

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Ni_{81}P_{19}$ И $Fe_{80}P_{20}$

© В.Я.Баянкин, Д.А.Королев, В.А.Трапезников

Физико-технический институт Уральского отделения
Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия
(Поступила в Редакцию 12 сентября 1995 г.)

Приведены результаты исследования трансформации электронной структуры быстрозакаленных аморфных сплавов $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{80}P_{20}$ в результате изотермического отжига. Исследование проводилось на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «САРФ-1». Трансформация электронной структуры была проанализирована по изменениям рентгеновских эмиссионных $K\beta$ -спектров фосфора. Отмечается, что происходит изменение структуры валентной полосы при варьировании как времени, так и температуры отжига. Имеет место гибридизация $3d$ -электронов переходного металла и $3p$ -электронов металлоида, которая зависит от температуры и времени отжига. При некоторых условиях релаксационного изотермического отжига наблюдается переход быстрозакаленных аморфных сплавов типа переходной металл-металлоид в более устойчивое состояние, что позволит не только сохранить, но и улучшить уникальные физико-химические свойства аморфных металлических сплавов.

Аморфные металлические сплавы обладают целым рядом уникальных физико-химических свойств. Наличие этих свойств обусловлено прежде всего тем, что в аморфном состоянии при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов, а следовательно, кристаллической анизотропии и дефектов кристаллического строения наблюдаются значительные отличия в химическом взаимодействии между компонентами [1,2]. Отличия аморфного состояния от кристаллического отражаются на электронной структуре твердого тела, которая, естественно, должна перестраиваться по мере структурного превращения.

Проблема получения аморфных металлических сплавов представляется в какой-то мере решенной, но возникает другая не менее важная задача — сохранение аморфной структуры. Это связано прежде всего с тем, что после получения аморфные металлические сплавы находятся в метастабильном состоянии. Термическое активирование приводит к изменению структурного состояния этих сплавов, которое проходит в несколько этапов, заключающихся в последующем диффузионном перераспределении компонентов [3]. Как отмечается в [3,4], проблему некоторой стабилизации аморфного состояния можно решить, подвергая аморфные металлические сплавы релаксационному

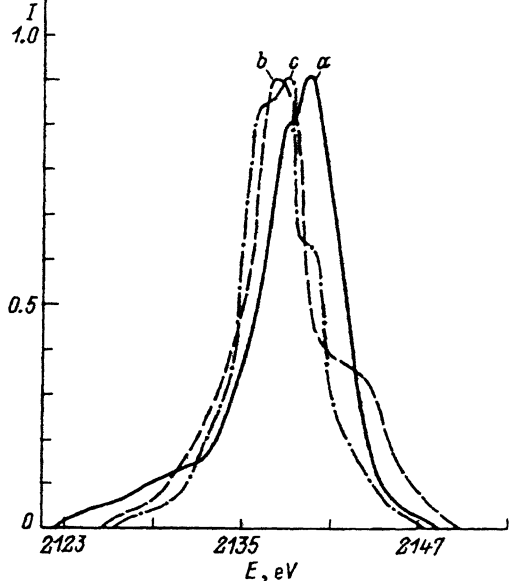
изотермическому отжигу либо дозированной деформации деформационному воздействию. В процессе отжига сплав может перейти в более устойчивое аморфное состояние, что позволит не только сохранить, но и улучшить уникальные физико-химические свойства аморфных металлических сплавов.

Одним из методов исследования электронной структуры является метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Данный метод наиболее приемлем по двум причинам. Во-первых, рентгеновские спектры с точностью до вероятности перехода отражают распределение электронной плотности; во-вторых, использование электронного возбуждения, которое имеет ряд преимуществ, может привести к термостимулированным структурным изменениям, в то время как применение в качестве возбуждающего рентгеновского излучения, обладающего наименьшим разрушающим воздействием, более предпочтительно для метастабильных систем.

Методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии исследовалась электронная структура двухкомпонентных аморфных сплавов эвтектического состава $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{80}P_{20}$, полученных методом спиннингования. Сплав $Ni_{81}P_{19}$ подвергался изотермическому отжигу в вакууме (10^{-4} Па) при температуре $300^{\circ}C$ в течение 25, 50, 70, 90 и 120 min и при температурах 200, 300, 400 и $500^{\circ}C$ в течение часа. Сплав $Fe_{80}P_{20}$ подвергался изотермическому отжигу в вакууме (10^{-4} Па) при температурах 100, 150, 200, 250 и $300^{\circ}C$ в течение часа. Температура кристаллизации данных сплавов составляет порядка $350^{\circ}C$.

С помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра «САРФ-1», были получены рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры фосфора в быстрозакаленных аморфных сплавах $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{80}P_{20}$, а также чистого фосфора, $L_{\alpha_{1,2}}$ -никеля и железа. По данным спектрам фиксировалось изменение электронной структуры, которое отражает особенности химической связи. Эти спектры возникают вследствие рентгеновских переходов $M_{II}-K(3p_{3/2,1/2} - 1s)$ и $M_{IV}-L_{III}(3d_{5/2,3/2} - 2p_{3/2})$ и позволяют судить о распределении электронной плотности $3p$ - и $3d$ -электронов металлоида и металла соответственно в валентной полосе сплава.

Для исключения термостимулированной кристаллизации образцов осуществлялось их охлаждение проточной водой во время регистрации спектров, а также использовался умеренный режим работы рентгеновской трубки при возбуждении первичного рентгеновского излучения ($U = 6$ кВ, $I = 0.3$ А). Температура образца во время эксперимента измерялась и не превышала $40^{\circ}C$. Флуоресцентное рентгеновское излучение разлагалось в спектр с помощью кристалл-анализаторов (для K_{β} -фосфора- SiO_2 с межплоскостным расстоянием $2d = 8.509$ Å; для $L_{\alpha_{1,2}}$ -никеля и железа-КАР с $2d = 26.632$ Å), детектировалось проточным пропорциональным счетчиком. Полученные спектры обрабатывались стандартным образом (исключение фона, нормировка, сглаживание). Каждая точка в энергетической шкале регистрировалась в режиме накопления импульсов в течение 20 s, число сканирований равно трем. Погрешность в определении энергетического положения точек спектров составляет 0.1 eV, разброс значений интенсивностей не превышал 6 %.



Рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры чистого фосфора (a) и фосфора в аморфном сплаве $Ni_{81}P_{19}$ после отжига при $300^{\circ}C$ в течение 50 (b) и 120 min (c).

Для сплава $Ni_{81}P_{19}$ показано, что происходит изменение электронной структуры валентной полосы относительно исходного состояния как при изменении времени, так и при варьировании температуры отжига. Наиболее характерные для быстрозакаленного аморфного сплава $Ni_{81}P_{19}$ K_{β} -спектры фосфора представлены на рисунке.

Особенностями, присущими исходному аморфному состоянию, являются сдвиг максимума интенсивности относительно максимума интенсивности K_{β} -спектра чистого фосфора, а также наличие высокоэнергетического «наплыва», который отсутствует в спектре чистого фосфора. По мнению авторов [2], исходя из смещения данной особенности («наплыва») от положения максимума интенсивности, можно сделать заключение о прочности ковалентноподобной химической связи. Чем больше смещение, тем прочнее химическая связь. В частности, в результате отжига быстрозакаленного аморфного сплава $Ni_{81}P_{19}$ при $300^{\circ}C$ в течение 50 min наблюдается некоторое упрочнение ковалентноподобной химической связи, что, исходя из модели молекулярных орбиталей, определяется по наибольшему энергетическому расстоянию между связывающей и разрыхляющей орбиталями (в параметрах спектра величина отклонения положения высокоэнергетического «наплыва» от максимума интенсивности). Значит, отжиг аморфного сплава в течение 50 min при докристаллических температурах переводит его в более устойчивое состояние. После отжига в течение 120 min происходит переход сплава в состояние, близкое к кристаллическому, о чем можно судить по подобию параметров спектров параметрам спектров кристаллического сплава (сплава, отожженного при температуре $500^{\circ}C$ в течение часа), как-то: отсутствие высокоэнергетического «наплыва», смещение максимума интенсивности в сторону максимума интенсивности K_{β} -спектра чистого фосфора, а также сходность формы пиков данного спектра и спектра чистого фосфора.

При варьировании температуры отжига этого же сплава в интервале температур 200–300°C происходит его переход в более стабильное аморфное состояние, аналогично предыдущему случаю наблюдается процесс структурной релаксации. После отжига при температуре 500°C присутствуют признаки наличия собственной *Zr*-зоны фосфора, что, возможно, свидетельствует о наличии в кристаллической фазе образцов соединений с высоким содержанием фосфора [5].

Необходимо отметить, что точно такой же процесс структурной релаксации наблюдается и для сплава Fe₈₀P₂₀, только в этом случае он протекает в интервале температур 150–250°C. Очевидно, что здесь также происходит переход системы в более устойчивое аморфное состояние.

$L_{\alpha_{1,2}}$ -спектры никеля и железа представляют собой кривые со слабо выраженной структурой, которые практически не подвержены изменениям при варьировании как температуры, так и времени отжига. Они представляют собой кривые с небольшим «наплывом» на длинноволновом склоне, энергетическое положение которого соответствует максимуму интенсивности K_{β} -спектра фосфора и свидетельствует о гибридизации *3d*- и *3p*-электронов металла и металлоида соответственно.

Таким образом, можно заключить, что в аморфном состоянии сплавов типа переходной металл–металлоид имеет место гибридизация *3d*-электронов металла и *3p*-электронов металлоида, которая зависит от температуры и времени отжига. В некоторых случаях сплав переходит в более стабильное по сравнению с исходным аморфное состояние.

Список литературы

- [1] Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М. (1988). 175 с.
- [2] Tanaka K., Yoshino M., Suzuki K. J. Phys. Soc. Jap. 51, 3882 (1982).
- [3] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М. (1987). 328 с.
- [4] Trapeznikov V.A., Bajankin V.J., Bubnov A.D., Volkova I.B. Abstracts of 6th Int. Conf. on Electron Spectroscopy. Rome (1995). P. 154 (P. 2–83); J. Elect. Spect. In press (1995).
- [5] Немошкаленко В.В., Осинский М.Е., Мележик А.В., Кривицкий В.П. Металлофизика 8, 6, 31 (1986).