

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*В.И. Графутин, Ю.В. Фунтиков, Н.О. Хмелевский*

*Государственный научный центр Российской Федерации  
«Институт теоретической и экспериментальной физики»,  
Москва, Российская Федерация*

Методами измерения углового распределения аннигиляционных фотонов исследованы изменения электронных свойств в аморфных сплавах системы Fe-Cr-B и Fe-Cu-Nb-Si-B и при их кристаллизации, проведены параллели с ранее выполненными на тех же материалах измерениями температурной зависимости термоЭДС и результатами мессбауэровской спектроскопии. Полученные результаты позволяют, в частности, предположить, что в аморфном состоянии металлических стекол не образуется вырожденного ферми-газа электронов, аннигиляция позитронов в аморфном состоянии происходит на *d*-электронных оболочках и валентных электронах зародышей кристаллической фазы, образующихся при частичной кристаллизации.

## ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы быстро входят в технологическую практику благодаря своим прочностным и электронным свойствам. Интересные наностояния с уникальными свойствами, недостижимыми другими способами, получают при частичной кристаллизации. Между тем о природе их, в том числе об электронной структуре, в настоящее время мы знаем явно недостаточно. Большинство исследователей приходит к мысли, что для них свойственен металлический характер связи, а электроны образуют вырожденный ферми-газ, хотя природа связи и процессы переноса имеют в них существенные особенности по сравнению с кристаллическими аналогами. Наши исследования наличия металлической связи не подтверждают.

Структура аморфных материалов обладает только ближним порядком и, как результат разупорядоченности, удельное электросопротивление велико и имеет малый температурный коэффициент, который может иметь положительные, отрицательные или близкие к нулевым значения [1-3]. Длина свободного пробега электронов в этих системах мала – порядка величины межатомных расстояний, существует вероятность локализации электронов.

В данной работе в качестве объекта исследования были взяты сплавы системы Fe-Cr-B и Fe-Cu-Nb-Si-B как одни из наиболее применяемых в технике. Оценивались изменения в электронной подсистеме при кристаллизации аморфных сплавов с помощью трех различных методов металлофизического эксперимента – измерений термоЭДС, ядерного  $\gamma$ -резонанса и метода аннигиляции электронно-позитронных пар.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Аморфный сплав FeCr<sub>18</sub>B<sub>15</sub> был получен традиционным методом спиннингования и образцы представляли собой ленты толщиной 20 мкм и шириной 20 мм. Состояние образцов контролировалось рентгенодифрактометрически с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с компьютерной регистрацией и обработкой. Как видно из рис. 1, исходные образцы бы-

ли в аморфном состоянии (на дифрактограмме этому соответствует «гало»). Далее образцы отжигали в вакууме 10<sup>-4</sup> Па в течение 1 ч при различных температурах. При этом на фоне «гало» появлялись дифракционные пики; при повышении температуры отжига ширина пиков уменьшалась, что свидетельствует об увеличении области когерентного рассеяния (ОКР) – размера зародышей кристаллической фазы, интегрированных в аморфную матрицу. Образцы сплава Fe-Cu-Nb-Si-B, полученные аналогичным способом, отжигались и облучались в ускорителе атомами аргона.

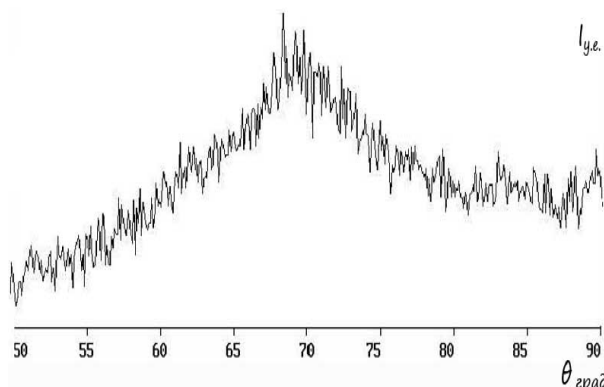


Рис. 1

Образцы исследовались методом термоЭДС. Данный метод весьма чувствителен к рассеянию электронов проводимости, подобные измерения могут дать реальную информацию о транспортных явлениях. Однако природу конкретных изменений в электронной подсистеме часто бывает трудно оценить полностью из-за сложности законов взаимодействия электронов с фононами и примесями атомами, а также из-за трудностей разделения диффузионной термоЭДС и эффекта увлечения электронов фононами [4-7].

В данном эксперименте был использован интегральный метод измерения. Установка смонтирована на основе микротвердомера, индентор заменен вольфрамовой иглой с надетой на нее микропечью. Игла приводилась в соприкосновение с исследуемой поверхностью образца (горячий спай). Результаты приведены на рис 3.

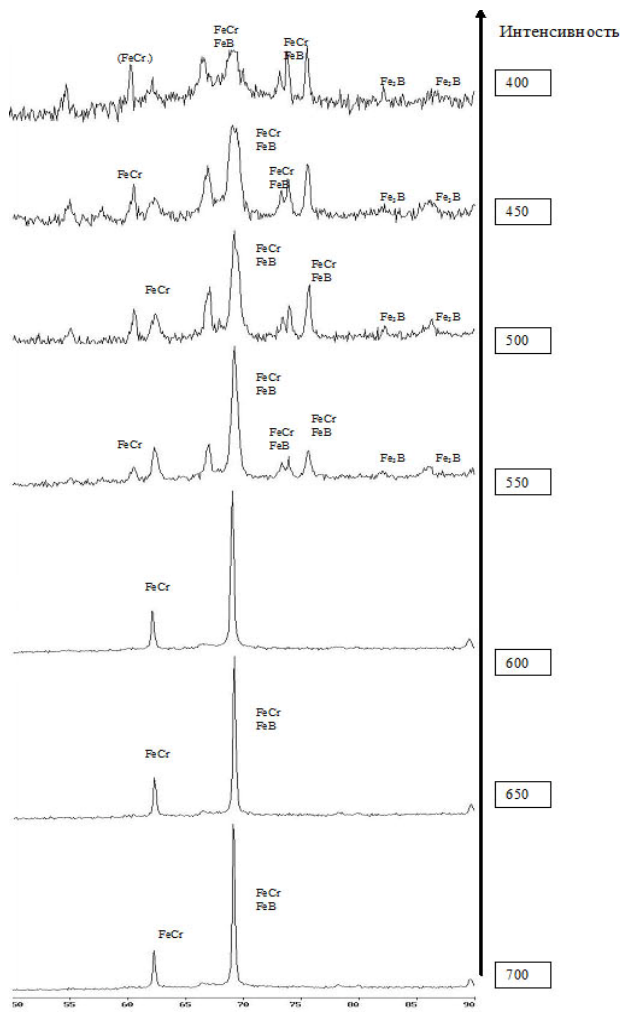


Рис. 2. Рентгенограмма частично отожженного образца

Считают [6], что абсолютный коэффициент термоЭДС  $S = -dE/dT$ , который возможно определить по величине наклона кривой термоЭДС–температура ( $E(t)$ ) при данной температуре измерения, коррелирует с плотностью состояний на поверхности Ферми и может быть использован для оценки изменений в электронной подсистеме материала.

Кроме того, материалы исследовались двумя методами мессбауэровской спектроскопии – мессбауэровской на поглощение  $\gamma$ -квантов и конверсионной электронной мессбауэровской [8-10].

Гамма-резонансный спектр представляет собой зависимость интенсивности  $\gamma$ -квантов, излученных источником и прошедших через поглотитель или рассеянных им, и относительной скорости источника или поглотителя.

Изомерный сдвиг линии ( $\delta$ ) находят из ЯГР-спектра как положение центра линии поглощения (в единицах скорости) относительно линии стандартного поглотителя. Появление изомерного сдвига связано с различием в локальном химическом окружении излучающего и поглощающего ядра. При этом плотность  $s$ -электронов на обоих ядрах (т.е. в точках, где расположены оба ядра) оказывается раз-

ной, и различное кулоновское взаимодействие ядра и электронов приводит к сдвигу резонансной энергии.

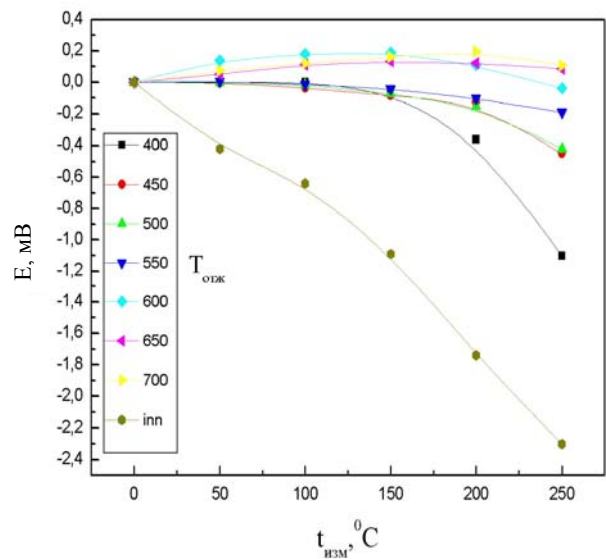


Рис. 3. Результаты измерения термоЭДС

Увеличение положительного значения изомерного сдвига ( $\delta$ ) для иона железа означает уменьшение плотности  $s$ -электронов на ядре поглотителя.

Для осуществления селекции по глубине сплава снимались мессбауэровские спектры в геометрии обратного рассеяния с регистрацией конверсионных электронов или  $K$ -характеристического рентгеновского излучения. При регистрации резонансных конверсионных электронов получаем информацию с глубин порядка 0,3 мкм от поверхности, в случае регистрации вторичного резонансного рентгеновского излучения – с глубины  $\sim 15$  мкм.

Отсутствие достаточно строгой теории металлической связи делает рассмотрение электронных структур и обсуждение характера связи на основе ЯГР-спектров в основном качественным.

Проводились также измерения спектров углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ). Так как позитрон, попав в твердое тело, термализуется за время порядка  $10^{-12}$  с, в то время как характерное время аннигиляции на два порядка больше, то данный спектр дает представление об импульсном распределении электронов среды, окружающих позитрон. Так как атомные остовы в металле обладают положительным зарядом, то аннигиляция позитронов в основном происходит по двум каналам – на валентных электронах и электронах верхних оболочек атомных остовов. При этом на спектрах УРАФ наблюдается несколько составляющих, дающих представление о каналах аннигиляции. Более подробное описание установки и теория метода изложены в работах [13, 14]. Интерпретация спектров УРАФ, за исключением простых металлов, неоднозначна, требует теоретических предположений и усложняется тем, что позитрон поляризует среду – стягивает на себя электроны, что затрудняет определение концентрации электронов, однако не изменяет импульсного распределения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы аморфных сплавов отжигались в течение часа при различных температурах (400...700 °С), в случае сплава Fe-Cu-Nb-Si-B – также облучались, при этом их дифрактограмма существенно изменялась (рис. 2). На фоне «галло», полученном от исходного образца, после отжига при 500 °С появлялись дискретные дифракционные максимумы. Идентификация пиков показала, что они принадлежат зародышам металлического твердого раствора (предположительно Fe-Cr); кроме этих линий, имеются пики метастабильного бориды Fe<sub>3</sub>B. Эти линии зарегистрированы после отжигов при температурах 400...550 °С. Однако уже при 600 °С пики метастабильного бориды исчезают, на дифрактограмме регистрируются только линии твердого раствора. Ширина линий твердого раствора заметно уменьшается при увеличении температуры отжига, что свидетельствует о росте размера зародышей. Ширина линий бориды (следовательно, размер образований) изменяется мало. Таким образом, можно констатировать, что в кристаллизации на первой стадии принимают участие метастабильные группы атомов с участием бора, которые в дальнейшем расщепляются. Кристаллизация в сплаве FeCuNbSiB происходит аналогично. Облучение ионами аргона приводило к снижению температуры кристаллизации.

На рис. 3 показаны результаты первичных измерений  $E(t)$ , по наклону кривых может быть определен абсолютный коэффициент термоЭДС ( $S$ ). Видно, что с началом кристаллизации происходят заметные изменения электронной подсистемы – точки исходного образца лежат в отрицательной области значений и в некотором приближении имеют прямолинейную зависимость от температуры измерения, как это обычно наблюдается для металлических материалов. С началом кристаллизации наклон резко изменяется (он близок к нулевому), при этом разница между образцами после отжига при различных температурах незначительна.

Исследования мессбауэровских спектров показали [11, 12], что еще в области аморфного состояния в сплаве происходят необратимые изменения, в результате которых образуются области выделений, похожие по мессбауэровским спектрам на кристаллические фазы этого сплава, но с гораздо большим значением изомерного сдвига, что говорит об уменьшении электронной плотности на ядре атомов железа при кристаллизации.

Спектры УРАФ обрабатывались на ЭВМ с целью выделения составляющих спектра. Несмотря на то, что корреляционный фактор, учитывающий эффект поляризации электронного газа, для валентных электронов больше в два и более раз, оказалось невозможным выделить составляющую спектра, представляющую свободный электронный газ в аморфном образце. Такому газу с фермиевским распределением отвечает инвертированная парабола, но в аморфных образцах выделить таковую не удалось. Это дает основания предполагать, что в обоих образцах аморфного сплава не наблюдаются электро-

ны металлической связи, образующие вырожденный газ. Выделяется гауссиан, отвечающий аннигиляции на  $d$ -электронах с большими импульсами. В образцах Fe-Cr-B, отожженных при температурах 500 °С и выше, наблюдается инвертированная парабола, отвечающая наличию свободного электронного газа с фермиевским распределением, параметры которой отвечают параметрам металлического сплава Fe-Cr, известным из литературы [15]. Образцы, отожженные при температуре 500 °С и выше, не имеют кардинальных различий в спектре УРАФ, термоЭДС не отличается качественно, по данным фазового анализа в образцах появляются зародыши твердого раствора Fe-Cr-B. Для образцов сплава Fe-Cu-Nb-Si-B облучение привело к снижению температуры кристаллизации. Это позволяет предположить для аморфных образцов в качестве механизма проводимости термически активированные прыжки между локализованными электронными состояниями и резкое изменение механизма проводимости на металлический. В результате происходит уменьшение расстояния между зародышами до такого масштаба, при котором энергия, необходимая для туннелирования между частицами, сопоставима с энергией Ферми [16].

В отожженных образцах наблюдается узкая компонента с интенсивностью в несколько процентов, не наблюдаемая в образцах чистого железа, хрома и аморфного сплава. Это может быть интерпретировано как наличие свободного пространства и образование позитрония – квазистабильного образования, состоящего из электрона и позитрона в поре с характерным размером порядка 4...5 Å. По данным численного моделирования структуры металлических стекол в аморфном образце также должно присутствовать свободное пространство такого размера, отсутствие следов позитрония может вызываться аннигиляцией позитрона в таких порах на пространственно распределенных  $d$ -оболочках.

Спектры УРАФ, нормализованные по площади, показаны на рис. 4. В правом углу диаграммы показано изменение параметра  $R/S$  – отношения площади под центральной частью спектра и «хвостами». Так как сильно локализованные электроны  $d$ -оболочек имеют высокий импульс, а валентные – более низкий, то большое значение данного параметра означает низкую вероятность аннигиляции на  $s$ -электронах как локализованных, так и в виде газа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами измерения углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ), температурной зависимости термоЭДС и ядерного  $\gamma$ -резонанса оценивались особенности изменений электронной структуры при термически активируемой кристаллизации. Интерпретация результатов сложна, ввиду того, что информации об электронной подсистеме аморфных металлов мало. Результаты экспериментов позволяют предположить что в аморфных сплавах на основе железа не образуется вырожденный электронный газ.

Работа выполнена при поддержке РОСАТОМА.

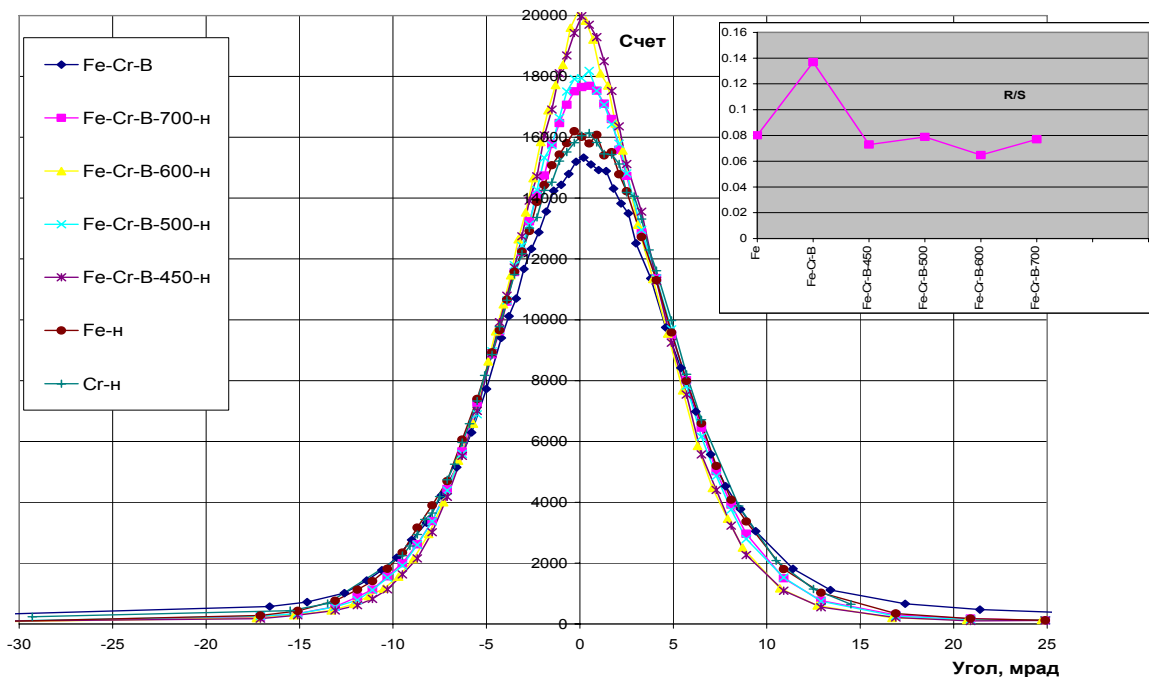


Рис. 4

## ЛИТЕРАТУРА

1. J.L. Black. *Metallic Glasses*. New York: Springer-Verlag, 1980, p.167-189.
2. J.H. Mooij // *Phys. Stat. Sol.* 1973, v. A17, p.521.
3. Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор*. М.: "Наука", 1979, 344 с.
4. P.J. Cote, L.V. Meisel // *Phys. Rev. B*. 1979, v. 20, № 8, p. 3030-3035.
5. M.N. Vaibich, W.B. Muir, G. Belanger, et al. // *Phys. Lett.* 1979, v. 73A, № 4, p. 328-330.
6. Дж. Займан. *Электроны и фононы*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 488 с.
7. Ф.Дж. Блат, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз и др. *Термоэлектродвижущая сила металлов*. М.: "Металлургия", 1980, 247 с.
8. G. Principi, C. Tosello, E. Kuzmann, et al. // *Mat. Sci. Forum*. 1992, v. 87-99, p. 393.
9. E. Kuzmann, M. Lakatos-Varsany, et al. // *Electrochem. Comm.* 2000, v. 2, p.130.
10. А.А. Киселев, Р.Н. Кузьмин, А.А. Новакова // *Письма в ЖТФ*. 1986, т.12, в.1, с. 32-36.
11. А.А. Новакова, Д.С. Голубок, В.С. Хмелевская и др. // *Тезисы докладов Межгосударственного семинара "Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ VIII)"*. Обнинск: ИАТЭ, 2005, с.89-90.
12. А.А. Novakova, G.A. Syrotynina, V.I. Kyrko, et al. // *Hyperfine interactions*. 1991, v.69, p.663-666.
13. В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев // *УФН*. 2002, т.172, №1, с.67-83.
14. S. Berko, J. Mader // *Appl. Phys.* 1975, v. 5, p.287-306.
15. J. Chojcan, M. Szuszkiewicz // *Physica Scripta*. 1987, v. 36, p.820-823.
16. Н. Мотт Э. Дэвис // *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: "Мир", 1982.

Статья поступила в редакцию 09.07.2009 г.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ПРИ ЇХ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*В.І. Графутін, Ю.В. Фунтиков, М.О. Хмелевський*

Методами вимірювання кутового розподілу анігіляційних фотонів досліджені зміни електронних властивостей в аморфних сплавах системи Fe-Cr-B і Fe-Cu-Nb-Si-B і при їх кристалізації, проведені паралелі з раніше виконаними на тих же матеріалах вимірюваннями температурної залежності термоЕРС і результатами мессбауерівської спектроскопії. Одержані результати дозволяють, зокрема, припустити, що в аморфному стані металевих стекел не утворюється виродженого ферми-газу електронів, анігіляція позитронів в аморфному стані відбувається на *d*-електронних оболонках і валентних електронах зародків кристалічної фази, що утворюються при частковій кристалізації.

## STUDY OF THE ELECTRON TRANSPORT PROPERTIES OF IRON-BASED AMORPHOUS ALLOYS DURING CRYSTALLISATION

*V.I. Grafutin, Yu.V. Funtikov, N.O. Khmelevsky*

The changes in the electron structure of the iron-based metallic glasses under crystallization have been studied by the angular correlation positron annihilation, Mössbauer spectroscopy, thermoelectric power and X-ray diffraction methods. Some qualitative suggestions were made about electron transport properties of these materials. In particular, we suppose that the positron annihilation is realized at the *d*-electrons and electron gas of the crystal phase nucleuses. Also there is not the quasi-free electron gas in the amorphous state Fe-Cr-B and Fe-Cu-Nb-Si-B samples.