

УДК 539.126

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Fe_{84-x}W_xB_{16}$

А. А. Новакова, Т. Ю. Киселева

(кафедра физики твердого тела)

Исследовано влияние увеличения концентрации вольфрама ($x=1-5$ ат.%) на термическую стабильность и кристаллизацию системы аморфных металлических сплавов $Fe_{84-x}W_xB_{16}$ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термомагнитного анализа. Обнаружено, что с увеличением концентрации вольфрама в сплаве повышается температура начала кристаллизации аморфной системы. При кристаллизации вольфрам, входя в решетку выделяющейся метастабильной фазы $(Fe, W)_3B$, понижает ее температуру Кюри.

Кристаллизация аморфных металлических сплавов является термически активируемым процессом. Переход сплава из аморфного состояния в кристаллическое происходит путем выделения ряда промежуточных метастабильных и стабильных фаз.

Основные параметры кристаллизации аморфных сплавов: температура ее начала и температуры выпадения кристаллических фаз являются кинетическими величинами. Они зависят от ряда факторов: состава сплава, его «термической истории», способа получения, а главное, от скорости нагрева образца [1, 2]. Поэтому при изучении температурной зависимости различных физических характеристик аморфных сплавов (магнитных, электрических, механических свойств и др.) очень важно, чтобы все измерения проводились при одной и той же скорости нагрева.

Методика эксперимента

В нашей работе мы исследовали влияние небольших добавок (от 1 до 5 ат.%) тугоплавкого элемента вольфрама на термическую стабильность и кристаллизацию системы аморфных металлических сплавов $Fe_{84-x}W_xB_{16}$ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомагнитного анализа (ТМА).

ДСК позволяет определить кинетические параметры процесса кристаллизации аморфных сплавов: температуры кристаллизации, энтальпию реакции, эффективные энергии активации стадий процесса.

ТМА дает возможность определить основные области различного магнитного состояния сплава и характеристические температуры магнитных превращений при кристаллизации.

Калориметрические измерения проводились с использованием дифференциального сканирующего калориметра типа ДСК-7 «Perkin Elmer» в режиме линейного нагрева в инертной атмосфере аргона. ТМА осуществлялась с помощью магнитометра вибрационного типа с наложением внешнего магнитного поля величиной 2,5 кЭ в плоскости ленты. Экспериментальные кривые ДСК и ТМА получены с одинаковой скоростью нагрева 20 град/мин до 700 °С. Эта скорость по результатам многочисленных литературных данных является оптимальной при изучении аморфных металлических сплавов.

Образцы сплавов аморфной системы $Fe_{84-x}W_xB_{16}$ ($x=0-5$) были получены в одинаковых условиях методом спиннингования расплава в виде ленты толщиной 20 мкм и шириной 10 мм. Аморфность по всей

толщине исходных образцов была проверена рентгенографически и с помощью мёсбауэровской спектроскопии [3].

Основу исследуемой системы составляет широко изученный модельный сплав $Fe_{84}V_{16}$ [4—7], кристаллизация которого осуществляется двустадийно с первичным выделением стабильной кристаллической фазы α -Fe, а затем метастабильной кристаллической фазы Fe_3V . При более высоких температурах метастабильная кристаллическая фаза Fe_3V разлагается на стабильные кристаллические фазы α -Fe и Fe_2V .

Замещение атомов железа атомами вольфрама в системе $Fe_{84-x}W_xV_{16}$ приводит к изменению ближайшего окружения атомов Fe, что значительно изменяет многие физические свойства сплава (магнитные, электрические, термодинамические) и значительно усложняет механизм процесса кристаллизации [3, 8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На экспериментальных кривых ДСК образцов аморфных сплавов системы $Fe_{84-x}W_xV_{16}$ с разной концентрацией вольфрама (рис. 1) имеются два экзотермических пика, характерных для двустадийной кристаллизации аморфных сплавов. Как известно, для бинарного сплава $Fe_{84}V_{16}$ широкий первый пик малой интенсивности соответствует выделению фазы α -Fe, а второй пик, узкий и наиболее интенсивный, — кристаллизации метастабильной кристаллической фазы Fe_3V .

Вид экспериментальной кривой ДСК (положение пиков и их форма) отражает кинетику процесса кристаллизации, его скорость и механизм [2]. Анализ наших экспериментальных кривых (рис. 1) показывает, что увеличение содержания вольфрама в сплаве приводит к повышению температуры начала кристаллизации сплава (начало подъема первого пика) и температуры второй стадии превращения (второй пик) (рис. 2, а). При этом ДСК-пики раздвигаются по температурной шкале: происходит все большее разделение стадий кристаллизации. При этом изменяются интенсивность пиков и их ширина: уменьшается энтальпия реакции.

Энергия активации процесса кристаллизации, связанная с величиной потенциального барьера, который необходимо преодолеть атомам для перестройки аморфной структуры в кристаллическую, оказывает влияние на высоту и форму пика на ДСК-кривой [13]: повышение значения энергии активации приводит к сужению пика и возрастанию его величины.

Для большинства аморфных металлических сплавов превращения при кристаллизации, согласно [2, 13, 14], хорошо описываются уравнением Джонсона—Мела—Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

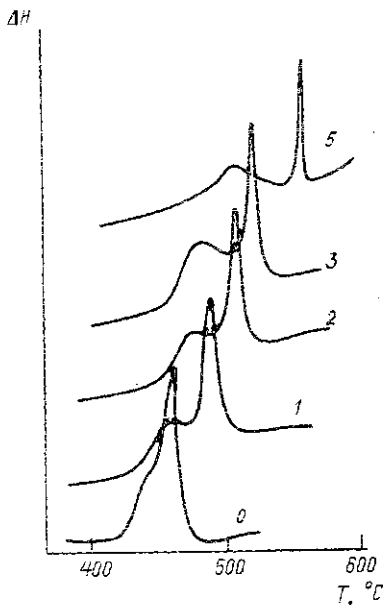


Рис. 1. Экспериментальные ДСК-кривые аморфных сплавов системы $Fe_{84-x}W_xV_{16}$ (значения x указаны рядом с кривыми)

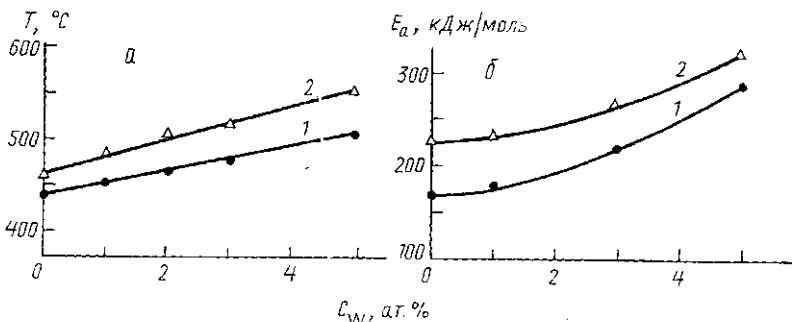


Рис. 2. Зависимость температур кристаллизации (а) и энергий активации (б) двух стадий кристаллизации аморфных сплавов системы $Fe_{83-x}W_xV_{16}$ от концентрации вольфрама C_W : 1-я (1) и 2-я (2) стадии кристаллизации

где α — степень превращения, которая пропорциональна площади под кривой температурного пика в данный момент времени, t — время превращения, n — характеристический показатель механизма процесса K — обобщенная константа скорости процесса аррениусовского типа: $K = K_0 \exp(-E/RT)$, E — энергия активации, T — температура, R — газовая постоянная. Уравнение (1) может быть сведено (по методу Аврами) к виду

$$d \ln(r/T_m) / d(1/T_m) = -E/nR, \quad (2)$$

где T_m — температура пика на ДСК-кривой, r — скорость нагрева. График зависимости $\ln(r/T_m)$ от $1/T_m$ позволяет найти эффективную энергию активации E/nR .

Используя метод Аврами [14] для оценки кинетики фазовых превращений в аморфном сплаве по данным ДСК, мы определили эффективные энергии активации для стадий кристаллизации по сдвигу пиков на ДСК-кривых (рис. 3), полученных с разной скоростью нагрева: 5, 10, 20 и 40 град/мин. На рис. 2, б показан график зависимости рассчитанных эффективных энергий активации стадий кристаллизации от концентрации вольфрама.

На рис. 4 приведены типичные экспериментальные термомагнитные кривые для сплава $Fe_{83}W_1V_{16}$: 1 — кривая нагрева, 2 — кривая охлаждения. Для удобства сравнения на этом же рисунке представлена соответствующая ДСК-кривая. При нагрев

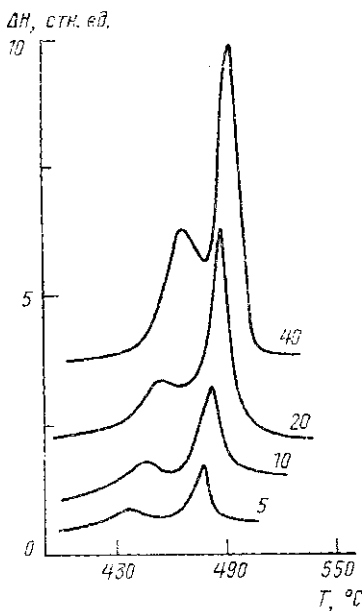


Рис. 3. Экспериментальные ДСК-кривые аморфного сплава $Fe_{83}W_1V_{16}$, полученные с разной скоростью нагрева (в град/мин указана рядом с кривыми)

аморфного сплава в нем происходит постепенное разрушение магнитного порядка — монотонное уменьшение намагниченности насыщения до температуры Кюри T_c аморфного сплава, выше T_c сплав находится в парамагнитном состоянии и при подходе к температуре начала кристаллизации (начало подъема ДСК-кривой) наблюдается резкое возрастание значения намагниченности за счет выделения ферромагнитной кристаллической фазы (этот интервал изменения намагниченности полностью совпадает

ет с первым пиком ДСК-кривой). В момент появления метастабильной кристаллической фазы типа Fe_3B рост намагниченности замедляется, так как эта фаза выделяется в области температур, близких к температуре ее парамагнитного состояния ($T_c(Fe_3B) = 540^\circ C$) [6]. После

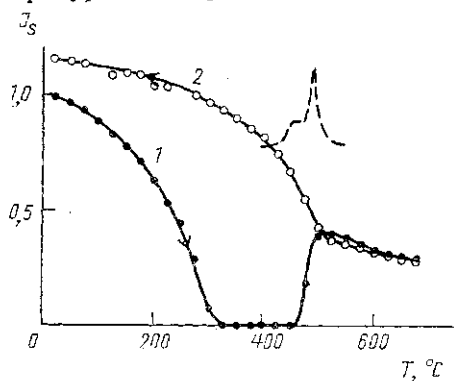


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности насыщения $J_s(T)$ аморфного сплава $Fe_{83}W_1B_{16}$, полученная во внешнем магнитном поле 2,5 кЭ: кривая нагрева (1), кривая охлаждения (2) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии, полученная для этого же сплава (штриховая)

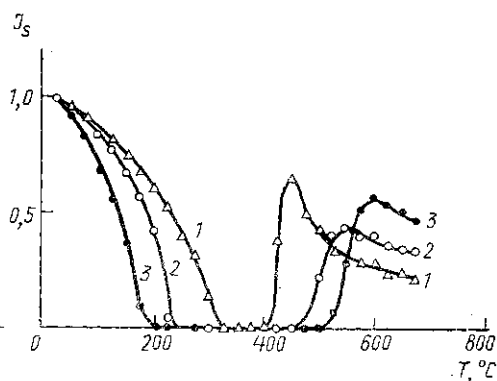


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности насыщения $J_s(T)$ (кривые нагрева) аморфных сплавов $Fe_{84}B_{16}$ (1), $Fe_{81}W_3B_{16}$ (2) и $Fe_{79}W_5B_{16}$ (3), полученные во внешнем магнитном поле 2,5 кЭ

нагрева до $700^\circ C$ сплав переходит в двухфазное состояние: ТМА-кривая охлаждения содержит перегиб в районе $500^\circ C$. Такая температура несколько меньше T_c фазы Fe_3B , что свидетельствует о присутствии в этой фазе вольфрама. Результаты ТМА образцов с разной концентрацией вольфрама: температуры Кюри аморфного сплава (T_c^a), метастабильной кристаллической фазы $(Fe, W)_3B$ ($T_c((Fe, W)_3B)$), температуры начала кристаллизации сплавов (T_{onset}) представлены в таблице.

Состав аморфного сплава	Экспериментальные результаты ТМА		
	$T_c^a, ^\circ C$	$T_c((Fe, W)_3B), ^\circ C$	$T_{onset}, ^\circ C$
$Fe_{84}B_{16}$	325	540	440
$Fe_{83}W_1B_{16}$	300	530	455
$Fe_{82}W_2B_{16}$	275	500	467
$Fe_{81}W_3B_{16}$	250	480	480
$Fe_{79}W_5B_{16}$	180	445	510

Ранее с помощью мёссбауэровской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа образцов, отожженных при различных температурах, а также измерений «in situ» в широком интервале температур [11, 12, 15] нами было установлено, что при кристаллизации системы аморфных сплавов $Fe_{84-x}W_xB_{16}$ происходит первичная кристаллизация фазы $\alpha-Fe(W)$ (первый ДСК-пик), а затем метастабильной кристаллической фазы Fe_3B двух модификаций: тетрагонального и орторомбического типа. При этом показано, что при кристаллизации атомы W внедряются в тетрагональную решетку этой фазы, образуя метастабильную кристаллическую фазу $(Fe, W)_3B$ [11] (второй ДСК-

лик). На термомагнитных кривых (рис. 5) образцов при увеличении концентрации W наблюдается расширение области парамагнитного состояния по сравнению со сплавом $Fe_{84}W_{16}$ как за счет понижения температуры Кюри аморфного сплава, так и за счет повышения температуры выделения ферромагнитной кристаллической фазы (температуры начала кристаллизации). При этом температура Кюри фазы типа $(Fe, W)_3B$ также понижается с увеличением содержания W в сплаве.

Повышение термической стабильности аморфного состояния сплавов системы $Fe_{84-x}W_xB_{16}$ с увеличением концентрации W, выражающееся в росте температур кристаллизации сплава и эффективных энергий активации, по-видимому, связано с химической и электронной природой составляющих элементов, а также с самим механизмом кристаллизации системы.

В процессе нагрева происходит расслоение аморфной структуры [16] и достаточно минимальной диффузионной подвижности атомов для зарождения и роста кристаллов.

В сплавах системы Fe—W кристаллизация происходит с диффузией бора из кристаллизующихся областей благодаря его высокой подвижности [17]. При замещении части атомов Fe на атомы W, согласно магнитным данным [10] и данным рентгеноэлектронной спектроскопии [18], возникает более сильная связь атомов W с атомами B. При этом, согласно [9], вольфрам образует более стабильный борид, чем железо, а диффузионная подвижность вольфрама мала по сравнению с бором и железом [19]. Таким образом, вольфрам стабилизирует структуру аморфного сплава, сдерживая подвижность атомов бора.

Чем выше концентрация вольфрама в сплаве, тем больше вероятность того, что в ближайшем окружении атомов Fe будут находиться атомы W при образовании фазы α -Fe. Входя в решетку кристаллической фазы α -Fe, W образует с ней сильно разбавленный твердый раствор α -Fe(W), понижая скорость выделения этой фазы, что отражается на повышении значения энергии активации и температуры начала кристаллизации для первой стадии процесса.

Однако большая часть атомов вольфрама идет на образование тетрагонального борида $(Fe_{1-y}W_y)_3B$. Повышение содержания вольфрама в сплаве приводит, как было показано нами при измерении температурной зависимости сверхтонких магнитных полей [15] и температур Кюри, к росту его концентрации в этой фазе. Поэтому при выделении метастабильной кристаллической фазы $(Fe_{1-y}W_y)_3B$ на второй стадии кристаллизации процесс роста энергии активации и температуры кристаллизации (см. рис. 2) более значителен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boswell P. G. // *J. of Materials Sci.* 1980. 15. P. 1926.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. М., 1987.
3. Novakova A. A., Sidorova G. V., Katsnelson A. A. et al. // *Hyperfine Interactions.* 1990. 55. P. 1055.
4. Ruckman M. W., Levy R. A., Kessler A., Hasegama R. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1980. 40. P. 393.
5. Kemeny T., Vincze I., Fogarassy B., Arajs S. // *Phys. Rev.* 1972. B20, N 2. P. 476.
6. Takahashi M., Koshimura M., Abuzuka T. // *Japan. J. of Appl. Phys.* 1981. 20, N 10. P. 1821.
7. Новакова А. А., Киселева Т. Ю., Александрова И. А. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1994. 35, № 1. С. 102.

8. Granasy L., Lovas A., Kiss L. et al.//J. Magn. and Magn. Mat. 1982. 26. P. 109.
9. Novak L., Potocky L., Uliciansky S. et al.//Ibid. P. 118.
10. Lovas A., Kisdi-Koszo E., Zsoldos E. et al.//Material Sci. and Engineering. 1991. A133. P. 248.
11. Novakova A. A., Sidorova G. V., Kiseleva T. Yu.//Hyperfine Interactions. 1992. 73. P. 309.
12. Novakova A. A., Kiseleva T. Yu., Sidorova G. V.//Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1993. B76. P. 107.
13. Greer A. L.//Acta Metallurg. 1982. 30. P. 171.
14. Altuzar P., Valenzuela R.//Materials Lett. 1991. 11, N 3. P. 101.
15. Kiseleva T. Yu., Novakova A. A.//Proc. of IV Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy. Germany, Seeheim, 1994. P. 39.
16. Новакова А. А., Сидорова Г. В., Сиротинина Г. В.//ФММ. 1989. 68, № 6. С. 1162.
17. Koster U., Herold U., Hillenbrand H.-G., Denis J.//J. Material Sci. 1980. 15. P. 2125.
18. Марко П., Душа О., Потоцки Л. и др.//Поверхность: Физика, химия, механика. 1984. 3. С. 68.
19. Kronmüller H., Frank W., Horner A.//Material Sci. and Engineering. 1991. A133. P. 410.

Поступила в редакцию
01.07.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 3

УДК 621.315.592

ГЕНЕРАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В GaAs ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ДОПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ

Р. В. Прудников, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики структур Au—GaAs, сформированных на поверхности арсенида галлия после облучения импульсами рубинового лазера с энергией меньше порога плавления поверхности. Зафиксировано образование дефектов в приповерхностной области полупроводника, что свидетельствует о снижении энергии активации образования центров при лазерном облучении.

Известно, что достаточно мощное импульсное лазерное облучение (ИЛО) в условиях межзонного поглощения вызывает формирование структурных дефектов в приповерхностных слоях полупроводников [1, 2]. В случае материалов A^3B^5 большинство исследователей регистрировали это явление для энергий импульсов W , превышающих порог плавления W_m [3, 4]. Однако в ряде работ методами резерфордовского обратного рассеяния [5] и фотолюминесценции [6] был установлен факт возникновения дефектов в GaAs при ИЛО в режиме $W < W_m$, когда помимо чисто теплового действия лазерного излучения можно ожидать существенного электронного и деформационного возбуждений поверхностной области образца [7]. В настоящей работе эффект допороговой лазерно-индуцируемой генерации дефектов в GaAs изучен электрофизическими методами, обладающими весьма высокой чувствительностью к состоянию поверхности кристалла [8].

Исследовались грани (100) n -GaAs, обработанные в травителе $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ в пропорции 5:1:1. На поверхности как исходных, так и облученных образцов формировались структуры металл—полупроводник посредством вакуумного напыления золотых электродов площадью $S = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. ИЛО осуществлялось моноимпульсами рубинового лазера ОГМ-40 ($h\nu = 1,8 \text{ эВ}$, $\tau = 20 \text{ нс}$). Специальные меры