

УДК 537.533.38:539.213

### МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ СПЛАВОВ $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Л. Валенчик (ЧССР), В. С. Гущин, В. О. Абрамов, А. П. Дементьев,  
О. А. Евдокименко, В. С. Леоненко

(кафедра общей физики для физического факультета)

Экспериментально изучены магнитооптические и оже-спектры ферромагнитных сплавов  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  в аморфном и кристаллическом состояниях. Показано, что аморфизация приводит к значительным изменениям электронной плотности состояний сплава.

К существенным изменениям физических свойств аморфных сплавов «переходный металл—металлоид» приводят фазовые превращения, связанные как с образованием трансляционной симметрии кристаллической решетки, так и с изменениями типа симметрии. Особенности свойств аморфных материалов и тенденций к их изменениям при фазовых превращениях можно понять на основе электронной энергетической структуры ферромагнетика. Определенную информацию можно получить с помощью различных методов электронной и оптической спектроскопии поверхности. Тем не менее не найдено однозначных соответствий между изменениями физических свойств и структурными превращениями. В частности, одинаковый тип фазовых превращений может существенно неодинаково проявляться в оптических [1, 2] и магнитооптических [3] спектрах.

В работе [4] методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) для сплавов  $Fe_{80}B_{20}$  была установлена значительная неоднородность в распределении концентраций элементов в зависимости от толщины сравненного слоя. Авторы показали, что бор в исследуемых сплавах имеет два характерных оже-пика (179—169 эВ), относящихся соответственно к чистому бору и бору в химическом соединении. Однако в работе [4] не были проанализированы особенности формы линий бора, находящегося в химическом взаимодействии с переходными металлами.

Целью данной работы было изучение влияния фазовых структурных превращений на изменения магнитооптических спектров аморфных сплавов  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  и на форму оже-спектров содержащегося в сплаве металлоида.

Аморфные сплавы в виде лент шириной 5—10 мм и толщиной 40 мкм были получены методом быстрой закалки из жидкого состояния. Кристаллизация образцов проводилась отжигом в вакууме при температуре 600°С в течение 3 ч. Оже-спектры регистрировались с помощью спектрометра РН1-590.

Магнитооптический экваториальный эффект Керра (ЭЭК), связанный с изменением интенсивности отражаемого ферромагнетиком света при его намагничивании, определяется отношением  $\delta = \Delta I / I_0$ , где  $I_0$  — интенсивность света, отраженного образцом в размагниченном состоянии,  $\Delta I$  — изменение интенсивности света при намагничивании образца. Образец намагничивается в экваториальной плоскости, т. е. вектор намагниченности лежит в плоскости образца и в плоскости падения света. Величина  $\delta$  зависит от ряда факторов, в том числе от температуры образца, угла падения  $\varphi$ , частоты излучения  $\omega$ . Измерения ЭЭК проводились при комнатной температуре, при  $\varphi = 70^\circ$  в диа-

пазоне энергий 0,5—5,0 эВ. Поверхность образцов не подвергалась какой-либо обработке. Магнитооптическая установка создана на базе двойного монохроматора ДМР-4. Источником излучения служила лампа СИ-300. Приемники излучения — фотосопротивление PbS и фотумножители ФЭУ-79 и ФЭУ-106. Использована динамическая методика измерений, в которой интенсивность света  $\Delta I$  модулировалась путем изменения ориентации намагниченности  $M$  на противоположную при перемагничивании образца магнитным полем с частотой 78 Гц. Перемагничивающее поле достигало 2,5 кЭ (амплитудное значение) и

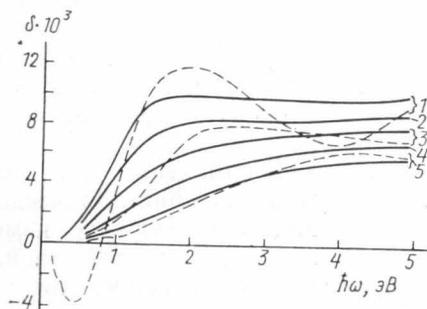


Рис. 1. Экваториальный эффект Керра  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  сплавов в аморфном (сплошные линии) и в кристаллизованном (пунктирные линии) состояниях:  $x=0$  (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 (5)

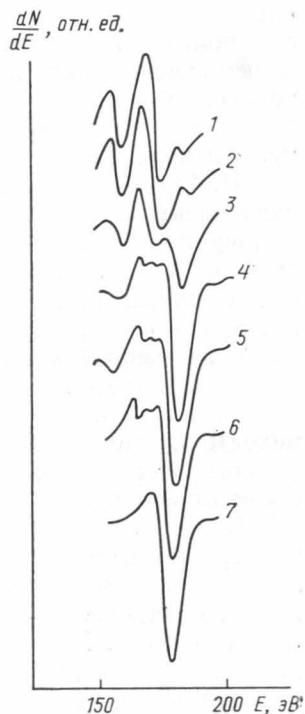


Рис. 2. Оже-спектры бора

намагничивало исследуемые образцы до насыщения. Детальное описание установки можно найти в [5].

Частотные зависимости ЭЭК исследуемых сплавов приведены на рис. 1. В случае кристаллического образца  $Fe_{80}B_{20}$  дисперсионная зависимость  $\delta(\hbar\omega)$  имеет вид, характерный для чистого железа [2]. В области энергий 0,2—0,4 эВ величина ЭЭК падает, при  $\hbar\omega \approx 0,4$  эВ достигает минимума, далее  $\delta$  плавно нарастает, при 0,8 эВ происходит смена знака эффекта, в области 1,7—2,3 эВ имеется широкий максимум, переходящий в широкий минимум в диапазоне 3,5—4,5 эВ, и далее, в ультрафиолетовой области спектра, величина ЭЭК вновь возрастает. В аморфном сплаве  $Fe_{80}B_{20}$  в отличие от кристаллического образца при  $\varphi=70^\circ$  частотная зависимость ЭЭК становится более простой. Знак эффекта во всей области спектра положителен, в видимой области спектра исчезает минимум и появляется широкое плато. Наличие такого плато — характерная особенность всех исследованных аморфных сплавов. В сплавах  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  с увеличением содержания Ni величина ЭЭК падает. В аморфных сплавах эффект во всей области спектра остается положительным. Других существенных отличий в

спектрах образцов в кристаллическом и аморфном состояниях не наблюдается.

Интерпретация полученных магнитооптических спектров аморфных ферромагнетиков связана с определенными трудностями. Во-первых, существующие представления об оптических и магнитооптических свойствах твердых тел основываются на их трансляционной инвариантности, которой как раз лишены аморфные материалы. Во-вторых, не всегда возможно применить совместно оптические и магнитооптические методы из-за большой дефектности поверхности аморфных материалов. Но именно комплексные спектральные исследования оптических и магнитооптических характеристик позволяют получить наиболее полную информацию о недиагональных компонентах тензора диэлектрической проницаемости аморфного ферромагнетика, а следовательно, об электронной плотности состояний, и проследить за изменениями его электронного энергетического спектра при фазовом структурном переходе.

Наблюдаемые в наших экспериментах изменения магнитооптических спектров в сплаве  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  при переходе из кристаллического упорядоченного состояния в аморфное свидетельствуют об изменениях спектра плотности состояний во всем диапазоне энергий, но наиболее существенных изменений следует ожидать как в непосредственной близости, так и на расстоянии 3,5—4,5 эВ от поверхности Ферми. Одной из наиболее вероятных причин «упрощения» кривой  $\delta(\hbar\omega)$  аморфного ферромагнетика может быть уширение зон. Нельзя исключить из рассмотрения и такие факторы, как увеличение вклада в оптические переходы за счет  $p$ -состояний электронов атома бора. Сложность электронного энергетического спектра железа не позволяет, однако, сделать более определенные выводы.

Что касается сплавов, содержащих Ni, то из рис. 1 видно, что характер магнитооптических спектров аморфных сплавов становится более простым; в частности, исчезает максимум в области 2,0 эВ и минимум в диапазоне 3,0—4,5 эВ, не наблюдается смены знака в ИК области спектра. Величина ЭЭК уменьшается с увеличением содержания никеля во всем диапазоне длин волн. Таким образом, можно сказать, что при аморфизации сплавов происходит изменение краев межзонного поглощения по всему участку спектра.

На рис. 2 показаны изменения оже-спектров бора  $dN/dE$  (переход  $KVV$ ) при послойном травлении образцов. В приповерхностной области для образцов всех составов линия бора (кривая 1 на рис. 2) сдвигается по энергии и изменяет свою форму по сравнению с эталонной для чистого бора (кривая 7). В этом случае вид спектров близок к измеренным в соединении  $\text{B}_2\text{O}_3$  (кривая 2). Дальнейшее травление приводит к тому, что положение этой линии (кривая 3) становится близким к положению, наблюдаемому в случае чистого бора (кривая 4), однако форма спектра заметно отличается от эталонного, характерного для чистого бора. Наблюдается заметное уменьшение относительной величины верхней части дифференциальной кривой. Форма и положение линий бора практически не изменяются для всего ряда изученных соединений от аморфного металлического сплава (АМС)  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (кривая 4 на рис. 2) до  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  (кривая 6). Кристаллизация образцов не приводит к заметным изменениям оже-спектров (кривая 5).

Согласно теоретическим расчетам [6]  $KVV$  и  $LVV$  электронные энергетические спектры атомов, имеющих  $sp$ -гибридизованное состояние валентной зоны, структурируются двумя конечными  $pp$ - и  $sp$ -со-

стояниями. Оже-процесс в первом случае определяется  $p$ -состоянием валентной зоны и во втором случае  $s$ - и  $p$ -состояниями. Химическое взаимодействие будет изменять в большей степени заселенность  $p$ -состояний, как наиболее высоко лежащих по энергиям. Это должно отразиться на форме спектра. При увеличении заселенности  $p$ -зоны в результате взаимодействия с другими атомами увеличивается интенсивность  $pp$ -переходов по сравнению с  $p$ -переходами, а при уменьшении заселенности  $p$ -зоны возрастает интенсивность  $sp$ -переходов по сравнению с  $pp$ -переходами. В первом случае это проявляется в увеличении интенсивности верхней части дифференциального спектра и его уширении, а во втором — в более четком разделении  $pp$ - и  $sp$ -состояний. Из анализа экспериментальных спектров следует, что мы имеем дело со вторым случаем.

Таким образом, полученные нами результаты для сплава свидетельствуют о существенном изменении электронной плотности состояний для атомов В в сплаве по сравнению с чистым В. В то же время оже-спектры Fe и Ni в сплаве мало отличаются от спектра чистых металлов. Рассмотрим более подробно, чем могут быть обусловлены подобные эффекты.

Для анализа изменения электронной структуры атомов в сплаве часто используется модель переноса заряда [7, 8]. Несмотря на ограниченность подобного подхода, попытаемся оценить величину этого эффекта в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$ . В рамках полуэмпирической модели Миедемы [9] перенос заряда в сплаве определяется разностью электроотрицательностей компонентов:  $\Delta q = Pf(c) (\varphi_B - \varphi_{Fe})$ . Электроотрицательность бора  $\varphi_B = 4,75$ , железа  $\varphi_{Fe} = 4,93$ . Из этого соотношения можно оценить перенос заряда в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$  от В к Fe:  $\Delta q = 0,14e$  ( $e$  — заряд электрона). Заметим, что в сплаве  $Ni_{80}B_{20}$  перенос заряда также осуществляется от В к Ni и  $\Delta q = 0,16e$ . Эти оценки, вероятно, дают правильные результаты для переноса заряда в АМС. Действительно, подобные же оценки величины изомерного сдвига в АМС на основе Fe [10], также определяющей переносом заряда в сплаве, оказываются в хорошем согласии с экспериментальными данными. Величина перенесенного заряда от В к Fe и Ni, полученная нами, оказалась намного меньше, чем в работах [7, 8], но близкой к результатам неэмпирических зонных расчетов упорядоченных сплавов  $Fe_3B$  и  $Ni_3B$  [11]. Малые величины  $\Delta q$ , полученные в наших оценках, не могут, однако, объяснить сильные изменения оже-спектра бора, наблюдаемые в экспериментах. Поэтому ясно, что изменение химической связи атомов В и Fe в сплаве нельзя интерпретировать лишь на основе представлений о переносе заряда. Часто используемые для анализа экспериментальных данных по магнитным свойствам АМС модели, в которых перенос заряда с В на Fe порядка  $1,1e$  [7, 8], вряд ли являются адекватными.

Сильные изменения спектра В в сплаве, вероятно, обусловлены не только сравнительно небольшим переносом заряда с В на Fe, но и сильной гибридизацией металлоидных  $sp$ -орбиталей с  $d$ -орбиталями металла. Эксперименты по XPS и UPS в сплавах  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$ , а также расчеты электронных спектров сплавов  $Fe_{80}B_{20}$  показали, что пики плотности состояния вблизи уровня Ферми  $E_F$  формируются в основном  $d$ -электронами Fe без примесей  $sp$ -электронов В, которые сосредоточены вблизи дна валентной зоны. Поэтому при образовании АМС  $Fe_{80}B_{20}$  в основном меняются электронные состояния вблизи дна валентной зоны (что и приводит к существенному изменению оже-спект-

ра бора), а состояния вблизи  $E_F$ , формируемые  $d$ -электронами Fe, меняются сравнительно слабо (оже-спектр также меняется незначительно).

Отметим, что при переходе к сплаву  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  мы не наблюдаем сколько-нибудь значительных изменений в оже-спектрах В и Fe. В то же время, как следует из хорошо известных квантово-химических расчетов [12], в которых АМС  $Fe_{80}B_{20}$  и  $Ni_{80}B_{20}$  моделировались малыми кластерами  $Fe_3B$  и  $Ni_3B$ , взаимодействие, осуществляемое за счет гибридизации  $p$ -орбиталей с  $d$ -орбиталями металла, значительно более сильно для случая бора с никелем, чем для случая бора с железом.

Обнаруженная в эксперименте [13] практически одинаковая термическая стабильность используемых сплавов, по-видимому, обусловлена близостью электронной структуры бора в этих сплавах.

Таким образом, данные спектроскопии аморфного сплава свидетельствуют о сохранении индивидуальных свойств атомов металла и о сильных изменениях электронной плотности атомов металлоида. Результаты исследований магнитооптических спектров ферромагнитных АМС и их кристаллических аналогов показывают, что при фазовых превращениях происходят серьезные изменения электронного энергетического спектра, конкретными механизмами которых могут явиться либо гибридизация  $sp$ -орбиталей бора с  $d$ -орбиталями металла, либо перенос заряда с металлоида на металл, либо их одновременное влияние.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Кудрявцев Ю. В., Лежненко И. В. // Журн. прикл. спектр. 1979. 30, № 5. С. 895—899.
- [2] Князев Ю. В., Болотин Т. А., Потапов А. А. // ФММ. 1983. 55, № 6. С. 1108—1111.
- [3] Кринчик Г. С., Миронова Л. С. // ФММ. 1980. 49, № 5. С. 1009—1012.
- [4] Братусь Т. И., Васильев М. А., Черепин В. Т. // Металлофизика. 1983. 5, № 1. С. 71—75.
- [5] Горбунова В. Д., Гущин В. С., Кринчик Г. С. Деп. ВИНТИ № 1582-81. М., 1981.
- [6] Jenngson D. R., Madden H. H. // Phys. Rev., 1980, **V21**, N 2. P. 430—435.
- [7] Mettler K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. 49. P. 163—168.
- [8] O'Handley R. C., Boudreaux D. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. 45. P. 607—615.
- [9] Miedema A. R., De Chatel P. F., De Boer F. R. // Physica. 1980. 100 B+C. P. 1—28.
- [10] Kraan A. M., Bushow K. H. J. // Phys. Rev. 1983. **V27**. P. 2693—2697.
- [11] Oelhafer P. // Topics in Appl. Phys. 1983. 53. P. 283—323.
- [12] Messmer R. P. // Phys. Rev. 1981. **V23**. P. 1616—1623.
- [13] Мамохин А. И., Митин Б. С., Васильев В. А., Ревякин А. В. Аморфные металлические сплавы. М., 1984.

Поступила в редакцию  
20.05.86