

## ПРАВИЛО СТУПЕНЕЙ ОСТВАЛЬДА В ПЛЕНКАХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Fe-C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСПАРЕНИЯ

Р.С.Исхаков<sup>1)</sup>, С.В.Комогорцев, С.В.Столяр, Д.Е.Прокофьев, В.С.Жигалов,  
А.Д.Балаев

Институт физики Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 21 октября 1999 г.

Методом импульсно-плазменного испарения получены ферромагнитные нанокристаллические пленки Fe(C). Комплексное исследование структуры и магнитных свойств позволило идентифицировать здесь тип ближнего порядка и установить последовательность структурных состояний, реализующихся в этих пленках в процессе термической релаксации: ГЦК Fe(C) → ГПУ Fe(C) → ОЦК Fe + C. На основе анализа метастабильных фазовых диаграмм с привлечением правила Оствальда показана закономерность наблюдаемого сценария структурных превращений в данных метастабильных нанокристаллических сплавах Fe(C).

PACS: 75.50.Bb, 75.70.-i

Известно, что кристаллическое железо существует в трех полиморфных модификациях, ОЦК Fe ( $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe, термодинамически стабильное в области температур 1183 – 1667 K Fe ( $\gamma$ -Fe) и термодинамически стабильное в области высоких давлений ( $\sim 130$  кбар) ГПУ Fe ( $\epsilon$ -Fe). Две последние модификации плотноупакованной структуры Fe в виде метастабильных фаз могут быть также получены и при низких температурах и атмосферном давлении. Обычно эти метастабильные фазы изготавливают в виде ультратонких (несколько молекулярных слоев) пленок на соответствующих подложках ([1, 2]) либо когерентных включений (преципитатов) малых размеров в соответствующих материалах [3], а также в виде тонких фольг и микропроводов с помощью быстрого охлаждения расплава [4, 5].

В Институте физики СО РАН разработан новый технологический метод, названный здесь импульсно-плазменным испарением (ИПИ) в вакууме [6–8]. Конденсация при данной технологии идет с высокой скоростью (по оценке  $\sim 10^4$  Å/с за импульс), а затвердевание конденсата протекает по схеме пар → жидкость → кристалл. Данная технология позволяет получать пленки переходного металла с повышенным содержанием углерода ( $\sim 20$  ат.%) в метастабильном нанокристаллическом состоянии [9].

Цель этой работы: идентификация исходного и исследование последовательности структурных состояний пленок нанокристаллического сплава Fe (синтезированных в условиях сверхбыстрой конденсации), проявляющихся в процессе термической релаксации.

**Методика эксперимента.** Используемые в нашей работе экспериментальные методики основаны на изучении статических и динамических магнитных свойств пленок нанокристаллического Fe, а также атомной и химической структуры этого материала. Пленки Fe толщиной 200 – 2000 Å получали на диэлектрические подложки (покровное стекло, пирекс, NaCl, MgO) методом ИПИ в вакууме с давлением

<sup>1)</sup> e-mail: rauf@iph.krasnoyarsk.su

остаточных газов  $P_0 \approx 5.5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Атомная структура нанокристаллических пленок Fe, изготовленных методом ИПИ, определялась рентгеновской дифракцией синхротронного излучения (СИ) (ИЯФ СО РАН, Сибирский международный центр СИ). Длина волны СИ составляла 1.49 Å. Электронная структура и химический состав этих пленок определялись из исследований фотоэлектронных и оже-спектров на фотоэлектронном спектрометре фирмы "RIBER" (использовался источник с Mg анодом с энергией линии Mg K  $h\nu = 1253.6$  эВ) в ИФП СО РАН.

Динамические магнитные свойства пленок нанокристаллического Fe, определяющие параметры ферромагнитного резонанса (ФМР), изучали на стандартном спектрометре ЭПА-2М с частотой  $f = 9.2$  ГГц. Резонансные поля ФМР измеряли во всем диапазоне углов между внешним полем и плоскостью пленки с целью вычисления величины эффективной намагниченности  $M_{eff}$  из уравнения

$$H_{\perp}^r - 4\pi M_{eff} = \sqrt{H_{\parallel}^r(H_{\parallel}^r + 4\pi M_{eff})}, \quad (1)$$

где  $H_{\perp}^r$  и  $H_{\parallel}^r$  – величины полей ФМР при соответствующей геометрии эксперимента. Температура измерений комнатная.

Статические магнитные измерения проводили на автоматизированном вибрационном магнетометре с полями до 20 кЭ и температур в интервале от 4.2 до 250 К. Температурная зависимость намагниченности насыщения  $M_s(T)$  нанокристаллических пленок Fe, измеренная при величине внешнего поля  $H = 20$  кЭ, в области температур 70 – 210 К хорошо описывается законом

$$M_s(T) = M_{s0}(1 - BT^{3/2}), \quad (2)$$

что позволило определить величину намагниченности насыщения и численное значение константы  $B$ , а также вычислить величину обменного взаимодействия  $A$ :

$$A = \frac{k}{8\pi} \left( \frac{g\mu_B}{M_{s0}} \right)^{1/3} \left( \frac{2.612}{B} \right)^{2/3}. \quad (3)$$

Высокотемпературные зависимости намагниченности насыщения  $M_s(T)$  измерялись на крутильном аниметре в области температур от 273 до 750 К при постоянном поле  $H = 5.7$  кЭ. Значения температуры Кюри  $T_c$  нанокристаллического Fe были определены экстраполяцией температурной зависимости  $M_s(T)$  к нулю намагниченности с использованием наблюдаемой для этих материалов линейной зависимости  $M_s^2$  от  $T$  вблизи  $T_c$ .

Статические магнитные измерения включали и измерения кривой намагничивания  $M(H)$ . Из кривых намагничивания до насыщения, измеренных в плоскости пленок при  $T = 250$  К проводилось вычисление величины локальной анизотропии неупорядоченных ферромагнетиков  $H_a$  (связанной с константой магнитокристаллографической анизотропии соотношением  $K = H_a \cdot M_s/2$ ).

В ходе исследований исходные пленки нанокристаллического Fe подвергались термоотжигу. Отжиг проводился в высоковакуумной камере в течение 1 ч при температурах 200 и 400 °С.

**Результаты и обсуждение.** Результаты анализа фотоэлектронных спектров показали, что поверхность пленок нанокристаллического Fe окислена – в электронных спектрах наблюдается как линия O 1S (530.4 эВ), обусловленная кислородом, так и составляющая, свидетельствующая о гидроксильной группе (OH<sup>-</sup>). Форма линии Fe 2P<sub>3/2</sub> качественно указывает на два типа ближайшего окружения атома

Fe. Методом оже-электронной спектроскопии был восстановлен профиль элементов, содержащихся в нанокристаллическом Fe, по глубине пленки. Состав исследуемых пленок оказался следующим: Fe (~ 75 ат.%) и C (~ 20 ат.%) с равномерным распределением элементов ( $x_{Fe}/x_C$ ) по глубине пленки.

Результаты магнитных измерений приведены в таблице. Видно, что исходное метастабильное состояние (назовем его  $X_1$ ), реализующееся в пленках сплава Fe(C), характеризуется следующим набором основных магнитных параметров:  $A = 0.56 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $M_0 = 1540$  Гс,  $H_a = 2$  кЭ,  $T_c = 400$  °С. Под действием термической релаксации исходное состояние переходит в другое метастабильное состояние (назовем его  $X_2$ ), обладающее следующим набором магнитных параметров:  $A = 0.3 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $M_0 = 1200$  Гс,  $H_a = 6.1$  кЭ,  $T_c = 300$  °С.

	Исходное состояние	$T_{an} = 200$ °С	$T_{an} = 400$ °С	ОЦК Fe
$M_{s0}$ , Гс	1540	1180	1150	1740
$M_{eff}$ . (ФМП), Гс	1180	1030	-	1740
$T_c$ , °С	400	300	300	770
$A$ , $10^{-7}$ эрг/см	5.5	3.2	3.7	20
$H_a$ , кЭ	2.0	5.9	6.1	0.5

Существенное различие измеренных магнитных параметров  $A$ ,  $M_0$ ,  $T_c$ ,  $H_a$  свидетельствует о структурных различиях обнаруженных метастабильных состояний. Переход в термодинамически равновесную фазу ОЦК-Fe происходит после часового отжига при  $T = 600$  °С.

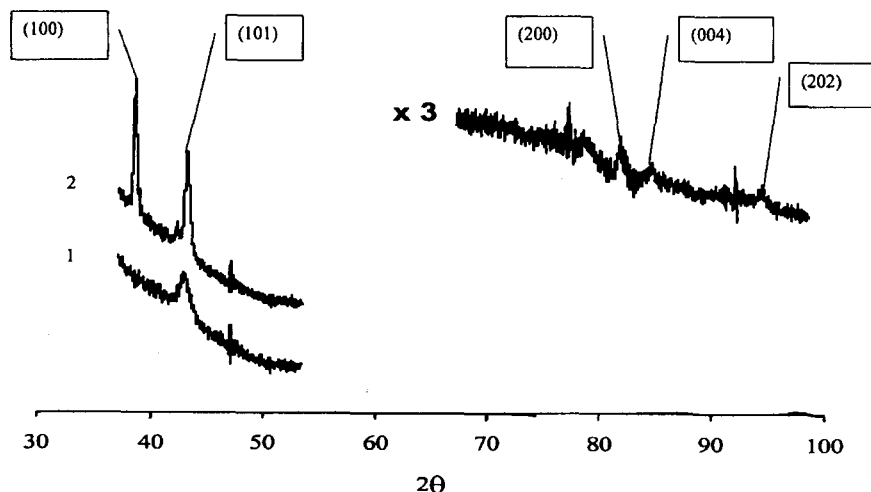


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы исходной нанокристаллической пленки Fe (1) и пленки (2), отожженной при  $T_{an} = 200$  °С

Результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного на исходных пленках Fe (толщиной ~ 1000 Å) и отожженных пленках Fe ( $T_{an} = 200$  °С), приведены на рис.1. Дифракционная кривая исходных пленок, снятая на СИ (кривая 1 рис.1) содержала один уширенный пик, центрированный около  $d = 2.04$  Å с шириной пика  $\Delta(2\theta) \approx 3^\circ$ . Такая дифракционная кривая указывает на нанокристаллическую структуру исходного материала с размером зерна порядка 40 Å. Однако сделать заключение о типе атомной решетки в этих нанокристаллических зернах на основе

единственного рефлекса невозможно. Отожженные пленки нанокристаллического Fe характеризовались дифракционной кривой (кривая 2 рис.1), содержащей набор рефлексов. Пять из них с наибольшими интенсивностями, обозначенные на рис.1, свидетельствуют о гексагональной плотноупакованной структуре (ГПУ) данных пленок Fe. (Отсутствие полного набора рефлексов, характеризующих поликристаллическую ГПУ структуру, свидетельствует, на наш взгляд, о некой текстурированности этих пленок.) Обработка этих рефлексов дает следующие значения параметров, характеризующих атомную решетку Fe:  $a = 2.63 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.46 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.696$ . Объем на атом Fe, рассчитанный из этих параметров, равен  $V_{at} = 13 \text{ \AA}^3$ . Отметим, что вычисленный объем на атом Fe  $V_{at}$  в данных пленках Fe более чем на 10% превышает аналогичную величину в термодинамически равновесном ГПУ Fe и близок по величине к  $V_{at} \approx 13 \text{ \AA}^3$ , наблюдаемой в быстрозакаленных метастабильных сплавах ГПУ Fe-C [5].

Результаты рентгеновской дифракции на СИ позволили провести идентификацию атомной структуры метастабильного состояния  $X_2$  и с достаточной степенью обоснованности утверждать, что это ГПУ-Fe. Для идентификации исходного метастабильного состояния  $X_1$  наиболее информативными оказались структурные исследования с помощью ПЭМ. Дело в том, что переход  $X_1 \rightarrow X_2$  можно осуществить не только изотермическим отжигом при  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ , но и с помощью облучения пучком электронов в электронном микроскопе (напряжение 150 кВ). При таких воздействиях в нанокристаллических пленках происходит превращение исходного "рентгеноаморфного" состояния в ГПУ твердый раствор Fe(C). Данный процесс осуществляется практически мгновенно (в течение нескольких секунд). После тщательного анализа наблюдаемых трансформаций в нанокристаллических пленках сплава Fe(C) было установлено, что рефлексы ГПУ-Fe, возникающие на электронограмме в процессе воздействия электронного пучка, являются вторичными. Первоначально происходит упорядочение исходного "рентгеноаморфного" (нонокристаллического) состояния, о чем свидетельствует появление рефлексов на фоне исходного гало. В процессе дальнейшего воздействия электронным пучком на исследуемую пленку появляются рефлексы ГПУ фазы Fe, а отражения исходного метастабильного состояния исчезают. Нам удалось произвести идентификацию исходной метастабильной фазы. Это оказалось состояние с гранецентрированной кубической упаковкой ГЦК-Fe. Параметр решетки данного ГЦК состояния равен  $a = 3.72 \text{ \AA}$ ; объем, приходящийся на атом Fe, равен  $V_{at} = 13.05 \text{ \AA}^3$ . На рис.2 приведена дифракционная картина исходного нанокристаллического состояния (рис.2a) и ее трансформация под действием электронного пучка. На рис.2b приведена расшифровка возникающих метастабильных структур. Используя известное соотношение  $\Delta a \sim f$  (ат.%C), мы определили химический состав ГЦК твердого раствора микроучастка, с которого была получена дифракционная картина, приведенная на рис.2b –  $\text{Fe}_{82}\text{C}_{18}$ .

Магнитный порядок метастабильных плотноупакованных фаз железа ГЦК, ГПУ определяется объемом, приходящимся на атом Fe. Величина объема на атом Fe  $V_{at} = 11.5 - 12 \text{ \AA}^3$  является в этом материале критической, при достижении которой атомы плотноупакованных структур переходят здесь из низкоспинового в высокоспиновое состояние [1]. Нанокристаллические пленки сплава Fe(C), полученные методом ИПИ, представляют собой пересыщенные твердые растворы. Значения реализующихся объемов на атом в данных структурах составляют  $V_{at} \approx 13 \text{ \AA}^3$ , что более чем на 10% превышает соответствующие значения объемов на атом Fe в термоди-

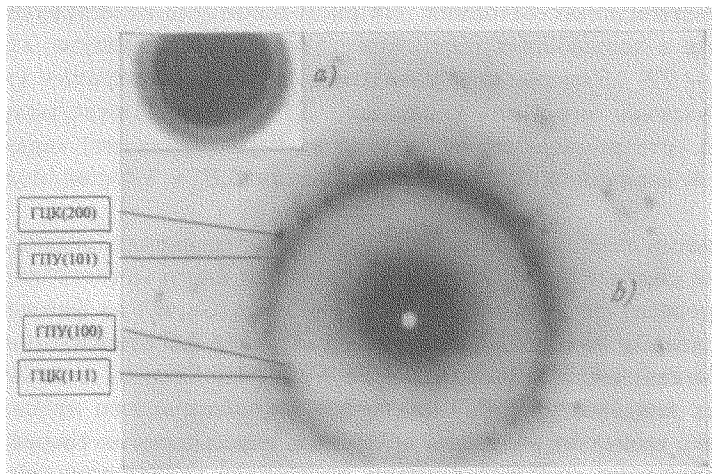


Рис.2. Электронограммы нанокристаллических пленок Fe(C): а) исходное состояние. б) отожженное электронным пучком

намически стабильных плотноупакованных структурах ГЦК и ГПУ ( $V_{ат} \approx 11\text{\AA}^3$ ). Поэтому ферромагнитное (высокоспиновое) состояние исследуемых нами метастабильных фаз Fe является закономерным.

Таким образом, исходная метастабильная ГЦК фаза Fe(C) характеризуется следующим набором магнитных параметров:  $A = 0.56 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $M_0 = 1540$  Гс,  $H_a = 2$  кЭ,  $T_c = 400^\circ\text{C}$ . Основные магнитные характеристики метастабильной фазы ГПУ Fe(C) –  $A = 0.3 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $M_0 = 1200$  Гс,  $H_a = 6$  кЭ,  $T_c = 300^\circ\text{C}$  – близки к соответствующим значениям плотнейшей кубической упаковки. Исключением здесь является поле магнитокристаллографической анизотропии, величина которого в 3 раза превышает значение  $H_a$  в ГЦК фазе Fe.

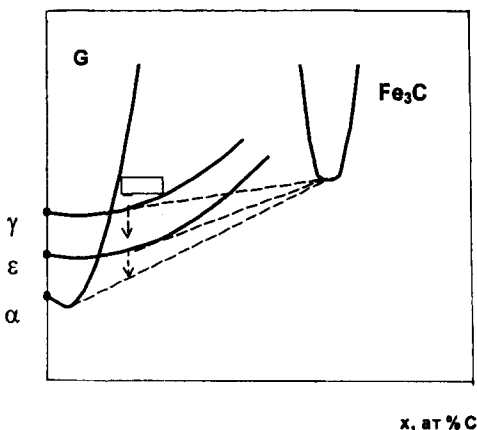
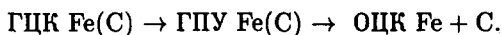


Рис.3. Качественная фазовая диаграмма железа в координатах ( $G, x$ )

Выше структурными исследованиями, а также измерением магнитных характеристик мы показали, что в нанокристаллическом сплаве железа с углеродом в результате термической релаксации происходят структурные превращения ГЦК-Fe(C) → ГПУ-Fe(C). Ясное понимание последовательности наблюдаемых состояний достигается с помощью правила Оствальда. Согласно этому правилу, при переходе из неравновесного состояния в равновесное система проходит через все возмож-

ные промежуточные метастабильные состояния. На рис.3 приведена качественная фазовая диаграмма железа в координатах  $(G, x)$  при комнатной температуре, где энергия Гиббса  $G = H - TS$  ( $H$ -энтальпия,  $S$ -энтропия),  $x$  - концентрация углерода. Здесь порядки величин энтальпии переходов:  $\Delta H^{\gamma \rightarrow \epsilon} \approx 0.11$  ккал/моль,  $\Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0.22$  ккал/моль, стехиометрическое соединение  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) характеризуется положительной величиной энтальпии образования  $\Delta H = 5.4$  ккал/моль [10].

Данная фазовая диаграмма дает представление о возможных сценариях, реализующихся в метастабильной системе  $\text{Fe}(\text{C})$ . Реализация того или иного метастабильного состояния будет определяться начальными координатами  $(G_0, x_0)$  на фазовой плоскости или, другими словами, запасенной избыточной энергией  $\Delta G$  относительно стабильного равновесия механической смеси ОЦК -  $\text{Fe}$  + графит. Степень неравновесности  $\Delta G$  полученных конденсатов  $\text{Fe}(\text{C})$  диктуется технологическим процессом ИПИ. Данная методика позволяет получать, во-первых, пересыщенные твердые растворы  $\text{Fe}(\text{C})$ , что увеличивает упругую энергию вследствие увеличения межатомных расстояний, во-вторых, нанокристаллический сплав  $\text{Fe}(\text{C})$  характеризуется малым размером зерна ( $40 \text{ \AA}$ ), а следовательно, большим энергетическим вкладом, обусловленным удельной поверхностью  $S_n$ . Перечисленные выше вклады в термодинамический потенциал Гиббса можно представить так:  $\Delta G = P\Delta V + \sigma_n S_n$ , где  $P$  - внутреннее давление,  $\Delta V$  - изменение молярного объема,  $\sigma_n$  - плотность поверхностной энергии. Согласно приведенным выше экспериментальным результатам, исходное состояние нанокристаллического сплава  $\text{Fe}(\text{C})$ , полученного методом ИПИ, на фазовой диаграмме  $(G, x)$  занимает место, показанное заштрихованным прямоугольником. Видно, что при релаксации исходного состояния  $\text{Fe}(\text{C})$  в этом случае должны наблюдаться следующие структурные превращения:



На фазовой диаграмме  $(G, x)$  ГЦК и ГПУ твердые растворы  $\text{Fe}(\text{C})$  изображены в равновесии со стехиометрическим карбидом  $\text{Fe}_3\text{C}$ . На незначительное присутствие цементита указывают структурные исследования (ПЭМ) отдельных участков нанокристаллических пленок  $\text{Fe}(\text{C})$ . Однако высокотемпературные исследования намагниченности насыщения  $M_s(T)$  нанокристаллических пленок  $\text{Fe}(\text{C})$  не регистрировали присутствие фазы  $\text{Fe}_3\text{C}$ , характеризующийся величиной  $T_c = 210^\circ\text{C}$ . Следовательно, объемная доля карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  в исследуемых метастабильных пленках  $\text{Fe}(\text{C})$ , по всей видимости, не превышает 10%.

В заключение мы благодарим Е.М.Артемьева за плодотворные обсуждения результатов структурных исследований.

1. W.Keune, T.Ezawa, W.A.A.Macedo et al., *Physica* **B161**, 269 (1989).
2. M.Maurer, M.Piecuch, M.F.Ravet et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **93**, 15 (1991).
3. В.Л.Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвари*, М.: Наука, 1987.
4. И.С.Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния*, М.: Металлургия, 1982.
5. J.M.Dubois and G.Le Caer, *Acta Met.* **25**, 609 (1977).
6. Г.И.Фролов, В.С.Жигалов, В.И.Польский и др., *ФТТ* **36**, 1208 (1996).
7. В.С.Жигалов, Г.И.Фролов, Л.И.Квеглис, *ФТТ* **40**, 2074 (1998).
8. С.М.Жарков, В.С.Жигалов, Г.И.Фролов, *ФММ* **81**, 170 (1996).
9. Р.С.Исхаков, С.В.Комогорцев, С.В.Столяр и др., *ФММ* **88**(3), (1999).
10. *Термические константы веществ*, вып.6, М.: Наука, 1972.