

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 07.79.Cz, 68.35.bd, 68.35.bj, 68.35.Ct, 68.37.Ef, 79.20.-m, 82.80.Pv

Исследование процессов структурной релаксации поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии

В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, Ю. В. Лепеева, Ю. А. Загородний

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

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии изучены процессы релаксации, происходящие на поверхности аморфной ленты состава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ в зависимости от температуры отжига и охлаждения. Показано влияние температуры и скорости прогрева на морфологию поверхности и размер нанокристаллов. Описаны процессы структурной релаксации, наблюдаемые методом туннельной микроскопии на поверхности исследуемого сплава. Установлено, что при умеренных температурах отжига наблюдаются нанокристаллы с характерным размером $\cong 15$ нм, что сопоставимо с длиной магнитной обменной корреляции.

Методами сканівної тунельної мікроскопії та спектроскопії вивчено процеси релаксації, що відбуваються на поверхні аморфної стрічки складу $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ залежно від температури відпалу та охолодження. Показано вплив температури і швидкості прогрівання на морфологію поверхні та розмір нанокристалів. Описано процеси структурної релаксації, спостережані методом тунельної мікроскопії на поверхні досліджуваного ступу. Встановлено, що за помірних температур відпалу спостерігаються нанокристали з характерним розміром $y \cong 15$ нм, що є порівнянним з довжиною магнетної обмінної кореляції.

Methods of scanning tunnelling microscopy and spectroscopy are used to study relaxation processes occurring on a surface of the amorphous $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ ribbon depending on the annealing and cooling temperatures. Influence of both temperature and heating rate on the morphology of a surface and the nanocrystals size is shown. The processes of structural relaxation observed by the method of tunnelling microscopy on a surface of the investigated alloy are described. As revealed, at moderate temperatures of annealing, nanocrystals with the characteristic size of $\cong 15$ nm are observed. This size is compa-

rable to a length of magnetic exchange correlation.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия, кластеры, нанокристаллы, релаксация, морфология нанокристаллов.

(Получено 22 июля 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес к изучению аморфных сплавов обусловлен уникальной комбинацией их физических, химических и механических свойств. Аморфные материалы, являющиеся магнитомягкими ферромагнетиками, применяются в качестве сердечников трансформаторов, в системах связи, используются при создании различных электромагнитных компонентов в электронике. Сегодня в современных коммерческих магнитных дисках с большой плотностью записи получила применение «система перпендикулярной магнитной записи». Для достижения высокого отношения сигнала к шуму в таких дисках используется подложка из магнитомягкого материала, обладающего небольшим значением коэрцитивной силы [1]. Применение в качестве подложки магнитных дисков аморфных пленок гарантирует не только хорошие магнитомягкие свойства, но и обеспечивает меньшее значение импульсных помех благодаря отсутствию доменных стенок. Особый интерес в этой связи, вызывает изучение поверхности пленок, полученных из аморфных сплавов, так как именно приповерхностная область будет оказывать основное влияние на качество магнитного диска.

В настоящее время промышленные аморфные магнитомягкие материалы в большинстве своем производятся на основе системы Fe–B–Si, с добавлением ряда элементов для достижения необходимых свойств. Электронное строение такой аморфной структуры существенно образом зависит от локального атомного упорядочения и оказывает определяющее влияние на фундаментальные физические свойства. Любые изменения в аморфной структуре приводят к флуктуациям величины обменного взаимодействия и, соответственно, к изменению ее магнитных свойств. Определяющее влияние на магнитные свойства таких материалов имеет размер нанокристаллов, формирующих их структуру. Такое поведение аморфных материалов может быть объяснено на основании модели, предложенной G. Herzer [2], согласно которой уменьшение размера нанокристаллов до размеров около 20 нм, меньших длины магнитной обменной корреляции, приводит к пространственному усреднению магнитной анизотропии и, как следствие, к существенному снижению коэрцитивной силы.

Необходимая структура аморфного материала достигается обычно в процессе отжига. Так, отжиг сплава Fe–Si–B–Nb–Cu (коммерческое название файнмет — FINEMET) при температуре 550°C в течение одного часа приводит к образованию нанокристаллов размером около 15 нм [3]. Отжиг аморфных лент при температурах ниже температуры кристаллизации сопровождается существенным улучшением их свойств, что связано с тем, что аморфные ферромагнитные ленты, получаемые посредством быстрого охлаждения, являются термодинамически нестабильными и прогрев таких лент сопровождается структурной релаксацией, направленной на достижение более стабильной структуры. Структурная релаксация в данном случае осуществляется в виде композиционного и топологического упорядочения на малых расстояниях [4].

В связи с тем, что структурная релаксация оказывает влияние на различные физические, химические и механические свойства, изучение феномена релаксации вызывает определенный интерес не только по отношению к техническому применению аморфных лент, но и с точки зрения более глубокого понимания природы аморфной структуры.

Таким образом, данная статья посвящена изучению процессов релаксации, происходящих на поверхности аморфных лент в зависимости от температуры отжига и охлаждения, а также рассмотрению влияния особенностей, возникающих на ранних стадиях кристаллизации, на морфологию поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта исследования была выбрана аморфная лента, полученная путем быстрого охлаждения расплава с составом $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$. Структурные и фазовые изменения, происходящие в объеме данного аморфного сплава при различных температурах, достаточно хорошо изучены нами в работах [5, 6], что делает возможным детальное рассмотрение процессов, происходящих на его поверхности.

Динамика локальной структуры при термической обработке изучалась посредством туннельной микроскопии и спектроскопии, при помощи сканирующего зондового микроскопа JSPM 4610, «Jeol». В процессе исследования образец аморфной ленты помещался на стандартный держатель микроскопа, оснащенный керамическим подогревом.

Исследуемые образцы, после получения микроскопического снимка исходной поверхности, отжигались в течение часа при температурах от 300°C до 600°C . Отжиг образцов посредством нагрева постоянным током происходил непосредственно в вакуумной камере, установленной на микроскопе. Вакуум в процессе отжига был не

хуже 10^{-7} Па. После охлаждения образца в течение получаса, поверхность ленты исследовалась при помощи сканирующей туннельной микроскопии. После выполнения измерения пленка оставалась в держателе и отжигалась до следующей температуры. Таким образом, образец был отожжен до 600°C , что дало возможность наблюдать за изменениями, происходящими на поверхности, находящейся в приблизительно одной и той же области исследуемого образца. Было произведено несколько серий таких измерений на различных образцах, имеющих одинаковый состав.

В качестве зонда, используемого в микроскопе для сканирования поверхности, применялась заостренная вольфрамовая проволока с радиусом около 5 нм, которая крепилась в трехкоординатный пьезопривод, расположенный перпендикулярно поверхности. Туннельный ток во время эксперимента поддерживался постоянным на уровне 0,2 нА, напряжение смещения не превышало 2 В.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс отжига аморфного сплава при температурах ниже температуры стеклования сопровождается, как известно, структурной релаксацией [4]. Такая релаксация приводит к изменениям в расположении атомов в аморфной структуре и может вызывать как топологические, так и композиционные изменения. На первом этапе структурная релаксация происходит в основном посредством композиционного упорядочения на малых расстояниях и связана с диффузионными процессами.

Корреляция атомного строения аморфного соединения, вызванная диффузией атомов на малых расстояниях в процессе отжига, направлена главным образом на образование упорядоченных структур $\alpha\text{-Fe}$ или $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. При этом формирование нанокристаллических фаз $\alpha\text{-Fe}$ или $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ может сопровождаться уменьшением свободного объема и внутренних напряжений, что приводит к образованию релаксированной аморфной фазы и к улучшению магнитомягких свойств аморфного материала, вызванное формированием небольших кластеров железа с различной магнитной упорядоченностью [7]. При этом в случае нанокристаллизации железа атомные кластеры могут образовываться в пределах нескольких нанометров и без существенной диффузии, так как они обладают небольшой элементарной ячейкой ($a = 0,286$ нм), содержащей всего два атома [8].

Диффузионные процессы на поверхности ленты проходят быстрее и в существенно больших масштабах, чем в объеме аморфного материала, что облегчает формирование нанокристаллической фазы и ведет к формированию структуры при меньших температурах и за меньшее время. Для неотожженной ленты наблюдается харак-

терная «текстура», которая определяется направлением разлива при получении аморфных лент. Профили шероховатости поверхности (рис. 1, *ж*) указывают на неровности до 13 нм. Поверхность ленты (рис. 1, *а*) типична для аморфных материалов и не содержит каких-либо структурных особенностей. Тогда как изображение поверхности образца, отожженного при температурах 300°C (рис. 1, *в*, *з*) и 350°C (рис. 1, *д*, *е*) представляет собой зернистую структуру, на которой отчетливо видно начало формирования кластеров с размерами в несколько нанометров и формой поверхности, близкой к сферической.

При температуре 350°C на некоторых участках наблюдалась картина, которая приведена на рис. 1, *д*. Наблюдаются поры с характерным размером до 4 нм, образование которых связано, по всей видимости, с легко летучими компонентами, образующимися при

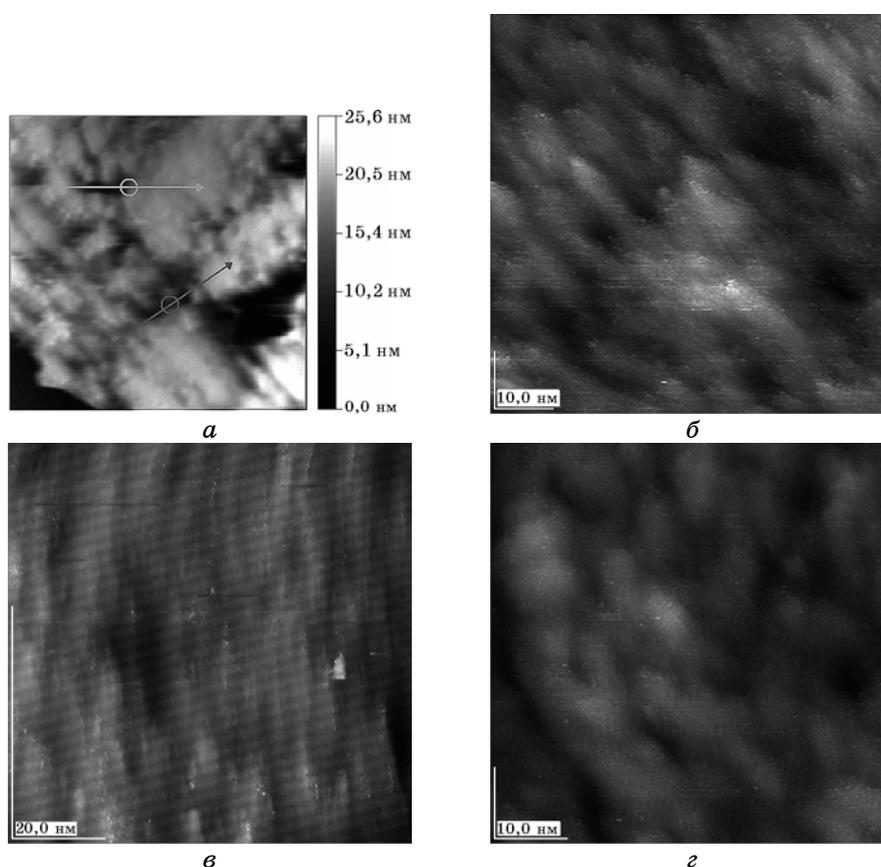
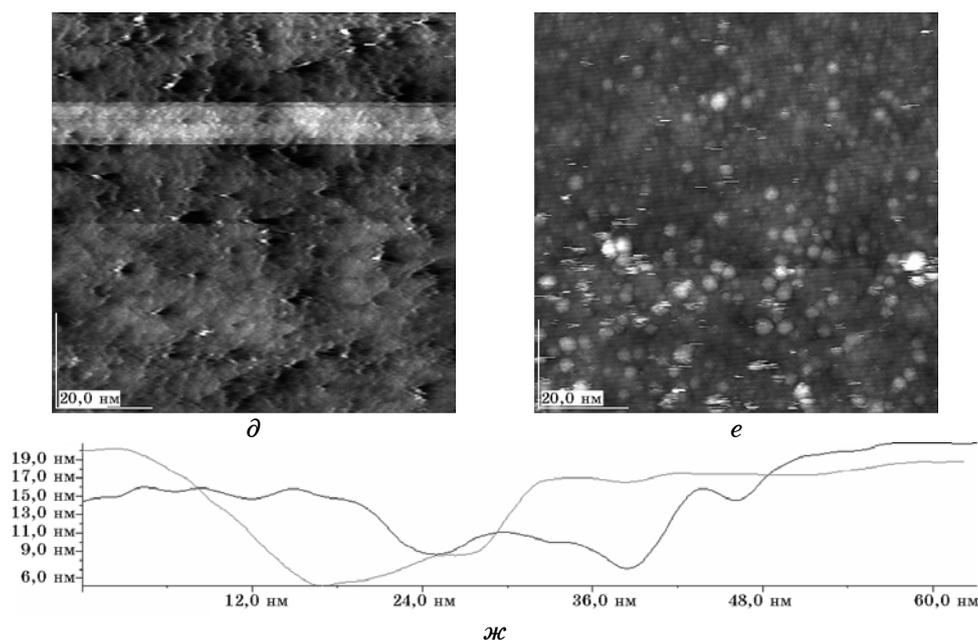


Рис. 1. Поверхность аморфной ленты, неотожженной (*а*, *б*), отожженной при температуре 300°C (масштаб 20 нм и 10 нм соответственно) (*в*, *з*).



Продолжение рис. 1. Поверхность аморфной ленты, отожженной при температуре 350°C (масштаб 20 нм) (а, б); профили шероховатости поверхности аморфной ленты (в).

приготовлении аморфной ленты.

Наблюдаемое на рис. 1, б формирование кристаллов со сферической морфологией, вызвано, по всей видимости, быстрым нагревом исследуемой ленты. Объясняется это тем, что для аморфных соединений типа Fe–B–Si нагрев с разной скоростью приводит к формированию кристаллов с различной морфологией [9–12].

Нагрев с небольшими скоростями приводит к формированию кристаллов с дендритной (ветвящейся) морфологией, тогда как отжиг при больших скоростях может приводить к образованию кристаллов, обладающих равноосной морфологией. Вызвано это тем, что быстрый нагрев приводит к улучшению процесса образования зародышей и к уменьшению скорости роста кристаллов [12], в результате чего происходит формирование плотноупакованной нанокристаллической структуры. Для кристаллов небольшого размера, полученных в процессе такого быстрого нагрева, обычно наблюдается компактная равноосная структура, подобная представленной на рисунке. Предполагается [3, 9, 10], что такая равноосная морфология является энергетически более выгодной при формировании кристаллов небольшого размера, тогда как увеличение кристаллов, вызванное их ростом, выше некоторого критического размера, со-

проводится изменением их морфологии.

Морфология нанокристаллов оказывает непосредственное влияние на их магнитные свойства. Вызвано это тем, что коэрцитивная сила для кристаллов, обладающих дендритной морфологией, оказывается выше, чем для кристаллов со сферической морфологией [3]. Таким образом, улучшение магнитомягких свойств аморфных

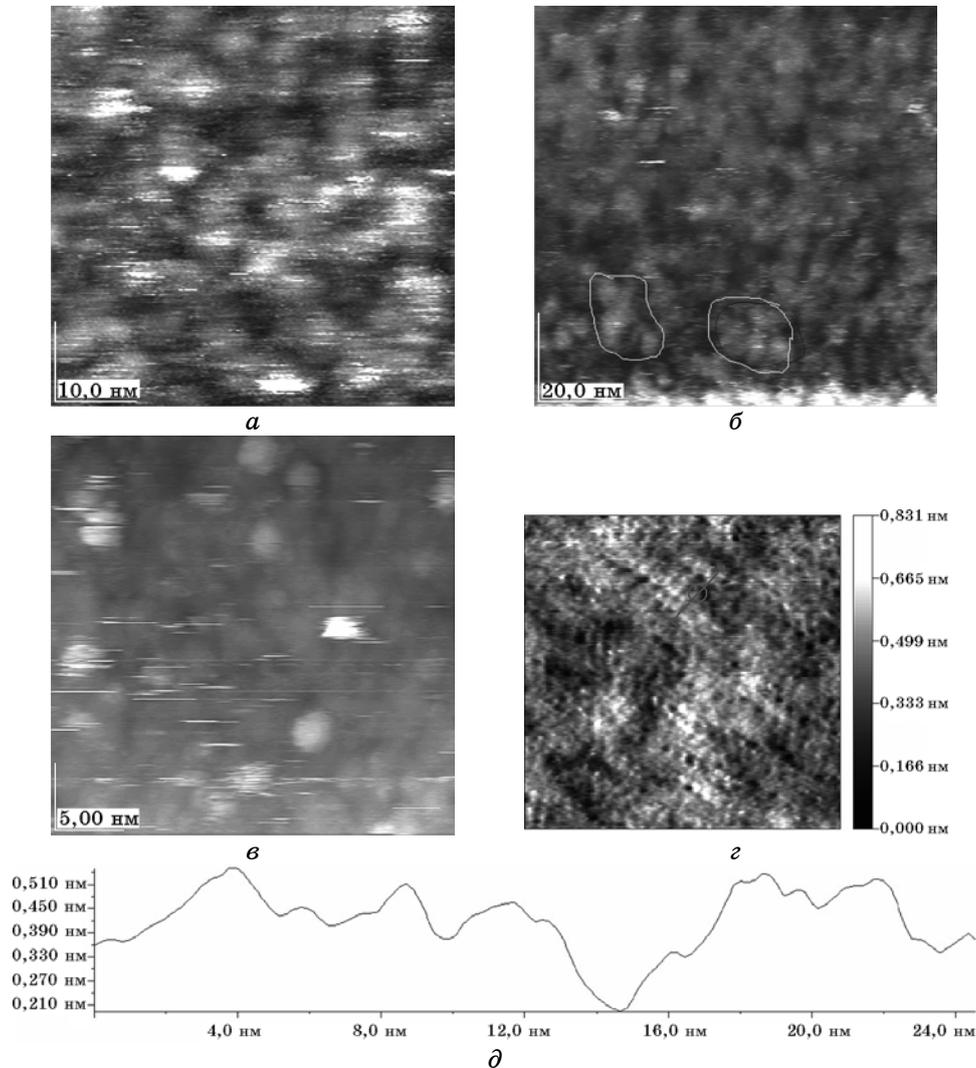


Рис. 2. Поверхность аморфной ленты, отожженной при температуре 350°C (масштаб 10 нм) (а); отожженной при температуре 400°C (масштабы 20 нм, 5 нм и размер рисунка 100×100 нм (з)) (б, в, з); профиль неровностей поверхности образца при температуре 400°C (д).

лент и их температурно-временной стабильности может быть достигнуто путем формирования нанокристаллов, обладающих сферической морфологией, посредством их отжига с достаточно большой скоростью нагрева.

Дальнейшее увеличение температуры отжига сопровождается существенным увеличением размеров кластеров (рис. 2). Одновременно с увеличением их размера на рис. 2 можно проследить группирование (рис. 2, б) отдельных кластеров что, по-видимому, является предпосылкой для формирования структур, обладающих более дальним порядком.

Профиль неровностей поверхности образца при температуре 400°C (рис. 2, д, маркер на рис. 2, з) характеризуется значительно меньшими перепадами высот по сравнению с исходным образцом и составляет $\cong 0,3$ нм.

Дальнейшее изменение морфологии поверхностных нанокластеров, возникающее во время отжига (рис. 3), по всей видимости, связано со столкновением и последующим слиянием нескольких кластеров. Причем образовавшиеся на предыдущих стадиях нанокристаллы выступают центрами дальнейшей кристаллизации. Характерное направленное упорядочение образующихся кластеров, по всей видимости, связано с условиями приготовления — направлением разлива расплава (рис. 3, а).

Формирование поверхности аморфной ленты, в процессе отжига сопровождающееся изменением морфологии нанокластеров, приводит, как было отмечено выше, к локальным композиционным изменениям. Так, известно [13], что для аморфных образцов, отожженных при определенной температуре и времени прогрева, отжиг сопровождается разделением аморфной фазы на две фазы обладающих различным составом. В результате происходит образование твердого раствора α -Fe(Si) и соединения Fe₂B, при этом увеличение температуры отжига приводит к увеличению содержания фазы Fe(Si). При дальнейшем увеличении температуры происходит кристаллизация соединения, которая в большинстве случаев протекает в несколько стадий и завершается разложением исходного твердого раствора в смесь кристаллических фаз, находящихся в равновесии.

Образование на поверхности аморфной ленты в процессе отжига упорядоченной структуры α -Fe(Si), происходит как вследствие атомарной диффузии на короткие расстояния, так и посредством слияния отдельных нанокристаллов. При этом в связи с тем, что межатомное расстояние Fe–Si больше расстояния Fe–B и близко к расстоянию Fe–Fe (что становится еще более выражено в процессе отжига), диффузия приводит к тому, что атомы Si при формировании кристаллической структуры занимают места атомов железа [4]. Таким образом, в процессе прогрева аморфного сплава, сопровож-

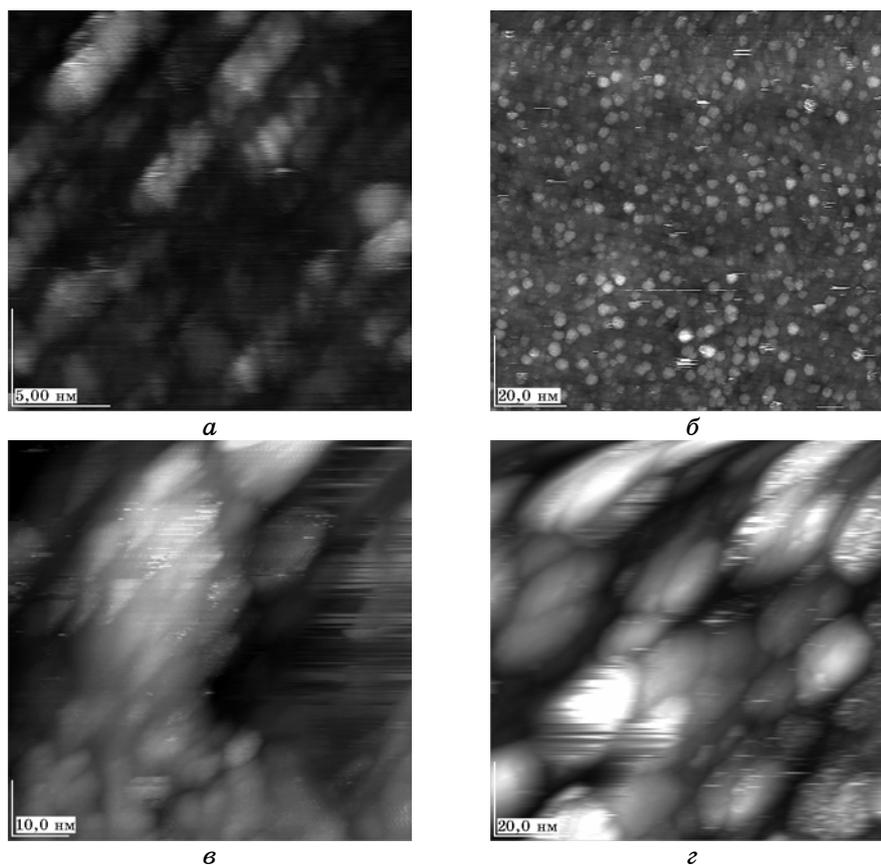


Рис. 3. Поверхность аморфной ленты, отожженной при температуре 550°C (масштаб 5, 20 и 10 нм) (*a–в*), отожженной при температуре 600°C (масштаб 20 нм) (*г*).

дающего структурной релаксацией, происходит большее перераспределение атомов бора по сравнению с атомами Fe и Si. Такое перераспределение приводит к тому, что атомы бора, которые были расположены в энергетически неблагоприятных местах, на которых они оказались в результате быстрого охлаждения расплава, в процессе отжига двигаются к энергетически более выгодным позициям, что приводит к стабилизации аморфной структуры.

Таким образом, в процессе первичной кристаллизации сплава происходит отторжение бора и формирование фазы Fe_3Si . При этом области, окружающие кристаллы, содержат большую концентрацию атомов бора в сравнении с областями, содержащими кристаллы [3]. Все это говорит о том, что формирование структур, приводящих к упорядоченности на средних расстояниях, является одним

из способов локальной стабилизации в процессе структурной релаксации. Эти процессы, по всей видимости, являются определяющими при формировании структуры на поверхности аморфной ленты, отожженной при температуре 600°C (рис. 3). Микроструктура этой поверхности представляет собой плотную упаковку из нанокристаллических зерен $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, находящихся в аморфной матрице борида железа.

При этом особенности, наблюдаемые в процессе кристаллизации, по-видимому, связаны с неоднородным зародышеобразованием и с последующим асимметричным распространением фронта кристаллизации в аморфной матрице.

Методом туннельной спектроскопии были получены спектры, характеризующие плотность электронных состояний в прифермиевской области на исходном образце и при температуре 500°C . На исходном образце пик А (рис. 4, а) и пики справа и слева от него характеризуют гибридные d -состояния железа, локализованные в энергетическом интервале 2–4 эВ. Наблюдается также богатая структура свободных состояний — пики В, С и D, находящиеся на $\approx 0,2, 1,3$ и $1,8$ эВ выше уровня Ферми.

Повышение температуры до 500°C существенно влияет на плотность занятых и свободных электронных состояний (рис. 4, б). Особенность пика А (рис. 4, б), характеризующая d -состояния железа, в этом случае локализована ближе к уровню Ферми, около 1,5 эВ.

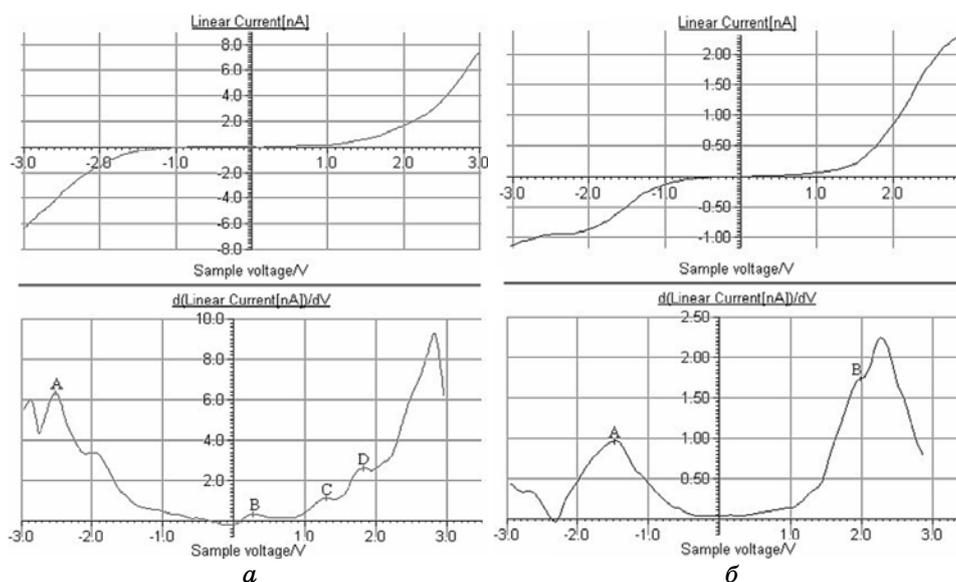


Рис. 4. Спектры плотностей электронных состояний, полученные методом туннельной спектроскопии: исходный образец (а), после отжига при 500°C (б).

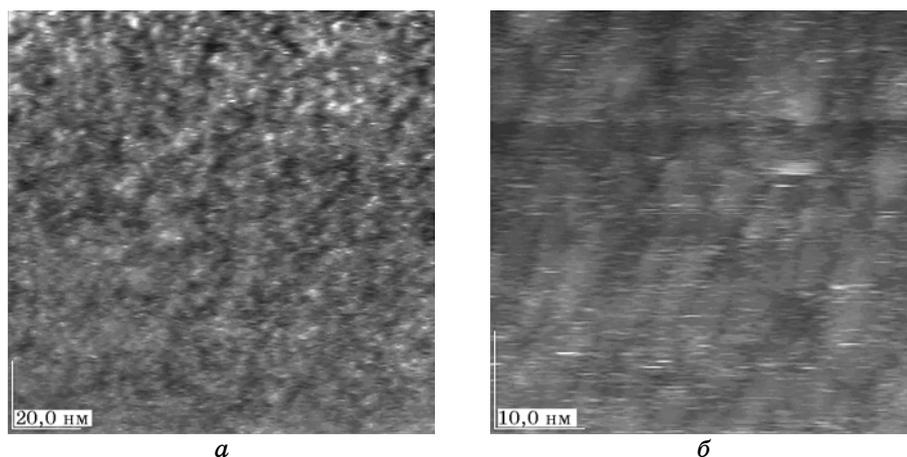


Рис. 5. Поверхность аморфной ленты: при комнатной температуре (масштаб 20 нм) (а), при температуре -189°C (масштаб 10 нм) (б).

Основной пик свободных состояний также смещается в сторону уровня Ферми с $\cong 2,8$ эВ до 2,4 эВ. Следовательно, при температурах около 500°C наблюдается существенное уменьшение расстояния между основными особенностями занятых и свободных электронных состояний, а также существенное преобразование валентной зоны и зоны свободных состояний.

Охлаждение исходного образца до температур жидкого азота приводит к изменению морфологического устройства поверхности, представленного на рис. 5.

Наблюдается ярко выраженное образование продолговатых кластеров и их характерная ориентация. Данный факт позволяет заключить, что структурная релаксация характерна и для низких температур. Однако при этом возникает вопрос о механизмах такой релаксации, что требует дальнейших исследований.

4. ВЫВОДЫ

В процессе отжига на поверхности лент происходит формирование нанокристаллических фаз $\alpha\text{-Fe}$ или $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, находящихся в аморфной матрице, что вызвано локальной стабилизацией аморфной структуры.

При быстром отжиге лент до небольших температур, на их поверхности формируются нанокластеры с морфологией, близкой к сферической. Такая морфология кластеров является наиболее оптимальной с точки зрения достижения желаемых магнитомягких свойств аморфных лент.

Наблюдаемые размеры нанокристаллов при умеренных температурах отжига имеют размер около 15 нм, что сопоставимо с длиной магнитной обменной корреляции. Такая картина распределения среднего размета кластера приводит к пространственному усреднению магнитной анизотропии и, как следствие, к существенному снижению коэрцитивной силы.

В процессе прогрева аморфного сплава, сопровождающегося структурной релаксацией, происходит большее перераспределение атомов бора по сравнению с атомами Fe и Si, что приводит к увеличению стабилизации аморфной структуры.

В зависимости от локальной атомной упорядоченности, оказывающей влияние на процесс зародышеобразования, формируются небольшие области нанокристаллов, которые на ранних стадиях кристаллизации разделены между собой аморфной фазой и объединяются с увеличением температуры и времени прогрева.

Наблюдается смещение основного пика, характеризующего *d*-зону железа, в сторону уровня Ферми, при переходе от комнатной температуры к температуре 500°C. Установлено существенное уменьшение расстояния между основными особенностями занятых и свободных электронных состояний при переходе к температуре 500°C.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji, and T. Yokoshima, *Electrochim. Acta*, **50**, No. 23: 4576 (2005).
2. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **26**: 13977 (1990).
3. Y. R. Zhang and R. V. Ramanujan, *Thin Solid Films*, **505**, No. 1–2: 97 (2006).
4. Y. Takahara and N. Narita, *Mater. Sci. Eng. A*, **315**, No. 1–2: 153 (2001).
5. А. П. Шпак, А. Г. Ильинский, Г. М. Зелинская и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, спец. вып.: 1 (2006).
6. О. И. Слуховский, Т. М. Христенко, Ю. В. Лепеева и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 7: 971 (2008).
7. J. Madej, Z. Stoklosa, A. Chrobak et al., *Arch. Mater. Sci. Eng.*, **34**, No. 1: 9 (2008).
8. A. Hirataa, Y. Hirotsua, K. Amiyab et al., *Intermetallics*, **16**, No. 4: 491 (2008).
9. T. Kulik, *Mater. Sci. Eng. A*, **159**, No. 1: 95 (1992).
10. T. Kulik, *J. Non-Cryst. Solids*, **287**, No. 1–3: 145 (2001).
11. A. Gupta, S. N. Kane, N. Bhagat, and T. Kulik, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 492 (2003).
12. Y. R. Zhang and R. V. Ramanujan, *J. Alloys Compd.*, **403**, No. 1–2: 197 (2005).
13. L. Bednarska, Ya. Galadzhun, Yu. Gorelenko et al., *J. Alloys Compd.*, **367**, No. 1–2: 270 (2004).