

# Влияние низкотемпературного отжига на морфологию приповерхностных слоев аморфного сплава на основе железа

© В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов, О.В. Толочко\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vjacheslav.korsukov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2007 г.)

Методами электронной Оже-спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии, атомной силовой и сканирующей туннельной микроскопии исследовалось влияние изотермического отжига на химический состав, микроструктуру и рельеф поверхности лент аморфного сплава  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ . Установлено, что отжиг ниже температуры стеклования приводит к обогащению бором неконтактной стороны ленты. Обнаружена участковая кристаллизация на обеих сторонах ленты с образованием областей кристаллизации размерами  $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ , состоящих из нано- и микрокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  на контактной и бориде железа на неконтактной стороне ленты. Показано, что отжиг по-разному влияет на спектральные и фрактальные характеристики рельефа поверхности контактной и неконтактной сторон ленты. Обсуждается влияние химического состава и избыточного свободного объема приповерхностных слоев на формирование участковой кристаллизации и рельеф поверхности.

PACS: 81.05.Kf, 81.40.-z, 68.37.Lp, 68.37.Ps

## 1. Введение

Аморфные сплавы (АС) на основе железа, в частности  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , обладают уникальными магнитными свойствами и высокими механическими характеристиками [1–3]. Такой сплав в виде лент получают сверхбыстрой закалкой [3], поэтому сплав находится в стеклообразном, неравновесном состоянии. Переход сплава в равновесное кристаллическое состояние при эксплуатации даже ниже температуры стеклования приводит к существенному изменению его физико-механических свойств. К настоящему времени общие закономерности кристаллизации АС в основном установлены [3–8]. В этих работах исследовали зародышеобразование и начальные стадии кристаллизации в объеме АС. В частности, исследовалось зародышеобразование и начальная стадия кристаллизации АС  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  и  $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_6\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  [6]. Было показано, что сплавы при отжиге в диапазоне температур  $373\text{--}573\ \text{K}$  ведут себя различно. В сплаве  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  происходит формирование и рост нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$ , а в сплаве  $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_6\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  образуются и растут нанокристаллы  $\text{Fe}_3\text{B}$ . В работах [7,8] исследовалось влияние температуры и времени отжига на размер растущих нано- и субмикрочристаллов, а также на скорость зародышеобразования в АС. Отмечено влияние легирующих элементов (C, Si, Cu, Au) на скорость диффузии бора и других металлоидов, а также на скорость зародышеобразования и тем самым на размер зерен нанокристаллической фазы при кристаллизации [8].

Процессы, протекающие в приповерхностных слоях АС, относительно мало изучены. В работе [9] исследовались кинетика и термодинамика кристаллизации лент АС системы  $\text{Fe-B}$ , в частности  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ . Было отмечено, что избыточный свободный объем оказывает существен-

ное влияние на кинетику и термодинамику кристаллизации контактной и неконтактной сторон ленты АС. Исследование кристаллизации АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  показало, что кристаллизация в приповерхностных слоях ленты начинается несколько раньше, чем в объеме, при этом в исходном состоянии контактная сторона ленты обеднена бором и кремнием [10]. Было высказано предположение о том, что ускоренная кристаллизация контактной стороны связана с ее обеднением металлоидами. Однако многие стороны кристаллизации приповерхностных слоев еще не ясны. Например, недостаточно изучено влияние отжига на химический состав приповерхностных слоев разных сторон ленты и на тип кристаллов, которые формируются в этих слоях. До настоящего времени не проводилось исследований связи участковой кристаллизации и геометрии поверхности.

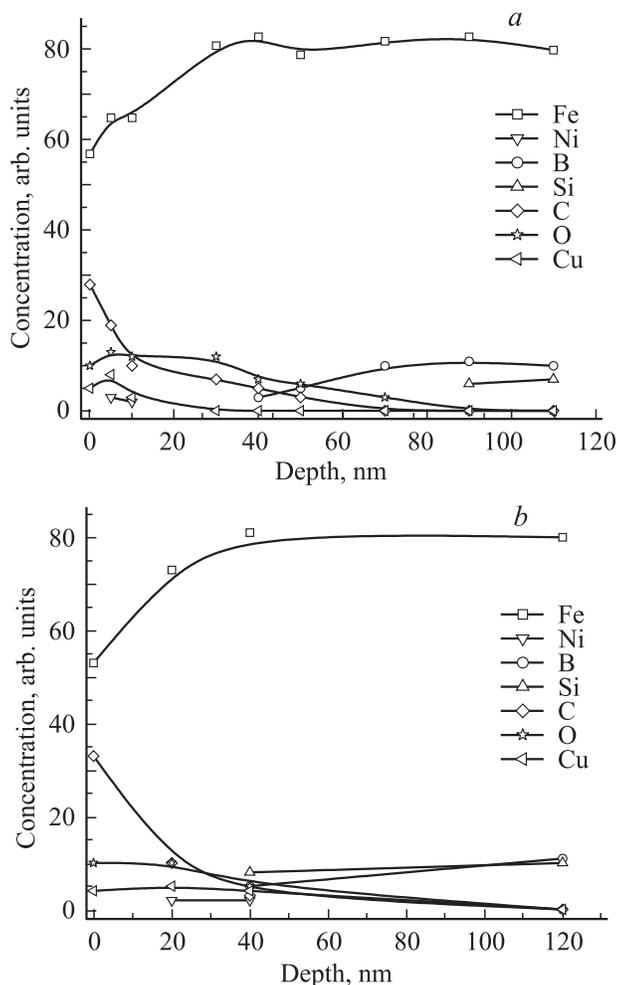
Целью настоящей работы является установление влияния низкотемпературного изотермического отжига на кристаллизацию и геометрию контактной и неконтактной поверхностей АС  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

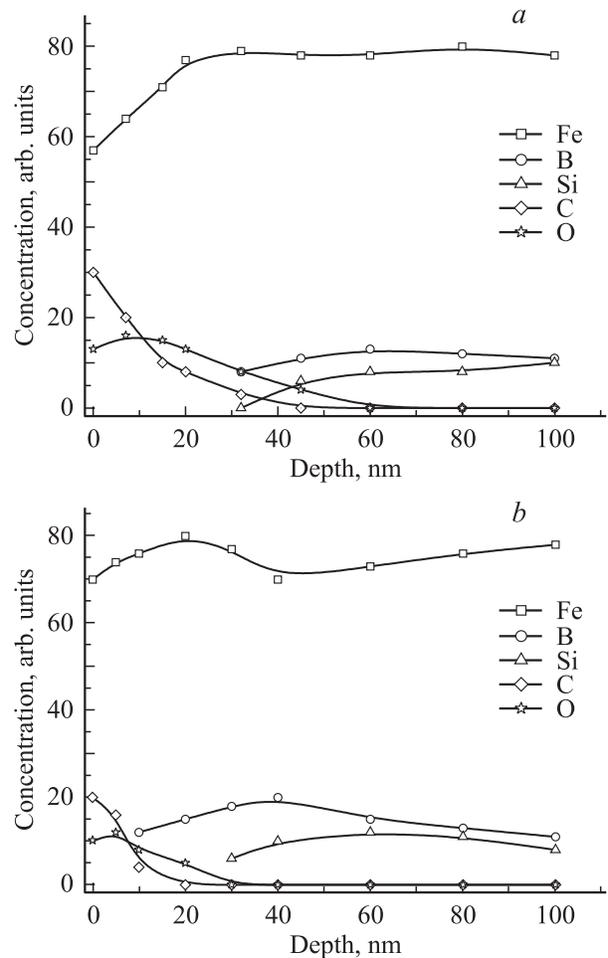
В работе исследовался АС  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  (промышленная марка 2НСП), полученный путем сверхбыстрой закалки из жидкой фазы методом одновалкового спиннингования [3]. Сплав представлял собой ленту толщиной  $20\ \mu\text{m}$ , из которой вырезались образцы различной формы и размеров. Методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронной дифракции (ЭД), атомной силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовали объем АС

и обе поверхности ленты: контактную и неконтактную (относительно ватка, на котором происходила закалка сплава при получении ленты). Изотермический отжиг образцов проводили при температуре 513 К в течение 6 ч. При исследованиях методами ТЭМ, ЭД, АСМ и СТМ отжиг производился в форвакууме, а при исследовании методом ЭОС — в сверхвысоком вакууме (СВВ). При исследовании методом ЭОС образцы в виде полосок длиной 9 мм, и шириной 5 мм помещались в СВВ-камеру модифицированной установки ЛН 11. Проводилось распыление поверхности образцов ионами  $Ar^+$ , что позволяло определять химический состав приповерхностных слоев по глубине. Для уменьшения влияния неровностей рельефа поверхности на равномерное удаление адсорбированных атомов одновременно использовались две ионные пушки для распыления поверхности с разных направлений. Энергия первичных ионов  $Ar^+$  составляла 3 keV, площадь распыления равнялась  $1 \times 1$  см, скорость распыления  $\sim 1$  nm/min.

Для исследования методами ТЭМ и ЭД из лент вырезались образцы в виде шайб диаметром 3 мм. Методом ионного утонения с использованием  $Ar^+$  подготавлива-



**Рис. 1.** Химический состав приповерхностных слоев контактной стороны ленты. *a* — до отжига, *b* — после отжига.

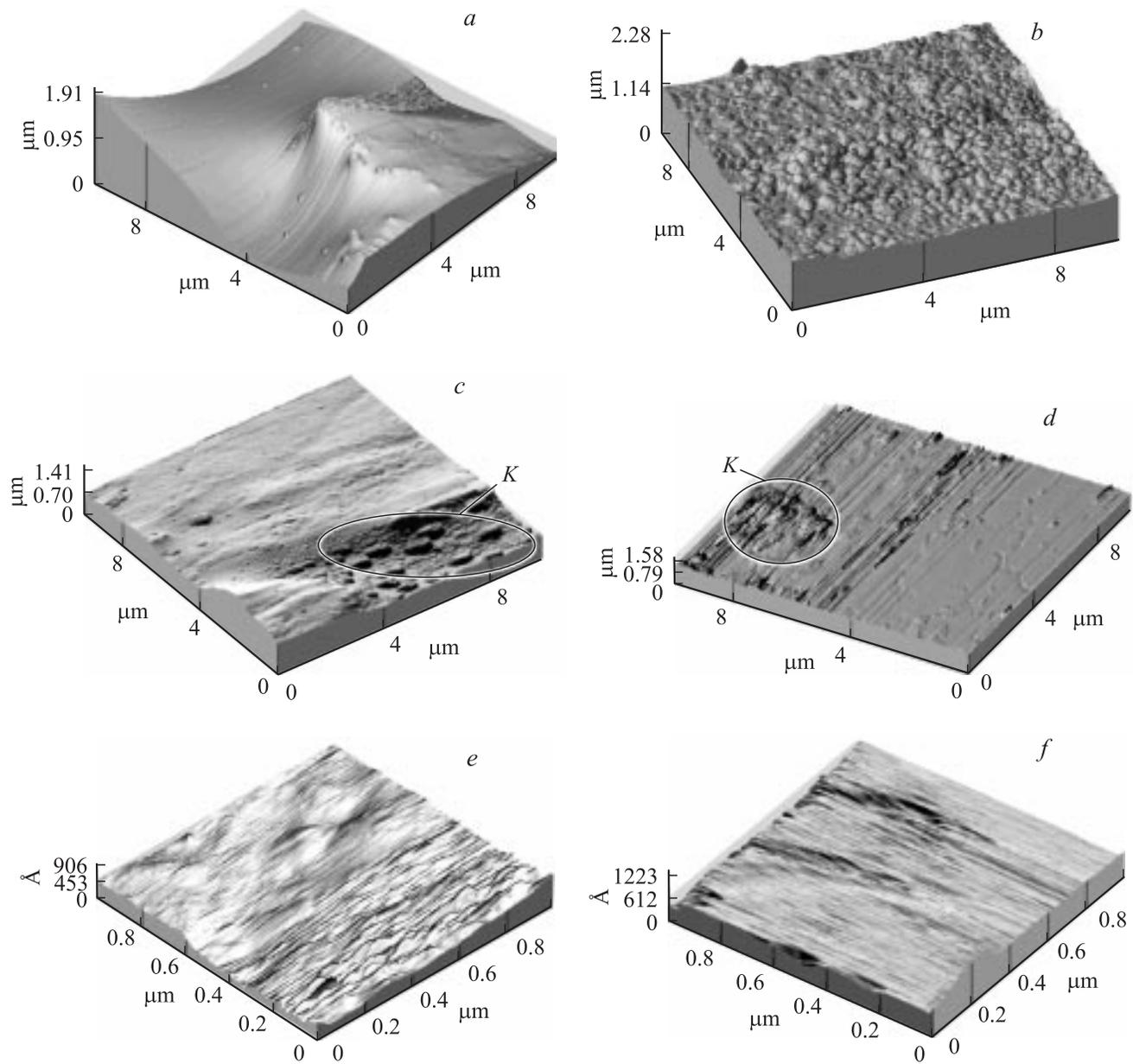


**Рис. 2.** Химический состав приповерхностных слоев неконтактной стороны ленты. *a* — до отжига, *b* — после отжига.

лись участки для исследования обеих сторон и объема материала. Исследования проводили на установке JEOL JEM 2010, снабженной многокоординатным манипулятором, позволяющим поступательно перемещать образец в трех направлениях и поворачивать его относительно двух осей на  $\pm 15^\circ$ . В этом же манипуляторе проводился нагрев образцов, что позволяло производить измерения *in situ*. Размер электронного пучка в наших исследованиях варьировался от 40 до 200 nm.

Для исследований методом АСМ и СТМ поверхность образцов промывали ацетоном изопропиловым спиртом, затем образцы высушивали в потоке сухого азота. Исследования рельефа поверхности этими методами производили в атмосфере сухого азота. СТМ-измерения проводили на модифицированной установке РТП 1. АСМ-исследования проводили на установке Auto Probe 5 (©Park Scientific Instruments), управляемой программой Pro Scan (©Park Scientific Instruments) в контактном режиме. Для статистической обработки данных использовалось программное обеспечение Image Processing v.1.5 (©Park Scientific Instruments) и другие пакеты.





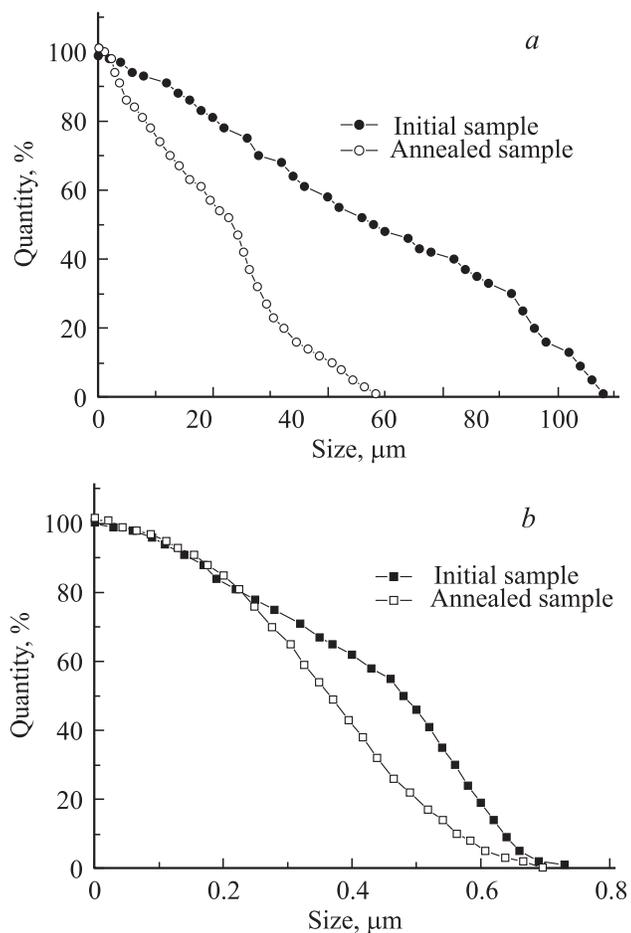
**Рис. 6.** Влияние отжига на рельеф поверхностей ленты. *a, c, e* — контактная сторона, *b, d, f* — неконтактная сторона; *a, b* — до отжига, *c-f* — после отжига. *K* — участки поверхности с агломератами неоднородностей.

Из рис. 4, *c* видно, что дифрактограмма соответствует зоне [001] ОЦК-решетки (см. рис. 32 в [11]). Однако угол  $\alpha$  несколько меньше  $90^\circ$  ( $\alpha = 89^\circ$ ). Такое искажение наблюдается в ОЦК-кристаллах при образовании твердых растворов. Исходя из имеющихся в литературе сведений [6], мы считаем, что это фаза  $\alpha$ -Fe(Si), имеющая ОЦК-решетку.

Из картин, представленных на рис. 5, видно, что на неконтактной поверхности ленты также есть аморфные и кристаллические участки. Латеральные размеры кристаллических участков и размеры кристаллов, находящихся в них, приблизительно такие же, как и на контактной стороне. Следует отметить, что кристаллические

участки всегда отделены друг от друга аморфной фазой в латеральных и нормальном направлениях, поскольку объем при наших условиях отжига остается аморфным.

Дифрактограмма на рис. 5, *c* не соответствует зонам (направлениям) [001], [110], [112] ОЦК- и ГЦК-решеток, поскольку для этих зон сетки рефлексов должны иметь вид квадратов или прямоугольников, а не ромбов. Сетки рефлексов имеют вид ромбов для зон [111] и [123] ОЦК- и ГЦК-решеток. Однако для зон [111] на дифрактограмме должна присутствовать ось симметрии третьего порядка, а в нашем случае имеется только ось симметрии второго порядка. Для зон [123] характерный угол  $\alpha$  в ромбах сетки рефлексов должен быть равным  $75^\circ$ , а в



**Рис. 7.** Распределение неоднородностей по высоте на поверхностях ленты АС. *a* — контактная сторона, *b* — неконтактная сторона.

нашем случае  $\alpha \approx 70^\circ$ . Из этого следует, что дифрактограмма на рис. 5, *c* не соответствует кубической решетке (см. рис. 32 работы [11]), т. е. кристаллы, от которых она получена, не являются ни  $\alpha$ -Ge, ни  $\gamma$ -Fe.

В тетрагональной и орторомбической сингониях зоны [001] и [110] всегда имеют вид прямоугольников (см. рис. 32 в [11]). Для зон [111], [112], [123] понижение кубической симметрии до тетрагональной или орторомбической изменяет все углы и относительные величины расстояний рефлексов от центра дифрактограммы (за исключением случая  $d_{hkl} = d_{khl}$  в тетрагональной решетке). По нашему мнению, дифрактограмма на рис. 5, *c* соответствует зоне [111] тетрагональной решетки. Если бы зона [111] принадлежала орторомбической решетке, то на дифрактограмме имела бы ось симметрии третьего порядка, а в нашем случае имеется только ось второго порядка. Таким образом, кристаллические участки на неконтактной стороне ленты в отличие от контактной стороны состоят из кристаллов тетрагональной сингонии, вероятно, борида железа [12,13]. При аналогичных условиях отжига АС было установлено [6], что кристаллы являются боридом железа  $Fe_3B$ .

Следует отметить, что кристаллические участки на обеих сторонах ленты встречаются редко (их доля в общей площади поверхности не более 10%).

Результаты исследования поверхностей ленты АС методом АСМ представлены на рис. 6 и 7. Из рис. 6 видно, что исходная контактная поверхность содержит крупные „скальные“ остроугольные рельефы с латеральными размерами 4–7  $\mu m$  и высотой до 1  $\mu m$  и более мелкие образования. На поверхностях неконтактной стороны в исходном состоянии отсутствует крупный рельеф, но зато отчетливо видны „пупырчатые“ округлые рельефы с латеральными размерами 0.1–0.5  $\mu m$ , высотой до 0.1  $\mu m$ . После отжига на поверхности контактной стороны исчезает крупный рельеф и появляются средне-размерный и мелкий рельефы, при этом видны агломераты неоднородностей. На неконтактной стороне ленты после отжига исчезает „пупырчатый“ рельеф и также появляются агломераты неоднородностей. Рельеф исследованных поверхностей обладает достаточно хорошей повторяемостью на различных масштабах (площадки 1  $\times$  1  $\mu m$ , 10  $\times$  10  $\mu m$  и 50  $\times$  50  $\mu m$ ).

При статистической обработке изображений поверхностей были получены распределения неоднородностей по размерам. На рис. 7 показаны распределения неоднородностей по их высоте для контактной и неконтактной сторон ленты. Видно, что в исходном состоянии контактная сторона ленты содержит более крупные неоднородности, чем неконтактная. После отжига уменьшается количество крупных неоднородностей на обеих сторонах ленты, при этом на неконтактной стороне размеры неоднородностей остаются меньшими, чем на контактной стороне.

#### 4. Обсуждение результатов

При изотермическом отжиге АС в приповерхностных слоях фольги происходит участковая кристаллизация. Кристаллические участки образуют поверхностные друзды, состоящие из нано- и микрокристаллов. Кристаллы на контактной и неконтактной сторонах имеют разную сингонию. После отжига приповерхностные слои неконтактной стороны ленты обогащены бором. Изотермический отжиг уменьшает крупномасштабный рельеф поверхности обеих сторон ленты.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что размеры кристаллов на обеих поверхностях ленты сравнительно крупные (максимальный размер не менее 200 nm). Это несколько больше, чем размеры нанокристаллов, которые обычно получают при отжиге в объеме лент аморфного сплава (см., например, рис. 4 работы [9]). Отличие в размерах кристаллов связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, при отжиге различных АС образуются кристаллы разных размеров [4,5,7–9]. Во-вторых, размеры кристаллов зависят от исходной структуры аморфного состояния и условий отжига (температуры и длительности) [5–8]. В-третьих,

на кристаллизацию приповерхностных слоев оказывают влияние специфические условия кристаллизации на поверхности, в частности отличие химического состава в приповерхностных слоях ленты по сравнению с объемом материала [10]. Мы использовали сравнительно длительный отжиг. При таких условиях в системе Fe–Si–B образуются сравнительно крупные кристаллы (см. рис. 2, 3 работы [7] и рис. 3 работы [8]). В работе [8] отмечалось, что добавки углерода и кремния в АС на основе железа увеличивают скорость диффузии других металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации. Присутствие углерода и бора может также уменьшать концентрацию зародышей и способствовать образованию структуры с более крупным размером зерна. В настоящей работе в приповерхностных слоях на обеих сторонах ленты обнаружено довольно значительное количество углерода, а на контактной стороне ленты — присутствие меди (рис. 1 и 2). Присутствие углерода приводит, с одной стороны, к ускорению диффузии, с другой — к уменьшению скорости образования зародышей и, следовательно, к ускоренному образованию сравнительно крупных кристаллов в приповерхностных слоях обеих сторон лент. Присутствие меди на контактной стороне способствует кристаллизации  $\alpha$ -Fe. Так, было показано, что введение добавок Си в АС приводит к увеличению вероятности зарождения кристаллов  $\alpha$ -Fe на несколько порядков [8].

Образование кристаллов разных фаз на контактной и неконтактной сторонах ленты, по нашему мнению, объясняется специфическими условиями кристаллизации приповерхностных слоев: различием химического состава и избыточного свободного объема. Как уже отмечалось (см. Введение), было установлено, что при отжиге в объеме сплава  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  образуются только кристаллы  $\alpha$ -Fe(Si), а в сплаве  $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_6\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  с более высоким содержанием В и Si — только кристаллы  $\text{Fe}_3\text{B}$  [6]. При этом в микроструктуре исходных образцов обоих сплавов уже имеются области локального атомного порядка размерами 1–3 нм в виде „цепочек“ из тригональных призм (фрагментов структуры  $\text{Fe}_3\text{B}$ ). На начальных стадиях отжига в диапазоне температур 373–573 К релаксация структуры сплавов происходит неодинаково. В сплаве  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  формируются нанокристаллы  $\gamma$ -Fe размерами 1–5 нм. При дальнейшем нагреве образцов в интервале температур 523–573 К наблюдается фазовый переход  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe. Отсутствие нанокристаллов  $\text{Fe}_3\text{B}$  в этом сплаве авторы объясняют низким содержанием неметаллов, в частности бора. Напротив, при низкотемпературном отжиге  $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_6\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  наблюдали образование и рост нанокристаллов  $\text{Fe}_3\text{B}$ , а кристаллов  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe не обнаружено. В приповерхностных слоях исследуемого в настоящей работе АС после отжига наблюдается похожая ситуация (рис. 1, *b*). Неконтактная сторона обогащена бором, и не ней образуются кристаллы боридов железа. Приповерхностные слои контактной стороны не содержат повышенной концентрации бора, и на ней образуются кристаллы  $\alpha$ -Fe(Si). Образованию

таких кристаллов может способствовать и то, что на контактной стороне присутствует медь, которая, согласно [8], ускоряет образование кристаллов  $\alpha$ -Fe(Si), по-видимому, на стадии фазового перехода  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe.

Различие в химическом составе приповерхностных слоев АС наблюдалось и ранее [10]. Остается открытым вопрос, почему именно на неконтактной стороне происходит обогащение бором приповерхностных слоев. По нашему мнению, ускоренная диффузия атомов бора на неконтактную поверхность связана с двумя причинами. Во-первых, это различие химического состава контактной и неконтактной сторон ленты уже в исходных образцах. Неконтактная сторона ленты до отжига на глубине от поверхности 30–40 нм содержит некоторое количество кремния, а контактная — не содержит (рис. 1, *a* и 2, *a*). Согласно [8], кремний увеличивает скорость диффузии бора. Во-вторых, приповерхностные слои неконтактной стороны ленты имеют существенно больший избыточный свободный объем по сравнению с контактной стороной [9]. Это может дополнительно ускорять диффузию атомов бора на неконтактную сторону, в том числе по границам пор.

При отжиге АС диффузия, кристаллизация, пластическая деформация под влиянием внутренних напряжений и другие процессы могут влиять на рельеф поверхности. Наблюдаемые методом АСМ изменения рельефа поверхности лент после отжига естественно связать с теми явлениями, которые произошли в приповерхностных слоях. Интересно сопоставить явления участковой кристаллизации, где образуются нано- и субмикрорекристаллы, с изменением рельефа поверхности. Для этого рассмотрим рис. 4, *b*, 5, *b* и 6, *c–f*. На рис. 6, *c, d* следует обратить внимание на выделенные области *K*, в которых образовались агломераты плоских неоднородностей с характерными размерами 1–2  $\mu\text{m}$ , в которых в свою очередь наблюдается более мелкий рельеф. Эти неоднородности очень похожи на участки кристаллической фазы в приповерхностных слоях обеих сторон ленты (рис. 4, *b* и 5, *b*), где видны отдельные нано- и субмикрорекристаллы с линейными размерами 0.1–0.3  $\mu\text{m}$ . Они сопоставимы с размерами неоднородностей на поверхности лент после отжига (рис. 6, *e, f*). Для получения дифрактограмм от кристаллических участков приповерхностных слоев было достаточно варьировать угол падения первичных электронов в диапазоне нескольких градусов. Поэтому логично предположить, что отмеченные неоднородности являются выходами на поверхность граней нано- и микрорекристаллов, расположенных в приповерхностных кристаллических друзах, от которых и были получены дифрактограммы (рис. 4, *c*, 5, *c*, 6, *c*).

Для оценки фрактальных параметров поверхностей данные СТМ, полученные в цифровом виде, были обработаны с помощью метода вейвлет-преобразования [14,15]. Установлено, что поверхности как исходных образцов, так и образцов после отжига мультифрактальны. Однако значения коэффициента Хэрста (*H*),

полученные из глобального распределения энергии методом вейвлет-преобразования, до и после отжига образцов различаются. Отжиг приводит к увеличению коэффициента  $H$  для обеих поверхностей. Это означает, что поверхность неравномерно разглаживается, ее площадь уменьшается, что качественно видно из рис. 6.

## 5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что при использованных условиях отжига объем ленты АС остается аморфным, а в приповерхностных слоях происходит участковая кристаллизация с образованием нанокристаллов. Впервые обнаружено, что на контактной и неконтактной сторонах ленты образуются кристаллы разных фаз. Это коррелирует с изменением химического состава приповерхностных слоев по сравнению с формулой АС. Изотермический отжиг влияет и на рельеф поверхности обеих сторон ленты: происходит неравномерное разглаживание поверхностей с уменьшением их площади. Следует отметить, что совокупность полученных данных может быть использована для создания специальных лент АС, у которых приповерхностные слои разных сторон обладают отличающимися физическими и химическими свойствами.

Авторы благодарят В.Л. Гилярова за обработку данных СТМ и А.А. Вайполина за полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] А.В. Гаврилюк, А.А. Гаврилюк, Н.П. Ковалева, А.Ю. Моховиков. ФММ **101**, 434 (2006).
- [2] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьяна. ФТТ **49**, 983 (2007).
- [3] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [4] H.Y. Tong, J.T. Wang, B.Z. Ding, H.G. Jiang, K. Lu. J. Non-Cryst. Sol. **150**, 444 (1992).
- [5] K. Lu. Mater. Sci. Eng. R **16**, 161 (1996).
- [6] Е.В. Пустовалов, Н.Д. Захаров, В.С. Плотников, Б.Р. Грудин. ФММ **97**, 91 (2004).
- [7] H.Y. Tong, B.Z. Ding, H.G. Jiang, K. Lu, J.T. Wang, Z.Q. Hu. J. Appl. Phys. **75**, 654 (1994).
- [8] А.М. Глейзер. Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева **46**, 57 (2002).
- [9] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ФТТ **43**, 1815 (2001).
- [10] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, О.В. Толочко, А.Ю. Кипяткова. Письма в ЖТФ **24**, 58 (1998).
- [11] К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Кюон. Электронограммы и их интерпретация. Мир, М. (1971). С. 256.
- [12] А.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко, Г.А. Сергеев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 1206 (1981).
- [13] Yu. Khan, E. Kneller, V. Sostarich. Z. Metallkunde **73**, 624 (1982).
- [14] A. Arneodo, F. Vacry, J.E. Muzy. Physica A **213**, 232 (1995).
- [15] Л.В. Гиляров, В.Е. Корсуков, П.Н. Бутенко, В.Н. Светлов. ФТТ **46**, 1806 (2004).