

PACS numbers: 61.43.Dg, 61.66.Dk, 68.37.Ef, 71.23.Cq, 71.55.Jv, 79.60.Ht, 81.70.Jb

## Электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$

В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, В. Х. Касияненко,  
О. И. Служовский, Ю. В. Лепеева, Л. И. Карбовская, А. И. Соболев

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

Методами рентгеновской фотоэлектронной и туннельной спектроскопий исследовано электронное строение аморфного металлического сплава  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ . В окислённом поверхностном слое исследуемого соединения, помимо связей C–C, наблюдаются связи C=O, характерные для сложных углеродных соединений. В окислённом слое не зафиксированы бор и его соединения. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация кремния, концентрация которого сохраняется постоянной как в окислённом слое, так и по исследуемой глубине ленты. В объёме ленты обнаруживается присутствие карбида кремния Si–C, а также незначительные количества кислорода и азота. Методом туннельной спектроскопии обнаружены области с пониженной проводимостью, что характерно для образования нанофаз железа и кремния. Наблюдаются существенные неоднородности плотности электронных состояний на межкластерных границах, что свидетельствует об их сложной организации. Уровень Ферми исследуемого сплава находится в локальном минимуме плотности электронных состояний, что соответствует критерию Нагеля–Таука образования аморфного состояния.

Методами Рентгенової фотоелектронної і тунельної спектроскопій досліджено електронну структуру аморфного металевого стопу  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ . У окисненому поверхневому шарі досліджуваних сполук, окрім зв'язків C–C, спостерігаються зв'язки C=O, характерні для складних вуглецевих сполук. У окисненому шарі не зафіксовано бор та його сполуки. Спостерігається значна поверхнева сегрегація кремнію, концентрація якого зберігається постійною як в окисненому шарі, так і за досліджуваною глибиною стрічки. В об'ємі стрічки виявлено присутність карбиду кремнію Si–C, а також незначні кількості кисню й азоту. Методом тунельної спектроскопії встановлено області зі зниженою провідністю, що характерно для утворення нанофаз заліза та кремнію. Спостерігаються істотні неоднорід-

ності густини електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. Рівень Фермі досліджуваного ступу знаходиться в локальному мінімумі густини електронних станів, що відповідає критерію Нагеля–Таука стосовно утворення аморфного стану.

The electronic structure of amorphous metal alloy  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$  is investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and tunnelling spectroscopy methods. At the oxidized surface layer of the sample, in addition to C–C bonds, the C=O bonds are observed that is typical for complex carbon compounds. In contrast, boron and its compounds are not detected in the oxidized layer. A significant surface segregation of Si is observed with its concentration remaining constant within the oxidized layer and deep into the investigated tape. In the tape bulk, the presence of silicon carbide Si–C with minor amounts of oxygen and nitrogen is observed. By means of the tunnelling spectroscopy, low-conductivity areas are detected that is typical for the iron–silicon nanophase formation. Substantial inhomogeneities of electron density of states at the intercluster boundaries are observed that indicates their complex organization. Fermi level of the alloy is in a local minimum of electron density of states that meets the Nagel–Tauc criterion for amorphous state formation.

**Ключевые слова:** электронное строение, плотность электронных состояний, спектроскопия, аморфный сплав.

*(Получено 29 ноября 2013 г.; окончат. вариант — 6 мая 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование аморфных металлических сплавов (АМС) остается важным направлением экспериментальной физики. Как известно, переход кристаллов в аморфное состояние сопровождается изменением целого ряда физико-химических свойств, в частности, резким изменением вязкости, плотности, температурного коэффициента расширения, модуля упругости, теплоемкости и др. Такого рода изменения близки к фазовому переходу второго рода. В температурном интервале стеклования резко замедляется перестройка структуры ближнего порядка жидкости, а ниже температуры стеклования структурные превращения в веществе прекращаются совсем. Частицы способны лишь к колебательным и вращательным движениям. Трансляционная подвижность, характерная для жидкого состояния, теряется. Различие в свойствах жидкого и аморфного состояния определяется характером теплового движения частиц. Термодинамические параметры стеклообразного аморфного состояния определяются не только температурой и давлением, но зависят также от предыстории образца, в частности, скорости охлаждения.

Ввиду вышеизложенных сложностей, на сегодня не существует однозначного подхода в прогнозировании дизайна физических

свойств АМС. Поэтому исследование физико-химических свойств имеющихся АМС является необходимой задачей для накопления экспериментального базиса с целью построения теории неупорядоченного состояния сложных металлических систем, а также направленного прогнозирования свойств аморфных материалов.

В данной работе исследовано электронное строение металлического неупорядоченного сплава  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$  методами рентгеновской фотоэлектронной и туннельной спектроскопии.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использовалась 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, достаточно хорошо изучены [1, 2], что делает возможным детальное рассмотрение процессов, происходящих на его поверхности.

Рентгеноспектральные исследования выполнялись на электронном спектрометре JSPM 4610 фирмы Jeol. Рабочий вакуум был не хуже  $10^{-7}$  Па. Точность определения пиков составила 0,1 эВ. Калибровка спектров выполнялась по Au 4*f*-линии ( $E = 83,8$  эВ).

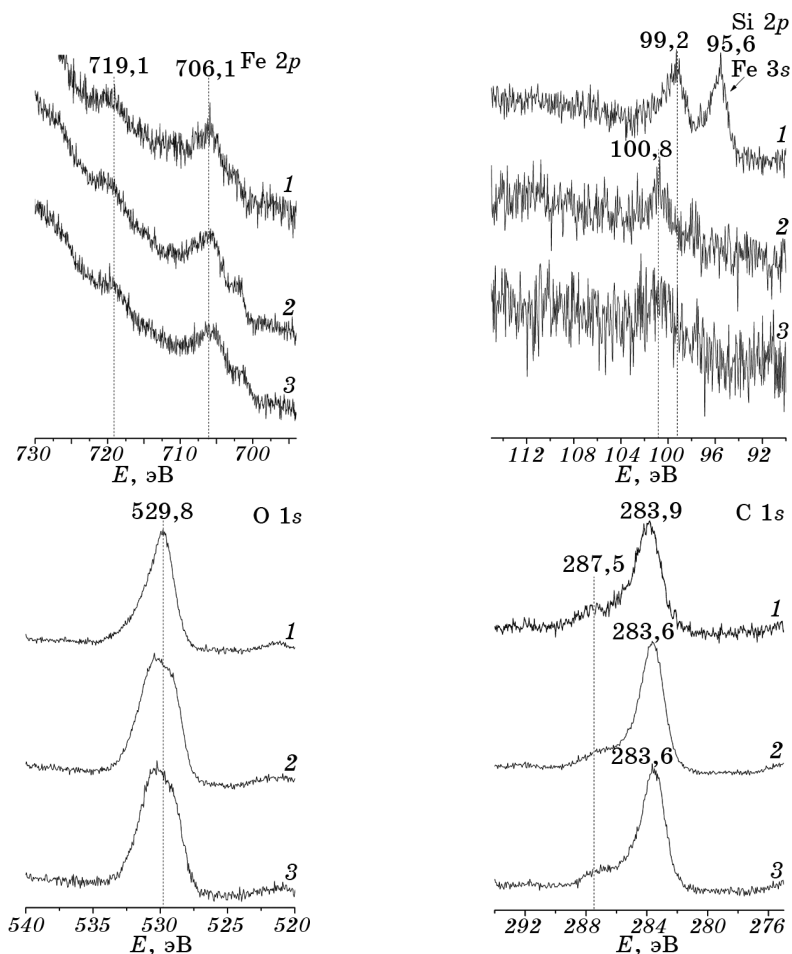
Для всех исследуемых линий количество сканов составляло 100. Анализ поверхностного содержания элементов выполнялся с учетом одинаковых режимов получения спектров и сечений рассеяния.

В качестве зонда туннельной спектроскопии использовалась вольфрамовая игла с радиусом острия  $\cong 5$  нм, которая крепилась в трехкоординатный пьезопривод, расположенный перпендикулярно поверхности.

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофотоэлектронные исследования образцов без предварительной ионной очистки поверхности показали наличие на поверхности значительного количества кислорода, углерода и железа. Спектры бора после долгосрочного накопления были предельно малой интенсивности, что свидетельствует о том, что в условиях эксплуатации АМС на поверхности (до  $\cong 40$  Å) присутствуют малые концентрации бора и его соединений. Исходя из интенсивности пиков рентгенофотоэлектронных спектров кремния видно, что поверхностная сегрегация кремния в исследуемом сплаве довольно существенная (рис. 1).

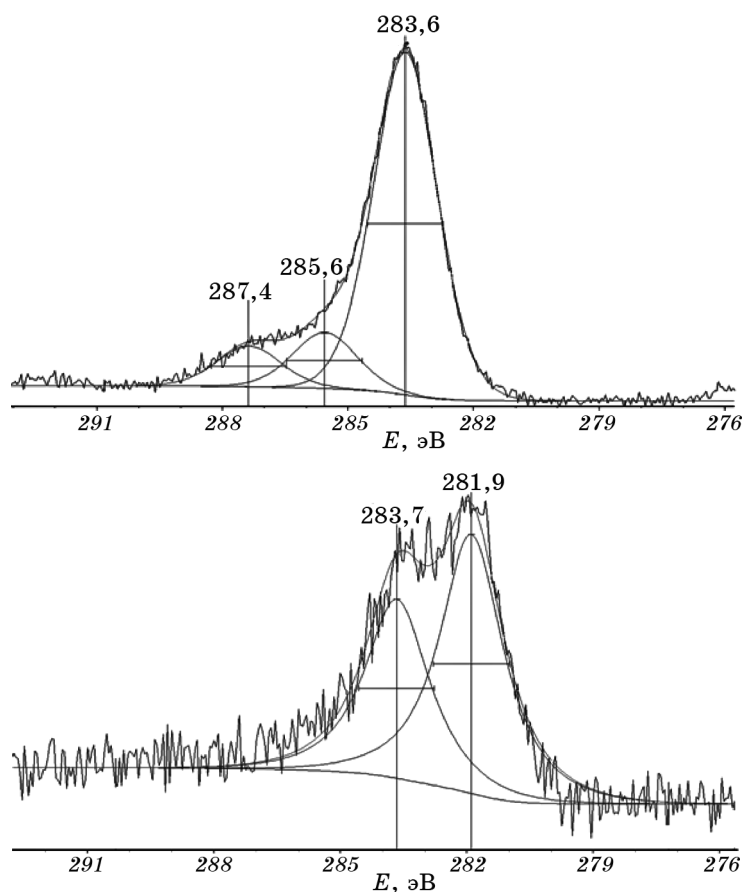
Как видно из приведенного рисунка, главный максимум линии 1*s*-углерода находится около 284 эВ, что характерно для C–C связей, хотя наблюдается уширение линии C 1*s* в область больших



**Рис. 1.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры АМС  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$  (1–3 — различные участки аморфной ленты).

энергий. Высокоэнергетический пик около 287 эВ указывает на наличие сложных углеродных соединений с характерной двойной связью  $\text{C}=\text{O}$ , что, возможно, связано с высокотемпературным прогревом расплава при получении, так как после ионного травления этот пик исчезает. Разложение  $\text{C } 1s$ -спектра на компоненты показало (рис. 2), что соотношение соединений со связями  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$  составляет соответственно около 1:1,4:8,5. Следовательно, можно заключить, что углерод на поверхности исследуемого аморфного металлического сплава находится в основном в слабо окисленном состоянии.

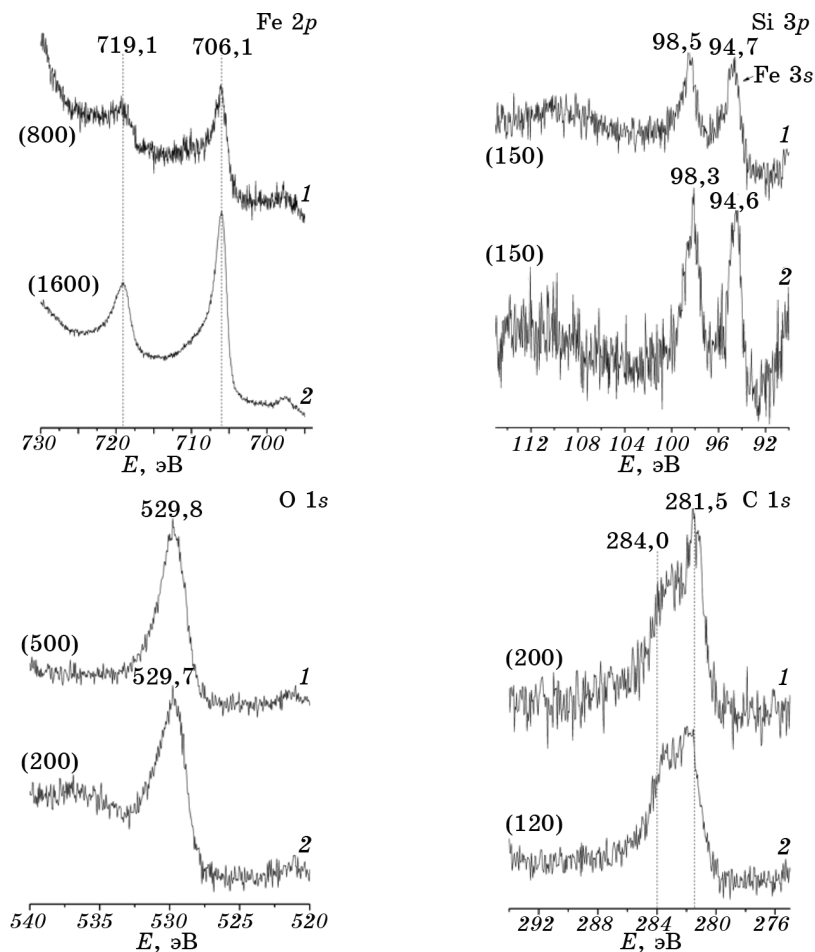
Пик кислорода характеризуется значительным размытием, свидетельствуя о присутствии значительного количества кислорода в



**Рис. 2.** Разложенные на компоненты рентгеновские фотоэлектронные спектры C 1s АМС  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$  (вверху — до ионного травления, внизу — после финального ионного травления).

различных состояниях. Исследования нескольких образцов данной ленты показали нестехиометрическое распределение элементов по длине ленты, что, по-видимому, связано с различной степенью окисления пленки по длине, а также с состоянием расплава, из которого получали ленту. В терминах химического самоподобия состава сплава его инвариантность достигается путем усреднения множественного набора случаев, при которых реализуется реальная картина эксперимента, соответствующая составу сплава.

Первое ионное травление в течение 5 минут при 3 кВ, 30 мА показало, что окисленный слой имеет толщину большую, чем удалось снять при ионном травлении. По-прежнему наблюдается значительная интенсивность линии кислорода (рис. 3). Как и для неочищенной поверхности, характерно отсутствие бора. Дальнейшая



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры АМС  $Fe_{77}Si_8B_{15}$  после ионного травления (1 — первое травление, 5 мин, 2 — второе травление, 15 мин; слева на спектрах указаны интенсивности).

очистка поверхности показала значительно меньшие количества кислорода и углерода.

Примечательным фактом является то, что при значительных временах травления (более 30 минут) и вышеуказанных параметрах для ионной пушки наблюдались малоинтенсивные линии углерода и кислорода, что свидетельствует о том, что при заданных технологических параметрах получения аморфных лент трудно достичь неокисляемости элементов.

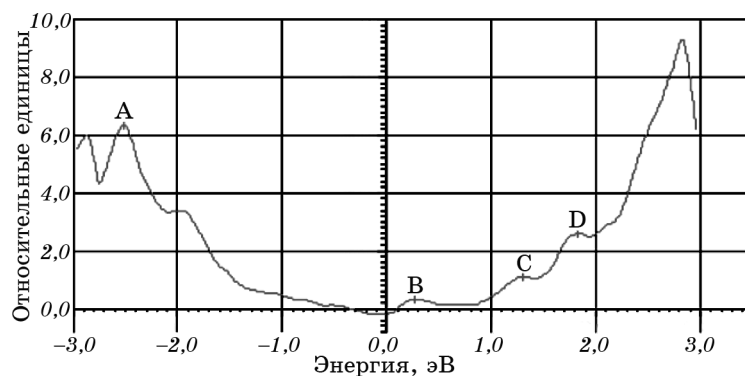
Интенсивности рентгеноспектральных линий элементов при одних и тех же режимах съемки после двух ионных травлений существенно отличаются (рис. 3), что указывает на увеличение концен-

трации железа и уменьшение концентрации углерода и кислорода. Однако для Si 2*p*-линий сохраняется постоянство интенсивностей, что связано с сохранением концентрации кремния по толщине ленты. Формирование морфологических особенностей поверхности аморфной пленки в процессе быстрой закалки сопровождается образованием различных фаз [1, 2]. В результате этого происходит образование твердого раствора α-Fe (Si) и соединения Fe<sub>2</sub>B. Образование на поверхности аморфной пленки α-Fe (Si), по-видимому, происходит как вследствие атомарной диффузии на короткие расстояния, так и посредством слияния отдельных нанокластеров. При этом в связи с тем, что межатомное расстояние Fe–Si больше расстояния Fe–B и близко к расстоянию Fe–Fe, диффузия приводит к тому, что атомы Si при формировании кристаллической структуры занимают места атомов железа [3]. По всей видимости, это один из возможных механизмов поверхностной сегрегации кремния. Следовательно, в процессе структурной релаксации 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, двигаются к энергетически более выгодным позициям. Все это говорит о том, что формирование структур, приводящих к упорядоченности на средних расстояниях, является одним из способов локальной стабилизации в процессе быстрой закалки [4]. Микроструктура такой поверхности представляет собой плотную упаковку из нанокристаллических зерен α-Fe (Si), находящихся в аморфной матрице борида железа.

Наличие характерного пика на спектре C1*s* в области около 281,9 эВ указывает на наличие фазы Si–C, для которой характерно такое положение пика углерода. Разложение спектра на компоненты показало (рис. 2), что отношение карбида кремния к другим соединениям углерода составляет примерно 1,4:1.

В ряде случаев склонность к аморфизации увязывается с определенной электронной концентрацией в сплаве — теория Нагеля–Таука [5]. Методом туннельной спектроскопии получено распределение плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми (рис. 4). В области занятых состояний наблюдаются три пика, которые характеризуют *d*-состояния железа. По всей видимости, различные пики соответствуют различным соединениям железа. Основной пик А на ≈2,5 эВ соответствует α-Fe, пики слева и справа от него характеризуют соединения железа с кремнием и бором. Как видно из приведенного рисунка, уровень Ферми соответствует минимуму плотности электронных состояний.

В области свободных состояний также наблюдается тонкая структура полосы, что является следствием образования различных комплексов железа.



**Рис. 4.** Плотность свободных и занятых электронных состояний в прифермиевской области ( $\pm 3$  эВ) АМС  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ .

Считается, что аморфизации способствует также различие в электроотрицательности компонентов. Однако, современные теории (в том числе теория Нагеля–Таука [5]) все же не дают возможности объяснить многие экспериментальные данные. Достаточно большое число систем элементов может быть получено в аморфном состоянии. Исследователями было сделано много попыток определить факторы, которые способствуют аморфизации и которые детально обобщены в работах [6–12], однако до настоящего времени этот вопрос остается открытым. Среди обсуждаемых факторов, кроме электронного фактора, необходимо назвать следующие. Прежде всего, это размерный фактор, который предполагает, что склонностью к аморфизации обладают сплавы, компоненты которых отличаются по атомным радиусам на некоторую критическую величину (около 15%). Однако для некоторых аморфизирующихся сплавов, например, Pd–Si, отношение атомных радиусов близко к 1. Второй фактор связан с особенностями диаграммы состояния компонентов. Сплавы, у которых температура плавления  $T_0$  понижена, а интервал  $T_0 - T_g$  ( $T_g$  — температура стеклования) мал, склонны к аморфизации в большей степени. Например, эвтектические сплавы с составами в области «глубокой» эвтектики с резким снижением температуры ликвидуса в этом концентрационном интервале.

Кроме прочих необходимо упомянуть кристаллохимический фактор, который определяет связь между склонностью к аморфизации и типом фаз, которые формируются в данном сплаве. Предполагается, что возможность образования аморфной фазы зависит от характера топологического и химического ближнего порядка в расплаве, обеспечивающего склонность сплава к аморфизации. Многие сплавы аморфизируются в области составов, которым на диаграмме состояния соответствуют фазы Лавеса,  $\sigma$ -фазы и род-



ственные им, а также β- и γ-фазы Юм-Розери. Структура всех этих фаз может быть представлена в виде упаковки «неправильных» тетраэдров. Известно, что согласно модели Бернала, тетраэдрическая координация атомов является основной в структуре аморфного вещества.

В данный момент представляется наиболее целесообразным комплексный подход к вопросу о склонности сплава к аморфизации, в том числе учитывающий такую важную характеристику, как энергия смешения компонентов. Как указывалось выше, для аморфизирующихся сплавов характерно образование промежуточных фаз. Даже в системах с «эвтектикой» (Au–Si, Au–Ge), в которых при обычных условиях кристаллизации не образуются какие-либо промежуточные фазы, в условиях закалки из жидкости наблюдается формирование β- и γ-фаз Юм-Розери, например, фазы Au<sub>4</sub>Si (со структурой γ-латуни). Формирование промежуточных фаз свидетельствует об отрицательной энергии смешения компонентов.

Исследуемый аморфный металлический сплав Fe<sub>77</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>15</sub> удовлетворяет большинству изложенных факторов.

#### 4. ВЫВОДЫ

Для промышленных аморфных сплавов Fe<sub>77</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>15</sub> характерно наличие значительного окисленного поверхностного слоя. Помимо связей C–C в этом слое обнаружены связи C=O, характерные для сложных углеродных соединений. В окисленном слое и на некоторой глубине под ним не зафиксированы бор и его соединения. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация кремния, концентрация которого сохраняется постоянной как в окисленном слое, так и по исследуемой глубине ленты. В объеме ленты обнаруживается присутствие карбида кремния Si–C, а также незначительные количества кислорода и азота.

Методом туннельной спектроскопии обнаружены области с пониженной проводимостью, что характерно для образования нанофаз железа и кремния. Наблюдаются существенные неоднородности плотности электронных состояний на межкластерных границах, что свидетельствует о сложной организации последних. Уровень Ферми исследуемого сплава находится в локальном минимуме плотности электронных состояний, что соответствует критерию Нагеля–Таука для образования аморфного состояния.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Ильинский, В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, Ю. В. Лепеева, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, № 3: 483 (2010).
2. В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, Ю. В. Лепеева, Ю. А. Загородний,

- Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 1: 99 (2012).
3. Yo. Takahara and N. Narita, *Mater. Sci. Eng. A*, **315**: 153 (2001).
  4. Y. R. Zhang and R. V. Ramanujan, *Thin Solid Films*, **505**: 97 (2006).
  5. S. R. Nagel and J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, No. 6: 380 (1975).
  6. И. Б. Кекало, Б. А. Самарин, *Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами* (Москва: Металлургия: 1989).
  7. И. Б. Кекало, *Нанокристаллические магнитномягкие материалы* (Москва: МИСиС: 2000).
  8. И. Б. Кекало, В. П. Менушенков, *Быстрозакаленные магнитотвердые материалы системы Nd-Fe-B* (Москва: МИСиС: 2000).
  9. И. Б. Кекало, В. Ю. Введенский, Г. А. Нуждин, *Микрокристаллические магнитномягкие материалы* (Москва: МИСиС: 1999).
  10. И. Б. Кекало, *Аморфные магнитные материалы. Ч. I* (Москва: МИСиС: 2001).
  11. И. Б. Кекало, *Аморфные магнитные материалы. Ч. II* (Москва: МИСиС: 2002).
  12. И. Б. Кекало, *Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция* (Москва: Учёба: 2006).

## REFERENCES

1. A. G. Ilinsky, V. L. Karbovsky, A. P. Shpak, and Yu. V. Lepeeva, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 3: 483 (2010) (in Russian).
2. V. L. Karbovsky, A. G. Ilinsky, Yu. V. Lepeeva, and Yu. A. Zagorodniy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 1: 99 (2012) (in Russian).
3. Yo. Takahara and N. Narita, *Mater. Sci. Eng. A*, **315**: 153 (2001).
4. Y. R. Zhang and R. V. Ramanujan, *Thin Solid Films*, **505**: 97 (2006).
5. S. R. Nagel and J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, No. 6: 380 (1975).
6. I. B. Kekalo and B. A. Samarin, *Fizicheskoe Metallovedenie Pretseziionnykh Splavov. Splavy s Osobymi Magnitnymi Svoystvami* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
7. I. B. Kekalo, *Nanokristallicheskie Magnitnomyagkie Materialy* (Moscow: MISiS: 2000) (in Russian).
8. I. B. Kekalo and V. P. Menushenkov, *Bystrozakalennye Magnitnotverdye Materialy Sistemy Nd-Fe-B* (Moscow: MISiS: 2000) (in Russian).
9. I. B. Kekalo, V. Yu. Vvedenskiy, and G. A. Nuzhdin, *Mikrokristallicheskie Magnitnomyagkie Materialy* (Moscow: MISiS: 1999) (in Russian).
10. I. B. Kekalo, *Amorfnye Magnitnye Materialy. Ch. I* (Moscow: MISiS: 2001) (in Russian).
11. I. B. Kekalo, *Amorfnye Magnitnye Materialy. Ch. II* (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
12. I. B. Kekalo, *Atomnaya Struktura Amorfnykh Splavov i Eyo Evolyutsiya* (Moscow: Uchyoba: 2006) (in Russian).