

PACS numbers: 61.43.Dq, 61.66.Dk, 61.72.S-, 79.60.Ht, 81.05.Vx, 81.65.Mq, 82.80.Pv

Рентгеноспектральные исследования аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$

В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк,
О. И. Слуховский, Л. И. Карбовская, В. К. Носенко

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

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$. Установлено, что для аморфных сплавов $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ характерно наличие окисленного поверхностного слоя с оценочной толщиной около 100 нм. Помимо связей С–С, в этом слое обнаружены связи, характерные для сложных углеродных соединений типа С=О. В окисленном слое бор и его соединения присутствуют в виде следов. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация кремния, концентрация которого сохраняется постоянной как в окисленном слое, так и по исследуемой глубине ленты. Железо в окисленном слое представлено в основном оксидами. В объеме ленты обнаруживается присутствие карбида кремния SiC, а также незначительное количество кислорода и азота. Углерод на поверхности исследуемого аморфного металлического сплава находится в основном в окисленном состоянии, в то время как в объеме он находится в виде соединений с кремнием, по всей видимости, в виде карбида кремния.

Методом Рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено електронну будову аморфного металевого стопу $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$. Встановлено, що для аморфних стопів $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ характерна наявність окисненого поверхневого шару з товщиною близько 100 нм. Крім зв'язків С–С, у цьому шарі виявлено зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу С=О. В окисненому шарі Бор та його сполуки присутні у вигляді слідів. Спостерігається значна поверхнева сегрегація Силіцію, концентрація якого зберігається постійною як в окисненому шарі, так і за досліджуваною глибиною стрічки. Ферум в окисненому шарі представлено переважно оксидами. В об'ємі стрічки виявлено присутність карбиду силіцію SiC, а також незначну кількість Оксигену та Нітрогену. Карбон на поверхні досліджуваного аморфного металевого стопу знаходиться здебільшого в окисненому стані, в той час як в об'ємі він знаходиться у вигляді сполук із Силіцієм, очевидно, у вигляді карбиду силіцію.

Using the method of X-ray photoelectron spectroscopy, the electronic structure of amorphous metallic $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy is investigated. As shown, the preparation of the amorphous $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ ribbon by rapid cooling of the melt generates the oxidized surface layer. A good solubility of boron in the film and a slight segregation of silicon within the investigated alloy are determined. The amorphous $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy is characterized by the oxidized surface layer with an estimated thickness of about 100 nm. Both the C–C bonds and complex carbon compounds such as C=O are revealed in this layer. In the oxidized layer, the boron compounds are present in trace amounts. A significant surface segregation of Si is observed; the concentration of Si is kept constant in the oxidized layer and in the bulk of investigated ribbon. Iron in the oxidized layer is chiefly represented by oxides. In the bulk of film, the presence of silicon carbide, SiC, and a minor amount of oxygen and nitrogen are detected. Carbon is revealed on the surface of the amorphous metallic alloy mainly in oxidized state, while in the bulk, it is in the form of silicon compounds (most probably as silicon carbide).

Ключевые слова: аморфный металлический сплав, поверхностная сегрегация, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

(Получено 8 августа 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (АМС) спустя более полувека после их получения по-прежнему привлекают внимание экспериментаторов. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов в АМС приводит к изменениям физических свойств, которые трудно получить в твёрдом теле с кристаллической структурой. Многие из этих свойств оказались важными для практического применения. Так, коэффициент электрического сопротивления в зависимости от температуры для АМС может быть близок к нулю в широком интервале температур. Однако наибольший интерес вызывают магнитные свойства АМС, поскольку некоторые АМС из ферромагнитных компонентов являются магнитомягкими материалами, характеристики которых лучше, чем у пермаллоев. При этом механическая прочность выше, чем у высокотвёрдых сталей. Наблюдается также более слабая зависимость магнитных свойств таких АМС от частоты, что дает возможность использовать их в более высокочастотном диапазоне, где обычно применяются ферриты.

На сегодня наиболее перспективными для применения в качестве магнитных материалов среди аморфных металлических сплавов являются сплавы на основе железа [1]. Аморфные Fe–Si–B сплавы используются в качестве основных материалов при изготовлении трансформаторов напряжения, поскольку позволяют избежать больших потерь на перемагничивание. Тем не менее, недостатком

аморфных сплавов остаётся то, что индукция насыщения у них существенно ниже, чем у 3% кремнийсодержащей стали. Хотя на сегодняшний день существует много исследований, направленных на повышение индукции насыщения аморфных сплавов, однако, окончательно цель ещё не достигнута. В аморфных Fe–Si–B сплавах повышение концентрации железа способствует увеличению индукции насыщения, однако, это увеличивает и потери в сердечнике в результате дестабилизации аморфного состояния [2]. Таким образом, особо важно для реализации высоких значений индукции насыщения с низкими потерями сердечника найти способ стабилизации аморфного состояния сплавов с высоким содержанием железа. Поскольку кристаллизация аморфных сплавов инициируется на поверхности ленты, то при подавлении поверхностной кристаллизации, сплав должен сохранять аморфное состояние по всему объёму. Поэтому исследование физико-химических свойств имеющихся АМС системы Fe–Si–B является необходимой задачей для накопления экспериментального базиса с целью направленного прогнозирования магнитных и поверхностных свойств аморфных материалов.

В данной работе изучаются характеристики электронных спектров поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аморфный металлический сплав $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ был получен путём быстрого охлаждения расплава в виде ленты шириной 12,8 мм и толщиной 28–30 мкм в разреженной атмосфере углекислоты при скорости вращения медного диска диаметром 180 мм 1750 мин^{-1} . Избыточное давление эжектирования расплава составляло 0,2 атм. (CO_2). Сопло располагалось над поверхностью диска на расстоянии 0,2 мм. Температура ликвидуса сплава составила 1160°C . Режим плавления начинался с нагрева навески до 1470°C , выдержки при этой температуре 1 мин., после этого следовало остывание с эжектированием при 1350°C . Ленту снимал механический скользящий нож-съёмник через $3/4$ оборота диска.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ были получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы JEOL 'XPS-9200' с использованием немонахроматического MgK_α (1253,6 эВ) рентгеновского источника. Рабочий вакуум был не хуже 10^{-7} Па. Точность определения пиков составила 0,1 эВ. Калибровка спектров выполнялась по $\text{Au}4f$ -линии $E = 83,8$ эВ.

Ионное травление выполнялось в атмосфере аргона с режимом 3 кВ, 30 мА. Продолжительность каждого травления составляла 15 мин.

Для всех исследуемых линий количество сканов составило 100.

Анализ поверхностного содержания элементов выполнялся с учётом одинаковых режимов получения спектров и сечений рассеяния.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофотоэлектронные исследования образцов аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ без ионной очистки поверхности показали наличие на поверхности значительного количества кислорода, углерода и железа в различных степенях окисления. Наблюдаются незначительные количества бора и азота с энергиями $\text{B}1s$ около 191,3 эВ и $\text{N}1s$ 399,4 эВ, что, согласно [3], свидетельствует о наличии поверхностных комплексов со связями B–N (рис. 1, 2).

Анализ интенсивностей пиков рентгеновских фотоэлектронных спектров кремния показал, что поверхностная сегрегация кремния в исследуемом сплаве не столь выражена как в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ [4] (рис. 2).

Спектр $1s$ -электронов углерода исходной поверхности имеет два пика (рис. 3) с энергиями 284,4 эВ и 288,3 эВ, которые характеризуют C–C- и O–C–O-связи соответственно. Разложение спектра на компоненты с примерно одинаковой шириной спектральных линий показало также наличие линий с энергией около 285,7 и 287,4 эВ, которые отражают одинарную и двойную связь углерода и кислорода — C–O и C=O соответственно.

На поверхности исходного образца до травления наблюдаются оксиды железа (рис. 2), а также (рис. 3) на поверхности не наблюдаются связи углерода с кремнием.

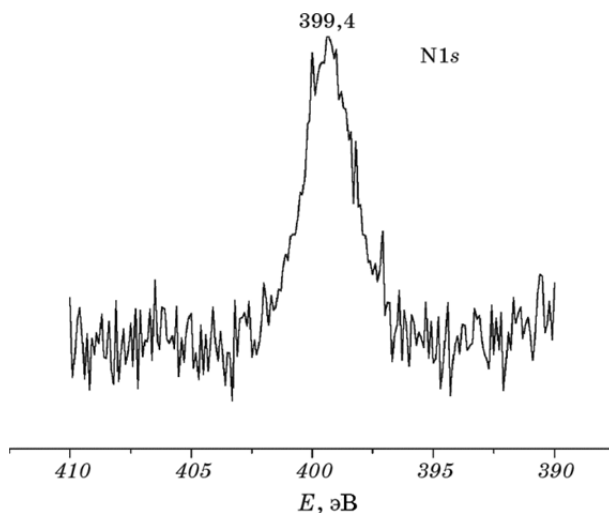


Рис. 1. Спектр $\text{N}1s$ АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (исходное состояние образца).

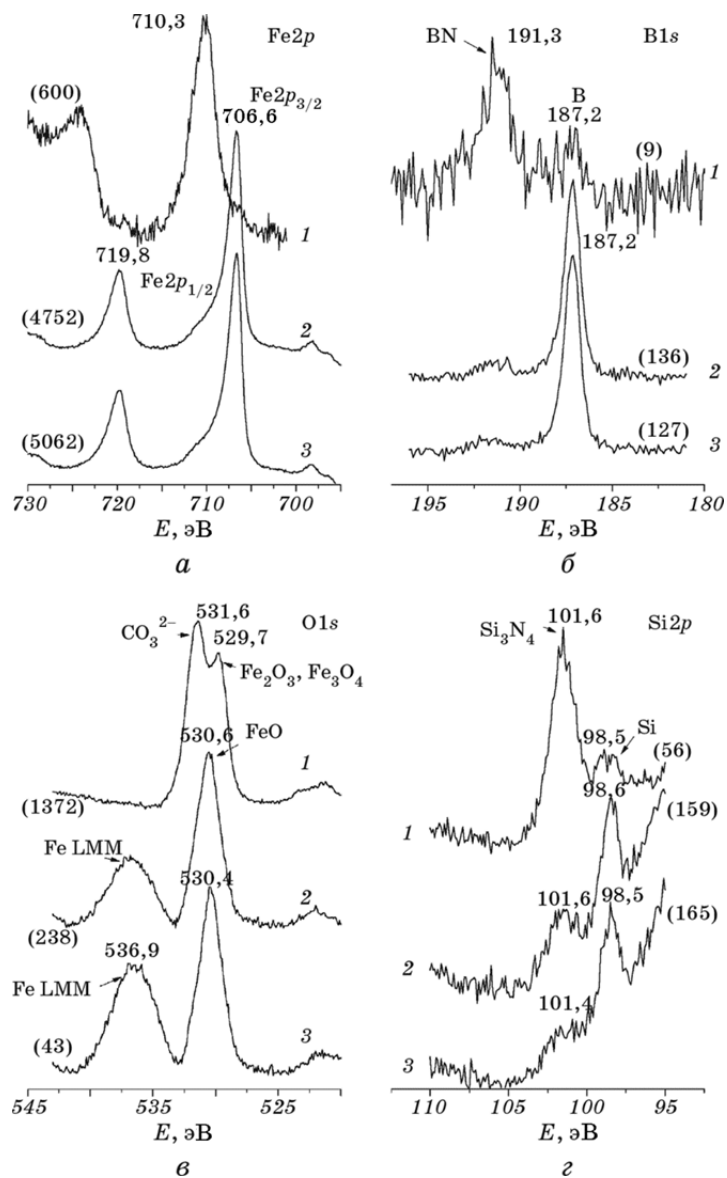


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры АМС $Fe_{82}Si_4B_{14}$: 1 — исходный образец, 2 — первое ионное травление (15 мин.), 3 — второе ионное травление (15 мин.); в скобках указаны интенсивности.

Известно, что кремний в аморфном сплаве с высоким содержанием железа легко окисляется на поверхности, что может привести к уменьшению концентрации растворенного кремния в аморфном сплаве и, следовательно, к изменению свойств сплава [5, 6]. В связи

с этим в данной работе было применено ионное травление с целью послойного анализа состава поверхности образца. На поверхности нетравленного образца кремний находится в основном в связи Si–N (рис. 2).

Первое ионное травление в течение 15 мин. и режимом 3 кВ, 30 мА показало, что окислённый слой имеет толщину больше, чем удалось снять при ионном травлении. Наблюдается, по-прежнему, значительная интенсивность 1s-линии кислорода (рис. 2), а статистика пика уменьшилась в 6 раз. Интенсивность линии Fe2p, при тех же режимах съёмки, увеличилась примерно в 8 раз.

Второе ионное травление поверхности показало значительно меньшие количества кислорода и углерода (рис. 2, 3). Главный максимум линии 1s углерода (рис. 3) расположен около 282,7 эВ, что характерно для Si–C связей. По всей видимости, карбид кремния формируется во время высокотемпературного прогрева навески при приготовлении. Наблюдается существенная асимметрия линии с высокоэнергетическим её уширением. Вторая особенность на спектре около 284,0 эВ указывает на наличие C=C связей. Пик около 285,8 эВ указывает на наличие сложных углеродных соединений с кислородом C–O, что, возможно, связано с высокотемпературным прогревом расплава при получении, так как после ионного травления этот пик имеет малую интенсивность. Незначительная интенсивность компонента около 288,5 эВ характеризует малое присутствие соединений со связями C=O и O–C=O.

Разложение C1s-спектра на компоненты показало, что соотношение интенсивностей линий, характеризующих различные связи, существенно изменяется у исходного и очищенного образцов (см. табл.). Основной пик спектра C1s исходного образца отображает C=C связи, в то время как для спектра очищенного образца основной пик характеризует Si–C-связь. Следовательно, углерод на поверхности исследуемого аморфного металлического сплава находится в основном в окислённом состоянии, в то время как в объеме он находится в виде соединений с кремнием, по всей видимости, в виде карбида кремния. В целом интенсивность линии 1s-электронов углерода по сравнению с изначальным спектром уменьшилась более чем в 6 раз.

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров аморфного сплава Fe₈₂Si₄B₁₄ показал, что на поверхности образуются оксиды кремния, интенсивность спектров которых значительно ослабевает после первого ионного травления и имеет слабый пик после второго ионного травления. В то же время растёт интенсивность пиков, соответствующих неоксидированному состоянию кремния (рис. 2).

Это согласуется с результатами РФС, приведёнными в работе [6], где на поверхности Fe₈₃Si₂B₁₅ наблюдались линии Si2p в виде оксидов в области глубин до 100 Å, а неоксидное состояние Si2p находи-

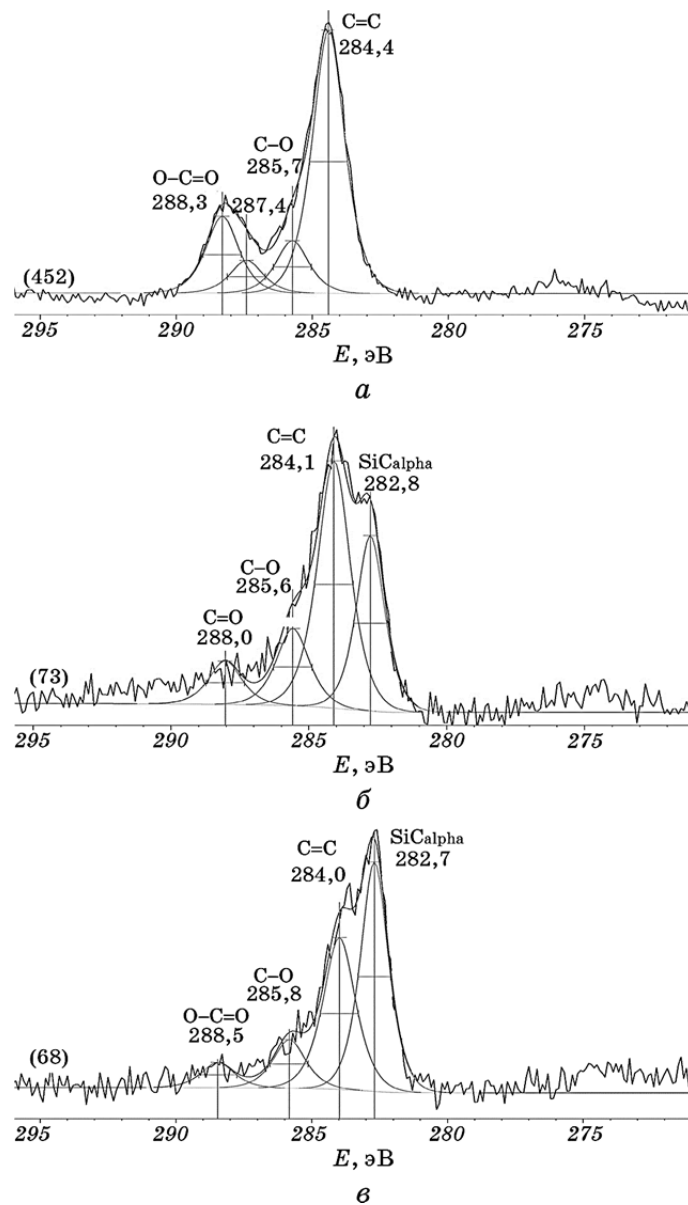


Рис. 3. Разложенный на компоненты рентгеновский фотоэлектронный спектр $C1s$ $Fe_{82}Si_4B_{14}$: 1 — исходный образец, 2 — первое ионное травление (15 мин.), 3 — второе ионное травление (15 мин.).

лось на глубине 60 Å.

Линия $Si2p$ для образца в исходном состоянии и после травления практически не сдвигается и находится в области 98,5 эВ, однако

ТАБЛИЦА. Энергия связи (эВ) и ширина (в скобках, эВ) линий основных уровней атомов $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$.

$\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$	$\text{Fe}2p_{3/2}$	O1s	Si2p	B1s	C1s	N1s		
Исходное состояние	710,3 (3,2)	529,7 (1,6)	98,5 (2,8)	191,3 (2,0)	284,4 (1,4)	399,4 (1,2)		
		531,6 (1,8)	101,6 (1,8)	187,2 (1,6)	285,7 (1,4)			
					287,4 (1,4)			
					288,3 (1,4)			
После 1-го ионного травления	706,6 (1,3)	530,6 (2,0)	98,6 (1,3)	187,2 (1,0)	282,8 (1,2)			
					707,7 (1,3)		101,6 (2,0)	284,1 (1,4)
					709,0 (1,8)			285,6 (1,4)
					711,0 (1,8)			288,0 (1,4)
После 2-го ионного травления	706,6 (1,3)	530,4 (2,0)	98,5 (1,4)	187,2 (1,0)	282,7 (1,2)			
					707,7 (1,3)		101,4 (2,8)	284,0 (1,4)
					709,0 (1,8)			285,8 (1,4)
					711,1 (1,8)			288,5 (1,4)
Fe [7]	706,9							
FeB [7]	707,4			187,9				
FeB ₂ [7]	707,3							
FeO [7]	709,6	529,8						
Fe ₃ O ₄ [7]	710,8							
Fe ₂ O ₃ [7]	710,9	530,1						
Si [7]			99,4					
SiC alpha [7]			100,4		282,5			
Si ₃ N ₄ [7]			101,9					
SiO ₂ [7]			103,5					
B [7]				186,5				
B ₂ O ₃ [7]		533,2		193,6				

ширина линии существенно больше в исходном состоянии — 2,8 эВ, что свидетельствует о большем числе неэквивалентных положений атомов кремния.

Интенсивности рентгеноспектральных линий элементов при одних и тех же режимах съёмки после двух травлений ионами аргона существенно отличаются, на что указывает увеличение концентрации железа и уменьшение концентрации углерода и кислорода. Однако для Si2p-линий сохраняется постоянство интенсивностей, как для первого, так и для второго травления, что указывает на существенную поверхностную сегрегацию кремния и сохранение его концентрации по толщине ленты. Один из возможных механизмов сегрегации для сплавов Fe–Si–B был ранее нами описан для сплава

$\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ [4]. Процесс быстрой закалки сопровождается образованием различных фаз. В результате происходит образование твёрдого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и соединения Fe_2B . Образование на поверхности аморфной плёнки $\alpha\text{-Fe}$ происходит в результате атомарной диффузии. Необходимо отметить, что расстояние Fe-Si больше расстояния Fe-B и близко к расстоянию Fe-Fe . В связи с этим диффузия приводит к тому, что атомы Si при формировании кристаллической структуры занимают места атомов железа.

Пик кислорода исходного образца характеризуется двумя пиками, свидетельствуя о присутствии значительного количества кислорода в различных состояниях. Интенсивность рентгенофотоэлектронных линий кислорода уменьшается многократно после двух последующих ионных травлений (рис. 2, табл.).

Примечательным фактом является то, что при значительных временах травления — более 30 мин., наблюдались малоинтенсивные линии углерода и кислорода, что свидетельствует о том, что при заданных технологических параметрах получения аморфных лент трудно достичь неокисляемости элементов.

Как видно из рисунка 2, на РФС-спектрах $\text{B}1s$ присутствует также пик, соответствующий нитриду бора, интенсивность которого понижается при ионном травлении. Наличие на поверхности нитрида бора предположительно обусловлено технологией получения. Спектры РФС для бора, полученные после ионного травления, свидетельствуют о хорошем растворении атомов бора в структуре соединения. Интенсивность соответствующих пиков растёт. Процесс структурной релаксации характеризуется значительно большим перераспределением атомов бора по сравнению с атомами железа и

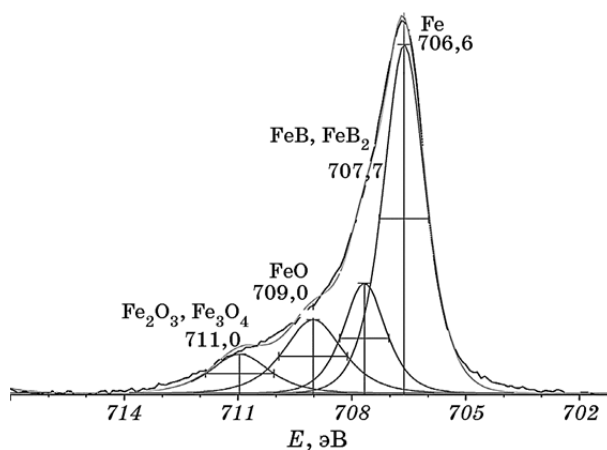


Рис. 4. Разложенный на компоненты рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Fe}2p$ $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ после второго ионного травления.

кремния. Наноструктура такой поверхности представляет собой плотную упаковку из нанокристаллических зёрен α -Fe(Si), находящихся в аморфной матрице борида железа.

Как видно из рисунка 2, положение линии $Fe2p_{3/2}$ для образца в исходном состоянии находится в области 710,3 эВ, тогда как положение основной линии $Fe2p_{3/2}$ для образца после травления сдвигается на 3,7 эВ и располагается в области 706,6 эВ. Это может объясняться образованием на поверхности образца в исходном состоянии Fe_3O_4 , положение линии для которого — 710,8 эВ [7].

Линия $Fe2p_{3/2}$ для образца после 1-го и 2-го травлений состоит из нескольких компонентов (рис. 4). Разложение спектра железа на компоненты указывает на наличие следующих фаз — FeB и FeB_2 (707,7 эВ), FeO (709,0 эВ), Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (711,0 эВ). Образование на поверхности аморфной плёнки α -Fe(Si), по-видимому, происходит как вследствие атомарной диффузии на короткие расстояния, так и посредством слияния отдельных нанокластеров.

Расстояние между основными линиями $Fe2p_{3/2}$ и $Fe2p_{1/2}$ в данном аморфном металлическом сплаве равно 13,2 эВ, для чистого железа эта величина составляет 13,1 эВ [7].

4. ВЫВОДЫ

Для аморфных сплавов $Fe_{82}Si_4B_{14}$ характерно наличие окислённого поверхностного слоя с оценочной толщиной около 100 нм. Помимо связей C–C в этом слое обнаружены связи, характерные для сложных углеродных соединений типа C=O. В окислённом слое бор и его соединения присутствуют в виде следов. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация кремния, концентрация которого сохраняется постоянной как в окислённом слое, так и по исследуемой глубине ленты. Железо в окислённом слое представлено в основном оксидами. В объеме ленты обнаруживается присутствие карбида кремния SiC, а также незначительные количества кислорода и азота.

Углерод на поверхности исследуемого аморфного металлического сплава находится в основном в окислённом состоянии, в то время как в объеме он находится в виде соединений с кремнием, по всей видимости, в виде карбида кремния. Наблюдается хорошая растворимость бора в объеме ленты.

Поверхностная сегрегация кремния в исследуемом сплаве в сравнении со сплавом $Fe_{77}Si_8B_{15}$ [4] менее выражена.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, and E. Pershina, *Mater. Lett.*, **97**: 15 (2013).

2. T. Sato, T. Ozawa, and M. Nagumo, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (August 24–28, 1981)* (Sendai: The Japan Institute of Metals: 1982), vol. 2, p. 961.
3. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник* (Москва: Химия: 1984).
4. В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, В. Х. Касияненко, О. И. Слуховский, Ю. В. Лепеева, Л. И. Карбовская, А. И. Соболев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 7: 977 (2014).
5. M. Fujikura, T. Yamada, and T. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.*, **133**: 273 (1994).
6. M. Fujikura, T. Yamada, and T. Sato, *Materials Science and Engineering A*, **181–182**: 1351 (1994).
7. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al.) (Tokyo: Jeol: 1991).

REFERENCES

1. G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, and E. Pershina, *Mater. Lett.*, **97**: 15 (2013).
2. T. Sato, T. Ozawa, and M. Nagumo, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (August 24–28, 1981)* (Sendai: The Japan Institute of Metals: 1982), vol. 2, p. 961.
3. V. I. Nefedov, *Rentgenoelektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedineniy: Spravochnik [X-Ray Electron Spectroscopy of Chemical Compounds: Handbook]* (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).
4. V. L. Karbovskii, O. G. Ilinskyi, V. Kh. Kasiyanenko, O. I. Slukhovskiy, Yu. V. Lepeeva, L. I. Karbovska, and A. I. Sobolev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 7: 977 (2014) (in Russian).
5. M. Fujikura, T. Yamada, and T. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.*, **133**: 273 (1994).
6. M. Fujikura, T. Yamada, and T. Sato, *Materials Science and Engineering A*, **181–182**: 1351 (1994).
7. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al.) (Tokyo: Jeol: 1991).