния на мезоуровне позволит выйти на соответствующие доводочные технологии.

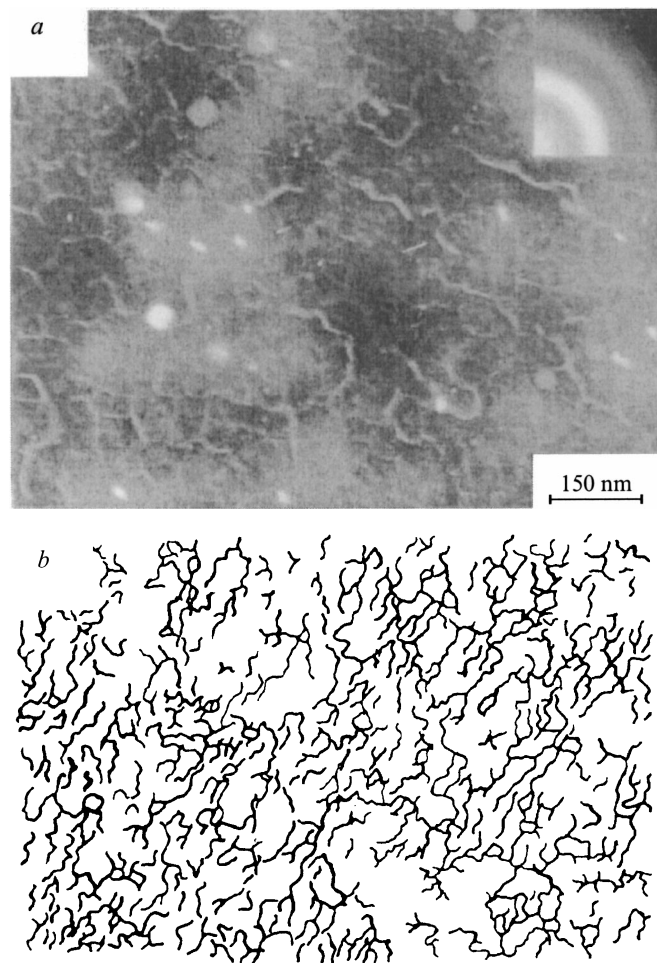
## 1. Методика эксперимента и алгоритмы обработки

АП Co–Ni–P (9–13 at.% P,  $h \sim 300$  nm) получались электрохимическим осаждением (ИФ им. Л.В. Киренского, Красноярск). Отжиг проводился *in situ* в электронном микроскопе JEM-1000 в ИМЕТ им. А.А. Байкова при температуре 175°C. Время изотермического отжига составляло 1.5 h. Электронно-микроскопическая съемка АП осуществлялась с пятиминутной дискретизацией. Как показано в работах [1–13], на АП обнаруживалась многомасштабная сеточная структура мезодефектов, которая обрабатывалась на специальных вычислительных процессорах [16,17] с целью получения клиппированных сеток.

На рис. 1 приведено светлопольное электронно-микроскопическое изображение одной из исследуемых аморфных пленок Co–Ni–P с соответствующей картиной микродифракции. Тонкие АП характеризуются фазовым контрастом в просвечивающем электронном микроскопе, природа которого как раз и базируется на флуктуациях электронной плотности материала [4,7,8,18,19].

Многокомпонентные пленки в представлении флуктуационных полей в общем случае могут быть рассмотрены на трех уровнях. Первый из них (наиболее универсальный) — это флуктуационные поля перепада плотности материала, которые существуют в "моносредах". Следующий уровень образуют концентрационные поля, роль которых весьма существенна при спиновальном распаде [20]. Если схема спиновального распада и имеет прямое отношение к процессам структурной релаксации АП, то, скорее всего, это относится к поздним стадиям пространственно-временной эволюции флуктуационных полей [21–24]. Как утверждается в работе [23], структурная релаксация в многокомпонентных быстрозакаленных сплавах сопровождается спиновальным распадом по свободному объему (плотности) и концентрационным расслоением. Пожалуй, наиболее полно корреляционная теория явлений распада и упорядочения твердых систем, далеких от равновесия, развита в диссертации Стефановича [24]. В ней исследуется диффузионная стадия релаксации крупномасштабной структуры стекла в последующей бинальной гетерофазной эволюции. Как подчеркивает автор [24] в главе I, при неравновесных формах приготовления стекол формируется случайное пространственно неоднородное распределение концентрации и плотности. При этом пространственный масштаб соответствующих неоднородностей велик по сравнению с характерными атомными масштабами. В этом мы как раз и видим неясную форму сеточной мезоструктурной иерархии нечетких пространственных неоднородностей аморфных сред, металлических, кварцевых стекол [1–13,16,21].

И наконец, третий уровень занимают флуктуационные поля химического состава. Как следует из разделов 3.3, 3.4 обзора [22], для поздней стадии пространственно-временной эволюции аморфных сплавов характерно



**Рис. 1.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение и дифрактограмма аморфной пленки Co–Ni–P после 55 min низкотемпературного изотермического отжига при  $T = 175^\circ\text{C}$  (a), ее клиппированное сеточное представление (b).

образование пенной полидоменной структуры, размеры которой обратно пропорциональны степени нестационарности, скорости охлаждения. Рост макроскопического параметра порядка в аморфных сплавах обеспечивается синхронизацией волн распределения плотности атомов в усредненном по составу компонент поле химического потенциала. Вариации концентрации и химического состава аморфных сред вносят вклад в другие виды электронно-микроскопического контраста [18,19,25], что не наблюдается на наших темнопольных электронно-микроскопических изображениях [10].

При воздействии высокотемпературного отжига ячейки сеток образуют ансамбль зерен или кристаллитов соответствующих масштабов, а области перепада плотности материала переходят в большеугловые границы поликристаллических и малоугловые границы ультрадисперсных пленок [16]. Электронно-микроскопический контраст на таких глубоких стадиях структурной релаксации становится обычным дифракционным [18,25,26].

Сетки мезодефектов АП исследовались в представлении случайных потоков [11,12,14]. Последние строятся в косоугольном линейном растре с помощью автоматизированного микрофотометра. Ансамбль реализаций квазислучайных потоков образован сечениями  $4 \times 4$  с расстояниями между ними в 40 nm, что позволило считать это растр составленным из независимых сечений. Общая мощность выборки для реперных времен отжига 35, 55 и 70 min составляла 207, 186 и 217 отсчетов соответственно. Фиксировались сами точки пересечения линий сканирования клиппированной сетки, а затем бралось расстояние между соседними пересечениями.

1) Рассмотрим теоретико-вероятностный формализм описания случайных потоков. Статистическое исследование ППГС будет основано на теории случайных потоков [14,15]. Как всегда в теории вероятности [27], естественно задать интегральную или дифференциальную функцию распределения вероятности  $F(x)$ ,  $f(x)$ , а из них построить так называемую функцию надежности [14]

$$R(x) = P\{X > x\} = 1 - F(x) = \int_x^{\infty} f(u) du, \quad (1)$$

где  $R(0) = 1$ ,  $R(\infty) = 0$ . Очевидно, что  $f(x) = -R'(x)$ . Надежность для нашей задачи означает вероятность дополнительного события — следовать линии сканирования по ячейке сетки без встречи со следующей границей сетки. Другой полезной характеристикой является энтропийный функционал, взятый в форме

$$H_{\alpha\beta}(x') = \int_0^{x'} f^\alpha(x)(1 - f(x))^\beta dx, \quad (2)$$

параметры  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$ , а в нашем случае  $\alpha = \beta = 1$ . Очевидно, что, как всякая энтропия [28],  $H_{11}[f(x)]$  является неубывающей, монотонной, выпуклой, выходящей на асимптотику функцией. В 0-асимптотике удобно ввести производную энтропию в пространстве размеров:  $\frac{dH_{11}[f(x)]}{dx} \Big|_{x \approx 0} = r_H(x)$ , которая будет указывать на радиус стохастичности.

В элементарном статистическом анализе на начальной стадии обычно используется представление эмпирических моментов ( $\mu$ ,  $\sigma$  — первый и второй моменты), кинетические зависимости которых и являются основными характеристиками структурной релаксации. В этих же понятиях можно построить аналог фазового пространства или корреляционного поля [29,30]. Кроме того, полезной характеристикой является отношение  $\mu/\sigma(t_T)$ , которое особенно удобно в исследовании модулированных процессов и структур. Этот показатель интерпретируется как характеристика узкополосности функций распределения неоднородностей по размерам.

2) Следующий уровень статистического анализа случайных потоков состоит в идентификации одномерной потоковой статистики. В осях  $\{\lg H[R^{-1}(x)]; \lg x\}$  удается добиться выпрямления поля эмпирических статистик,

что указывает на вейбулловский класс исследуемых распределений

$$f(x) = \alpha \lambda x^{\alpha-1} \exp\{-\lambda x^\alpha\}, \quad (3)$$

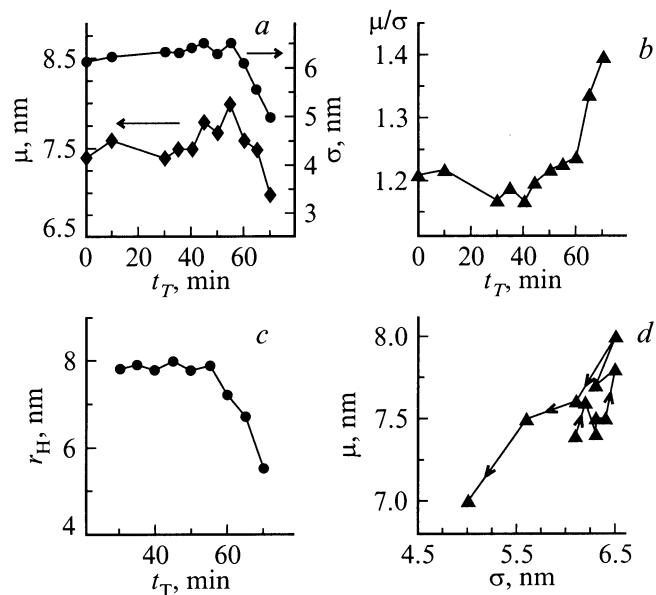
где  $\lambda$  — масштабный параметр, а основным параметром статистики Вейбулла ( $W$ -статистики) служит показатель  $\alpha = \frac{d \lg H[R(x)]}{d \lg x}$ , который является размерностью пространства неоднородностей или размеров ячеек сеток [31,32]

Современная математическая статистика [33] позволяет решить задачу идентификации функции распределения в  $m$ -альтернативном варианте. Для этого нужно рассматривать пространство эмпирических статистик, а в него внести некоторое вероятностное или информационное расстояние и, если возможно, метрику [28,33]. Затем формулируются соответствующие критерии проверки гипотез, которые решают задачу классификации статистик [11]. Критерий адекватности следует из качества линейной аппроксимации в вышеуказанных осях. Если класс статистик удалось на соответствующем уровне доверия идентифицировать, то дальше можно использовать стандартный метод моментов параметризации  $W$ -статистики [11,27].

3) Более высокий уровень статистической обработки ППГС относится к корреляционному анализу случайных потоков [14,16,29,30]. Случайный поток переводится в амплитудную область, затем строится знаковая интерполяция. Полученные реализации ППГС и подвергаются корреляционному анализу. В дальнейшем уже к самим автокоррелограммам применяется последовательная адаптивная гильбертова фильтрация (ПАГФ) [7,10,16]. Полученный спектр нулей корреляционной функции ППГС и является конечным результатом процедуры обработки.

## 2. Результаты и обсуждение

1) В статистической кинетике процессов структурной релаксации АП наиболее простым аспектом является установление зависимостей на уровне первых, вторых моментов эмпирических распределений ППГС (рис. 2, *a*). Для целей идентификации мезоструктурной релаксации сеточных структур АП удобно перейти к приведенной форме  $\mu/\sigma(t_T)$  представления (рис. 2, *b*) фазовой  $(\mu, \sigma)$ -плоскости (рис. 2, *d*). Радиус стохастичности  $r_H(t_T)$  показан на рис. 2, *c*. Результаты статистического анализа (рис. 2, *a, b*) будем рассматривать совместно. На этапе  $t_T < t_T^* \sim 1$  h (при  $T = 175^\circ\text{C}$ ) одномерная функция распределения несколько сдвигается в длинноволновую (ДВ) область; при сдвиге одномерной функции дисперсия распределения ППГС не меняется. Таково воздействие на сеточные мезоструктуры АП Co–Ni–P низкотемпературного изотермического отжига на первом этапе, на котором сохраняется характерная для аморфного состояния электронная галодифракция [4,5,10]. С позиции мезоструктурного сеточного уровня на первом этапе низкотемпературного отжига



**Рис. 2.** Первые два эмпирических момента статистик ППГС аморфной пленки Co–Ni–P при изотремическом отжиге ( $T = 175^\circ\text{C}$ ):  $\mu(t_T)$ ,  $\sigma(t_T)$  — математическое ожидание и среднее квадратичное отклонение (a); кинетическая зависимость нормализованного первого момента (b); кинетическая зависимость радиуса стохастичности энтропии статистики ППГС как функции верхнего предела (c); корреляционное поле статистики ППГС на уровне первых двух моментов (d).

происходит небольшое подрастание ячеек (в среднем на 13%), но степень стохастичности остается неизменной. Смещение в ДВ-область глобальной моды сравнительно небольшое вследствие того, что сетка, являясь целостным, системным объектом, не дает возможности включиться процессам дифференциации по размерам ячеек сетки. Рис. 2, c подтверждает нашу трактовку, поскольку  $r_H(t_T) \cong 8$  nm остался совершенно неизменным. Первый этап низкотемпературного отжига не изменил степень упорядоченности — стохастичности сеточной иерархии [34]. Ячейки в среднем только несколько подросли. Сеточная мезоструктура не разрушилась.

Обсудим на этом же уровне описания второй этап низкотемпературного отжига. Видимо, при  $t_T \geq t_T^* \sim 1$  h и  $T = 175^\circ\text{C}$  механизмы сеточной кинетики меняются. Результаты (рис. 2, a, b, d) указывают на то, что сдвиг одномерной функции распределения ППГС происходит уже в коротковолновую (КВ) область, причем  $|\Delta\sigma| \sim 20\%$ . Функция распределения ППГС, сдвигаясь в КВ-область, существенно уменьшает свою дисперсию, становится более узкополосной. Важная черта данного этапа отжига — изоморфная трансляция функции распределения ППГС в КВ-область. При этом сохраняются целостность сеточной системы и "аморфность" картины галодифракции [5,10].

Корреляционное поле (рис. 2, d) в среднем характеризуется линейной регрессией, но в его тонкой структуре также проявляется двухэтапность режима отжига АП

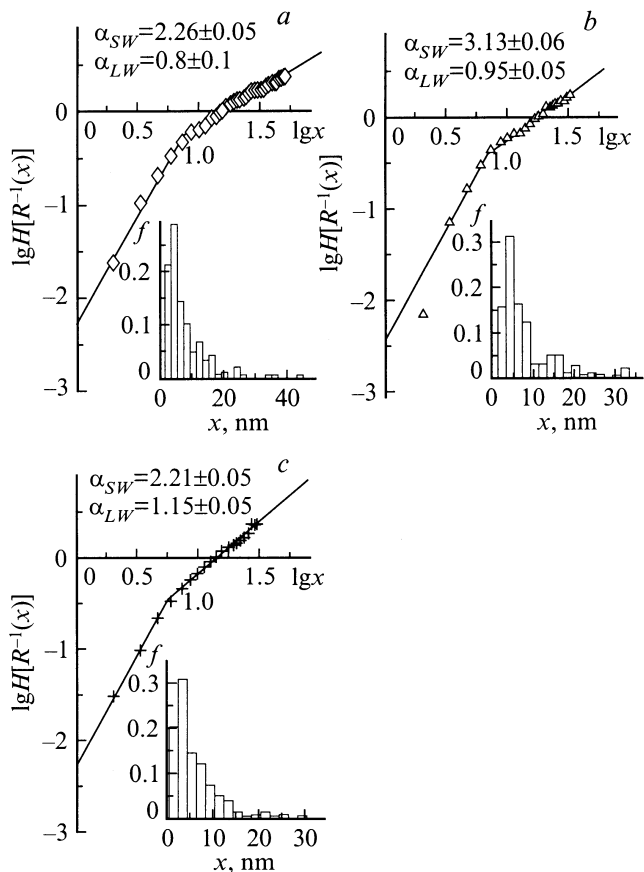
Co–Ni–P. Первый этап указывает на смещенность в ДВ-область функции распределения ППГС при некоторой размытости корреляционного поля. Для второго этапа характерна жесткая линия регрессии при синхронном уменьшении  $\mu$  и  $\sigma$ -моментов. Этот этап термической кинетики подчиняется принципу подобия [22,24].

Сеточная структура АП Co–Ni–P при низкотемпературном отжиге по-прежнему ведет себя согласованно, кооперативно, не теряя, а даже повышая свою организацию (рис. 2, c, d). Это чисто синергетический эффект [31,32,35].

2) В задачах статистической кинетики процессов мезоструктурной релаксации АП центральным пунктом служит идентификация аналитического вида одномерной функции распределения по эмпирическим данным. Мы решили многоальтернативную задачу идентификации функции распределения ППГС, выдвинув четыре правдоподобных класса статистик (Norm,  $\chi$ , Г, Вейбулла). Для этого формировалось пространственно статистик, в которое были внесены информационные или дивергентные меры близости, сходства [10,11,16,33]. В этих терминах были сформулированы критерии проверки статистических гипотез в  $m$ -альтернативной ситуации [33]. Как и в [11], мы пришли к необходимости исключить из рассмотрения гипотезы Norm,  $\chi$ , Г. Наиболее близко к эмпирической статистике  $W$ -распределение (3) [11,32]. На рис. 3 в осях  $\{\lg(x), \lg H[R^{-1}(x)]\}$ , где  $H[R^{-1}(x)] = -\lg R(x)$ , а  $R(x)$  — надежность (1), приведена выпрямленная зависимость статистики ППГС. При этом хорошо видна двухкомпонентность  $W$ -статистики (рис. 3), фактически выделяются два разных пространственных масштаба (КВ и ДВ). Слом двух  $W$ -компонент приходится на область глобальной моды эмпирических распределений (рис. 3), которая образует 63% квантиль ( $\lambda^* \leq 5$  nm). КВ-диапазон соответствует стохастической волновой структуре (СТВС) с модуляционной и лабиринтноподобной топологией [10,16]. По нашим оценкам [10] СТВС приходится на область  $2 \leq \lambda \leq 5$  nm. ДВ-масштаб принадлежит обычным сеточным структурам ( $5 \leq \lambda \leq 30-40$  nm) при нашей полосе пропускания эксперимента [7,9].

Для задач статистической кинетики, особенно в потоковом представлении [11,12,14,32], основную роль выполняет пространство размеров (сечений ячеек общего вида). Гистограммы как выборочные оценки  $W$ -статистики сильно асимметричны (рис. 3). Они вытянуты на правом крыле от глобальной моды и соответствуют затухающей степенной (гиперболической) зависимости с дробными показателями. В этом и состоит факт дальнего действия сеточных мезоструктур в АП Co–Ni–P [4,7,8,22,36].

Параметризация  $W$ -представления (3) достигалась обычным методом моментов [27], что позволяет оценить два параметра:  $\alpha$  и  $\lambda$ . Размерность  $\alpha$  определяется как производная логарифма энтропии надежности ППГС в  $R(q)$ -пространстве неоднородностей, размеров сечений ячеек сеток. Отношение энтропийного действия к



**Рис. 3.** Выпрямленные статистики Вейбулла в двойных логарифмических осях для одномерной статистики ППГС аморфных пленок Co-Ni-P. *a-c* — статистики Вейбулла для трех выборочных значений времен отжига  $t_T = 35, 55, 70$  min соответственно. Для этих же значений параметров отжига приведены гистограммы распределения пересечений границ сетки.

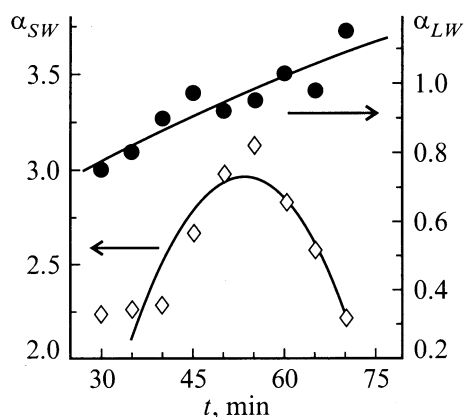
геометрической энтропии пространства размеров и является самой фрактальной размерностью [35–38]. Именно таков теоретико-информационный смысл  $\alpha$ -параметра  $W$ -статистики (3) [11,31].

Покомпонентная термическая кинетика  $\alpha$ -размерностей показана на рис. 4. ДВ-компонента сеточной структуры линейно и слабо зависит от  $t_T$ , и  $\alpha_{LW}(t_T)$  в среднем  $\sim 1$ , тогда как КВ-компонента характеризуется существенно более высокой размерностью:  $2.3 \leq \alpha_{SW}(t_T) \leq 3.1$ , причем, так же как и в  $\mu, \sigma$ -приближении, при  $t_T^* \sim 1$  h достигается максимум.

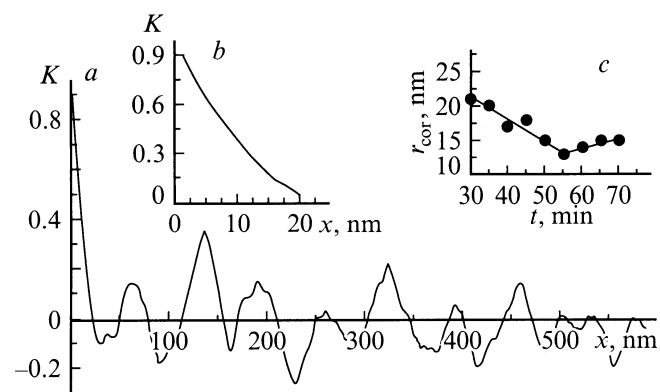
3) Более глубоким уровнем исследований статистической кинетики является обращение к спектральному или корреляционному представлению [16,29,30,32]. Одна из выборочных корреляционных функций ППГС приведена на рис. 5, *a*. Как всегда в 0-асимптотике (рис. 5, *b*) преобладает шумовая компонента, а осцилляторная часть проявляется при больших пространственных сдвигах [29,30]. Операция, выделяющая эти компоненты, и есть фильтрация [10,16,29,30,39], но мы ее будем применять не

к самим потоковым реализациям, а к корреляционным функциям. Стохастическая компонента ППГС в корреляционной функции (рис. 5, *b*) в основном линейная, со слабой квадратичностью. Обычно вводится корреляционный радиус пространственной стохастичности; его кинетическая зависимость  $r_{cor}(t_T)$  приведена на рис. 5, *c*. Из этого рисунка видно, что при получасовом изотермическом отжиге ( $T = 175^\circ\text{C}$ )  $r_{cor}(t_T \cong 30 \text{ min}) = 20 \text{ nm}$ , затем наблюдался четкий минимум на  $r_{cor}(t_T \sim 1 \text{ h}) = 13 \text{ nm}$  с небольшим повышением в дальнейшем. Можем заключить, что  $t_T^* \sim 1 \text{ h}$  — характерное время, когда степень организованности [34] сеточной мезоструктуры АП Co-Ni-P возрастает. На рис. 6, *a-c* показан спектр нулей корреляционной функции при вышеуказанных временах отжига после процедуры ПАГФ [10,13,16,39].

Для дальнейшего анализа удобно воспользоваться энтропийными функционалами [28] спектра нулей. На рис. 6 собраны оценки энтропийных функциона-



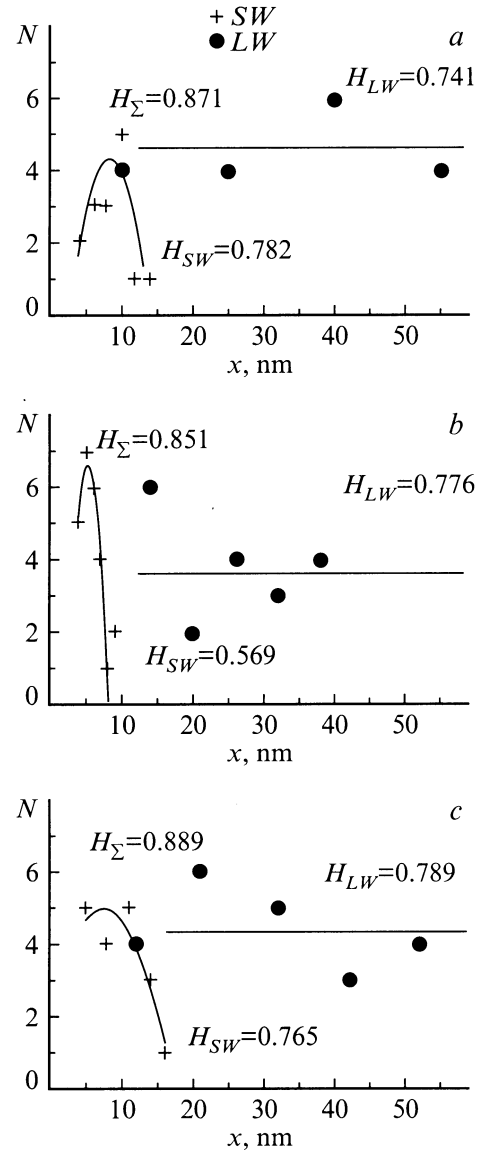
**Рис. 4.** Кинетические зависимости  $\alpha_{SW,LW}$ -размерностей для вейбулловских статистик на двух пространственных масштабах (КВ — 2–5 nm, ДВ — 5–40 nm) сеточных структур аморфных пленок Co-Ni-P.



**Рис. 5.** Одна из выборочных оценок автокорреляционной функции ППГС АП Co-Ni-P (*a*), корреляционная функция шумовой компоненты сеточных мезодефектов (*b*) и кинетическая зависимость корреляционного радиуса в процессе низкотемпературного изотермического отжига (*c*).

лов [28] для трех выделенных моментов отжига как для случая без разделения компонент, так и для высокочастотной и низкочастотной составляющих. Как видно, поведение энтропии без разделения компонент имеет некоторый минимум на  $t_T \sim 1$  h. Видимо, процессы структурной релаксации в целом по спектру нулей приводит к повышению организации сеточной иерархии при таких временах при  $T = 175^\circ\text{C}$  [32]. Применение ПАГФ существенно усиливает покомпонентную дифференциацию. На КВ-масштабах при  $t_T \leq 1$  h энтропия имеет существенный минимум, тогда как в ДВ-диапазоне сеточной кинетики энтропия растет монотонно по величине, оставаясь в среднем равномерно распределенной оценкой [29,30]. Это обстоятельство означает, что первый этап низкотемпературного изотермического отжига способствует появлению более высокой упорядоченности именно на КВ-масштабах. ДВ-составляющие на обоих этапах отжига обладают устойчивым белым спектральным беспорядком [29,30,34]. Можно сказать, что выбранные нами условия изотермического отжига АП Co–Ni–P приводят к равномерным в среднем спектрам размеров, что подчеркивает консерватизм ДВ-диапазона сеточной иерархии в процессах структурной релаксации. Свойство белизны спектральных оценок [34] для сеток ДВ-масштаба указывает на невозможность дальнейшей эволюции. Фактически уже на стадии приготовления АП Co–Ni–P были получены достаточно сильно фрустрированные сеточные структуры.

В проделанной работе можно выделить три основных результата, которые существенным образом меняют классическое понимание процессов структурной релаксации в аморфных средах [20]. Обычно используется представление о спектре времен релаксации, что, естественно, предполагает экспоненциальную зависимость, в частности для коэффициента диффузии в аморфных средах. В обзорной главе 24 [20] рассматривается роль диффузии в аморфных средах и формулируется достаточно широко распространенная точка зрения на "соответствующие формы кооперативного движения группы соседних атомов". Базируясь на табл. 24.1, автор [12] построил корреляционную зависимость между предэкспоненциальным множителем  $D_0 = \exp(S_0/k)$  и энергией активации  $Q$ . Оказалось, что на достаточно хорошем уровне доверия справедлива линейная регрессионная зависимость. Последнее свидетельствует о том, что в процессах структурной релаксации, контролируемых диффузией, существует инвариант  $S_0/kQ = \text{inv}$ , который указывает на некоторое термодинамическое подобие [22,24]. Остаточная конфигурационная энтропия стекол обсуждается в [40]. Хорошо известна проблема предэкспоненциального множителя, диапазон изменения которого, как указывают Кантор и Кан [20], охватывает 20 порядков. Аморфное состояние, полученное в разных нестационарных методиках, например быстрого охлаждения, являются сильно вырожденным в конфигурационном пространстве атомных кластеров различной размерности [22,31,40]. Энтропийный инвариант указывает на то, что структура



**Рис. 6.** Спектры нулей автокорреляционных функций ППГС аморфных пленок Co–Ni–P в процессе низкотемпературного изотермического отжига после ПАГФ для КВ- и ДВ-масштабов для трех выборочных времен отжига:  $t_T = 35$  (a), 55 (b) и 70 min (c).  $H_{\Sigma}$ ,  $H_{SW}$ ,  $H_{LW}$  — общая энтропия без разделения компонент и энтропии нулей корреляционных функций для КВ- и ДВ-масштабов.

конфигурационного пространства обладает фрактальным свойством [31,35,38]. В одном из наших результатов по классификации статистик ППГС была идентифицирована именно weibullовская статистика. Последняя является более общей версией экспоненциального распределения и известна как распределение Кольрауша–Уильямса–Уоттса [36]. Уже этот результат показывает, что ранние стадии процессов структурной релаксации АП характеризуются определенным дальновействием [4,10]. Вполне возможно, что понятие о спектре времен релаксации при этом нужно расширить на временные шкалы различных

пространственных масштабов [4,6]. Согласно [35,36,38], фрактальность оценивается по различным видам размерностей, среди которых определенное место занимают корреляционные, информационные размерности. В нашем случае [11,31] аналогичными характеристиками являются  $\alpha$ -размерности для выделенных масштабов ДВ- и КВ-мезоструктур (рис. 4). Таким образом, процесс структурной релаксации АП в начальной мягкой форме следует отнести к фрактально-кинетическим процессам. Структурная релаксация идет параллельно на КВ- и ДВ-масштабах в пространствах различной размерности. Процессы деструкции, аморфизации с этих позиций следует рассматривать как процессы, происходящие в пространствах с непрерывной переменной размерностью [22,35]. Другой специфической чертой термической структурной релаксации АП Co–Ni–P на мезомасштабном уровне является появление упорядоченности в СТВС, по крайней мере на ранних стадиях структурной эволюции АП (рис. 2, 5 с, 6). Это типичная синергетическая черта [35,38], которая указывает на то, что процессы структурной релаксации — далеко не просто процессы прихода в равновесное состояние [22]. В этом смысле более точно отражает кинетику понятие пространственно-временной эволюции [22]. Последняя не ограничивается деградиционной ветвью в структурно-морфологическом плане. И наконец, важно подчеркнуть, что синергизм структурной эволюции проявляется именно на мезомасштабном уровне, тогда как физическая кинетика атомного уровня остается традиционной (броуновское движение, диффузия и т.д.).

Таким образом, сеточная релаксация АП Co–Ni–P при наших термических воздействиях оказывается структурно избирательной на разных масштабах пространственных неоднородностей [10,13,16,32]. До тех пор пока энтропия нулей корреляционной функции не будет достигать  $H_{\max} \sim 0.9$ . АП в целом будет устойчивой к термическим воздействиям системой. Следует также обратить внимание на более высокую динамичность мезоструктур на КВ-масштабах, благодаря которой и обеспечивается сравнительно высокий потенциал термической устойчивости. Исследуемые нами сеточные структуры АП Co–Ni–P образуют иерархическую систему, взаимодействие между уровнями которой может быть источником устойчивости АП [6,10,12,13,16,32]. Данный результат позволяет высказать гипотезу о том, что эволюция АП Co–Ni–P без нарушения аморфности и макросплощности будет идти до тех пор, пока достаточны компенсаторные функции СТВС уровня. Когда на КВ-масштабах спектр нулей приблизится к максимуму энтропии и соответственно энтропия ДВ-компоненты достигнет наибольшего значения, в среде в целом станут преобладающими деградиционные процессы, связанные с нарушением аморфности, макросплощности АП [6–10,16,32]. Если бы посредством соответствующих доводочных технологий получения АП с развитой иерархией сеток удалось бы добиться низкоэнтропийных сеточных структур, то потенциал устойчивости таких АП

на макроуровне был бы весьма значительным. Такие АП с низкоэнтропийными сетками могли бы быть стабильными и при более мощных воздействиях не обязательно термической природы.

Проделанная работа позволяет сделать следующие выводы.

1) Кинетика сеточной структуры АП Co–Ni–P при низкотемпературном изотермическом отжиге  $T = 175^\circ\text{C}$  на уровне первого и второго моментов функции распределения ППГС показала, что сетка ведет себя согласованно, не теряя, а даже повышая свою организацию. Уже по поведению  $\mu$  и  $\sigma$  процесс структурной релаксации можно разделить на две стадии. При  $t_T < t_T^* \sim 1$  h происходит небольшое подрастание ячеек сетки, функция распределения сдвигается в сторону больших размеров, но дисперсия почти не меняется. Второй этап характеризуется согласованным уменьшением  $\mu$  и  $\sigma$ , что обеспечивает изоморфную трансляцию в КВ-область функции распределения ППГС.

2) Было обнаружено, что сеточная структура АП Co–Ni–P имеет КВ- и ДВ-компоненты, которые принадлежат обратному  $R(q)$ -пространству с совершенно различными размерностями. ДВ-компонента в сеточной структуре слабо зависит от  $t_T$ , показатель  $\alpha_{LW}(t_T)$  в среднем  $\sim 1$ , тогда как КВ-компонента характеризуется существенно более высокой размерностью:  $2.3 \leq \alpha_{SW}(t_T) \leq 3.1$ , причем зависимость  $\alpha$ -показателя обладает экстремальностью на временах отжига  $\sim 1$  h.

3) Шумовая составляющая корреляционных функций ППГС сеточных мезодефектов АП Co–Ni–P в окрестности 3–20 nm имеет слабую нелинейность. Кинетическая зависимость корреляционного радиуса шумовой компоненты в районе  $t_T \sim 1$  h также имеет минимум ( $\sim 13$  nm). Последнее обстоятельство указывает на уменьшение области стохастичности в отрелаксированном аморфном состоянии.

4) АП на мезоуровне следует рассматривать как иерархическую систему, пространственные уровни которой (ДВ-, КВ-компоненты) ведут себя в процессах термоструктурной релаксации совершенно по-разному. Было замечено, что, в частности, АП Co–Ni–P при наших параметрах отжига устойчивы в смысле аморфного упорядочения на атомных масштабах (инвариантность галодифракции). Данная аморфная устойчивость может быть обеспечена только лишь за счет упорядоченности сеточной иерархии на мезомасштабном уровне.

5) В результате физического и численного эксперимента оказалось, что сеточная компонента систем мезодефектов АП по спектру нулей корреляционной функции принадлежит классу белых спектральных оценок. Очевидно, что в процессах структурной релаксации вследствие равномерности спектров нулей структурные неоднородности не имеют возможности эволюционировать в какой-либо иной статистике стационарных состояний. В процессе отжига равномерное распределение в спектре нулей корреляционной функции только повышает свою интенсивность. Таким образом, сеточный

уровень (10–60 nm) не может взять на себя компенсаторные функции в процессах диссипации, он уже себя исчерпал на стадии приготовления АП Co–Ni–P.

6) Совсем по-иному в процессе структурной релаксации аморфного состояния проявляет себя СТВС-компонента (2–5 nm). Она обладает характерным узкомодалым распределением с достаточно низкой энтропией спектра нулей. Но самое главное, что при  $t_T \leq 1$  h KB-компонента даже претерпевает упорядоченность, которая в дальнейшем на поздних этапах все более диссипирует. По нашему мнению, именно уровень СТВС в определенной мере "сберегает" аморфный беспорядок на атомных масштабах. До тех пор пока спектр нулей корреляционной функции подсеток не приблизится к белой оценке в целом, вся среда АП будет сохранять аморфное состояние.

## Список литературы

- [1] Э. Лими, Г. Гилмер, А. Диркс. Актуальные проблемы материаловедения. Мир, М. (1983). В. 2. С. 240.
- [2] Дж. Филлипс. Физика за рубежом. Мир, М. (1983). С. 154.
- [3] К. Хендрик, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферримагнетики. Мир, М. (1982). 293 с.
- [4] В.В. Юдин, Е.И. Рудик, А.В. Матохин, Г.П. Тимакова, А.В. Гуленко, Н.И. Чухрий, Л.А. Юдина. ФТТ **24**, 2, 443 (1982).
- [5] В.В. Юдин, Г.П. Тимакова, А.В. Матохин, С.В. Должиков, Л.А. Юдина. ФТТ **25**, 7, 1953 (1983).
- [6] В.В. Юдин, А.Г. Алексеев, Т.А. Верховская, А.В. Матохин, Л.А. Юдина. Поверхность **8**, 97 (1984).
- [7] V.V. Yudin, V.S. Plotnikov, A.V. Matokhin, L.A. Yudina. Proc. 8th Europ. Cong. Electron Microscopy. Budapest, Hungary (1984). V. 2. P. 905.
- [8] В.В. Юдин. Digest Int. Symp. on magnet. of amorph. materials. Balatonszeplak. Hungary (30 Sept.–40 Oct. 1985). P. 174.
- [9] В.В. Юдин, А.В. Матохин, В.С. Плотников, С.В. Должиков, Л.А. Юдина. Поверхность **12**, 54 (1985).
- [10] В.В. Юдин. Автореф. докт. дис. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1987). 36 с.
- [11] В.В. Юдин, Т.А. Писаренко, Е.А. Любченко, Е.Г. Савчук. Кристаллография **3**, 413 (1990).
- [12] Е.Г. Савчук. Автореф. канд. дис. ИАПУ ДВО РАН, Владивосток (1991). 21 с.
- [13] Н.И. Чухрий, В.В. Юдин, А.М. Фролов, Л.А. Юдина. Поверхность **4**, 56 (1999).
- [14] Д. Кокс, П. Льюис. Статистический анализ последовательности событий. Мир, М. (1969). 312 с.
- [15] Е.Л. Кулешов, В.В. Юдин. Изв. АН СССР. Техн. кибернетика **3**, 148 (1979).
- [16] В.В. Юдин. Стохастическая магнитная структура пленок с микропоровой системой. Наука, М. (1987). 23 с.
- [17] В.К. Фищенко. Автореф. канд. дис. ИАПУ ДВО РАН, Владивосток (1995). 20 с.
- [18] Дж. Каули. Физика дифракции. Мир, М. (1979). 431 с.
- [19] Современная электронная микроскопия в исследовании вещества / Отв. ред. Б.Б. Звягин. Наука, М. (1982). 286 с.
- [20] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. Металлургия, М. (1987). 584 с.
- [21] А.В. Матохин. Автореф. канд. дис. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1984). 216 с.
- [22] А.Н. Олемской, И.В. Коплык. УФН **165**, 10, 1105 (1995).
- [23] Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник. Сб. тез. Седьмой Всерос. конф. "Аморфные прецизионные сплавы: технология–свойства–применение". ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина, М. (2000). С. 42.
- [24] Л.И. Стефанович. Автореф. докт. дис. ФТИ НАН Украины, Донецк (1999). 36 с.
- [25] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Мир, М. (1968). 574 с.
- [26] Г. Шиммель. Методика электронной микроскопии. Мир, М. (1972). 300 с.
- [27] Справочник по теории вероятности и математической статистике / Под ред. В.С. Королюка. Н.И. Портенко, А.В. Скорохода, А.Ф. Турбина. Наука, М. (1985). 900 с.
- [28] Р.Л. Стратонович. Теория информации. Сов. радио, М. (1975). 424 с.
- [29] Г. Дженкинс, Д. Ваттс. Спектральный анализ и его приложения. Мир, М. (1971). В. 1. 316 с.
- [30] М.Дж. Кендалл, А. Стюарт. Многомерный статистический анализ и временные ряды. Наука, М. (1976). 736 с.
- [31] Т.А. Писаренко. Автореф. канд. дис. ДВГУ, Владивосток (2000). 36 с.
- [32] С.А. Щеголева. Автореф. канд. дис. ДВГТУ, Владивосток (2000). 25 с.
- [33] В.М. Золоторев. Современная теория суммирования независимых случайных величин. Наука, М. (1986). 416 с.
- [34] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 591 с.
- [35] Т.С. Ахромеева, С.П. Курдюмов, Г.Г. Малинецкий, А.А. Самарский. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. Наука, М. (1992). 640 с.
- [36] Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. Мир, М. (1988). 561 с.
- [37] В.В. Юдин, Т.А. Писаренко. Сб. тез. I Междисциплинар. семинара "Фракталы и прикладная синергетика". РАН, МОПО РФ, М. (1999). С. 154.
- [38] Хаотические системы. Темат. вып. ТИИЭР **75**, 8 (1987).
- [39] V.V. Yudin, E.I. Makogina, S.V. Dolzhikov, N.I. Chuckry. Proc. 8th Europ. Congr. on Electron Microscopy. Budapest (1984). V. 1. P. 277.
- [40] С.И. Стишов. УФН **154**, 1, 93 (1988).